

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

**การศึกษาดนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน
ของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว**

**นางสาว จิระนุช สืบสุข
นาย นรวิทย์ สอนแก้ว**

วันที่
รับเข้า
2548

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน.....**62425**
วัน,เดือน,ปี.....**17 ส.ค. 2549**

a. 62425x
b.....
i.....

**ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2548**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

A KINETICS STUDY OF ESTERIFICATION
OF FREE FATTY ACID IN USED VEGETABLE OIL



MISS JIRANOOT SUEBHOOK
MR. NARA SUANKEAW

**A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR IN ENGINEERING (CHEMICAL ENGINEERING)
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

2005

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาานิพนธ์เรื่อง การศึกษาทางผลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน
ของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว
จัดทำโดย นางสาว จิระนุช สืบสุข เลขประจำตัว 45010124
นาย นรา สวนแก้ว เลขประจำตัว 45010374
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร. ประกอบ กิจไชยา

ปริญญาานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญาานิพนธ์

ประธานกรรมการ

(รศ.ดร. ประกอบ กิจไชยา)

กรรมการ

(รศ.ดร. อัญชลีพร วาริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ)

กรรมการ

(ดร. สุชาสินี เนรมิตคพวงศ์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว		
จัดทำโดย	นางสาว จิระนุช สืบสุข	เลขประจำตัว	45010124
	นาย นรา สวนแก้ว	เลขประจำตัว	45010374
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร. ประกอบ กิจไชยา		
ปริญญานิพนธ์	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี		
	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์		
	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง		

บทคัดย่อ

งานวิจัยศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟคชันของกรดไขมันอิสระ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ลดปริมาณกรดไขมันอิสระ ในน้ำมันพืชใช้แล้ว ก่อนที่จะนำน้ำมันพืชใช้แล้ว ไปผลิตเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยกรดไขมันอิสระ (FFA) จะทำปฏิกิริยากับเมทานอล (MeOH) ในสภาวะที่มีกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ (ME) และน้ำ ในงานวิจัยนี้เปลี่ยนแปลงค่าของตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 40, 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว 10, 30, 50 และ 80 เปอร์เซ็นต์ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 1:1, 3:1, 6:1 และ 10:1 และอัตราส่วนโดยโมลของกรดซัลฟิวริกต่อกรดไขมันอิสระ 0.016:1, 0.032:1, 0.064:1 และ 0.128:1 จากการวิเคราะห์ผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอนุฐาน จะได้ $-r_{FFA} = k \cdot C_{H_2SO_4}^{0.223} \left(C_{FFA} C_{MeOH} - \frac{C_{ME} C_{H_2O}}{K} \right)$ กรัมโมลกรดไขมันอิสระ/ลิตร นาที เมื่อ $k = 4.62 \times 10^3 \exp \left[5107 \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{T} \right) \right]$ และ $K = 6.154 \exp \left[-743 \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{T} \right) \right]$

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ผู้วิจัยขอขอบพระคุณ รศ.ดร. ประกอบ กิจไชยา อาจารย์ผู้ควบคุมปริญญาโทที่ให้คำปรึกษา แนะนำ และตรวจสอบแก้ไข รายงานปริญญาโท ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์จากท่าน

ขอขอบพระคุณสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และสำนักงานกองทุนสนับสนุนงานวิจัยที่ให้ทุนสนับสนุนงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือและคำแนะนำ

คุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากงานวิจัยฉบับนี้ผู้วิจัยขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขออภัยไว้ ณ ที่นี้

คณะผู้จัดทำ



สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
สัญลักษณ์.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	2
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	2
1.4 ขั้นตอนของการศึกษา.....	3
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1.1 สมการดุล โมลในรูปทั่วไปและสมการสำหรับออกแบบ เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ.....	4
2.1.2 สมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา และอันดับของปฏิกิริยา.....	6
2.1.3 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับได้.....	8
2.1.4 ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ.....	10
2.1.5 การทำนายค่าของตัวแปรด้วยวิธีของรุ่งเง-คุตดา.....	12
2.1.6 การวิเคราะห์ความถดถอย.....	14
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	16
2.2.1 ความเป็นไปได้ที่จะนำน้ำมันพืชใช้แล้วจากร้านอาหารมาใช้เป็น สารตั้งต้นในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ.....	16
2.2.2 การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันทอดที่ใช้แล้ว.....	17
2.2.3 การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันและไขมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง.....	17

IV

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2.4 การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันเมล็ดยางที่มีกรดไขมันอิสระสูง.....	18
2.2.5 กระบวนการ 2 ขั้นตอน ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สำหรับผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันรำข้าว.....	19
2.2.6 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ กับเมทานอลในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ.....	19
2.2.7 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดโอเลอิก กับเมทานอลในสภาวะที่มีโคโรลลีเซอไรด์.....	20
บทที่ 3 การทดลอง.....	22
3.1 การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ.....	22
3.2 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	24
3.3 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระและกรดทั้งหมด.....	24
3.4 การวิเคราะห์ปริมาณกรดซัลฟิวริก.....	25
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	26
4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ ในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ.....	26
4.2 ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา เอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ.....	28
บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	33
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	33
5.2 วิจารณ์ผลการทดลอง.....	33
เอกสารอ้างอิง.....	37
ภาคผนวก ก. อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	39
ภาคผนวก ข. สภาวะที่ทำการทดลอง.....	41
ภาคผนวก ค. การหาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืช.....	43
ภาคผนวก ง. ชนิดของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว.....	45
ภาคผนวก จ. ค่าคงที่สมดุลทางทฤษฎีของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอซิติก.....	48
ภาคผนวก ฉ. ค่าคงที่สมดุลจากการทดลองของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ.....	50
ภาคผนวก ช. การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดโอเลอิก.....	53

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ ในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันที่เวลาในการทำ ปฏิกิริยาต่างๆ	26
4.2 ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในน้ำมันพืชใช้แล้วหลังจากผ่านการทำ ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันเป็นเวลา 75 นาที.....	27
4.3 ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้า ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาผันกลับ และค่าคงที่ สมดุลของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิต่างๆ.....	32
5.1 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันที่คิดจากพลังงานอิสระของกิบส์ ในการเกิดปฏิกิริยาในวัฏภาคก๊าซที่อุณหภูมิต่างๆ.....	35
5.2 พลังงานอิสระของกิบส์ของการเกิดสารต่างๆ ในวัฏภาคก๊าซและของเหลว.....	35
ข.1 สถานะที่ทำให้การทดลองทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน โดยเลือกทำการทดลองแบบสุ่ม.....	41
ค.1 น้ำหนักตัวอย่างน้ำมัน ปริมาตรของแอลกอฮอล์ และความเข้มข้นของด่าง ที่ต้องใช้กับปริมาณกรดไขมันอิสระในช่วงต่างๆ.....	43
ง.1 ผลการวิเคราะห์โครมาโทแกรมของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระจาก ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน.....	46
ง.2 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์มชนิดต่างๆ.....	46
จ.1 ค่าเอนทัลปีและพลังงานอิสระของกิบส์ของการเกิดสาร ของกรดแอซิดิก เอทานอล เอทิลแอซิด และน้ำ.....	48
จ.2 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดแอซิดิกที่อุณหภูมิต่างๆ.....	49
ช.1 ค่าเอนทัลปีของการเกิดสาร ของกรดโอเลอิก เมทานอล เมทิล โอเลเอท และน้ำ.....	53
ช.2 ค่าความจุความร้อนจำเพาะ ของกรดโอเลอิก เมทานอล เมทิล โอเลเอท และน้ำ.....	54
ช.3 การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรด โอเลอิก ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	55

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ.....	5
2.2 การทำนายค่าของตัวแปรด้วยวิธีของรุ่ง-ศุคดา.....	13
2.3 เปรียบเทียบผลการทำนายค่าของตัวแปรเมื่อขนาดชิ้นในการทำนามีค่าต่างๆ กัน.....	13
2.4 ความสัมพันธ์อาร์เรเนียบและแวนท์ฮอฟจากงานวิจัยของ Tesser และคณะ.....	21
3.1 สภาวะการทดลองทั้งหมด.....	23
4.1 การเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่คำนวณได้กับผลการทดลอง (ก.) สภาวะการทดลองที่ 18 (ข.) สภาวะการทดลองที่ 24.....	31
4.2 ความสัมพันธ์แวนท์ฮอฟของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ.....	32
ก.1 อ่างควบคุมอุณหภูมิพร้อมเครื่องปั้มน้ำ.....	39
ก.2 เครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็กไฟฟ้า.....	39
ก.3 เครื่องปฏิกรณ์.....	39
ก.4 เครื่องควบแน่น.....	40
ก.5 การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการทดลอง.....	40
ง.1 โครมาโทแกรมของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระจากปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน.....	45
ฉ.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการทำปฏิกิริยากับการเปลี่ยนแปลงกรดไขมันอิสระ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 40 องศาเซลเซียส.....	51
ฉ.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการทำปฏิกิริยากับการเปลี่ยนแปลงกรดไขมันอิสระ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส.....	51

สัญลักษณ์

a	ค่าประมาณการของ β_0
A	ตัวคูณข้างหน้าอีกรักษ์โพเนนเชียล
b	ค่าประมาณการของ β_1
C_A	ความเข้มข้นของสาร A , โมล/ลิตร
C_B	ความเข้มข้นของสาร B , โมล/ลิตร
C_C	ความเข้มข้นของสาร C , โมล/ลิตร
C_D	ความเข้มข้นของสาร D , โมล/ลิตร
C_P	ค่าความจุความร้อนจำเพาะ, จูล/โมล เคลวิน
e_i	ความคลาดเคลื่อน
Ea	พลังงานกระตุ้น, จูล/โมล
$f(x_i, y_i)$	สมการคิฟเฟอเรนเชียลหาค่าที่ x_i และ y_i
F_{j0}	อัตราการไหลเชิงโมลของสาร j ที่เวลาเริ่มต้น, โมล/นาที
F_j	อัตราการไหลเชิงโมลของสาร j ที่เวลาใดๆ, โมล/นาที
G_j	อัตราการเกิดของสาร j ที่เวลาใดๆ, โมล/นาที
h	ขนาดขั้นที่ใช้ในการคำนวณ
k	จำนวนตัวแปรอิสระในสมการถดถอย
k_A	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้าของสาร A
k_{-A}	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาผันกลับได้ของสาร A
K	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับได้
K_C	ค่าคงที่ของความเข้มข้นที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับได้
K_P	ค่าคงที่ของความดันย่อยที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับได้
K_r	ค่าคงที่ของสัมประสิทธิ์เอกทวิตที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับได้
n	อันติบวมของปฏิกิริยา หรือจำนวนข้อมูลที่ทำการศึกษา
N_{j0}	จำนวนโมลของสาร j ภายในระบบที่เวลาเริ่มต้น, โมล
N_j	จำนวนโมลของสาร j ภายในระบบที่เวลาใดๆ, โมล
r_j	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j , โมล/ลิตร นาที
R	ค่าคงที่ของก๊าซ, จูล/โมล เคลวิน
R^2	สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ
\bar{R}^2	สัมประสิทธิ์การตัดสินใจที่ปรับค่าแล้ว

สัญลักษณ์ (ต่อ)

S_E	ความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อน
S_{EE}	ความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการประมาณ
S_T	ความแปรปรวนของค่าตัวแปรที่ต้องการทำนายทั้งหมด
t	เวลา, นาที
T	อุณหภูมิสัมบูรณ์, เคลวิน
V	ปริมาตร, ลิตร
X_j	ค่าการเปลี่ยนแปลงของสาร j
y_i	ค่าเก่า หรือค่าตัวแปรที่ต้องการทำนาย
y_{i+1}	ค่าใหม่
$y_{predict}$	ค่าตัวแปรที่ทำนาย
\bar{y}	ค่าเฉลี่ยของตัวแปรที่ต้องการทำนาย
α	อันดับย่อยของปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้น A
β	อันดับย่อยของปฏิกิริยาเทียบกับสารตั้งต้น B
β_0	จุดตัดแกนบนแกนตั้ง
β_1	ความชันของกราฟ
γ	อันดับย่อยของปฏิกิริยาเทียบกับผลิตภัณฑ์ C
$\Delta \bar{G}_f^\circ$	พลังงานอิสระของกิบส์ของการเกิดสารที่สถานะมาตรฐาน, จูล/โมล
$\Delta \bar{G}_{RX}$	การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ของปฏิกิริยา, จูล/โมล
$\Delta \bar{H}_f^\circ$	เอนทัลปีของการเกิดสารที่สถานะมาตรฐาน, จูล/โมล
$\Delta \bar{H}_{RX}$	การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยา, จูล/โมล
ε	ส่วนคลาดเคลื่อน
θ	อันดับย่อยของปฏิกิริยาเทียบกับผลิตภัณฑ์ D
ϕ	ความชันของกราฟ

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปัจจุบันมีความต้องการใช้พลังงานในปริมาณมาก และยังมีแนวโน้มว่าความต้องการนี้จะเพิ่มขึ้นอีกในอนาคต จึงมีความจำเป็นที่จะต้องจัดเตรียมหาแหล่งพลังงานใหม่ขึ้น เพื่อทดแทนพลังงานจากปิโตรเลียมซึ่งเป็นแหล่งพลังงานส่วนใหญ่ที่อาจหมดไปได้ น้ำมันดีเซลชีวภาพ (biodiesel) เป็นทางเลือกหนึ่งที่มีความเหมาะสม เพราะผลิตจากน้ำมันพืชที่สามารถสร้างขึ้นใหม่ได้ และมีองค์ประกอบของกำมะถันในปริมาณน้อยระดับ ppm จึงเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม น้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้มีคุณสมบัติเทียบได้กับน้ำมันดีเซล [1] อีกทั้งการนำน้ำมันดีเซลชีวภาพที่สามารถผลิตได้เองภายในประเทศมาใช้แทนน้ำมันดีเซลก็จะช่วยลดการนำเข้าน้ำมันปิโตรเลียมจากต่างประเทศ ซึ่งเหมาะกับประเทศกำลังพัฒนาที่ไม่เพียงแต่จะแก้ปัญหาการขาดแคลนพลังงานแล้ว ยังอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมและช่วยปรับปรุงเศรษฐกิจของประเทศอีกด้วย

น้ำมันดีเซลชีวภาพเป็นผลผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (transesterification) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่างไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชและแอลกอฮอล์ ในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์โมเลกุลเดี่ยว ซึ่งก็คือน้ำมันดีเซลชีวภาพ และกลีเซอรอล โดยทั่วไปแล้วจะเลือกใช้แอลกอฮอล์ที่มีสายสั้น ผลผลิตเอสเทอร์โมเลกุลเดี่ยวที่ได้ไม่ขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ การเลือกแอลกอฮอล์มาใช้จึงขึ้นอยู่กับราคาและการพิจารณาประสิทธิภาพของแอลกอฮอล์ชนิดนั้นๆ ในทางการค้าผู้ผลิตจึงเลือกใช้เมทานอลเพราะมีราคาต่ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มี 2 แบบ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างจะมีประสิทธิภาพดีกว่า แต่มีข้อจำกัดตรงที่น้ำมันพืชที่ใช้จะต้องมีความบริสุทธิ์สูง มีกรดไขมันอิสระไม่เกิน 2 เปอร์เซ็นต์ [2] หากมีกรดไขมันอิสระมากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาซาปอนนิฟิเคชัน (saponification) กับตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์เป็นสบู่ไปขัดขวางการแยกชั้นของเอสเทอร์โมเลกุลเดี่ยวกับกลีเซอรอลในกระบวนการผลิต [3] ถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด น้ำมันที่ใช้ไม่จำเป็นต้องมีความบริสุทธิ์สูง แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้ามากเมื่อเปรียบเทียบกับเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง ทำให้ต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงระดับ 100 องศาเซลเซียส ความดันระดับ 4 บรรยากาศ และใช้แอลกอฮอล์ปริมาณมากเพื่อให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น [1]

ปัจจุบันยังไม่สามารถนำน้ำมันดีเซลชีวภาพมาใช้แทนน้ำมันดีเซลได้ทั้งหมด เพราะปัญหาหนึ่งที่สำคัญคือ น้ำมันดีเซลชีวภาพมีต้นทุนในการผลิตสูง เนื่องจากน้ำมันพืชบริสุทธิ์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตมีราคาสูง จึงมีการศึกษาการนำน้ำมันพืชที่มีราคาต่ำอย่างน้ำมันพืชใช้แล้วมาใช้แทนน้ำมันพืชบริสุทธิ์เพื่อลดต้นทุนในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพลดลง โดยทั่วไปราคา

ของน้ำมันพืชใช้แล้วจะถูกกว่าน้ำมันพืชบริสุทธิ์ประมาณครึ่งหนึ่ง อย่างไรก็ตามน้ำมันพืชใช้แล้วอาจมีกรดไขมันอิสระอยู่มากกว่า 2 เปอร์เซ็นต์ ก่อนจะนำน้ำมันพืชใช้แล้วมาผลิตเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพควรจะต้องผ่านการกำจัดกรดไขมันอิสระที่มีอยู่เสียก่อน [4] ซึ่งกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วสามารถกำจัดได้ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (esterification) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่างกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืช และแอลกอฮอล์ ในสภาวะที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ และน้ำ ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยานี้จะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ปริมาณแอลกอฮอล์ที่ใช้ ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ เป็นต้น [1-2,4-8]

วัตถุประสงค์งานวิจัยนี้มุ่งหวังที่จะกำจัดกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว เพื่อนำน้ำมันพืชใช้แล้วไปผลิตเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพได้ต่อไป ศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิต่างๆ โดยใช้ น้ำมันพืชใช้แล้วที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระต่างๆ กัน และใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาเกิดขึ้นในสถานะของเหลว

1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของการศึกษา

1. เพื่อศึกษาผลของตัวแปร คือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว อัตราส่วน โดย โมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ และอัตราส่วน โดย โมลของกรดซัลฟิวริกต่อกรดไขมันอิสระ ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ
2. เพื่อหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ ได้แก่ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา อันดับย่อยของปฏิกิริยา และค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

ทำการทดลองหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (batch reactor) ภายใต้สภาวะความดันคงที่ 1 บรรยากาศ ความเร็วของแท่งกวนแม่เหล็ก 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 40, 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว คือ 10, 30, 50 และ 80 เปอร์เซ็นต์ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ คือ 1:1, 3:1, 6:1 และ 10:1 และอัตราส่วนโดยโมลของกรดซัลฟิวริกต่อกรดไขมันอิสระ คือ 0.016:1, 0.032:1, 0.064:1 และ 0.128:1

1.4 ขั้นตอนของการศึกษา

1. ศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบการทดลองและอุปกรณ์ที่ใช้
3. ประกอบและติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการทดลอง
4. ทำการทดลองเพื่อวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟกชันของกรดไขมันอิสระ
5. วิเคราะห์ผลการทดลอง และหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟกชันของกรดไขมันอิสระ
6. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง
7. จัดทำรายงานปริญาานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

1. ทราบผลของตัวแปร คือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ และอัตราส่วนโดยโมลของกรดซัลฟิวริกต่อกรดไขมันอิสระ ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟกชันของกรดไขมันอิสระ
2. ทราบค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟกชันของกรดไขมันอิสระ ได้แก่ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา อันดับย่อยของปฏิกิริยา และค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา
3. ทราบข้อมูลเบื้องต้นที่จำเป็นเพื่อนำไปใช้พัฒนากระบวนการกำจัดกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 สมการดุลโมลในรูปทั่วไปและสมการสำหรับออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ [9]

การทำดุลโมลของระบบในขั้นแรกจะต้องกำหนดขอบเขตของระบบที่ต้องการศึกษา ปริมาตรที่อยู่ภายในขอบเขตนั้นก็จะเป็นปริมาตรของระบบสำหรับการคำนวณ ในที่นี้จะทำการดุลโมลของสาร j ในปริมาตรของระบบ โดยที่สาร j จะเป็นตัวแทนของสารเคมีที่สนใจศึกษา จากสมการดุลโมลของสารที่เวลาใดๆ

อัตราการไหล ของสาร j เข้าสู่ระบบ	-	อัตราการไหล ของสาร j ออกจากระบบ	+	อัตราการเกิดของสาร j จากปฏิกิริยาเคมี ภายในระบบ	=	อัตราการสะสม ของสาร j ภายในระบบ	(2.1)
--	---	---	---	---	---	---	-------

จะได้สมการดุลโมลของสาร j ในปริมาตรของระบบที่เวลาใดๆ คือ

$$F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (2.2)$$

ถ้าตัวแปรต่างๆ ของระบบ ได้แก่ อุณหภูมิ การเคลื่อนที่ของตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นของสารเคมี มีรูปแบบเหมือนกันทั่วทั้งปริมาตรของระบบ จะได้อัตราการเกิดของสาร j ในปริมาตรของระบบที่เวลาใดๆ เป็น

$$G_j = r_j V \quad (2.3)$$

แต่ถ้าอัตราการเกิดของสาร j ที่เวลาใดๆ เปลี่ยนแปลงไปตามตำแหน่งในปริมาตรของระบบ นั้นจะทำให้เกิดความแตกต่างของอัตราการเกิดปฏิกิริยาในปริมาตรของระบบ จะได้อัตราการเกิดของสาร j ในปริมาตรของระบบที่เวลาใดๆ เป็น

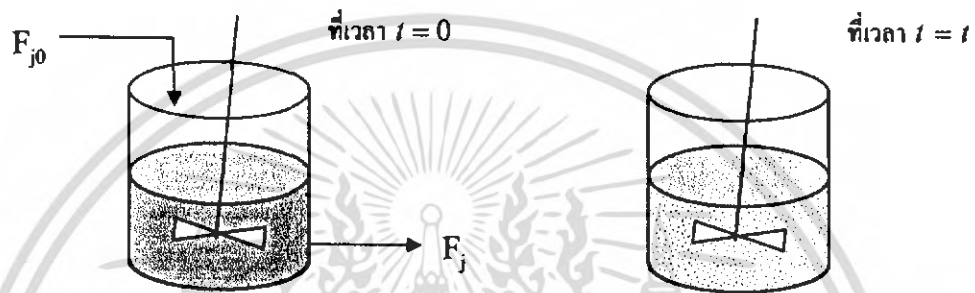
$$G_j = \int_V r_j dV \quad (2.4)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อนำอัตราการเกิดของสาร j ในปริมาตรของระบบที่เวลาใดๆ ในสมการที่ (2.4) แทนค่าในสมการที่ (2.2) จะได้สมการดุลโมลในรูปทั่วไป (general mole balance equation) ของสาร j คือ

$$F_{j0} - F_j + \int_V r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (2.5)$$

ในกระบวนการที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะจะไม่มีทั้งสารตั้งต้นเข้าและผลิตภัณฑ์ออกไปในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

นั่นคือที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาใดๆ

$$F_{j0} = 0 \quad (2.6)$$

$$F_j = 0 \quad (2.7)$$

จะได้สมการดุลโมลในรูปทั่วไปของสาร j สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเป็น

$$\int_V r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (2.8)$$

ถ้าสารในเครื่องปฏิกรณ์ผสมกันเป็นอย่างดีจะไม่มี การเปลี่ยนแปลงอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั่วทั้งปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ หรืออัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าคงที่ จะได้สมการดุลโมลของสาร j ในรูปทั่วไป สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเป็น

$$r_j V = \frac{dN_j}{dt} \quad (2.9)$$

ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะส่วนใหญ่ การที่สารตั้งต้นจะเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่สารตั้งต้นอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ จนกว่าจะถึงสมดุลของปฏิกิริยาหรือสารตั้งต้นหมด ค่าการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น (conversion) โดยที่จำนวนโมลของสาร j ที่ทำปฏิกิริยาไปหลังจากเวลาใดๆ เท่ากับ $N_{j0} X_j$ เพราะฉะนั้นจำนวนโมลของสาร j ที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ที่เวลาใดๆ จะเป็น

$$N_j = N_{j0}(1 - X_j) \quad (2.10)$$

เมื่อนำจำนวนโมลของสาร j ที่เหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ที่เวลาใดๆ ในสมการที่ (2.10) แทนค่าในสมการที่ (2.9) จะได้สมการสำหรับออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (design equation) เป็น

$$-r_j V = N_{j0} \frac{dX_j}{dt} \quad (2.11)$$

2.1.2 สมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา และอันดับของปฏิกิริยา [9]

การพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะต้องกำหนดพื้นฐานในการคำนวณ ซึ่งจะเลือกสารตั้งต้นที่ใช้หมดในปฏิกิริยาที่ต้องการศึกษามาเป็นพื้นฐาน ในที่นี้เลือกสาร A เป็นพื้นฐานในการคำนวณเพราะสาร A เป็นสารตั้งต้นตัวหนึ่งที่หมดไปเนื่องจากปฏิกิริยาเคมี เช่น ปฏิกิริยาเคมีที่มีสมการเคมีดังต่อไปนี้



ถ้าปฏิกิริยาเคมีนี้เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร A ขึ้นอยู่กับค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้าของสาร A และความเข้มข้นของสารตั้งต้นในปฏิกิริยา แสดงดังในกฎอัตรา

$$-r_A = k_A C_A^a C_B^b \quad (2.12)$$

แต่ถ้าปฏิกิริยาเคมีนี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ สมการเคมีจะเปลี่ยนเป็น



อัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาผันกลับได้ของสาร A คัดจากปฏิกิริยาไปข้างหน้าที่ทำให้สาร A ลดลง



และปฏิกิริยาผันกลับที่ทำให้สาร A เพิ่มขึ้น



โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของสาร A เป็น

$$-r_{A,forward} = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (2.13)$$

และอัตราการเกิดปฏิกิริยาผันกลับของสาร A เป็น

$$r_{A,reverse} = k_{-A} C_C^\gamma C_D^\delta \quad (2.14)$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร A คือ ผลรวมของอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของสาร A และอัตราการเกิดปฏิกิริยาผันกลับของสาร A

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta - k_{-A} C_C^\gamma C_D^\delta \quad (2.15)$$

หรือ

$$-r_A = k_A \left(C_A^\alpha C_B^\beta - \frac{C_C^\gamma C_D^\delta}{K_C} \right) ; K_C = \frac{k_A}{k_{-A}} \quad (2.16)$$

อัตราเร็วปฏิกิริยามีค่าไม่คงที่ขึ้นกับอุณหภูมิและความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาจึงต้องคิดเทียบกับสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่ง ดังสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius's equation) ที่แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยากับอุณหภูมิ

$$k_A = A e^{-E_a/RT} \quad (2.17)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการที่ (2.17) เป็นสมการเอมพิริคัลที่ทำนายผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาจากการทดลองได้อย่างถูกต้อง และสามารถใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิที่กว้าง จากสมการที่ (2.17) เมื่อหาค่าลึอกธรรมชาติของทั้งสองข้างของสมการ จะหาพลังงานกระตุ้นได้ด้วยการทดลองทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ

$$\ln k_A = \ln A - \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.18)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\ln k_A$ กับ $1/T$ จะได้เส้นตรงที่ความชันเป็นสัดส่วนกับพลังงานกระตุ้น สมการที่ (2.18) จะนำไปใช้เพื่อหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อทราบค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ

$$\ln \frac{k_{A,T_2}}{k_{A,T_1}} = \frac{Ea}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2.19)$$

การหาสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยานั้น จะต้องสังเกตผลจากการทดลองเพื่อหารูปแบบความสัมพันธ์ของสมการ ถึงแม้ว่ารูปแบบความสัมพันธ์จะสามารถคาดเดาได้ด้วยการตั้งสมมติฐานจากทฤษฎี แต่ก็ยังต้องใช้การทดลองเพื่อมายืนยันว่ารูปแบบที่ตั้งไว้นั้นถูกต้อง รูปแบบสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันทั่วไป คือ

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (2.20)$$

ซึ่งสมการที่ (2.20) อยู่ในรูปของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา และความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เกิดปฏิกิริยา ยกกำลังอันดับย่อยของปฏิกิริยา โดยที่อันดับรวมของปฏิกิริยาหาได้จาก

$$n = \alpha + \beta \quad (2.21)$$

2.1.3 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับได้ [9]

ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ หาได้จากการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy) ของปฏิกิริยานั้น

$$-RT \ln K = \Delta G_{RX}(T) \quad (2.22)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่พลังงานอิสระของกิบส์ของปฏิกิริยาหาได้จาก

$$\Delta G_{RX} = \frac{c}{a}G_C + \frac{d}{a}G_D - \frac{b}{a}G_B - G_A \quad (2.23)$$

ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับได้แสดงได้ในรูปของความสัมพันธ์ทางอุณหพลศาสตร์ระหว่างค่าคงที่ของสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (activity coefficient) ที่สมดุลของปฏิกิริยา และค่าคงที่ของความดันที่สมดุลของปฏิกิริยาได้เป็น

$$K = K_f K_p \quad (2.24)$$

สำหรับก๊าซอุดมคติค่าคงที่ของความดันที่สมดุลของปฏิกิริยาจะอยู่ในรูปของ

$$K_C = \frac{K_P}{(RT)^\delta} \quad ; \delta = \frac{c}{a} + \frac{d}{a} - \frac{b}{a} - 1 \quad (2.25)$$

สำหรับก๊าซอุดมคติค่าคงที่ของสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับได้มีค่าเท่ากับ 1 และเป็นปฏิกิริยาที่มี $\delta = 0$ จะได้

$$K = K_p = K_C \quad (2.26)$$

โดยค่าคงที่ของความดันที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิเพียงอย่างเดียว แสดงได้โดยสมการของแวนท์ฮอฟ (Van't Hoff's equation)

$$\frac{d \ln K_p}{dT} = \frac{\Delta H_{RX}(T)}{RT^2} \quad (2.27)$$

โดยที่ค่าเอนทัลปีของปฏิกิริยาหาได้จาก

$$\Delta H_{RX} = \frac{c}{a}H_C + \frac{d}{a}H_D - \frac{b}{a}H_B - H_A \quad (2.28)$$

อินทิเกรตสมการที่ (2.27) จะได้

$$\ln K_p = -\frac{\Delta H_{RX}(T)}{RT} \quad (2.29)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\ln K_p$ กับ $1/T$ จะได้เส้นตรงที่ความชันเป็นสัดส่วนกับการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยา และจากสมการที่ (2.29) นำไปใช้เพื่อหาค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิใดๆ เมื่อทราบค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิหนึ่งได้ดังสมการ

$$\ln \frac{K_{p,T_2}}{K_{p,T_1}} = -\frac{\Delta H_{RX}(T_1)}{R} \left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.30)$$

และค่าคงที่ของความเข้มข้นที่สมดุลของปฏิกิริยาค้นกลับในวัฏภาคของเหลวเป็นอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่สถานะสมดุลดังนี้

$$K_C = \frac{C_{C,eq}^c C_{D,eq}^d}{C_{A,eq}^a C_{B,eq}^b} \quad (2.31)$$

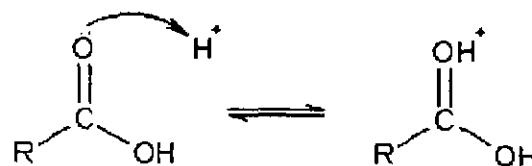
2.1.4 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริเฟเคชันของกรดไขมันอิสระ [1, 10]

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริเฟเคชันของกรดไขมันอิสระซึ่งจัดเป็นกรดาร์บอกลิขชนิดหนึ่ง เป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่างกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์และน้ำ ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วภายใต้สภาวะที่มีความร้อน และกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการเคมีต่อไปนี้



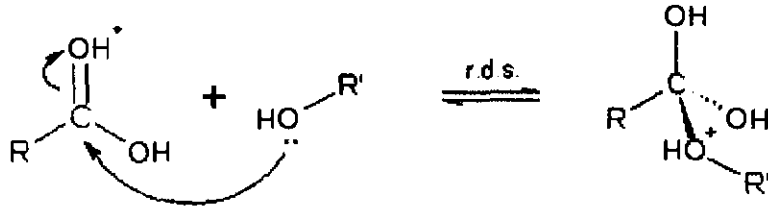
โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริเฟเคชันของกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์ที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีขั้นตอนดังนี้

ขั้นที่ 1



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

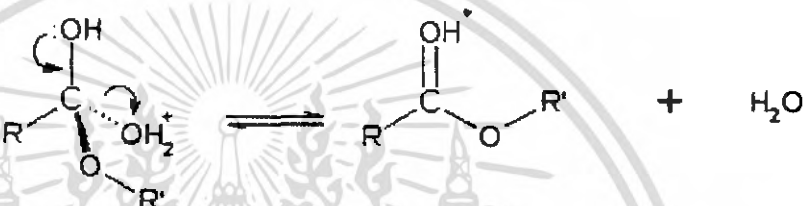
ขั้นที่ 2



ขั้นที่ 3



ขั้นที่ 4

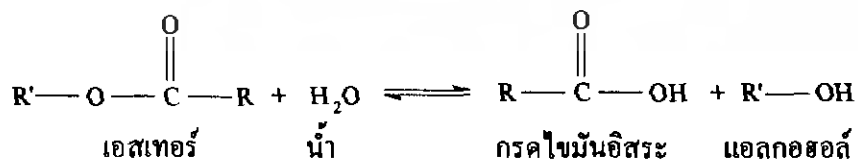


ขั้นที่ 5



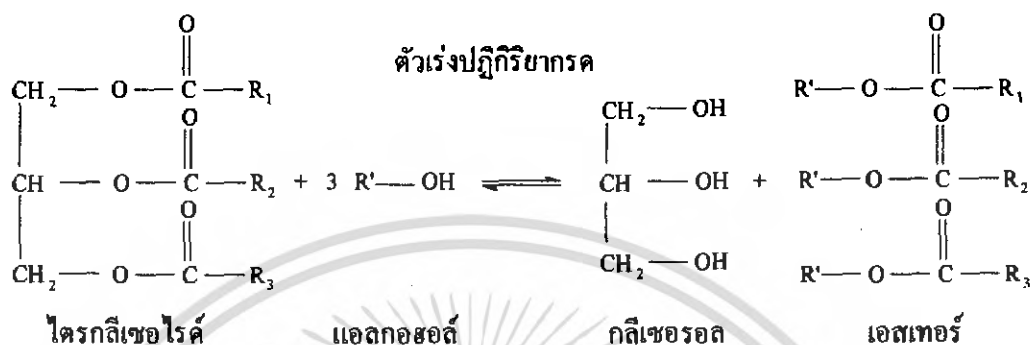
ปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจเกิดขึ้นได้ในระหว่างปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืช คือ

1. ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน เมื่อระบบมีเอสเทอร์และน้ำปริมาณมาก ความเข้มข้นของสารทั้งสองจะทำให้ระบบปรับตัวเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันอีกครั้งด้วยการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดไขมันอิสระและแอลกอฮอล์ ดังสมการ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ ปฏิกิริยานี้เกิดจากในระบบที่มีไตรกลีเซอไรด์ โดยไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชทำปฏิกิริยากับ แอลกอฮอล์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอรอลและเอสเทอร์ ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นช้ามากถ้ามีกรดเป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา และปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะที่อุณหภูมิและความดันต่ำ ดังสมการ



3. ปฏิกิริยาการเกิดอีเทอร์ ปฏิกิริยานี้เกิดจากในระบบมีแอลกอฮอล์ แอลกอฮอล์จะทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นอีเทอร์ ปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นเร็วภายในสภาวะที่มีความร้อน และกรดเป็นตัวเร่ง ปฏิกิริยา ดังสมการ



2.1.5 การทำนายค่าของตัวแปรด้วยวิธีของรุงเง-คุตตา [11]

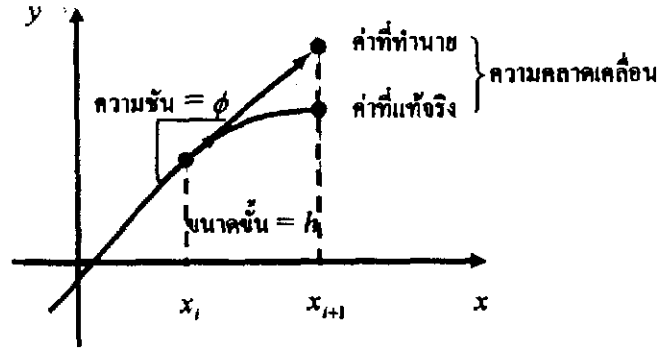
การทำนายค่าของตัวแปรด้วยวิธีของรุงเง-คุตตา (Runge-Kutta method) เป็นวิธีที่ใช้เพื่อทำนายค่าของตัวแปรจากความสัมพันธ์ที่เขียนเป็นความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ได้เป็น

$$y_{i+1} = y_i + \phi h \quad (2.32)$$

ตามสมการที่ (2.32) นี้ ใช้ความชัน ϕ เพื่อหาค่าของตัวแปรจากค่าเก่า y_i มาเป็นค่าใหม่ y_{i+1} โดยมีขนาดขั้น h ในการทำนาย ดังรูปที่ 2.2 ซึ่งความชันของกราฟใดๆ สามารถหาได้จากอนุพันธ์อันดับที่หนึ่งของสมการนั้นที่ x_i และ y_i นั่นคือ

$$\phi = f(x_i, y_i) = \frac{dy}{dx} \quad (2.33)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



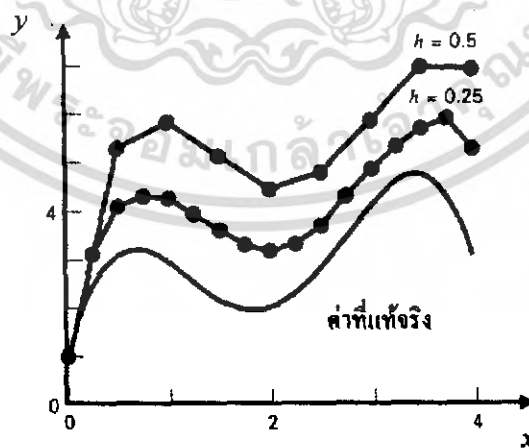
รูปที่ 2.2 การทำนายค่าของตัวแปรด้วยวิธีของรุงเง-คุดตา [11]

เมื่อนำความชันที่หาค่าได้จากสมการที่ (2.33) นำไปแทนในสมการที่ (2.32) ได้เป็นสมการแสดงความสัมพันธ์ใหม่ซึ่งเป็นวิธีการของออยเลอร์ (Euler's method) ดังนี้

$$y_{i+1} = y_i + f(x_i, y_i)h \quad (2.34)$$

ซึ่งสมการที่ (2.34) นี้ใช้หลักการเดียวกัน คือ ค่าใหม่ y_{i+1} จะทำนายได้จากการใช้ความชัน ϕ ซึ่งเท่ากับอนุพันธ์อันดับที่ 1 ที่ค่าเดิมของ x , เพื่อหาค่าใหม่ในแนวเส้นตรงโดยมีขนาดขั้น h ในการทำนาย

จากรูปที่ 2.2 จะเห็นว่าการทำนายค่าของตัวแปรจะมีความคลาดเคลื่อนเกิดขึ้น โดยมีสาเหตุจากเทคนิคที่ใช้ประมาณค่าของตัวแปร และข้อจำกัดทางตัวเลขนัยสำคัญของเครื่องคำนวณ ซึ่งจะลดความคลาดเคลื่อนเหล่านี้ได้ด้วยการลดขนาดขั้นแสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 เปรียบเทียบผลการทำนายค่าของตัวแปรเมื่อขนาดขั้นในการทำนามีค่าต่างๆ กัน [11]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.6 การวิเคราะห์ความถดถอย [11-13]

การวิเคราะห์ความถดถอย (Regression Analysis) เป็นวิธีการทางสถิติสำหรับหาตัวแปรที่เหมาะสมและศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตั้งแต่ 2 ตัวขึ้นไป โดยการทำนายค่าของตัวแปรตัวหนึ่ง y จากตัวแปรอื่นๆ x ที่มีความสัมพันธ์กับตัวแปรที่ต้องการทำนาย โดยจะต้องมีการกำหนดหรือทราบค่าตัวแปรอื่นๆ ก่อนล่วงหน้า

ในการวิเคราะห์ความถดถอยวัตถุประสงค์ คือ

1. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรว่ามีความสัมพันธ์หรือไม่และมีความสัมพันธ์กันมากน้อยแค่ไหน 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 นั้น ขั้นแรกให้นำข้อมูลของตัวแปรทั้งสองมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ ซึ่งเรียกว่า แผนภาพการกระจาย (Scatter Diagram) จากแผนภาพการกระจายที่ได้ ความสัมพันธ์ของตัวแปรทั้งสองอาจอยู่ในรูปใดรูปหนึ่ง เช่น เส้นตรง พาราโบลา เอ็กซโพเนนเชียล เป็นต้น

การวิเคราะห์ความถดถอยจะแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

1. การวิเคราะห์ความถดถอยอย่างง่าย (simple regression analysis)
2. การวิเคราะห์ความถดถอยเชิงซ้อน (multiple regression analysis)

2.1.6.1 การวิเคราะห์ความถดถอยอย่างง่าย

เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตาม y 1 ตัวแปร กับตัวแปรอิสระ x 1 ตัวแปร สมมติความสัมพันธ์ระหว่าง y กับ x ในรูปเชิงเส้น ซึ่งมีสมการเส้นถดถอย ดังนี้

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \epsilon_i \quad (2.35)$$

ในความเป็นจริงอาจไม่สามารถเก็บข้อมูลทั้งหมดได้ จึงต้องใช้การสุ่มตัวอย่างมาใช้ในการสร้างสมการถดถอย ซึ่งเป็นสมการถดถอยที่ได้จากการประมาณ อยู่ในรูปของ

$$y_{\text{predict}} = a + bx_i \quad (2.36)$$

จะมีความคลาดเคลื่อนเป็น

$$e_i = y_i - \bar{y}_i \quad (2.37)$$

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

$$S_E = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{predict})^2 \quad (2.38)$$

2.1.6.1 การวิเคราะห์ความถดถอยเชิงซ้อน

เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตาม y 1 ตัวแปร กับ ตัวแปรอิสระ x ตั้งแต่ 2 ตัวแปรขึ้นไป โดยที่รูปแบบและการศึกษาจะทำเช่นเดียวกับการวิเคราะห์ความถดถอยอย่างง่าย

2.1.6.3 ค่าสถิติที่ใช้ในการวิเคราะห์ความถดถอย

เนื่องจากวัตถุประสงค์ที่สำคัญของการสร้างสมการเส้นถดถอยขึ้นมา ก็เพื่อประมาณหรือทำนายตัวแปร เพื่อความมั่นใจว่าสมการเส้นถดถอยที่สร้างขึ้นมานั้น สามารถนำไปประมาณหรือทำนายตัวแปรได้จริง ต้องมีการทดสอบโดยอาศัยค่าสถิติต่างๆ ได้แก่

สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (coefficient of determination) หมายถึง สัดส่วนตัวแปรอื่นๆ สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรที่ต้องการทำนายได้มากน้อยแค่ไหน หรือสัดส่วนของความแปรปรวนที่สามารถอธิบายได้ด้วยตัวแบบเหมาะสม

$$R^2 = \frac{S_T - S_E}{S_T} \quad (2.39)$$

เมื่อความแปรปรวนของค่าตัวแปรที่ต้องการทำนายทั้งหมด (total sum of squares) คือ ผลบวกกำลังสองของผลต่างระหว่าง y_i และ \bar{y}

$$S_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (2.40)$$

ถ้า R^2 มีค่ามาก แสดงว่าตัวแปรอื่นๆ และตัวแปรที่ต้องการทำนายมีความสัมพันธ์กันมาก หรือเปอร์เซ็นต์ที่ตัวแปรอื่นๆ สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของค่าตัวแปรที่ต้องการทำนายได้มาก แต่

ถ้า R^2 มีค่าน้อยแสดงว่าตัวแปรอื่นๆ และตัวแปรที่ต้องการทำนายมีความสัมพันธ์กันน้อย หรือเปอร์เซ็นต์ที่ตัวแปรอื่นๆ สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของค่าตัวแปรที่ต้องการทำนายได้น้อย โดยที่ R^2 จะไม่มีหน่วย และมีค่าอยู่ระหว่าง 0-1 การประมาณฟังก์ชันที่ $R^2 = 1$

สัมประสิทธิ์การตัดสินใจที่ปรับค่าแล้ว (Adjusted Coefficient of Determination) ในกรณีที่มีข้อมูลที่นำมาศึกษามีจำนวนน้อย อาจทำให้ค่า R^2 ที่คำนวณได้มีค่าสูงเกินไป ดังนั้นจึงนำค่า R^2 มาปรับเสียใหม่ ซึ่งในทางปฏิบัติ มักนำเสนอทั้งค่า R^2 และ \bar{R}^2 ไปพร้อมๆ กัน

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \cdot \frac{(n-1)}{(n-k-1)} \quad (2.41)$$

ความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการประมาณ (Standard Error of Estimate) เป็นค่าที่แสดงว่า ค่าของตัวแปรที่ได้จากการทำนายกับค่าตัวแปรตามที่เกิดขึ้นจริง มีความแตกต่างกันมากน้อยเพียงใด ซึ่งถ้าค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐานการประมาณยังมีค่าน้อยแสดงว่า ค่า y กับ $y_{predict}$ มีค่าใกล้เคียงกันมาก ความน่าเชื่อถือของสมการถดถอยก็ยิ่งมากตามไปด้วย

$$S_{EE} = \sqrt{\frac{S_E}{(n-k-1)}} \quad (2.42)$$

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.2.1 ความเป็นไปได้ที่จะนำน้ำมันพืชใช้แล้วจากร้านอาหารมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ [4]

งานวิจัยนี้ศึกษาความเป็นไปได้ที่จะนำน้ำมันพืชใช้แล้วจากร้านอาหารมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ ซึ่งงานวิจัยนี้ได้นำเสนอความเหมาะสมของน้ำมันพืชที่ใช้แล้วจากร้านอาหารและพวกไขมันสัตว์ที่ถูกหลอม ในโรงงานที่จะนำมาใช้ในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ เนื่องจากสารตั้งต้นเหล่านี้มีราคาถูกและมีอยู่เป็นปริมาณมาก ซึ่งถ้าสามารถเปลี่ยนน้ำมันพืชและไขมันเหล่านี้ให้เป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพได้แล้ว จะเป็นการลดราคาของน้ำมันดีเซลชีวภาพซึ่งจะมีผลดีต่อตลาดน้ำมันดีเซลชีวภาพเป็นอย่างมาก

จากผลการศึกษาคุณสมบัติของน้ำมันพืชใช้แล้วจากร้านอาหารและพวกไขมันสัตว์ พบว่ามีกรดไขมันอิสระอยู่ระหว่าง 0.7-41.8 เปอร์เซ็นต์ และมีความชื้นอยู่ระหว่าง 0.01-55.38 เปอร์เซ็นต์ ขอบเขตปริมาณที่กว้างนี้เองเป็นตัวกำหนดว่ากระบวนการที่จะใช้ผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจะต้องสามารถทนต่อคุณสมบัติของสารตั้งต้นที่มีลักษณะเช่นนี้ได้ ซึ่งด้วยปริมาณกรดไขมันอิสระที่สูงนี้เองทำให้ไม่สามารถจะนำน้ำมันมาผลิตเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่มี

ค่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรงได้ เพราะกรดไขมันและความชื้นที่มีอยู่ในน้ำมันที่จะลดประสิทธิภาพของปฏิกิริยาที่จะเปลี่ยนสารตั้งต้นเหล่านี้ให้เป็นผลิตภัณฑ์ จำเป็นที่จะต้องลดปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่เสียก่อนด้วยกระบวนการที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.2.2 การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันทอดที่ใช้แล้ว [3]

งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันทอดที่ใช้แล้วเพื่อหาสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตน้ำมันดีเซล ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันใช้สารตั้งต้นเป็นน้ำมันทอดที่ใช้แล้วทำปฏิกิริยากับเมทานอล โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วทำการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม น้ำมันทอดที่ใช้แล้วเก็บตัวอย่างมาหลายแหล่ง ได้แก่ โรงอาหารของโรงเรียน ร้านอาหารในท้องถิ่น และบ้านเรือนที่อยู่ในชุมชน นำมาผสมและแบ่งน้ำมันทอดที่จะใช้ทำการศึกษาเป็น 2 ตัวอย่าง ที่มีค่าความเป็นกรด 0.42 และ 2.07 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม (คิดเป็นปริมาณกรดไขมันอิสระ 0.21 และ 1.04 เปอร์เซ็นต์) ในการทดลองนี้ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ใช้แล้ว 3.6-5.4 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.2-1.0 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 65 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง

จากผลการทดลอง พบว่าน้ำมันทอดที่ใช้แล้วที่มีปริมาณค่าความเป็นกรด 0.42 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ใช้แล้ว 4.8 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.6 เปอร์เซ็นต์ ให้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ปริมาณสูงสุด การใช้ปริมาณเมทานอลหรือตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นกว่านี้จะทำให้การแยกและทำให้ชั้นเมทิลเอสเทอร์บริสุทธิ์นั้นทำได้ง่ายขึ้น ซึ่งเห็นได้จากค่าความหนืดที่ได้ลดลงและค่าเพิ่มความสามารถให้เมทิลเอสเทอร์มากกว่า 98 เปอร์เซ็นต์ และการทดลองที่ใช้สภาวะการทดลองเหมือนกันแต่น้ำมันที่มีค่าความเป็นกรดต่างกันนั้น ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีค่าไม่แตกต่างกันนัก แต่ในขั้นตอนการแยกเมทิลเอสเทอร์ให้บริสุทธิ์ น้ำมันที่มีค่าความเป็นกรดมากกว่าจะได้ทำการแยกได้ยากและได้เมทิลเอสเทอร์น้อยกว่าถึงน้ำมันที่มีค่าความเป็นกรดน้อยถึงระดับ 14 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันพืชทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์เกิดเป็นสบู่

2.2.3 การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันและไขมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง [5]

ในงานวิจัยนี้จะทำการลดปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันพืชที่ใช้เป็นสารตั้งต้น โดยการกำจัดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน แล้วนำไตรกลีเซอไรด์ที่เหลือไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่มีค่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากระบวนการเริ่มต้นด้วยการเตรียมน้ำมัน โดยใช้กรดปาล์มมิกให้มีกรดไขมันอิสระอยู่ระหว่าง 20-40 เปอร์เซ็นต์ แล้วทำการศึกษาค่าแปรในกระบวนการ ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ ชนิดของแอลกอฮอล์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณกรดไขมัน

อิสระ เพื่อจะหาวิธีการที่ดีที่สุดที่จะเปลี่ยนกรดไขมันอิสระไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่ต้องการ จากการศึกษาพบว่าระดับความเป็นกรดของสารตั้งต้นที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงสามารถทำให้ลดลงเหลือน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นทดลองทำปฏิกิริยาโดยใช้สารตั้งต้นที่จะใช้จริงๆ ได้แก่ เกล็ดโลกกรีซ (yellow grease) ที่มีกรดไขมันอิสระอยู่ 12 เปอร์เซ็นต์ และบราวน์กรีซ (brown grease) ที่มีกรดไขมันอิสระ 33 เปอร์เซ็นต์ หลังจากทีลดปริมาณกรดไขมันอิสระในสารตั้งต้นได้จนเหลือน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ แล้วจึงนำไปทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นค่างจนได้น้ำมันดีเซลชีวภาพ

2.2.4 การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันเมล็ดยางที่มีกรดไขมันอิสระสูง [2]

Ramadhass และคณะ ได้ออกแบบวิธีการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันเมล็ดยางที่มีกรดไขมันอิสระอยู่ 17 เปอร์เซ็นต์ ไว้ 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 ทำการกำจัดกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมล็ดยางออกก่อนด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และขั้นตอนที่ 2 นำน้ำมันเมล็ดยางที่กำจัดกรดไขมันอิสระแล้วมาทำการผลิตเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์รีฟิเคชันที่ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยงานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนทั้ง 2 โดยเก็บข้อมูลในระดับห้องปฏิบัติการ การกำจัดกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมล็ดยางออกก่อนด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน ในงานวิจัยนี้เลือกใช้แอลกอฮอล์ คือ เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยา คือ กรดซัลฟิวริก ทำการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ภายใต้สภาวะความดันคงที่ 1 บรรยากาศ และเวลาในการทำปฏิกิริยา 20-30 นาที แล้วศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา 3 ตัวแปร คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ปริมาณกรดซัลฟิวริก และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

ซึ่งจากผลการทดลองการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันพบว่า อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 6:1 จะมีประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้น (conversion efficiency) มากที่สุด อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่มากกว่านี้จะมีผลให้ประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นยังมีค่าเท่าเดิม ในขณะที่อัตราส่วนโดยโมลที่น้อยกว่าจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ ปริมาณกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 0.5 เปอร์เซ็นต์ จะมีประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นมากที่สุด ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่มากขึ้นจะทำให้ประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นน้อยลง และปริมาณกรดซัลฟิวริกที่น้อยกว่าค่าดังกล่าวจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ และอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ 45 ± 5 องศาเซลเซียส เพราะที่อุณหภูมิต่ำๆ ประสิทธิภาพการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นที่ได้จะต่ำมาก และถึงแม้ว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น แต่ถ้าใช้ที่อุณหภูมิสูงๆ จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสีเข้ม และเกิดการสูญเสียเมทานอลเนื่องจากการระเหย

2.2.5 กระบวนการ 2 ขั้นตอน ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สำหรับผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันรำข้าว [6]

Zullaikah และคณะ ได้ศึกษาผลของสภาวะที่ใช้เก็บรำข้าว ได้แก่ อุณหภูมิ ความชื้น และระยะเวลาการเก็บ ซึ่งพบว่าเมื่อเก็บในสภาวะที่ไม่เหมาะสมนั้นจะทำให้รำข้าวเกิดองค์ประกอบของกรดไขมันอิสระมากขึ้น น้ำมันที่ได้จากรำข้าวจึงมีกรดไขมันอิสระอยู่ 55-90 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณกรดไขมันอิสระที่แตกต่างกันนี้เนื่องมาจากสภาวะที่ใช้เก็บผลผลิตเมล็ดรำข้าว ในงานวิจัยนี้ได้มาน้ำมันเมล็ดรำข้าวมากำจัดกรดไขมันอิสระออกด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วจึงนำน้ำมันมาทำการผลิตเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ

การกำจัดกรดไขมันอิสระในน้ำมันรำข้าวออกก่อนด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน ในงานวิจัยนี้เลือกใช้แอลกอฮอล์ คือ เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยา คือ กรดซัลฟิวริก ทำการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ภายใต้สภาวะความดันคงที่ 1 บรรยากาศ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง อัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน คือ 10:1 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2 เปอร์เซ็นต์ ที่สภาวะดังกล่าวสามารถกำจัดกรดไขมันอิสระในน้ำมันรำข้าวได้เกือบหมด

2.2.6 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอลในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ [7]

Sendzikiene และคณะ ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมล็ดเรพ (rapeseed) เตรียมสภาวะสำหรับการทดลองให้น้ำมันเมล็ดเรพมีกรดไขมันอิสระเข้มข้นระหว่าง 0.162 – 1.948 โมล/ลิตร ด้วยการผสมน้ำมันเมล็ดเรพที่บริสุทธิ์กับกรดโอเลอิก แอลกอฮอล์ที่ใช้ คือ เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ คือ กรดซัลฟิวริก โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้อยู่ระหว่าง 0.1–5 เปอร์เซ็นต์ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 20-60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 180 นาที ทำการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ที่ใช้ความเร็วในการกวน 850 รอบ/นาที

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองพบว่า ปฏิกิริยาจะเกิดมากที่สุดในช่วง 15 นาทีแรกของเวลาในการทำปฏิกิริยา ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น อันดับปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 1 ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเท่ากับ 13,300 จูล/โมล ตัวคูณหน้าเอ็กซ์โพเนนเชียลเท่ากับ 1.27 จากค่าตัวแปรเหล่านี้พิจารณาได้ว่าเกิดการจำกัดของการถ่ายเทมวลภายใต้ขอบเขตของการทดลองนี้

2.2.7 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟกชันของกรดโอเลอิกกับเมทานอลในสถานะที่มีไตรกลีเซอไรด์ [8]

Tesser และคณะ ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟกชันของกรดโอเลอิกกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous catalyst) คือ เรซินชนิดพอลิเมอร์แลกเปลี่ยนไอออนรูปกรด (acidic ion-exchange polymeric resin) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ 5 และ 10 กรัม อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 50, 65, 85 และ 100 องศาเซลเซียส ทำการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ แล้วเก็บข้อมูลจากการทดลองเพื่อหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์

ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟกชันระหว่างกรดโอเลอิกกับเมทานอลแสดงได้ด้วยสมการเคมีดังนี้



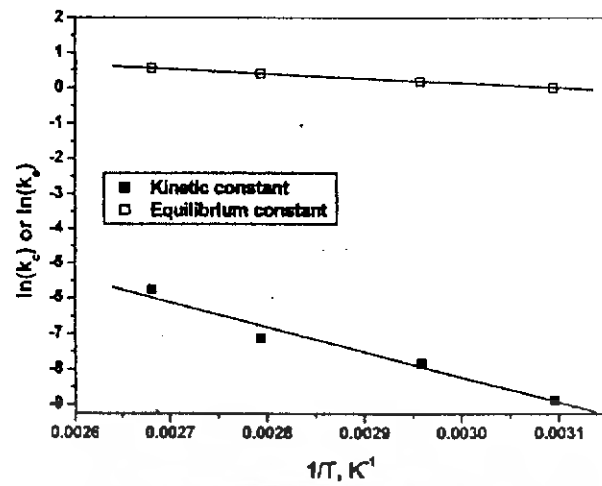
รูปสมการที่ใช้อธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีในงานวิจัยของ Tesser และคณะ คือ

$$r = k_c x_A x_M \left(1 - \frac{1}{k_e} \frac{x_E x_W}{x_A x_M} \right) C_{cat} \quad (2.43)$$

ซึ่งหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ด้วยการใช้โปรแกรมเพื่อวิเคราะห์ความถดถอยแบบไม่เป็นเส้นตรง (nonlinear regression) ปรับค่าพารามิเตอร์เข้าไปเรื่อยๆ จนกระทั่งได้ค่าอยู่ในขอบเขตที่เหมาะสม ซึ่งก็คือ ขอบเขตที่ทำให้ฟังก์ชันต่อไปนี้มีค่าน้อยที่สุด โดยที่ α_i คือ ค่าความเป็นกรคของข้อมูลที่ i

$$F_{obj} = \sum_{i=1}^{N_{exp}} \left(\frac{\alpha_i^{exp} - \alpha_i^{cal}}{\alpha_i^{exp}} \right)^2 \quad (2.44)$$

จากวิเคราะห์ผลการทดลองพบว่าแบบจำลองของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 สมมติว่าเป็นเนื้อเดียวกัน (pseudo-homogeneous second-order) ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเท่ากับ 58,576 จูล/โมล ตัวคูณหน้าเอ็กซ์โพเนนเชียลเท่ากับ 12.93 ค่าพารามิเตอร์ที่ได้จากแต่ละอุณหภูมินำมาเปรียบเทียบและเขียนกราฟตามสมการของอาร์เรเนียสและแวนท์ฮอฟล์ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ความสัมพันธ์อาร์เรเนียสและแนวทศองงานวิจัยของ Tesser และคณะ [8]



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 การทำปฏิกิริยาเอสเตอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. อ่างควบคุมอุณหภูมิพร้อมเครื่องปั้มน้ำ
2. เครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 750 มิลลิลิตร
3. เครื่องควบแน่น
4. เครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็กไฟฟ้าพร้อมแท่งกวนแม่เหล็ก
5. สายยาง
6. ขาดังพร้อมที่จับ
7. เทอร์โมมิเตอร์
8. นาฬิกาจับเวลา

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ตราหยก
2. น้ำมันพืชใช้แล้วที่มีกรดไขมันอิสระอยู่ประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์ (ในงานวิจัยนี้ใช้น้ำมันปาล์มที่มีกรดโอเลอิกประมาณ 55 เปอร์เซ็นต์ และกรดปาล์มมิติก ประมาณ 45 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงวิธีการประมาณชนิดของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วไว้ในภาคผนวก ง.)
3. เมทานอล 99.5 เปอร์เซ็นต์
4. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น
5. เอทานอล 99.5 เปอร์เซ็นต์ ที่ทำให้มีฤทธิ์เป็นกลางแล้ว

วิธีการทดลอง

1. ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ ก.5 ในภาคผนวก ก.
2. เปิดเครื่องควบคุมอุณหภูมิและปั้มน้ำที่อ่างควบคุมอุณหภูมิ แล้วตั้งอุณหภูมิให้มีค่าเท่ากับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ต้องการศึกษา รอกนระบบมีอุณหภูมิคงที่
3. เตรียมน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิสระปริมาณต่างๆ สำหรับใช้การทดลอง ด้วยการผสมน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์กับน้ำมันพืชใช้แล้ว ในอัตราส่วนที่ทำให้น้ำมันพืชมีปริมาณกรดไขมันอิสระตามต้องการและมีปริมาตรรวมเป็น 200 มิลลิลิตร
4. ใส่น้ำมันพืชที่เตรียมได้จากข้อ 3. และเมทานอลปริมาณเท่ากับที่ต้องการศึกษาลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

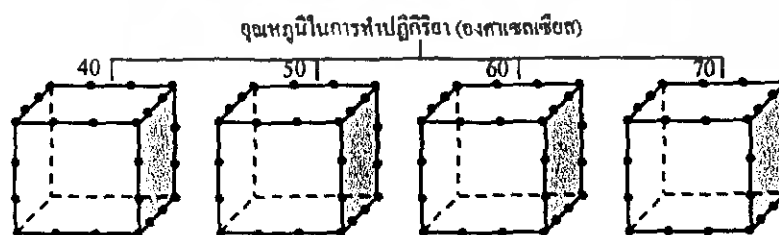
5. ใส่แท่งกวนแม่เหล็กลงในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วกวนของผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็กไฟฟ้า ปรับความเร็วในการกวนเป็น 500 รอบต่อนาที รอจนภายในเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยา
6. เก็บสารละลายตัวอย่างมา 2 มิลลิลิตร เจือจางในเอทานอลที่มีฤทธิ์เป็นกลางปริมาตร 8 มิลลิลิตร นำไปวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชก่อนเกิดปฏิกิริยา
7. เดิมกรดซัลฟิวริกปริมาตรเท่ากับที่ต้องการศึกษาลงในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วเริ่มจับเวลา
8. เก็บสารละลายตัวอย่างที่เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 5, 10, 15, 25, 45 และ 75 นาที โดยเก็บมาครั้งละ 4 มิลลิลิตร หุคปฏิกิริยาด้วยเอทานอลที่มีฤทธิ์เป็นกลางเข้มข้น ปริมาตร 16 มิลลิลิตร แบ่งสารละลายตัวอย่างออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณกรดทั้งหมดในน้ำมันพืช อีกส่วนหนึ่งนำไปวิเคราะห์หาปริมาณกรดซัลฟิวริกที่มืออยู่ในสารละลายตัวอย่าง ซึ่งจะหาปริมาณกรดไขมันอิสระได้จากผลต่างระหว่างปริมาณกรดทั้งหมดและกรดซัลฟิวริก

สถานะในการทดลอง

การทดลองนี้มีปัจจัยที่ต้องการศึกษาทั้งหมด 4 ปัจจัย โดยแต่ละปัจจัยมี 4 ระดับ ดังนี้

- อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 40, 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส
- ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชให้แล้ว คือ 10, 30, 50 และ 80 เปอร์เซ็นต์
- อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดไขมันอิสระ คือ 1:1, 3:1, 6:1 และ 10:1
- ปริมาณกรดซัลฟิวริก คือ 0.016:1, 0.032:1, 0.064:1 และ 0.128:1

ดังนั้นสถานะการทดลองทั้งหมดเป็นไปได้ คือ 4⁴ สถานะการทดลอง แสดงดังรูปที่ 3.1 งานวิจัยนี้จึงได้เลือกทำการทดลองเพื่อเก็บข้อมูลจำนวน 30 สถานะ ดังแสดงในตารางที่ ข.1 โดยลำดับการทดลองทำแบบสุ่ม และการทดลองที่ได้เลือกเพื่อให้ครอบคลุมปัจจัยทั้ง 4 ทุกๆ ระดับ



รูปที่ 3.1 สถานะการทดลองทั้งหมด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้นประมาณ 0.1 โมล/ลิตร
2. สารละลายมาตรฐานไทเทสซึ่มไฮโดรเจนพทาเลต เข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร
3. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน เข้มข้น 1 กรัมในเอทานอล 100 มิลลิลิตร

วิธีการทดลอง

1. บีบเปิดสารละลายมาตรฐานไทเทสซึ่มไฮโดรเจนพทาเลต เข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร จำนวน 25 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่
2. หยดสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนลงไป สารละลายตัวอย่างจะใสไม่มีสี
3. นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ต้องการทราบความเข้มข้น ที่จุดยุติ สารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนจาก ไม่มีสีเป็นสีชมพู
4. บันทึกปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต
5. คำนวณความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

3.3 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระและกรดทั้งหมด [14]

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. บิวเรต ขนาด 50 มิลลิลิตร
2. ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร
3. หลอดหยด

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนประมาณ 0.1 โมล/ลิตร
2. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน เข้มข้น 1 กรัมในเอทานอล 100 มิลลิลิตร

วิธีการทดลอง

1. ใส่สารละลายตัวอย่างจากการทดลองที่ 3.1 ในขวดรูปชมพู่
2. หยดสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนลงไป สารละลายตัวอย่างจะใสไม่มีสี
3. นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนแล้วจากการทดลองที่ 3.2 ที่จุดยุติสารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนจาก ไม่มีสีเป็นสีชมพู
4. บันทึกปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต
5. คำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระหรือกรดทั้งหมด

3.4 การวิเคราะห์ปริมาณกรดซัลฟิวริก

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. บิวเรต ขนาด 50 มิลลิลิตร
2. ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร
3. หลอดหยด

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนประมาณ 0.1 โมล/ลิตร
2. สารละลายไทมอลบลู หรือสารละลายโบรโมฟีนอลบลู เข้มข้น 1 กรัมในเอทานอล 100 มิลลิลิตร

วิธีการทดลอง

1. ใส่สารละลายตัวอย่างจากการทดลองที่ 3.1 ในขวดรูปชมพู่
2. หยดสารละลายไทมอลบลู หรือสารละลายโบรโมฟีนอลบลูลงไป ถ้าใช้สารละลายไทมอลบลูสารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนเป็นสีแดง และถ้าใช้สารละลายโบรโมฟีนอลบลูสารละลายจะเป็นสีเหลือง
3. นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอนแล้วจากการทดลองที่ 3.2 ที่จุดยุติสารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนจากสีแดงเป็นสีเหลืองถ้าใช้สารละลายไทมอลบลู และสารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำเงินถ้าใช้สารละลายโบรโมฟีนอลบลู
4. บันทึกปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต
5. คำนวณปริมาณกรดซัลฟิวริก

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ

จากการทดลองทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ หาความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ จากผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.1 และตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ

สภาวะที่	ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (โมล/ลิตร)						
	0 นาที	5 นาที	10 นาที	15 นาที	25 นาที	45 นาที	75 นาที
1	0.3645	0.3432	0.3321	0.3376	0.3321	0.3210	0.3155
2	0.3350	0.3354	0.3186	0.3130	0.3075	0.2851	0.2851
3	1.0158	0.9606	0.9048	0.9048	0.8433	0.7819	0.7651
4	0.8763	0.7988	0.7481	0.7200	0.6581	0.5963	0.5513
5	0.7665	0.5865	0.5467	0.4970	0.4075	0.3429	0.2336
6	1.6580	1.4702	1.4758	1.4925	1.4199	1.4031	1.3584
7	1.2331	1.1114	1.0109	0.9550	0.8880	0.7875	0.7316
8	1.9730	1.6151	1.4692	1.3338	1.2869	1.1670	1.0628
9	1.3022	0.9224	0.7547	0.6484	0.5087	0.3466	0.2516
10	0.3908	0.3630	0.3798	0.3742	0.3686	0.3630	0.3463
11	0.3876	0.3638	0.3589	0.3444	0.3201	0.3104	0.3007
12	0.3512	0.2990	0.2832	0.2727	0.2518	0.2255	0.2098
13	0.8774	0.6740	0.5864	0.5206	0.4384	0.3343	0.2466
14	0.7081	0.6159	0.5777	0.5559	0.4796	0.4142	0.3325
15	1.5883	1.3687	1.2647	1.1723	1.1261	1.0280	0.9240
16	1.4418	1.1253	1.0550	0.9738	0.9089	0.7899	0.7195
17	2.1221	1.4356	1.2707	1.1834	1.0913	0.7906	0.6257
18	1.3218	0.9950	0.7435	0.6484	0.5087	0.3522	0.2348
19	0.3527	0.3280	0.3231	0.3081	0.2932	0.2734	0.2485
20	0.3236	0.2625	0.2346	0.2122	0.1955	0.1508	0.1173
21	1.0353	0.9468	0.8927	0.8548	0.7736	0.7574	0.6654

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ (ต่อ)

สภาวะที่	ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (โมล/ลิตร)						
	0 นาที	5 นาที	10 นาที	15 นาที	25 นาที	45 นาที	75 นาที
22	0.8126	0.5969	0.5138	0.4671	0.3893	0.3010	0.2387
23	1.3440	0.9450	0.8349	0.8007	0.7438	0.6679	0.5768
24	0.9691	0.4567	0.2906	0.2284	0.1298	0.0727	0.0363
25	2.0681	1.3878	1.1396	1.0383	0.9472	0.8307	0.7294
26	1.6821	0.9653	0.6903	0.5969	0.4775	0.3685	0.2543
27	0.3432	0.3052	0.2889	0.2453	0.2289	0.1799	0.1472
28	0.7156	0.5100	0.4937	0.4503	0.3960	0.3364	0.2550
29	1.4946	0.9650	0.8222	0.7766	0.6681	0.5425	0.4682
30	2.2688	1.7233	1.6103	1.4012	1.3052	1.2148	1.0792

ตารางที่ 4.2 ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในน้ำมันพืชใช้แล้วหลังจากผ่านการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นเวลา 75 นาที

สภาวะที่	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่ เหลืออยู่ในน้ำมันพืชใช้แล้ว (เปอร์เซ็นต์)	สภาวะที่	ปริมาณกรดไขมันอิสระ ที่เหลืออยู่ในน้ำมันพืช ใช้แล้ว (เปอร์เซ็นต์)
1	10.58	16	23.68
2	9.78	17	24.83
3	26.80	18	15.23
4	21.41	19	7.87
5	10.24	20	4.16
6	45.42	21	21.85
7	32.65	22	9.39
8	44.40	23	21.68
9	16.12	24	1.92
10	11.12	25	30.96
11	9.77	26	13.33
12	7.40	27	5.29
13	9.66	28	10.02
14	14.63	29	17.67
15	31.66	30	39.40

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.2 ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระ (FFA) กับเมทานอล (MeOH) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ (ME) และน้ำ (H₂O) แทนด้วยสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาเคมีดังนี้



ถ้าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาอาจเขียนอยู่ในรูป

$$-\frac{dC_{\text{FFA}}}{dt} = -r_{\text{FFA}} = k_{\text{FFA}} C_{\text{FFA}}^{\alpha} C_{\text{MeOH}}^{\beta} - k_{-\text{FFA}} C_{\text{ME}}^{\gamma} C_{\text{H}_2\text{O}}^{\theta} \quad (4.1)$$

ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาผันกลับเขียนให้มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิ ตามสมการที่ (2.17) ซึ่งเป็นสมการของอาร์เรเนียส คือ

$$k_{\text{FFA}} = A_{\text{FFA}} e^{-E_{a,\text{FFA}}/RT} \quad (4.2)$$

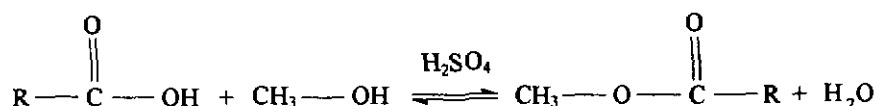
และ

$$k_{-\text{FFA}} = A_{-\text{FFA}} e^{-E_{a,-\text{FFA}}/RT} \quad (4.3)$$

แทนค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาผันกลับที่ได้จากสมการที่ (4.2) และ (4.3) ในสมการที่ (4.1) จะได้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็น

$$-r_{\text{FFA}} = A_{\text{FFA}} e^{-E_{a,\text{FFA}}/RT} C_{\text{FFA}}^{\alpha} C_{\text{MeOH}}^{\beta} - A_{-\text{FFA}} e^{-E_{a,-\text{FFA}}/RT} C_{\text{ME}}^{\gamma} C_{\text{H}_2\text{O}}^{\theta} \quad (4.4)$$

เนื่องจากในการทำปฏิกิริยาใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งแทนด้วยสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาเคมีได้ดังนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราการเกิดของปฏิกิริยาเมื่อพิจารณาถึงผลของความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกและให้ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐาน (elementary reaction) รูปแบบสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้เทียบกับผลการทดลองในงานวิจัยนี้ได้เป็น

$$-\frac{dC_{FFA}}{dt} = -r_{FFA} = C_{H_2SO_4}^{\delta} \left(A_{FFA} e^{-E_{a,FFA}/RT} C_{FFA} C_{MeOH} - A_{-FFA} e^{-E_{a,-FFA}/RT} C_{ME} C_{H_2O} \right) \quad (4.5)$$

จากนั้นทำนาค่าตัวแปรด้วยวิธีการของรุ่งเง-คุดคา ตามสมการที่ (2.32)

$$y_{i+1} = y_i + \phi h \quad (2.32)$$

เมื่อกราฟระหว่างเวลาในการทำปฏิกิริยากับความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ โดยให้เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นแกน x และความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระเป็นแกน y ความชันของกราฟก็คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาใดๆ หรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเท่ากับ ϕ ส่วน y_{i+1} เป็นตัวแปรที่ต้องการทำนายค่าใหม่จากค่าเก่า y_i ซึ่ง y_i คือความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ และ h เป็นขนาดขั้นที่ใช้ในการคำนวณก็คือ ช่วงเวลาที่เปลี่ยนไป ดังนั้นจะเขียนสมการที่ (2.32) ใหม่ เพื่อใช้ทำนายค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่างๆ ได้จากความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่จุดเริ่มต้นที่ทราบค่าได้เป็น

$$C_{FFA,j+1} = C_{FFA,j} + r_{FFA,j} (t_{j+1} - t_j) \quad (4.6)$$

โดยที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 0 นาที ($t_0 = 0$ นาที) ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ได้แก่ $C_{FFA,0}$, $C_{MeOH,0}$, $C_{ME,0}$, $C_{H_2O,0}$ และ $C_{H_2SO_4,0}$ สามารถคำนวณได้จากสภาวะการทดลองเริ่มต้นที่ทราบอยู่แล้ว และจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์นี้จะคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้จากสมการที่ (4.5)

$$-r_{FFA,0} = C_{H_2SO_4,0}^{\delta} \left(A_{FFA} e^{-E_{a,FFA}/RT} C_{FFA,0} C_{MeOH,0} - A_{-FFA} e^{-E_{a,-FFA}/RT} C_{ME,0} C_{H_2O,0} \right) \quad (4.7)$$

จากนั้นที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที ($t_1 = 1$ นาที) ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระคำนวณได้จากสมการที่ (4.6) คือ

$$C_{FFA,1} = C_{FFA,0} + r_{FFA,0} (t_1 - t_0) \quad (4.8)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ความเข้มข้นของสารตัวอื่นๆ คำนวณหาได้จาก

$$C_{MeOH,1} = C_{MeOH,0} - r_{FFA,0}(t_1 - t_0) \quad (4.9)$$

$$C_{ME,1} = C_{ME,0} + r_{FFA,0}(t_1 - t_0) \quad (4.10)$$

$$C_{H_2O,1} = C_{H_2O,0} + r_{FFA,0}(t_1 - t_0) \quad (4.11)$$

$$C_{H_2SO_4,1} = C_{H_2SO_4,0} \quad (4.12)$$

และอัตราการเกิดปฏิกิริยาคำนวณหาได้จาก

$$-r_{FFA,1} = C_{H_2SO_4,1}^{\delta} (A_{FFA} e^{-Ea_{FFA}/RT} C_{FFA,1} C_{MeOH,1} - A_{-FFA} e^{-Ea_{-FFA}/RT} C_{ME,1} C_{H_2O,1}) \quad (4.13)$$

คำนวณเช่นนี้ไปเรื่อยๆ จนถึงเวลาที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 75 นาที ($t_{75} = 75$ นาที)

ค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่างๆ ที่คำนวณไว้ข้างต้นจะยังติดค่าตัวแปรที่ไม่ทราบค่า 5 ตัว คือ δ , A_{FFA} , Ea_{FFA} , A_{-FFA} , Ea_{-FFA} , ซึ่งจะทำการหาค่าของตัวแปรเหล่านี้ ด้วยวิธีการทดลองสุ่มค่า (trial and error) โดยใช้เครื่องมือหาผลเฉลย (solver) ในโปรแกรมเอกเซล (Excel program) โดยค่าตัวแปรที่เหมาะสม คือ ค่าที่ทำให้ค่าความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อน หรือค่าผลบวกกำลังสองของผลต่างระหว่างความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระจากผลการทดลองกับค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่คำนวณได้ที่เวลา 0, 5, 10, 15, 25, 45 และ 75 นาที ของทุกสภาวะการทดลองมีค่าน้อยที่สุด

พบว่าตัวแปรที่ไม่ทราบค่าซึ่งเป็นพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟคชันของกรดไขมันอิสระที่หาได้ในงานวิจัยนี้มีค่าดังนี้

$$\delta = 0.223$$

$$A_{FFA} = 56,275$$

$$Ea_{FFA} = 42,457 \text{ จูล/โมล}$$

$$A_{-FFA} = 98,343$$

$$Ea_{-FFA} = 48,638 \text{ จูล/โมล}$$

และมีผลการวิเคราะห์ความถดถอยได้ดังนี้

ความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อนหาจากสมการที่ (2.38) ได้

$$S_E = 3.5327$$

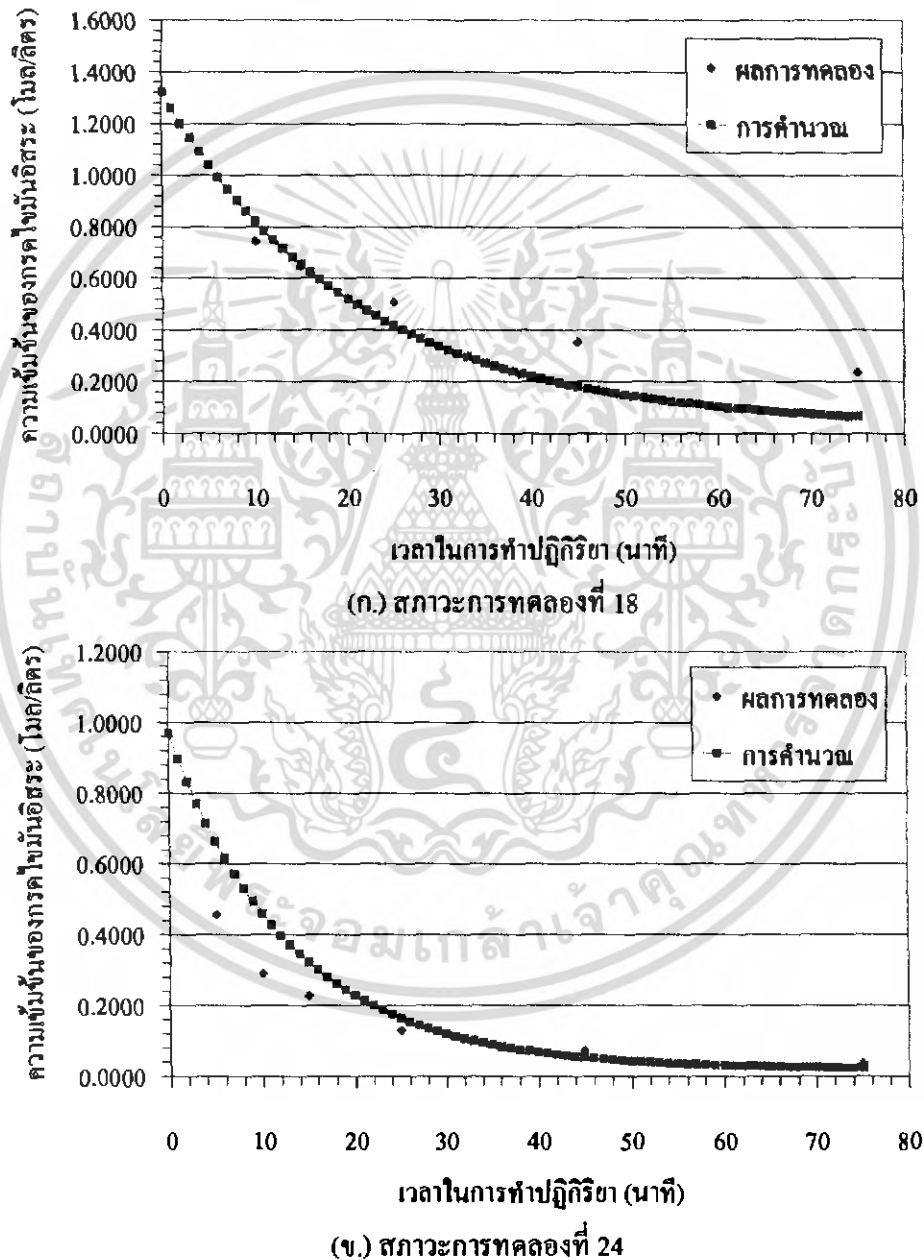
สัมประสิทธิ์การตัดสินใจหาจากสมการที่ (2.39) ได้

$$R^2 = 0.9991$$

ความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการประมาณหาจากสมการที่ (2.42) ได้

$$S_{EE} = 0.1326$$

ซึ่งค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวที่คำนวณได้ เมื่อนำมาคำนวณหาความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่างๆ จะได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.1 แสดงการเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระจากผลการทดลอง กับความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระจากการคำนวณ



รูปที่ 4.1 การเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่คำนวณได้กับผลการทดลอง

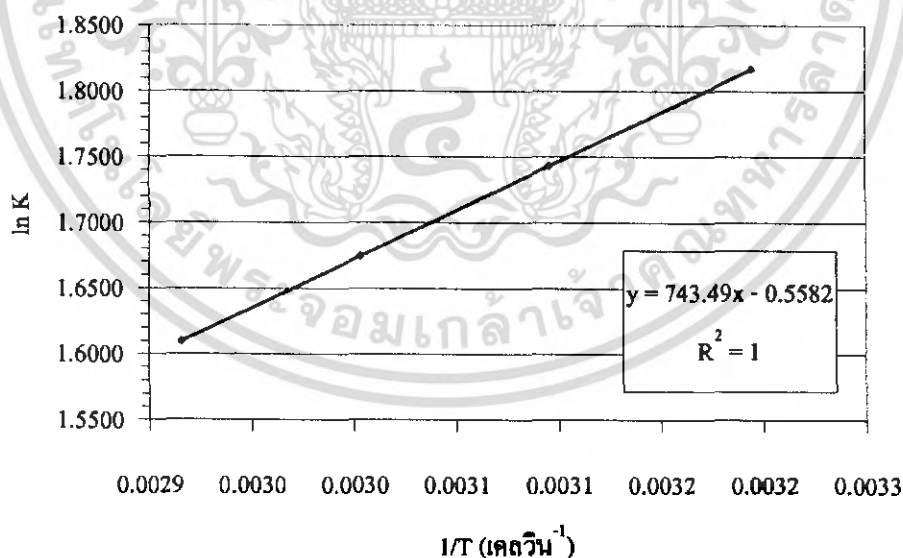
(ก.) สภาวะการทดลองที่ 18 (ข.) สภาวะการทดลองที่ 24

และจากค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ข้างต้นนำมาคำนวณหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้าและผกกลับของกรดไขมันอิสระ และค่าคงที่สมดุล ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริเฟชันของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้า ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาผกกลับ และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริเฟชันของกรดไขมันอิสระ ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ไปข้างหน้า (10^3)	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ผกกลับ (10^4)	ค่าคงที่สมดุล
40	4.62	7.51	6.154
50	7.66	13.4	5.718
60	12.3	23.1	5.336
70	19.3	38.5	4.999

จากค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองในตารางที่ 4.3 เมื่อนำมาเขียนกราฟตามความสัมพันธ์แวนท์ฮอฟในสมการที่ (2.27) ระหว่าง $\ln K$ กับ $1/T$ ดังแสดงในรูปที่ 4.2 จะได้เส้นตรงที่มีความชันเป็นอัตราส่วนของการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริเฟชันของกรดไขมันอิสระต่อค่าคงที่ของก๊าซ และคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริเฟชันของกรดไขมันอิสระได้ ซึ่งมีค่าเท่ากับ $-6,181$ จูล/โมล



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์แวนท์ฮอฟของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริเฟชันของกรดไขมันอิสระ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืช ใช้แล้วในงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาค้นคว้าข้อมูลจากผลการทดลองแล้วหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐานจะได้ $-r_{FFA} = k * C_{H_2SO_4}^{0.223} \left(C_{FFA} C_{MeOH} - \frac{C_{ME} C_{H_2O}}{K} \right)$ กรัมโมลกรดไขมันอิสระ/ลิตร นาที เมื่อ $k = 4.62 \times 10^3 \exp \left[5107 \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{T} \right) \right]$ และ $K = 6.154 \exp \left[-743 \left(\frac{1}{313} - \frac{1}{T} \right) \right]$ โดยที่มีการวิเคราะห์ความถดถอย พบว่ามีความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อนเท่ากับ 3.5327 สัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.9991 และความคลาดเคลื่อนมาตรฐานการประมาณเท่ากับ 0.1326 แสดงรูปแบบสมการที่ใช้มีความเหมาะสม และค่าพารามิเตอร์ที่หาได้มีความน่าเชื่อถือ

ค่าคงที่สมดุลมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นแสดงว่าค่าคงที่สมดุลไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิมาก และปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยมีการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเท่ากับ -6,181 จูล/โมล

5.2 วิจารณ์ผลการทดลอง

เมื่อพิจารณาถึงความถูกต้องของค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่หาได้จากงานวิจัยนี้สามารถทำได้หลายข้อ ได้แก่

1. รูปแบบปฏิกิริยาที่น่าเสนอเป็นปฏิกิริยามูลฐานแบบผันกลับได้ มีความเหมาะสมเนื่องจากเป็นปฏิกิริยาที่มีกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลาย ดังแสดงไว้ในหัวข้อที่ 2.1.4 และงานวิจัยอื่นๆ [7-8] ก็ใช้กลไกดังกล่าวเป็นเกณฑ์ในการนำเสนออัตราการเกิดปฏิกิริยาการเพิ่มผลของปัจจัยความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกในอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันนี้ เพื่อให้สอดคล้องกับผลการทดลองที่เกิดขึ้นจริง จึงไม่ได้รวมผลของความเข้มข้นไว้ในค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา นอกจากนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้และนำเสนอไม่ถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวลซึ่งพิจารณาได้จากค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าเท่ากับ 42.46 กิโลจูล/โมล [9] และมีค่ามากกว่าผลการทดลองของ Sendzikiene และคณะ [7] ที่ได้มีรายงานไว้ที่มีค่าเพียง 13.3 กิโลจูล/โมล ซึ่งแสดงให้เห็นถึงผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเพิ่มของปฏิกิริยาอันถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวล [9] งานวิจัยนี้ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันเหมือนกับงานวิจัยของ Sendzikiene

และคณะ [7] ใช้ความเร็วรอบในการกวนเพื่อทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเพียง 500 รอบต่อ/นาที ในขณะที่ Sendzikiene และคณะ [7] ใช้ความเร็วรอบในการกวนถึง 850 รอบ/นาที อย่างไรก็ตามก็ตีเครื่องปฏิกรณ์แบบกะของงานวิจัยนี้ได้มีการติดตั้งแบฟเฟิล (baffle) เพื่อช่วยทำให้การผสมให้เกิดได้ดีขึ้น ในขณะที่ Sendzikiene และคณะ [7] ไม่มีการติดตั้งอุปกรณ์ดังกล่าว เมื่อทำการกวนผสมโดยใช้รอบการกวนที่สูงมากจะทำให้เกิดการหมุนวน (vortex) ตรงกลางเครื่องปฏิกรณ์และทำให้การผสมเป็นเนื้อเดียวกันเกิดขึ้นไม่ได้พอ Tesser และคณะ [8] ได้ทำการหาอัตราเร็วปฏิกิริยาในการทำเองเดียวกันโดยใช้เม็ดเรซินแลกเปลี่ยนประจุในรูปกรดซึ่งมีขนาดเล็กเพียงพอ และมีระบบการกวนผสมที่ดีทำให้ไม่เกิดการจำกัดการถ่ายเทมวลทั้งภายในและภายนอกเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเป็น 58.78 กิโลจูล/โมล ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จากงานวิจัยนี้

2. เมื่อพิจารณาถึงพจน์ของค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาในรูปแบบอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้นำเสนอ อาจตรวจสอบค่าดังกล่าวได้จากข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ของพลังงานอิสระของกิบส์ของการเกิดปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลวซึ่งอาจคำนวณได้จากผลต่างของค่าพลังงานอิสระของกิบส์ของการเกิดสารในวัฏภาคของเหลวระหว่างผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้นดังสมการที่ (2.23) อย่างไรก็ตามก็ตีค่าดังกล่าวไม่พบว่ามีรายงานไว้สำหรับกรดไขมันและเอสเทอร์ของกรดไขมันขนาดใหญ่ เช่น กรดโอเลอิกและเมทิลโอเลเอท หรือกรดปาล์มมิติกและเมทิลปาล์มมิติก

จากฐานข้อมูลของ NIST [16] และคู่มือคุณสมบัติทางเคมีของ Yaws [17] ได้มีการรวบรวมข้อมูลพลังงานอิสระของกิบส์ของการเกิดของสารทุกตัวในปฏิกิริยานี้ไว้ในวัฏภาคก๊าซ โดยไม่ได้มีการรวบรวมค่าเอนทัลปีและเอนโทรปีในการเปลี่ยนวัฏภาคระหว่างของเหลวและก๊าซของสารสำหรับกรดไขมันและเอสเทอร์ของกรดไขมัน แต่ Smith และ คณะ [15] ได้กล่าวไว้ว่า “สมการสมดุลของการเปลี่ยนวัฏภาคจากก๊าซเป็นของเหลวมีค่าพลังงานอิสระของกิบส์ในการเปลี่ยนวัฏภาคเป็นศูนย์ หรือพลังงานอิสระของกิบส์ของการเกิดสาร i ใดๆ ในวัฏภาคของเหลวมีค่าเท่ากับในวัฏภาคก๊าซ ($\bar{G}_{f,i,l} = \bar{G}_{f,i,g}$)” แต่เมื่อนำค่าพลังงานอิสระของกิบส์ของการเกิดสารในวัฏภาคก๊าซมาใช้ทดแทนในวัฏภาคของเหลวเพื่อหาค่าพลังงานอิสระของกิบส์ในการเกิดปฏิกิริยาพบว่า ค่าที่คำนวณได้นี้เมื่อนำไปคำนวณหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาจะมีค่าดังแสดงในตารางที่ 5.1 ซึ่งแตกต่างเป็นอย่างมากจากค่าที่ได้จากการทดลองของงานวิจัยนี้ และผลที่ได้มีรายงานไว้ในงานวิจัยของ Tesser และคณะ [8] หรือที่คำนวณได้จากสารในกลุ่มเดียวกันดังแสดงไว้ในภาคผนวก จ.

เมื่อสังเกตค่าพลังงานอิสระของกิบส์ของสารในวัฏภาคของเหลวและก๊าซหลายชนิด เช่น น้ำ เมทานอล กรดแอสติก เบนซีน เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 5.2 พบว่าค่าพลังงานอิสระของกิบส์ของการเกิดสารแต่ละตัวในวัฏภาคของเหลวและก๊าซมีความแตกต่างกันเล็กน้อย เมื่อเทียบกับค่าพลังงานอิสระของกิบส์ในการเกิดสารเหล่านี้ และค่าความแตกต่างนี้มีค่าอยู่ในช่วง 5-13 กิโลจูล/

โมล (คิดเป็นเปอร์เซ็นต์ความแตกต่างมีค่าอยู่ในช่วง 3-25 เปอร์เซ็นต์) ซึ่งความแตกต่างของค่าดังกล่าวนี้เพียงเล็กน้อยเพิ่มความไม่แน่นอนอย่างมากในการคำนวณค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยานี้ เนื่องจากค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยามีค่าค่อนข้างน้อย (อยู่ในช่วง 3-8) ดังนั้นจึงไม่ควรใช้สมมติฐานดังกล่าว และ ไม่ควรใช้การตรวจสอบความถูกต้องของค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระด้วยวิธีนี้เนื่องจากยังไม่มีข้อมูลพลังงานอิสระของกิบส์ของกรดโอเลอิกและเมทิล โอเลเอทที่สถานะของเหลวที่แน่นอนรายงานไว้

ตารางที่ 5.1 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันที่คิดจากพลังงานอิสระของกิบส์ในการเกิดปฏิกิริยาในวัฏภาคก๊าซที่อุณหภูมิต่างๆ [15]

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	$\Delta \bar{G}_{RX,g}^\circ$ (กิโลจูล/โมล)	ค่าคงที่สมดุล
40	6.67	0.077
50	6.68	0.083
60	6.69	0.089
70	6.70	0.095

ตารางที่ 5.2 พลังงานอิสระของกิบส์ของการเกิดสารต่างๆ ในวัฏภาคก๊าซและของเหลว [15, 17]

สาร	$\Delta \bar{G}_{f,g,298}^\circ$ (จูล/โมล)	$\Delta \bar{G}_{f,l,298}^\circ$ (จูล/โมล)	$\bar{G}_{f,g,298}^\circ - \bar{G}_{f,l,298}^\circ$ (จูล/โมล)	เปอร์เซ็นต์ความแตกต่าง (เปอร์เซ็นต์)
กรดแอสติก	-376,690	-389,900	13,210	3.51
ไซโคลเฮกเซน	31,920	26,850	51,145	3.97
โทลูอีน	122,050	113,630	5,070	15.88
น้ำ	-228,572	-237,129	6,290	3.73
เบนซีน	129,665	124,520	4,310	2.66
เมทานอล	-161,960	-166,270	6,920	25.18
เมทิลไซโคลเฮกเซน	27,480	20,560	8,420	6.90
เอทานอล	-168,490	-174,780	8,557	3.74

3. งานวิจัยนี้ได้พิจารณาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดคาร์บอกซิลิกอื่น ซึ่งสามารถคำนวณได้จากพลังงานอิสระกิบส์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันที่คำนวณมา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากพลังงานอิสระกิบส์ในการเกิดสารในวิภาคของเหลว ดังแสดงไว้ในภาคผนวก จ. ที่เป็นค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดแอซิดิก พบว่าค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิ 40, 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 6.083, 5.826, 5.598 และ 5.383 ตามลำดับ ซึ่งผลที่ได้จากการคำนวณนั้นสอดคล้องกับค่าที่ได้ทำการทดลองเก็บข้อมูลหาค่าคงที่สมดุลโดยทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันในงานวิจัยนี้ ดังแสดงไว้ในภาคผนวก ฉ. พบว่าค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิ 40 และ 60 องศาเซลเซียส มีค่าเท่ากับ 6.229 และ 4.978 ตามลำดับ ค่าคงที่สมดุลมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นแสดงว่าที่สมดุลปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคายความร้อน ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่พบในงานวิจัยนี้ ในขณะที่ Tesser และคณะ [8] พบว่าค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิระหว่าง 50 และ 100 องศาเซลเซียส มีค่าประมาณอยู่ที่ระหว่าง 1 และ 1.65 ค่าคงที่สมดุลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นแสดงว่าที่สมดุลปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน ซึ่งค่าคงที่สมดุลและแนวโน้มของค่าคงที่สมดุลเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นมีค่าต่างจากที่หาได้ในงานวิจัยนี้ แต่ก็ยังยืนยันได้เหมือนกันว่าค่าคงที่สมดุลไม่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิมากนัก

4. พิจารณาการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่ได้จากงานวิจัยนี้ด้วยการเขียนกราฟระหว่าง $\ln K$ กับ $1/T$ ตามความสัมพันธ์แวนท์ฮอฟฟ์ซึ่งแสดงไว้ในหัวข้อที่ 4.2 จะได้เส้นตรงที่มีความชันเป็นอัตราส่วนของการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาและคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่หาได้ในงานวิจัยนี้มีค่าเท่ากับ -6,181 จูล/โมล ซึ่งผลที่ได้ก็นั้นใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันที่ได้มีรายงานไว้ดังแสดงในภาคผนวก ข. ที่เป็นการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดโอเลอิก ซึ่งสามารถคำนวณได้จากค่าเอนทัลปีของการเกิดสารและค่าความจุความร้อนจำเพาะของสารในวิภาคของเหลว พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่สมดุลที่อุณหภูมิระหว่าง 40 และ 60 องศาเซลเซียส นั้นที่ค่าอยู่ระหว่าง -3,734 และ -4,360 จูล/โมล และมีเครื่องหมายเป็นลบแสดงว่าเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

เอกสารอ้างอิง

- [1] Mittelbach M. and Remschmidt C. 2004. **Biodiesel the Comprehensive Handbook**. Vienna: Boersedruck Ges.m.b.H.
- [2] Ramadhas, A.S., Jayaraj, S. and Muraleedharan, C. 2005. "Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil". **Fuel**. 84: 335-340.
- [3] Felizardo, P., Correia, M., Raposo, I., Mendes, J., Berkemeier, R., Bordado, J. 2005. "Production of Biodiesel from Waste Frying Oils". **Waste Management**.
- [4] Canakci, M. 2005. "The Potential of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks". **Bioresource Technology**.
- [5] Canakci, M., Gergen, V. 2001. "Biodiesel Production From Oils and Fats with High Free Fatty Acids". **Transactions of the ASAE**. 44(6): 1429-1436.
- [6] Zullaikah S., Lai, C., Vali, S.R. and Ju, Y. 2005. "A Two-Step Acid-Catalyzed Process for the Production of Biodiesel from Rice Bran Oil". **Bioresource Technology**. 96: 1889-1896.
- [7] Sendzikiene, E., Makareviciene, V., Janulis, P. and Kitrys, S. 2004. "Kinetics of Free Fatty Acids Esterification with Methanol in the Production of Biodiesel Fuel". **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** 106. 831-836.
- [8] Tesser, R., Serio, M.D, Guida, M., Nastasi, M. and Santacesaria, E. 2004. "Kinetics of Esterification with Metanol in the Presence of Triglycerides". **Ind. Eng. Chem. Res.** 44: 7978-7982.
- [9] Fogler, H.S. 1999. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall.
- [10] ชัยวัฒน์ เจนวานิช. 2536. **หลักเคมี 2**. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์.
- [11] Chapra, S.C. and Canale, R.P. 1998. **Numerical Methods for Engineers**. 3rd ed. Singapore: McGraw-Hill.
- [12] สายชล สีนสมบูรณ์ทอง. 2547. **สถิติวิศวกรรม**. กรุงเทพฯ : ภาควิชาสถิติประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [13] คณะสังคมศาสตร์ สาขาเศรษฐศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. 2006. **Statistics for Economists**. [Online]. Available: <http://mylesson.swu.ac.th/ec283>.
- [14] 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.

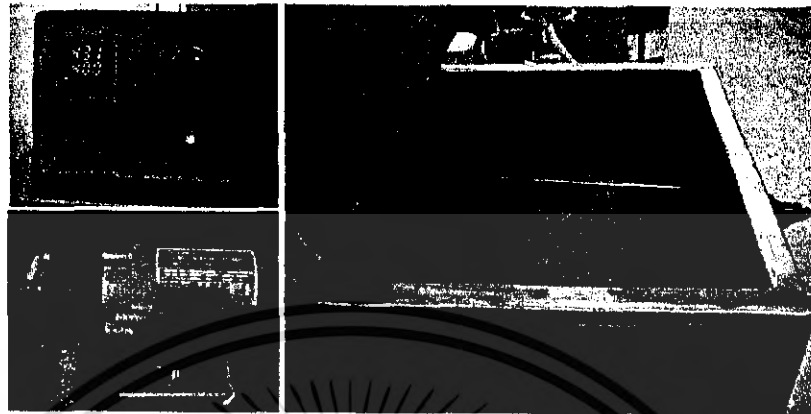
เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [15] Smith, J.M., Vanness, H.C. and Abbott, M.M. 2001. **Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics**. 6th ed. Singapore: McGraw-Hill.
- [16] National Institute of Standards and Technology. 2006. **NIST Chemical WebBook**. [Online]. Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [17] Yaws, C.L., 1999. **Chemical Properties Handbook**. New York: McGraw-Hill.

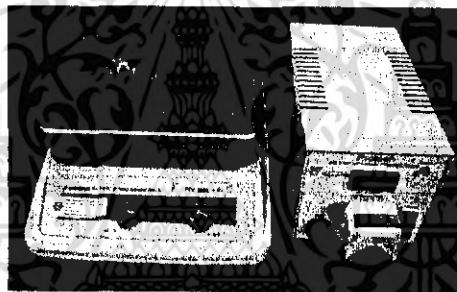


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก.
อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ ก.1 อ่างควบคุมอุณหภูมิพร้อมเครื่องปั๊มน้ำ



รูปที่ ก.2 เครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็กไฟฟ้า

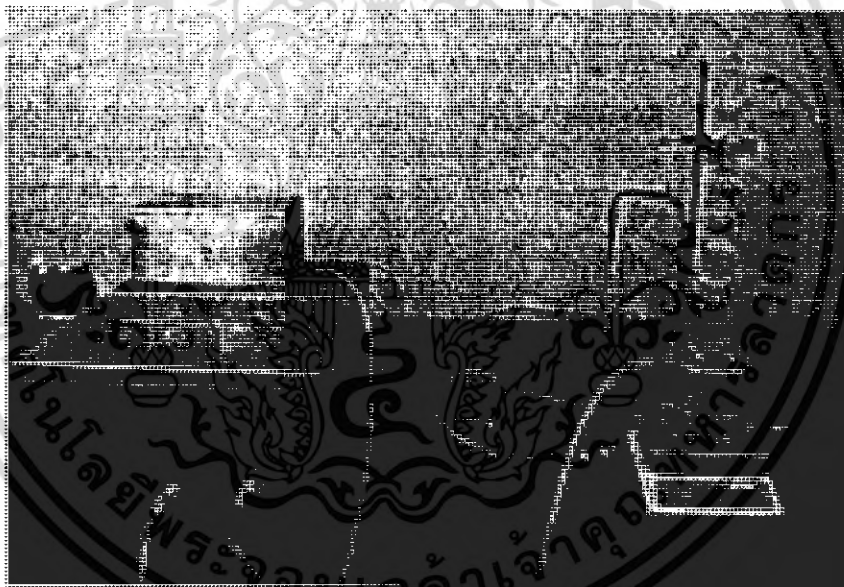


รูปที่ ก.3 เครื่องปฏิกรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.4 เครื่องควมแน่น



รูปที่ ก.5 การติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข.
สภาวะที่ทำการทดลอง

ตารางที่ ข.1 สภาวะที่ทำการทดลองทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน โดยเลือกทำการทดลองแบบสุ่ม

สภาวะ ที่	อุณหภูมิใน การทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ปริมาณกรดไขมันอิสระ ในน้ำมันพืชใช้แล้ว (เปอร์เซ็นต์)	อัตราส่วนโดยโมล ของเมทานอลต่อ กรดไขมันอิสระ	อัตราส่วนโดยโมล ของกรดซัลฟิวริก ต่อกรดไขมันอิสระ
1	40	12.22	4.97	0.106
2	40	11.50	8.73	0.056
3	40	35.58	2.63	0.108
4	40	34.04	5.38	0.029
5	40	33.60	9.05	0.115
6	40	55.44	1.01	0.015
7	40	55.03	5.73	0.014
8	40	82.42	2.99	0.031
9	40	83.47	9.75	0.061
10	50	12.55	2.51	0.015
11	50	12.59	4.81	0.051
12	50	12.39	8.23	0.027
13	50	34.39	5.35	0.112
14	50	31.17	9.76	0.015
15	50	54.42	0.95	0.120
16	50	47.46	3.32	0.069
17	50	84.23	2.89	0.122
18	50	85.73	9.59	0.030
19	60	11.17	1.25	0.018
20	60	11.47	8.92	0.056

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.1 สภาวะที่ทำการทดลองทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันโดยเลือกทำการทดลองแบบสุ่ม (ต่อ)

สภาวะ ที่	อุณหภูมิใน การทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ปริมาณกรดไขมันอิสระ ในน้ำมันพืชใช้แล้ว (เปอร์เซ็นต์)	อัตราส่วนโดยโมล ของเมทานอลต่อ กรดไขมันอิสระ	อัตราส่วนโดยโมล ของกรดซัลฟิวริก ต่อกรดไขมันอิสระ
21	60	34.00	0.92	0.057
22	60	31.95	5.77	0.060
23	60	50.51	3.00	0.032
24	60	51.24	9.95	0.125
25	60	87.78	2.81	0.015
26	60	88.18	5.57	0.029
27	70	12.35	8.96	0.027
28	70	28.12	6.47	0.017
29	70	56.40	2.72	0.057
30	70	82.84	1.01	0.124

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณ

1. เปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันอิสระ (% free fatty acid) ที่อยู่ในไขมันและน้ำมันส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของกรดโอเลอิก กรดลอริก และกรดปาล์มติก

$$1.1 \text{ กรดไขมันอิสระในรูปของกรดโอเลอิก (เปอร์เซ็นต์)} = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times 28.2}{W_{oil}} \quad (\text{ค.1})$$

$$1.2 \text{ กรดไขมันอิสระในรูปของกรดลอริก (เปอร์เซ็นต์)} = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times 20.0}{W_{oil}} \quad (\text{ค.2})$$

$$1.3 \text{ กรดไขมันอิสระในรูปของกรดปาล์มติก (เปอร์เซ็นต์)} = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times 25.6}{W_{oil}} \quad (\text{ค.3})$$

โดยที่ V_{NaOH} คือ ปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, มิลลิลิตร

C_{NaOH} คือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, นอร์มอล

W_{oil} คือ น้ำหนักของน้ำมัน, กรัม

2. กรดไขมันอิสระสามารถแสดงในรูปของค่าความเป็นกรด (acid value) แทนเปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันอิสระ ค่าความเป็นกรดคือ ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นมิลลิกรัม ที่ใช้ในการทำตัวอย่าง 1 กรัม ให้เป็นกลาง การจะเปลี่ยนเปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันอิสระให้อยู่ในรูปของค่าความเป็นกรดให้คูณด้วยด้วย 1.99

ภาคผนวก ง.

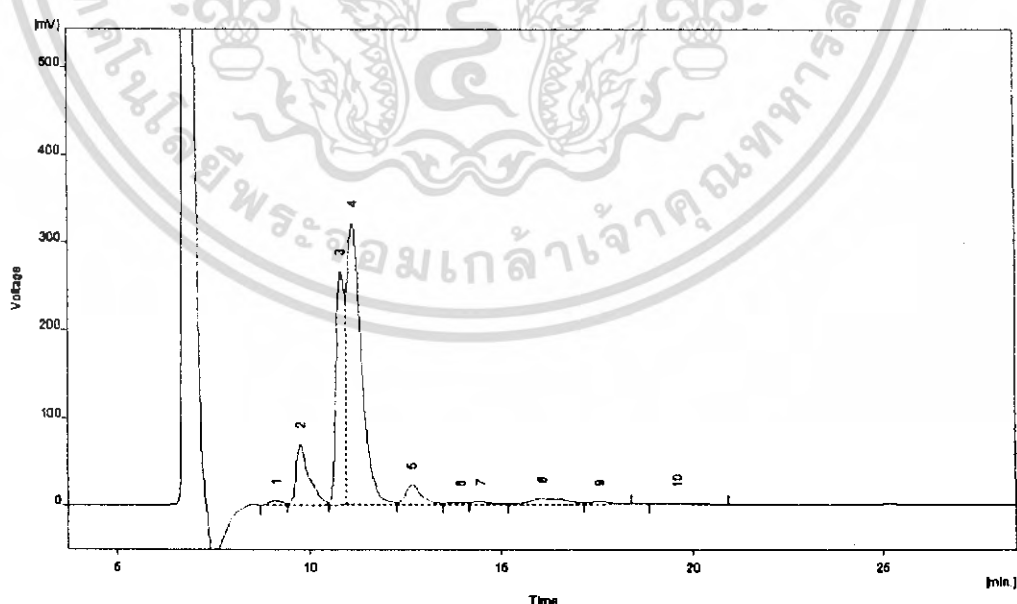
ชนิดของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว

ชนิดของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วที่ใช้สำหรับทดลองในงานวิจัยนี้ หาด้วยการวิเคราะห์ชนิดของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่างที่ได้หลังจากการทดลองทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้วิธีโครมาโทกราฟีของเหลวแบบมีประสิทธิภาพสูง (High Performance Liquid Chromatography) หรือ HPLC ดังนี้

สภาวะในการวิเคราะห์

คอลัมน์	SphereClone Su ODS(2)
เฟสเคลื่อนที่	แอซีโตน / แอซีโตนไนไตรล์ + 1 เปอร์เซ็นต์ น้ำ
อัตราการไหล	0.7 มิลลิลิตร/นาที
ความดัน	584 ปอนด์/นิ้ว ²
การตรวจวัด	RI
อุณหภูมิ	35 องศาเซลเซียส
พัสัยการวัด	ไบโพลาร์ (bipolar), 1250 มิลลิโวลต์, 10 ตัวอย่าง/นาที

ผลการวิเคราะห์



รูปที่ ง.1 โครมาโทแกรมของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง.1 ผลการวิเคราะห์โครมาโทแกรมของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิสระจากปฏิกิริยา
เอสเทอร์ฟิเคชัน

พีคที่	พื้นที่	ความสูง	พีคที่	พื้นที่	ความสูง
1	0.6	0.6	11	0.4	0.1
2	9.4	9.6	12	0.2	0.1
3	21.9	37.1	13	1.1	0.4
4	50.6	44.8	14	1.0	0.3
5	3.8	3.2	15	0.4	0.1
6	0.6	0.4	16	2.8	0.7
7	0.7	0.5	17	2.4	0.6
8	2.5	0.9	18	0.2	0.1
9	0.7	0.4	19	0.4	0.1
10	0.3	0.2	รวม	100	100

การหาชนิดของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว

จากตารางที่ ง.2 ซึ่งแสดงองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์มชนิดต่างๆ พบว่าในน้ำมันปาล์มจะมีปริมาณกรดปาล์มมิติก (16:0) มากที่สุด มีปริมาณกรดโอเลอิก (18:1) มากเป็นอันดับที่สอง มีปริมาณกรดลิโนเลอิก (18:2) มากเป็นอันดับที่สาม และมีปริมาณกรดสเตียริก (18:0) มากเป็นอันดับที่สี่ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับข้อมูลจากตารางที่ ง.1 และตารางที่ ง.2 จึงคาดเดาได้ว่าพีคที่ 4 ซึ่งมีพื้นที่มากที่สุด คือ เมทิลเอสเทอร์ของกรดปาล์มมิติก พีคที่ 3 ซึ่งมีพื้นที่มากเป็นอันดับที่สอง คือ เมทิลเอสเทอร์ของกรดโอเลอิก และพีคที่ 2 และ 5 คือ เมทิลเอสเทอร์ของกรดลิโนเลอิก และกรดสเตียริก ซึ่งมีพื้นที่มากเป็นอันดับที่สามและสี่ตามลำดับ

ตารางที่ ง.2 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์มชนิดต่างๆ [1]

ชนิดของน้ำมัน	ชนิดของกรดไขมัน (เปอร์เซ็นต์)								
	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	อื่นๆ
น้ำมันปาล์ม	0.5	1-2	40-48	-	4-5	37-46	9-11	0.3	C 20:0=0.3
ปาล์ม โอเลอีน	0.5	1	31.5	-	3	49	14	0.3	C 20:0=0.4
ปาล์ม สเตียรีน	0.3	1.5	62	-	5	24.5	6	0.3	C 20:0=0.4

จากข้อมูลในตารางที่ ง.1 และตารางที่ ง.2 จึงประมาณชนิดของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วที่ใช้สำหรับทดลองในงานวิจัยนี้ได้คร่าวๆ ว่า ในกรดไขมันอิสระทั้งหมดในน้ำมันพืชใช้แล้วมีกรดโอเลอิกประมาณ 55 เปอร์เซ็นต์ (คิดรวมกับกรดไขมันอิสระชนิดอื่นที่นอกเหนือจากกรดปาล์มมิติก) กรดปาล์มมิติกประมาณ 45 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะใช้ข้อมูลนี้เพื่อการคำนวณองค์ประกอบของน้ำมันพืชใช้แล้วทดลองงานวิจัยนี้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ.
ค่าคงที่สมดุลทางทฤษฎี
ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟเคชันของกรดแอซิดิก

สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟเคชันของกรดแอซิดิกกับเอทานอล จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลแอซิดเตทและน้ำ เมื่อปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของเหลว ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ มีสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาดังนี้



ตารางที่ จ.1 แสดงค่าเอนทัลปีและพลังงานอิสระของกิบส์ของการเกิดสาร ของกรดแอซิดิก เอทานอล เอทิลแอซิดเตท และน้ำ ที่ต้องใช้สำหรับการคำนวณ

ตารางที่ จ.1 ค่าเอนทัลปีและพลังงานอิสระของกิบส์ของการเกิดสาร ของกรดแอซิดิก เอทานอล เอทิลแอซิดเตท และน้ำ [15]

ชนิดของสาร	สถานะ	$\Delta \bar{H}_f^\circ, 298$ (จูล/โมล)	$\Delta \bar{G}_f^\circ, 298$ (จูล/โมล)
กรดแอซิดิก	ของเหลว	-484,500	-389,900
เอทานอล	ของเหลว	-277,690	-174,780
เอทิลแอซิดเตท	ของเหลว	-480,000	-332,200
น้ำ	ของเหลว	-285,830	-237,130

การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีและการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส สำหรับปฏิกิริยานี้หาได้จากสมการที่ (2.28) และ (2.23) ตามลำดับ โดยใช้ข้อมูลจากตารางที่ จ.1 ได้

$$\Delta \bar{H}_{RX, 298}^\circ = -3,640 \text{ จูล/โมล}$$

$$\Delta \bar{G}_{RX, 298}^\circ = -4,650 \text{ จูล/โมล}$$

จากการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส นำมาหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส สำหรับปฏิกิริยาได้จากสมการที่ (2.22) ได้

$$K_{298} = 6.527$$

และจากค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส นำมาหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิอื่นๆ ได้จากสมการที่ (2.30) ตัวอย่างเช่นการหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสจะได้

$$K_{373} = 4.859$$

ส่วนค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิอื่นๆ ก็สามารถหาได้ด้วยวิธีเดียวกัน ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ของการทำปฏิกิริยาในการทดลองสำหรับงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ จ.2

ตารางที่ จ.2 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเอสเตอร์ริฟิเคชันของกรดแอสติกที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าคงที่สมดุล
25	6.527
40	6.083
50	5.826
60	5.594
70	5.383
100	4.859

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ฉ.

ค่าคงที่สมดุลจากการทดลอง ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์และน้ำ มีสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

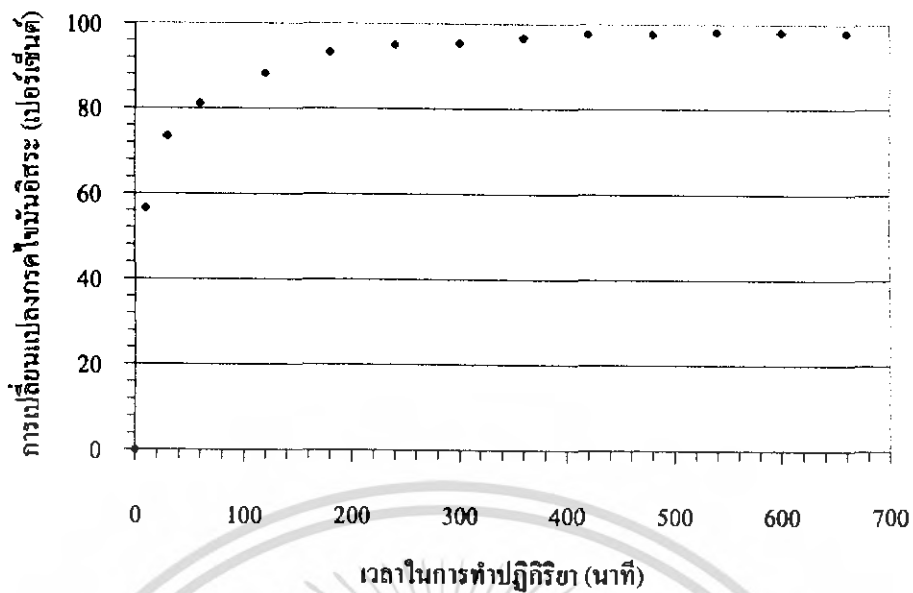


ค่าคงที่สมดุลหาได้จากข้อมูลทำการทดลองเช่นเดียวกับการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่กล่าวไว้ในหัวข้อที่ 3.1 แต่เปลี่ยนเวลาในการเก็บสารละลายตัวอย่างมาวิเคราะห์เป็นทีเวลา 0, 10, 30, 60 และ 120 นาที หลังจากนั้นถ้าปฏิกิริยายังไม่ถึงสมดุลให้เก็บตัวอย่างต่อไปทุกๆ 60 นาที โดยเลือกทำการทดลองหาค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิต่างกัน 2 อุณหภูมิ คือ 40 และ 60 องศาเซลเซียส

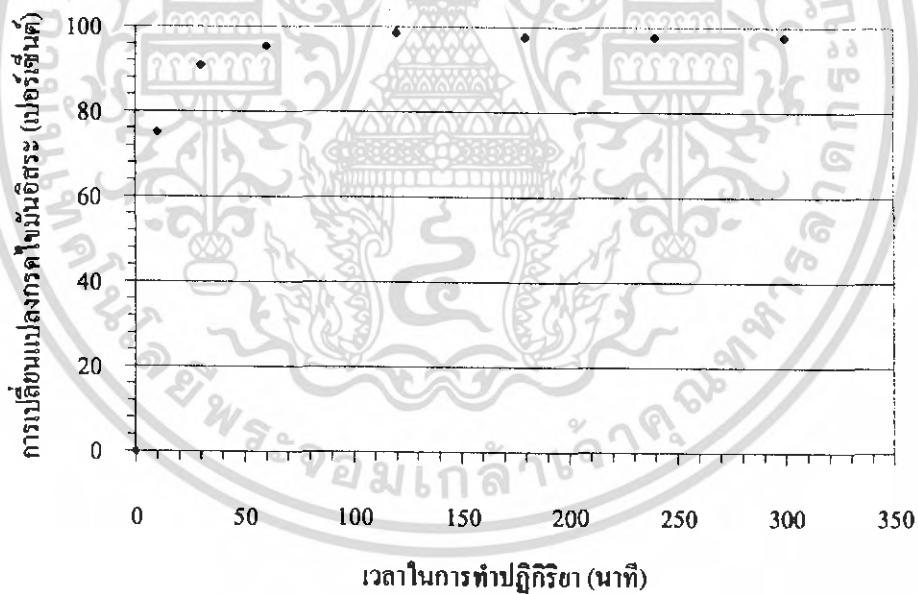
ผลการทดลอง

- ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 40 องศาเซลเซียส
ปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สมดุลที่เวลา 540 นาที ที่สมดุลการเปลี่ยนแปลงกรดไขมันอิสระเป็น 98.16 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในรูปที่ ฉ.1
- ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส
ปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สมดุลที่เวลา 180 นาที ที่สมดุลการเปลี่ยนแปลงกรดไขมันอิสระเป็น 97.74 เปอร์เซ็นต์ ดังแสดงในรูปที่ ฉ.2

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ๑.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการทำปฏิกิริยากับการเปลี่ยนแปลงกรดไขมันอิสระ
ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 40 องศาเซลเซียส



รูปที่ ๑.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาในการทำปฏิกิริยากับการเปลี่ยนแปลงกรดไขมันอิสระ
ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณหาค่าคงที่สมดุล

- ค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

หาความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ในคอนเริ่มต้นของปฏิกิริยา และจากการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วที่มีค่าเป็น

$$X_{FFA,eq} = 0.9816$$

นำมาหาความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่สมดุลได้จากสมการ

$$C_{FFA,eq} = C_{FFA,0} (1 - X_{FFA,eq}) \quad (2.2)$$

$$C_{MeOH,eq} = C_{MeOH,0} - C_{FFA,0} X_{FFA,eq} \quad (2.3)$$

$$C_{ME,eq} = C_{ME,0} + C_{FFA,0} X_{FFA,eq} \quad (2.4)$$

$$C_{H_2O,eq} = C_{H_2O,0} + C_{FFA,0} X_{FFA,eq} \quad (2.5)$$

เมื่อได้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่สมดุล นำหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาจากสมการที่ (2.31) ได้

$$K_{eq} = 6.229$$

นั่นคือ ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เท่ากับ 6.229

- ค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

หาได้ด้วยวิธีการเดียวกับการหาค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ได้ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เท่ากับ 4.978

ภาคผนวก ข.

การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปี ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดโอเลอิก

สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรด โอเลอิกกับเมทานอล จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิล โอเลเอทและน้ำ เมื่อปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของเหลว ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส และความดัน 1 บรรยากาศ มีสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาดังนี้



ตารางที่ ข.1 แสดงค่าเอนทัลปีของการเกิดสาร ของกรดกรดโอเลอิก เมทานอล เมทิล โอเลเอท และ น้ำ ที่ต้องใช้สำหรับการคำนวณ

ตารางที่ ข.1 ค่าเอนทัลปีของการเกิดสาร ของกรด โอเลอิก เมทานอล เมทิล โอเลเอท และน้ำ [15, 16]

ชนิดของสาร	สถานะ	$\Delta\bar{H}_f^\circ, 298$ (จูล/โมล)
กรด โอเลอิก	ของเหลว	-814,000
เมทานอล	ของเหลว	-238,660
เมทิล โอเลเอท	ของเหลว	-769,900
น้ำ	ของเหลว	-285,830

การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส สำหรับปฏิกิริยานี้หาได้จากสมการที่ (2.28) โดยใช้ข้อมูลจากตารางที่ ข.1 ได้

$$\Delta\bar{H}_{RX}^\circ, 298 = -3,070 \text{ จูล/โมล}$$

ส่วนการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิอื่นๆ จะหาค่าได้จากค่าเอนทัลปีของการเกิดสารของสารแต่ละชนิดที่อุณหภูมินั้นๆ ซึ่งหาได้เมื่อทราบค่าความจุความร้อนจำเพาะของสารแต่ละชนิดในปฏิกิริยา ดังสมการ

$$\Delta\bar{H}_T = \Delta\bar{H}_{298}^\circ + \hat{C}_p (T - 298) \quad (\text{ข.2})$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ข.2 แสดงค่าความจุความร้อนจำเพาะ ของกรดโอเลอิก เมทานอล เมทิลโอเลเอท และน้ำ ที่ ต้องใช้สำหรับการคำนวณ

ตารางที่ ข.2 ค่าความจุความร้อนจำเพาะ ของกรดโอเลอิก เมทานอล เมทิลโอเลเอท และน้ำ [17]

ชนิดของสาร	สถานะ	$C_{p,298}$ (จูล/โมล เคลวิน)	$C_{p,T} = A + BT + CT^2 + DT^3$ (จูล/โมล เคลวิน)			
			A	B (10^2)	C (10^4)	D (10^7)
กรดโอเลอิก	ของเหลว	684.480	278.686	254.34	-54.355	49.240
เมทานอล	ของเหลว	79.930	40.152	30.146	-10.291	14.598
เมทิลโอเลเอท	ของเหลว	643.390	183.562	290.14	-62.576	56.990
น้ำ	ของเหลว	75.550	92.053	-3.9953	-2.1103	5.3469

การหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

ค่าความจุความร้อนจำเพาะของสารแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส หาได้จากการ นำแฟกเตอร์ในตารางที่ ข.2 แทนค่าในสมการ

$$C_{p,T} = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (\text{ข.3})$$

จะได้ค่าความจุความร้อนจำเพาะของกรดโอเลอิกที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ดังนี้ จากตารางที่ ข.2 อ่านค่าแฟกเตอร์ได้

$$A = 278.686$$

$$B = 254.34 \times 10^{-2}$$

$$C = -54.355 \times 10^{-4}$$

$$D = 49.240 \times 10^{-7}$$

และได้

$$C_{p,373} = 736.670 \text{ จูล/โมล เคลวิน}$$

สารตัวอื่นๆ ก็ทำได้เช่นเดียวกัน

$$\text{เมทานอล} \quad C_{p,373} = 85.175 \text{ จูล/โมล เคลวิน}$$

$$\text{เมทิลโอเลเอท} \quad C_{p,373} = 690.921 \text{ จูล/โมล เคลวิน}$$

$$\text{น้ำ} \quad C_{p,373} = 75.578 \text{ จูล/โมล เคลวิน}$$

จากนั้นหาค่าความจุความร้อนจำเพาะเฉลี่ยจากการเฉลี่ยค่าความจุความร้อนจำเพาะของสารแต่ละ ตัวที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส กับที่ 100 องศาเซลเซียส ดังสมการ

$$\hat{C}_p = \frac{C_{p,298} + C_{p,T}}{2} \quad (\text{ข.4})$$

จะได้ค่าความจุความร้อนจำเพาะเฉลี่ยของสารแต่ละชนิด ดังนี้

กรดโอเลอิก	$\hat{C}_p = 705.575$ จูล/โมล เคลวิน
เมทานอล	$\hat{C}_p = 82.553$ จูล/โมล เคลวิน
เมทิลโอเลเอท	$\hat{C}_p = 667.155$ จูล/โมล เคลวิน
น้ำ	$\hat{C}_p = 75.544$ จูล/โมล เคลวิน

จากค่าความจุความร้อนจำเพาะเฉลี่ยของสารแต่ละชนิดนำไปแทนค่าในสมการที่ (ข.2) จะได้เอนทัลปีของสารแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

กรดโอเลอิก	$\Delta\bar{H}_{373} = 761,082$ จูล/โมล
เมทานอล	$\Delta\bar{H}_{373} = 232,469$ จูล/โมล
เมทิลโอเลเอท	$\Delta\bar{H}_{373} = 719,863$ จูล/โมล
น้ำ	$\Delta\bar{H}_{373} = 280,164$ จูล/โมล

และจากค่าเอนทัลปีของสารแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นำมาหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่ 100 องศาเซลเซียส ได้เป็น

$$\Delta\bar{H}_{RX,373} = -6,477 \text{ จูล/โมล}$$

ส่วนการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิอื่นๆ ก็สามารถหาได้ด้วยวิธีเดียวกัน การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิที่ใช้ของการทำปฏิกิริยาในการทดลองสำหรับงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ ข.3

ตารางที่ ข.3 ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดโอเลอิกที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	$\Delta\bar{H}_{RX}$ (จูล/โมล)
25	-3,070
40	-3,734
50	-4,180
60	-4,405
70	-4,630
100	-6,477

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้