สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การศึกษาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม

นายณัฐพงษ์ เสาะแสวงหา
นายรัฐพงษ์ โอดาคาร

วศ.
ต.3391
ณ49

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 72059
วัน,เดือน,ปี - 8 มิ.ย. 2550

b 11764206
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2549

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Deacidification of Free Fatty Acid in Palm Oil

Mr. Nuthapong Sohsawangha

Mr. Rattapong Otakharn

A Report Submitted in Partial Fulfillment of The Requirement

For the Degree of Bachelor in Chemical Engineering

Faculty of Engineering

King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

2006

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง การศึกษาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม

โดย นายณัฐพงษ์ เสาะแสวงหา
นายรัฐพงษ์ โอตาคาร
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาและอนุมัติให้นับเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ
(รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา)

.....กรรมการ
(รศ.ดร.ไพศาล นาคพิพัฒน์)

.....กรรมการ
(อาจารย์รื่นฤดี เบญจางคประเสริฐ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง การศึกษาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม
จัดทำโดย นายณัฐพงษ์ เสาะแสวงหา รหัสประจำตัว 46010204
นายรัฐพงษ์ โอดาคาร รหัสประจำตัว 46010634
อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา
ปริญญานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มก่อนที่จะนำน้ำมันปาล์มที่ผ่านการลดกรดแล้วไปผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซล โดยกรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยากับเมทานอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ (น้ำมันดีเซลชีวภาพ) และน้ำในสภาวะที่มีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30 40 และ 50 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยมวลของกรดไขมันอิสระต่อเมทานอลต่อกรดซัลฟิวริกเป็น 1 : 2.25 : 0.05 ตามลำดับ และศึกษาผลของการเติมตัวทำละลายร่วมเมทิลเทอร์เทียรีบิวทิลอีเทอร์ เพื่อให้น้ำมันปาล์มและเมทานอลผสมเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อนำของเหลวตัวอย่างมาวิเคราะห์หาความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในปฏิกิริยา แล้ววิเคราะห์ข้อมูลที่ได้โดยให้เป็นแบบจำลองปฏิกิริยามูลฐานอันดับ 1 พบว่าพลังงานกระตุ้นของการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันอยู่ในช่วง 40 64 – 48.63 กิโลจูล/โมลของกรดไขมันอิสระ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีจากความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา อาจารย์ที่ปรึกษาที่กรุณาให้คำปรึกษา ให้คำชี้แนะและตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องของการศึกษา ตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีแก่ผู้ศึกษา

ขอขอบคุณ คุณจุฑารัตน์ อินทร์นา นักศึกษาปริญญาโทภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และเพื่อนๆในห้องปฏิบัติการทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือตลอดการศึกษาในการทำปริญญานิพนธ์

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้ศึกษาขอมอบให้แด่ผู้มีพระคุณและครูอาจารย์ทุกท่านที่เคารพที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดี

นายณัฐพงษ์ เสาะแสวงหา
นายรัฐพงษ์ โอตาดาร
14 มีนาคม 2550

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.....ก

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....ข

กิตติกรรมประกาศ.....ค

สารบัญ.....ง

สารบัญตาราง.....ฉ

สารบัญรูป.....ช

สัญลักษณ์.....ซ

บทที่ 1 บทนำ.....1

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....1

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงงาน.....2

1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....2

1.4 ขั้นตอนการศึกษา.....2

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....3

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....4

2.1 จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics).....4

2.1.1 สมการดุลโมลในรูปทั่วไปและสมการสำหรับออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ.....5

2.1.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch Reactor).....6

2.1.3 ค่าคอนเวอร์ชัน (Conversion, X_A หรือ X).....8

2.1.4 ค่าคงที่อัตรา (Reaction Rate Constant).....9

2.1.5 อันดับปฏิกิริยาและกฎอัตรา (Reaction Order and Rate Law).....10

2.1.6 ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction).....11

2.2 กระบวนการการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล.....12

2.3 น้ำมันปาล์ม (Palm Oil).....17

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....18

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หน้า

2.4.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน
ของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว.....18
2.4.2 การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชและไขมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง.....19
2.4.3 การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดยางที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง.....19
2.3.4 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดโอเลอิก
กับเมทานอลในสภาวะที่มีไตรกลีเซอร์ไรด์.....20
บทที่ 3 การทดลอง.....21
3.1 การทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ.....21
3.2 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์.....22
3.3 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระและกรดทั้งหมด.....23
3.4 การวิเคราะห์ปริมาณกรดซัลฟิวริก.....23
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....25
4.1 ผลการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่าง ๆของการทำปฏิกิริยา.....25
4.2 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน
ระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล.....27
4.2.1 การหาค่าคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้นของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน.....27
4.2.2 ผลการวิเคราะห์ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา.....28
4.2.3 ผลการวิเคราะห์หาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (E_a).....30
บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง.....32
5.1 สรุปผลการทดลอง.....32
5.2 วิจารณ์ผลการทดลอง.....32
เอกสารอ้างอิง.....34
ภาคผนวก ก อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....37
ภาคผนวก ข การหาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืช.....38
ภาคผนวก ค การคำนวณ.....40

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม.....18
ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของน้ำมันปาล์ม.....18
ตารางที่ 4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน
ที่เวลาต่าง ๆ ของการทำปฏิกิริยา.....25
ตารางที่ 4.2 ค่าคอนเวอร์ชันหลังจากผ่านการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเป็นเวลา 75 นาที.....27
ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า [k (วินาที$^{-1}$)] ณ อุณหภูมิต่างๆ..... 30
ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มในสภาวะที่เติม
และไม่เติมตัวทำละลายร่วม.....31
ตารางที่ ข.1 น้ำหนักตัวอย่างน้ำมัน ปริมาตรของแอลกอฮอล์ และความเข้มข้นของด่างที่ต้องใช้
กับปริมาณกรดไขมันอิสระในช่วงต่างๆ.....38

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 ระบบที่พิจารณาในการสร้างสมการดุลโมล.....5
รูปที่ 2.2 แสดงการแบ่งระบบเป็นปริมาตรเล็ก ๆ ในกรณีที่คุณสมบัติของสาร
ภายในระบบมีค่าไม่คงที่.....5
รูปที่ 2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตรคงที่และเครื่องปฏิกรณ์แบบกะความดันคงที่.....7
รูปที่ 2.4 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าคงที่สมดุลของการเกิดปฏิกิริยา.....11
รูปที่ 2.5 สมการเคมีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....12
รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา..... 14
รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....15
รูปที่ 4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 30 °C
ที่เวลาใดๆของการทำปฏิกิริยา ในสภาวะที่เติมและไม่เติมตัวทำละลายร่วม.....26
รูปที่ 4.2 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 40 °C
ที่เวลาใด ๆ ของการทำปฏิกิริยา ในสภาวะที่เติมและไม่เติมตัวทำละลายร่วม.....26
รูปที่ 4.3 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 50 °C
ที่เวลาใด ๆ ของการทำปฏิกิริยา ในสภาวะที่เติมและไม่เติมตัวทำละลายร่วม.....27
รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า ln (1-X) กับ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
ที่อุณหภูมิ 30 °C 40 °C และ 50 °C ที่เวลาใด ๆ ของการทำปฏิกิริยา
ในสภาวะที่เติมและไม่เติมตัวทำละลายร่วม.....29
รูปที่ 4.5 กราฟอาร์เรเนียสของปฏิกิริยาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม
ในสภาวะที่เติมและไม่เติมตัวทำละลายร่วม.....30
รูปที่ ก.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....37

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญลักษณ์

A	ตัวคูณข้างหน้าเอ็กซ์โพเนนเชียล
C_A	ความเข้มข้นของสาร A, โมล/ลิตร
C_B	ความเข้มข้นของสาร B, โมล/ลิตร
C_C	ความเข้มข้นของสาร C, โมล/ลิตร
C_D	ความเข้มข้นของสาร D, โมล/ลิตร
E_a	พลังงานกระตุ้น, จูล/โมล
F_{j0}	อัตราการไหลเชิงโมลของ j ที่เวลาเริ่มต้น, โมล/นาที
Fj	อัตราการไหลเชิงโมลของ j ที่เวลาใดๆ, โมล/นาที
G_j	อัตราการเกิดของสาร j ที่เวลาใดๆ, โมล/นาที
k_A	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้าของสาร A
K	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับได้
K_C	ค่าคงที่ของความเข้มข้นที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับได้
N_j	จำนวนโมลของสาร j ในระบบ ที่เวลาใดๆ, โมล
r_j	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j, โมล/ลิตร.นาที
R	ค่าคงที่ของก๊าซ, จูล/โมล.เคลวิน
R^2	สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ
t	เวลา, นาที
T	อุณหภูมิสัมบูรณ์, เคลวิน
V	ปริมาตร, ลิตร
X_A	ค่าการแปลงผันทางเคมีของสาร A
α	อันดับย่อยปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร A
β	อันดับย่อยปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร B
γ	อันดับย่อยปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร C
θ	อันดับย่อยปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร D
ΔH_{RX}	การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยา, จูล/โมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ปัจจุบันทั่วโลกกำลังประสบปัญหาด้านราคาน้ำมันที่ปรับตัวสูงขึ้น ในขณะที่ความต้องการในการใช้พลังงานนั้นมีปริมาณมาก และยังมีแนวโน้มว่าจะเพิ่มขึ้นอีกในอนาคต ทำให้มีการศึกษาหาแหล่งเชื้อเพลิงเพื่อทดแทนน้ำมันปิโตรเลียม ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานส่วนใหญ่ที่อาจหมดไปได้ น้ำมันไบโอดีเซลก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ได้มีการศึกษาและพัฒนากันอย่างกว้างขวาง

น้ำมันไบโอดีเซลสามารถสังเคราะห์ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) ระหว่างไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชและแอลกอฮอล์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดด่าง หรือเอนไซม์ เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์โมเลกุลเดี่ยว ซึ่งก็คือน้ำมันไบโอดีเซลและ กลีเซอรอล โดยทั่วไปแล้วแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้ คือ เมทานอล เนื่องจากมีราคาต่ำโมเลกุลเล็ก และมีขั้วสูง น้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากการทำปฏิกิริยามีคุณสมบัติเทียบได้กับน้ำมันดีเซล [1] ข้อดีของน้ำมันไบโอดีเซลเมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซลคือ มีค่าซีเทน (Cetane คือ ค่าดัชนีการจุดติดไฟ) สูงกว่าน้ำมันดีเซล นั่นคือ น้ำมันไบโอดีเซลจะสามารถจุดติดไฟได้มากกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้การจุดระเบิดเกิดได้ดี การสันดาปสมบูรณ์ คาร์บอนมอนนอกไซด์น้อย ซึ่งจะช่วยลดมลพิษในอากาศ นอกจากนี้ ข้อดีของน้ำมันไบโอดีเซลในเชิงเศรษฐศาสตร์ก็คือ ราคาถูก ช่วยพยุงราคาพืชผลทางการเกษตร และยังเป็นการลดการนำเข้าน้ำมันปิโตรเลียมจากต่างประเทศ

ปัจจุบันยังไม่สามารถนำน้ำมันไบโอดีเซล มาใช้แทนน้ำมันดีเซลได้ทั้งหมด เพราะน้ำมันไบโอดีเซลมีต้นทุนในการผลิตสูง เนื่องจากน้ำมันพืชบริสุทธิ์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตมีราคาสูง จึงมีการศึกษาหาน้ำมันพืชที่มีราคาต่ำ เช่น น้ำมันปาล์ม มาใช้แทนน้ำมันพืชบริสุทธิ์ เพื่อลดต้นทุนในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล แต่ในน้ำมันปาล์มมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลซึ่งกรดไขมันอิสระที่สูงเมื่อนำไปทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันในกระบวนการผลิตจะได้สบู่เป็นสิ่งเจือปนออกมา

ก่อนจะนำน้ำมันปาล์มมาผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซลจะต้องผ่านการกำจัดกรดไขมันอิสระที่มีอยู่เสียก่อน[2] ซึ่งสามารถทำได้ด้วยการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ระหว่างกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์และน้ำ อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ปริมาณแอลกอฮอล์ที่ใช้ ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น แต่การกำจัดกรดไขมันอิสระด้วยวิธีนี้ยังมีข้อจำกัดในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระและแอลกอฮอล์ คือน้ำมันปาล์มกับแอลกอฮอล์จะไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(Heterogenous) ทำให้ความสามารถในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำ ทั้งนี้เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความสามารถในการละลายของสารตั้งต้นด้วย

วิธีการหนึ่งที่ใช้เพิ่มความสามารถในการละลายของสารผสม คือ การเติมตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมทำให้สารผสมเป็นเนื้อเดียวกัน(Heterogenous) ซึ่งเพิ่มประสิทธิภาพในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม และนำน้ำมันปาล์มที่ผ่านการกำจัดกรดไขมันอิสระไปผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซลได้ต่อไป

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงงาน

1. เพื่อศึกษาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในตัวทำละลาย โดยใช้กรดเป็นตัวเร่ง ในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม และเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมตัวทำละลาย
2. เพื่อศึกษาค่าคอนเวอร์ชัน (Conversion) ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันในการลดกรดไขมันอิสระ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่ง ในปฏิกิริยาที่เติมตัวทำละลายร่วมกับปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมตัวทำละลายร่วม

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

ทำการทดลองหาค่าคอนเวอร์ชันและข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) ภายใต้สภาวะความดันคงที่ 1 บรรยากาศ ความเร็วของแท่งกวนแม่เหล็ก 500 รอบต่อนาที อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 30 40 และ 50 องศาเซลเซียส ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม คือ 7 เปอร์เซ็นต์ อัตราส่วนโดยมวลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ คือ 2.25 : 1 และอัตราส่วนโดยมวลของกรดซัลฟิวริกต่อกรดไขมันอิสระ คือ 0.05 : 1 โดยเติมMTBE (Methyl-*tert*-buthyl ether) เป็นตัวทำละลาย แล้วเปรียบเทียบข้อมูลกับปฏิกิริยาที่ไม่เติม MTBE

1.4 ขั้นตอนการศึกษา

1. ศึกษาทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบการทดลองและอุปกรณ์ที่ใช้
3. ประกอบและติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการทดลอง
4. ทำการทดลองเพื่อศึกษาผลของตัวแปร และค่าคอนเวอร์ชัน
5. วิเคราะห์ผลการทดลอง
6. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบข้อมูลพื้นฐานทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้กรดเป็นตัวเร่ง ในปฏิกิริยาที่เติมตัวทำละลายและปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมตัวทำละลายได้
2. ทราบผลของการเติมตัวทำละลายที่เหมาะสม ที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างเมทานอลกับกรดไขมันอิสระที่อยู่ในน้ำมันปาล์ม
3. เป็นข้อมูลในการพัฒนาการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในอนาคต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics)[3]

จลนพลศาสตร์เคมีเป็นสาขาวิชาหนึ่งของวิชาเคมี ที่ว่าด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาและกลไกของการเกิดปฏิกิริยาเคมี อัตราการเกิดปฏิกิริยาบอกให้ทราบว่า สารตั้งต้นของปฏิกิริยาถูกใช้ไปและมีสารผลิตผลของปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นแล้วมากน้อยเพียงใด การวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยานั้นโดยมากวัดเป็นความเข้มข้นของสารใดสารหนึ่งที่เปลี่ยนไปในช่วงระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งถ้าสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ที่ทำปฏิกิริยากันเป็นแก๊สอาจวัดเป็นความดันย่อยของสารที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยเวลาได้ จลนพลศาสตร์เคมีอธิบายให้ทราบถึงอิทธิพลปัจจัยต่างๆ ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งได้แก่ สมบัติของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิของระบบ ความดันของระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี และจำนวนวัฏภาคของระบบ เป็นต้น

ปฏิกิริยาเคมีสามารถจำแนกตามลักษณะต่าง ๆ ได้ดังนี้

ก. จำนวนวัฏภาคที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยา แบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ

1. ปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (Homogeneous Reaction) เกิดขึ้นภายในระบบที่มีเพียงหนึ่งวัฏภาค
2. ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Reaction) เกิดขึ้นภายในระบบที่มีหลายวัฏภาคโดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่รอยต่อของวัฏภาค หรือไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์กับปฏิกิริยาเอกพันธุ์แล้วพบว่าปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีความซับซ้อนมากกว่าปฏิกิริยาเอกพันธุ์ เนื่องจาก

1. ที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคเคมี มีการเกิดปฏิกิริยาเคมีและการถ่ายเทมวลเกิดขึ้นพร้อมกัน ดังนั้นการวิเคราะห์อัตราเร็วปฏิกิริยาและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ต้องรวมกระบวนการทางเคมีและทางกายภาพเข้าด้วยกัน
2. ในเครื่องปฏิกรณ์แบบวิวิธพันธุ์อย่างน้อยจะต้องมีวัฏภาคมากกว่า 2 วัฏภาค ลักษณะการสัมผัสของวัฏภาค และลักษณะพลวัตของการไหล (Fluid dynamics) จะทวีความสลับซับซ้อนมากขึ้น

ข. การดำเนินไปของปฏิกิริยา แบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ

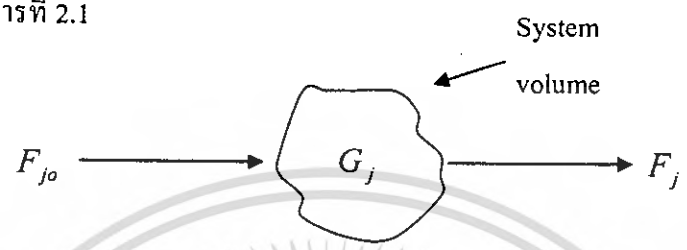
1. ปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (Irreversible Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในทิศทางเดียวและจะดำเนินต่อไปเรื่อยๆ จนกระทั่งสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งหมดไปจากระบบ
2. ปฏิกิริยาผันกลับได้ (ReversibleReaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ทั้งในทิศทางไปข้างหน้าและทิศทางย้อนกลับโดยทิศทางการดำเนินของปฏิกิริยาจะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้น และความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่มีอยู่ภายในระบบ และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา

2.1.1 สมการดุลโมลในรูปทั่วไปและสมการสำหรับออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

พิจารณาดังรูปที่ 2.1 เมื่อ j คือสารใด ๆ ที่สนใจศึกษา สามารถเขียนสมการดุลโมลของสาร j ณ เวลาใด ๆ ได้ดังสมการที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ระบบที่พิจารณาในการสร้างสมการดุลโมล

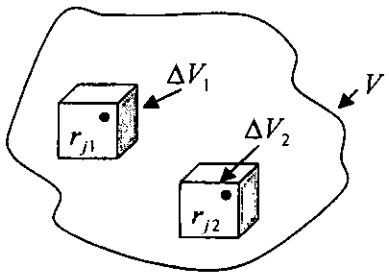
อัตราการไหลของสาร j เข้าสู่ระบบ (moles/time)	-	อัตราการไหลของสาร j ออกจากระบบ (moles/time)	+	อัตราการเกิดขึ้นของสาร j ภายในระบบ (moles/time)	=	อัตราการสะสมของสาร j ภายในระบบ (moles/time)

$$F_{jo} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt} \tag{2.1}$$

เมื่อ Nj คือ จำนวนโมลของสาร j ในระบบ ณ เวลา t

ในกรณีที่คุณสมบัติต่าง ๆ ของสาร j มีค่าคงที่ตลอดภายในระบบ อัตราการเกิดขึ้นของสาร j ภายในระบบ (rate of generation, G_j) สามารถหาได้จากผลคูณของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j (r_j) กับปฏิกิริยารวมของระบบ (V) เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$G_j = r_j \cdot V \tag{2.2}$$



รูปที่2.2 แสดงการแบ่งระบบเป็นปริมาตรเล็กๆในกรณีที่คุณสมบัติของสารภายในระบบมีค่าไม่คงที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 2.2 แสดงกรณีที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j (r_j) มีค่าไม่คงที่ขึ้นกับตำแหน่งภายในเครื่องปฏิกรณ์ การหาอัตราเกิดขึ้นของสาร j ภายในระบบ (G_j) จะต้องแบ่งปริมาตรที่เกิดปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กจนกระทั่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j ภายในปริมาตรเล็กๆ มีค่าคงที่ ซึ่งสามารถหาอัตราการเกิดขึ้นของสาร j ภายในปริมาตรเล็กที่ i(ΔV_i) ได้จาก

$$\Delta G_{j,i} = r_{j,i}\Delta V_i \tag{2.3}$$

และอัตราการเกิดขึ้นของสาร j ภายในระบบที่ถูกแบ่งออกเป็น M ส่วนจะหาได้จาก

$$G_j = \sum_{i=1}^{M} \Delta G_{j,i} = \sum_{i=1}^{M} r_{j,i}\Delta V_i \tag{2.4}$$

เมื่อ M มีค่ามากเข้าใกล้ ∞ และ ΔV_i มีขนาดเล็กมากเข้าใกล้ 0 จะได้ว่า

$$G_j = \int^{V} r_j dV \tag{2.5}$$

เมื่อแทนค่า G_j ที่ได้ลงในสมการที่ (2.1) จะได้

$$F_{j0} - F_j + \int^{V} r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \tag{2.6}$$

สมการที่ (2.6) เป็นสมการดุลโมลรูปทั่วไปซึ่งจะถูกนำไปใช้ในการสร้างสมการการออกแบบ (design equation) สำหรับเครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่าง ๆ ต่อไป

วิธีการสร้างสมการออกแบบ และการนำสมการออกแบบที่ได้ไปใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์อุดมคติ (ideal reactor) ชนิดต่าง ๆ คือ สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบกะจะต้องกำหนดเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าคอนเวอร์ชันของสารตั้งต้นตามต้องการ และสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องจะต้องกำหนดปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ที่ต้องการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าคอนเวอร์ชันของสารตั้งต้นตามต้องการ

2.1.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch Reactor)

การใช้งานเครื่องปฏิกรณ์แบบกะจะกระทำโดยบรรจุสารตั้งต้นลงในเครื่องปฏิกรณ์ตอนเริ่มต้น หลังจากนั้นจึงปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนกระทั่งได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ แล้วจึงนำเอาผลิตภัณฑ์ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ตอนสุดท้าย ดังนั้นจึงสามารถพิจารณาได้ว่า ในระหว่างการทำปฏิกิริยาเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเป็นระบบปิด ทั้งนี้เพราะไม่มีการเติมสารหรือดึงสารออกจากเครื่องปฏิกรณ์ในขณะนั้น พจน์ที่ 1 และพจน์ที่ 2 ของสมการที่ (2.6) จึงมีค่าเท่ากับ 0 ($F_{j0} = 0$ และ $F_j = 0$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

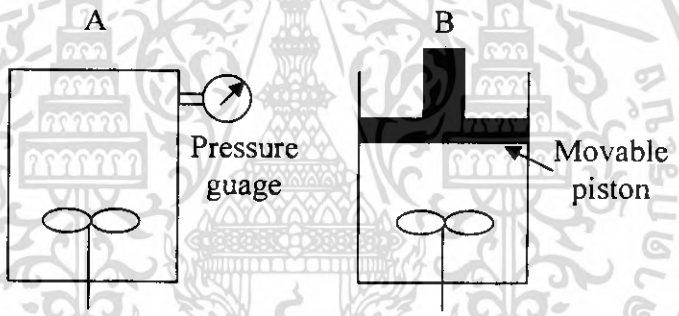
เมื่อสมมติให้ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุดมคติ (ideal batch reactor) เกิดการผสมอย่างสมบูรณ์ (perfect mixing) จะได้ว่าคุณสมบัติต่าง ๆ ของสารทุกชนิด และอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j มีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับตำแหน่งภายในเครื่องปฏิกรณ์ดังนั้น

$$\int r_j dV = r_j V \tag{2.7}$$

และสามารถเขียนสมการดุลโมลของสาร j สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุดมคติได้ดังสมการที่(2.8)

$$\frac{dN_j}{dt} = r_j V \tag{2.8}$$

เครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาในวัฏภาคแก๊สสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่มีปริมาตรคงที่ (constant-volume batch reactor) และเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่มีความดันคงที่ (constant-pressure batch reactor) ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตรคงที่และเครื่องปฏิกรณ์แบบกะความดันคงที่

สมการดุลโมลของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตรคงที่ในรูปของความเข้มข้นของสาร j สามารถเขียนได้ดังสมการ

$$\frac{1}{V}\frac{dN_j}{dt} = \frac{d(N_j/V)}{dt} = \frac{dC_j}{dt} = r_j \tag{2.9}$$

สมการดุลโมลของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะความดันคงที่ในรูปของความเข้มข้นของสาร j สามารถเขียนได้ดังสมการ

$$\frac{1}{V}\frac{dN_j}{dt} = \frac{d(C_j V)}{dt} = \frac{dC_j}{dt} + \frac{C_j}{V}\frac{dV}{dt} = r_j \tag{2.10}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หรือ
$$r_j = \frac{dC_j}{dt} + C_j \frac{d\ln V}{dt} \qquad (2.11)$$

สมการดุลโมลที่ต่างกันแสดงให้เห็นว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบกะทั้งสองชนิดมีพฤติกรรมที่แตกต่างกัน

2.1.3 ค่าคอนเวอร์ชัน (Conversion, X_A หรือ X)

ในการพิจารณาค่าคอนเวอร์ชัน จะต้องเลือกสารตั้งต้นขึ้นมาหนึ่งชนิดเพื่อใช้เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณ (basis of calculation) และพิจารณาสารอื่นที่เหลือโดยสร้างความสัมพันธ์เทียบกับสารตั้งต้นดังกล่าว ซึ่งโดยทั่วไปควรเลือกสารตั้งต้นที่ถูกใช้หมดไปก่อนเมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินจนสิ้นสุด (สารตั้งต้นที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา ;Limiting Reactant)เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณ ในการพิจารณาว่าสารตั้งต้นชนิดใดชนิดหนึ่งเป็นสารตั้งต้นที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยาสามารถทำได้โดยพิจารณาสัดส่วนของสารตั้งต้นที่ถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เทียบกับเลขดุลสมการ (stoichiometric ratio)

สำหรับปฏิกิริยาเคมีทั่วไป

$$aA + bB \rightarrow cC + dD \qquad (2.12)$$

เมื่อเลือกสาร A เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณ จะคำนวณค่าต่าง ๆ เทียบกับเมื่อสาร A ที่ถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาไป 1 โมล ดังนั้นเพื่อความสะดวกจึงเขียนสมการเคมีใหม่ในรูป

$$A + \frac{b}{a}B \rightarrow \frac{c}{a}C + \frac{d}{a}D \qquad (2.13)$$

ค่าคอนเวอร์ชันของสาร A (X_A) เป็นค่าที่บอกว่าปฏิกิริยาดำเนินไปได้มากน้อยเพียงใด ซึ่งนิยามได้ดังสมการข้างล่าง คือ อัตราส่วนระหว่างจำนวนของสาร A ที่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยาต่อจำนวนโมลของสาร A ที่ถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์

$$X_A = \frac{moles\ \ of\ \ A\ \ reacted}{moles\ \ of\ \ A\ \ fed} \qquad (2.14)$$

ดังที่ได้กล่าวมาแล้วว่าการพิจารณาค่าคอนเวอร์ชันของสารต่าง ๆ และการดำเนินไปของปฏิกิริยา โดยเทียบกับค่าคอนเวอร์ชันของสาร A เพียงชนิดเดียวเท่านั้น และสามารถใช้สัญลักษณ์ X_A หรือ X แทนกันได้เพื่อความสะดวก สำหรับระบบที่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นเพียงปฏิกิริยาเดียว

สำหรับปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible reaction) ปฏิกิริยาจะหยุดลงเมื่อสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งหมดไป ดังนั้นค่าคอนเวอร์ชันสูงสุดที่จะเป็นไปได้คือ 1.0

สำหรับปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ (reversible reaction) ปฏิกิริยาจะดำเนินไปจนกระทั่งเข้าสู่สมดุลของการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นค่าคอนเวอร์ชันสูงสุดที่จะเป็นไปได้คือค่าคอนเวอร์ชันที่สมดุล (equilibrium conversion, X_{eq})

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4 ค่าคงที่อัตรา (Reaction Rate Constant)

ในการพิจารณาปฏิกิริยาเคมี จะเลือกสารตั้งต้นที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยาเคมี (limiting reactant) มาเป็นบรรทัดฐานในการคำนวณและพิจารณาสารอื่นที่เหลือโดยสร้างความสัมพันธ์เทียบกับสารดังกล่าว ดังนั้นจากสมการที่ (2.12) เพื่อความสะดวกจึงเลือกสาร A เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณและกำหนดอัตราการหายไปของสาร A เนื่องจากการทำปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ $-r_A$

อัตราการหายไปของสาร A ($-r_A$) มีค่าขึ้นกับอุณหภูมิและสัดส่วนขององค์ประกอบของสารภายในระบบ โดยทั่วไปจะเขียนในรูปของผลคูณของค่าคงที่อัตรา (reaction rate constant , k) กับความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการทำปฏิกิริยา ดังสมการที่ (2.15)

$$-r_A = \left[k_A(T)\right]\left[\int^{0}(C_A, C_B, \ldots)\right] \tag{2.15}$$

สมการพีชคณิตที่แสดงความสัมพันธ์ของ $-r_A$ กับความเข้มข้นของสารประกอบ เรียกว่า **กฎอัตรา (rate law)** โดยทั่วไปค่าคงที่อัตราที่ปรากฏอยู่ในกฎอัตราจะต้องเป็นค่าที่คิดเทียบกับสารใดสารสารหนึ่งในระบบเสมอ เช่น k_A คือ ค่าคงที่อัตราที่คิดเทียบกับสาร A

ค่าคงที่อัตรา k เป็นค่าคงที่ซึ่งไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาเคมีแต่จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อ อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส ดังสมการที่ (2.16)

$$k_A(T) = Ae^{-E_a/RT} \tag{2.16}$$

เมื่อพลังงานกระตุ้น E_a คือ พลังงานขั้นต่ำซึ่งโมเลกุลของสารตั้งต้นจะต้องมีเพื่อให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ เมื่อพิจารณาจากทฤษฎีทางจลนพลศาสตร์ของแก๊สจะพบว่า $e^{-E_a/RT}$ คือ สัดส่วนจำนวนครั้งการชนกันระหว่างโมเลกุล ที่มีระดับพลังงานสูงกว่า หรือ เท่ากับระดับพลังงานขั้นต่ำ E_a

หากพิจารณาอย่างละเอียดจะพบว่า

1. สำหรับปฏิกิริยาในวัฏภาคแก๊ส ค่าคงที่อัตราอาจมีค่าขึ้นกับชนิดของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่เลือกใช้และความดันรวมของระบบ

2. สำหรับปฏิกิริยาในวัฏภาคของของเหลว ค่าคงที่อัตราอาจมีค่าขึ้นกับความดันรวมของระบบและชนิดของตัวทำละลาย

อย่างไรก็ตาม โดยทั่วไปอาจกล่าวได้ว่าค่าคงที่อัตราขึ้นกับอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาเท่านั้น เนื่องมาจากอิทธิพลของตัวแปรอื่น ที่มีผลต่อค่าคงที่อัตรานั้นมีน้อยมาก เมื่อเทียบกับอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าคงที่ ดังนั้นจึงมักใช้สมการที่ (2.16) ในการอธิบายค่าคงที่อัตรา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาทำได้โดย เขียนสมการที่ (2.16) ให้อยู่ในเทอมลอกาลิทึม และจัดรูปดังสมการที่ (2.17) จากนั้นทำการทดลองเพื่อหาค่าคงที่อัตรา ณ อุณหภูมิต่าง ๆ และนำผลการทดลองที่ได้ไปสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k_A$ กับ 1/T จะได้เป็นกราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-E_a/R$

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{T}\right) \tag{2.17}$$

เมื่อพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้น อุณหภูมิจะมีผลต่อค่าคงที่อัตรามากขึ้นตามไปด้วย กล่าวคือ สำหรับปฏิกิริยาที่มีค่าพลังงานกระตุ้นสูง ค่าคงที่อัตราอาจเพิ่มสูงขึ้นมาก แม้ว่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นเล็กน้อยก็ตาม ในทางกลับกัน หากปฏิกิริยามีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำมาก ๆ ค่าคงที่อัตรา อาจไม่เปลี่ยนแปลง แม้ว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงกว้างก็ตาม

2.1.5 อันดับปฏิกิริยาและกฎอัตรา (Reaction Order and Rate Law)

ความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยา จะหาได้จากการทดลองเท่านั้น บางครั้งอาจใช้ทฤษฎีมาทำนายได้ แต่ยังไม่มีทฤษฎีใดที่สามารถยืนยันได้ว่าความสัมพันธ์ที่ได้ถูกต้องเสมอ ดังนั้น จำเป็นต้องมีการทดลองเพื่อยืนยันก่อนนำความสัมพันธ์ที่ได้ไปใช้งานเสมอ

โดยทั่วไปมักเขียนความสัมพันธ์ในรูปของ **กฎอัตรา (Rate Law)** ตามสมการที่ (2.18) ซึ่งเป็นผลคูณของค่าคงที่อัตรา กับความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่ทำปฏิกิริยากัน โดยตัวเลขยกกำลังที่กำกับความเข้มข้นของสารแต่ละชนิด จะบ่งชี้ว่าความเข้มข้นของสารชนิดนั้น มีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาอย่างไร มากน้อยเพียงใด

$$-r_A = k_A C_A^{\alpha} C_B^{\beta} \tag{2.18}$$

$$n = \alpha + \beta$$

ตัวเลขยกกำลังดังกล่าวเรียกว่า อันดับปฏิกิริยา (Order of a Reaction) ตัวอย่างเช่นในสมการที่ (2.18)

α คือ อันดับดับปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร A

β คือ อันดับดับปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร B

n คือ อันดับรวมของปฏิกิริยา (overall reaction order)

เลขอันดับของปฏิกิริยาอาจเป็นได้ทั้งเลขบวก เลขลบ และไม่จำเป็นต้องเป็นจำนวนเต็ม แต่โดยทั่วไปมักพบปฏิกิริยาที่มีอันดับเป็น 1 หรือ 2 มากกว่าปฏิกิริยาที่มีอันดับ 3 0 หรือ เลขติดลบ นอกจากนี้ในบางปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งปฏิกิริยาในสถานะของเหลวหรือแก๊สที่อาศัยตัวเร่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปฏิกิริยาของแข็งอาจมีความซับซ้อนจนไม่สามารถแยกอิทธิพลของอุณหภูมิที่ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกจากอิทธิพลของความเข้มข้นที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างชัดเจน

2.1.6 ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction)

กฎอัตราของปฏิกิริยาผันกลับได้จะเขียนให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้อง ณ จุดสมดุลของการเกิดปฏิกิริยาเสมอ โดยที่ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา

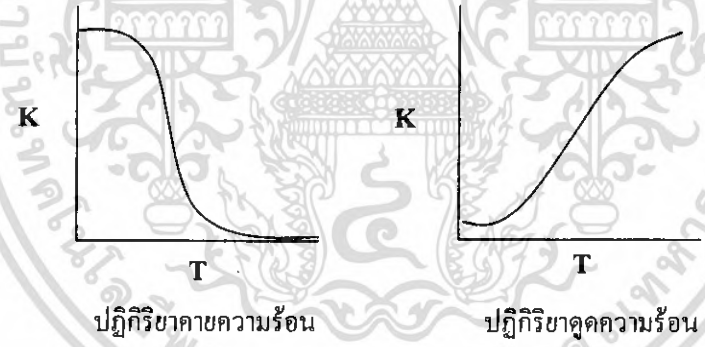
$$aA + bB \leftrightarrow cC + dD$$

เขียนได้ดังสมการที่ (2.19)

$$K_{c} = \frac{C_{C,e}^{c} C_{D,e}^{d}}{C_{A,e}^{a} C_{B,e}^{b}} \tag{2.19}$$

ค่าคงที่สมดุล (K_c) ของปฏิกิริยามีหน่วยเป็น $(\text{mol.dm}^{-3})^{d+c+b-a}$ มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังแสดงไว้ในสมการที่ (2.20) และรูปที่ 2.4

$$K_{c}(T) = K_{c}(T_1) \exp\left[\frac{\Delta H_{Rx}}{R}\left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T}\right)\right] \tag{2.20}$$



รูปที่ 2.4 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าคงที่สมดุลของการเกิดปฏิกิริยา

การหาความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าคงที่อัตราซึ่งพิจารณาเทียบกับสารต่างชนิดกันทำได้โดยใช้ความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} \tag{2.21}$$

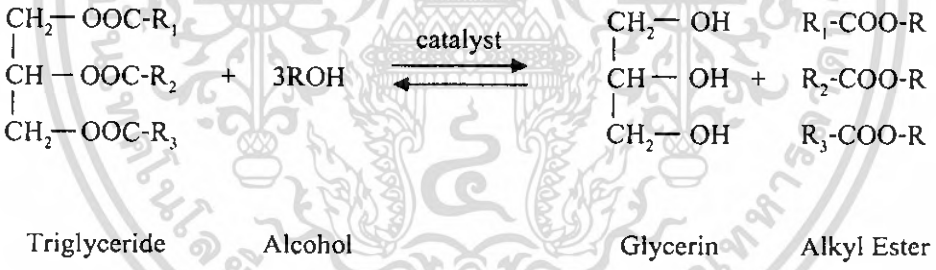
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.2 กระบวนการการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

กระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลสามารถทำได้หลายวิธี[4] แต่ละวิธีจะให้ผลของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่แตกต่างกันออกไป ในปัจจุบันวิธีที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลที่แพร่หลายมากที่สุดคือ การนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผ่านกระบวนการทางเคมี คือ ปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน[4, 5] เป็นกระบวนการในการผลิตไบโอดีเซลที่นิยมมากที่สุดในปัจจุบัน ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ในสภาวะที่อุณหภูมิ อัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำมัน และตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสม ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันคือปฏิกิริยาการแทนที่ของแอลกอฮอล์ในเอสเทอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการที่คล้ายกับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส แต่ต่างกันที่ใช้แอลกอฮอล์แทนน้ำ กระบวนการนี้จะช่วยลดความหนืดของไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์

ดังนั้นปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันซึ่งแสดงไว้ดังรูปที่ 2.1 จึงเป็นปฏิกิริยาในการเปลี่ยนไดรกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นกรดไขมันที่มีโซ่ยาวในน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ให้เป็นอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน หรือไบโอดีเซล และได้กลีเซอรีนเป็นผลพลอยได้ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมยา เครื่องสำอาง ฯลฯ



รูปที่ 2.5 สมการเคมีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ โดยในขั้นตอนแรกไตรกลีเซอไรด์ (TG) จะถูกเปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์ (DG) และน้ำมันไบโอดีเซล (Bio) และไดกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นโมโนกลีเซอไรด์ (MG)และเป็นกลีเซอรอล (GL)ในที่สุด ตามสมการที่ (2.1) สมการที่(2.2) และสมการที่(2.3) ตามลำดับ

$$TG + ROH \underset{}{\overset{\text{catalyst}}{\rightleftharpoons}} DG + Bio \qquad (2.1)$$

$$DG + ROH \underset{}{\overset{\text{catalyst}}{\rightleftharpoons}} MG + Bio \qquad (2.2)$$

catalyst

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$MG + ROH \rightleftharpoons GL + Bio \qquad (2.3)$$

ซึ่งแต่ละปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ และสมดุลจะมีทิศทางไปทางด้านการผลิตเอสเทอร์ของกรดไขมัน และกลีเซอรีน

ปัจจัยที่จำเป็นต้องคำนึงถึงในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน มีหลายปัจจัยดังนี้

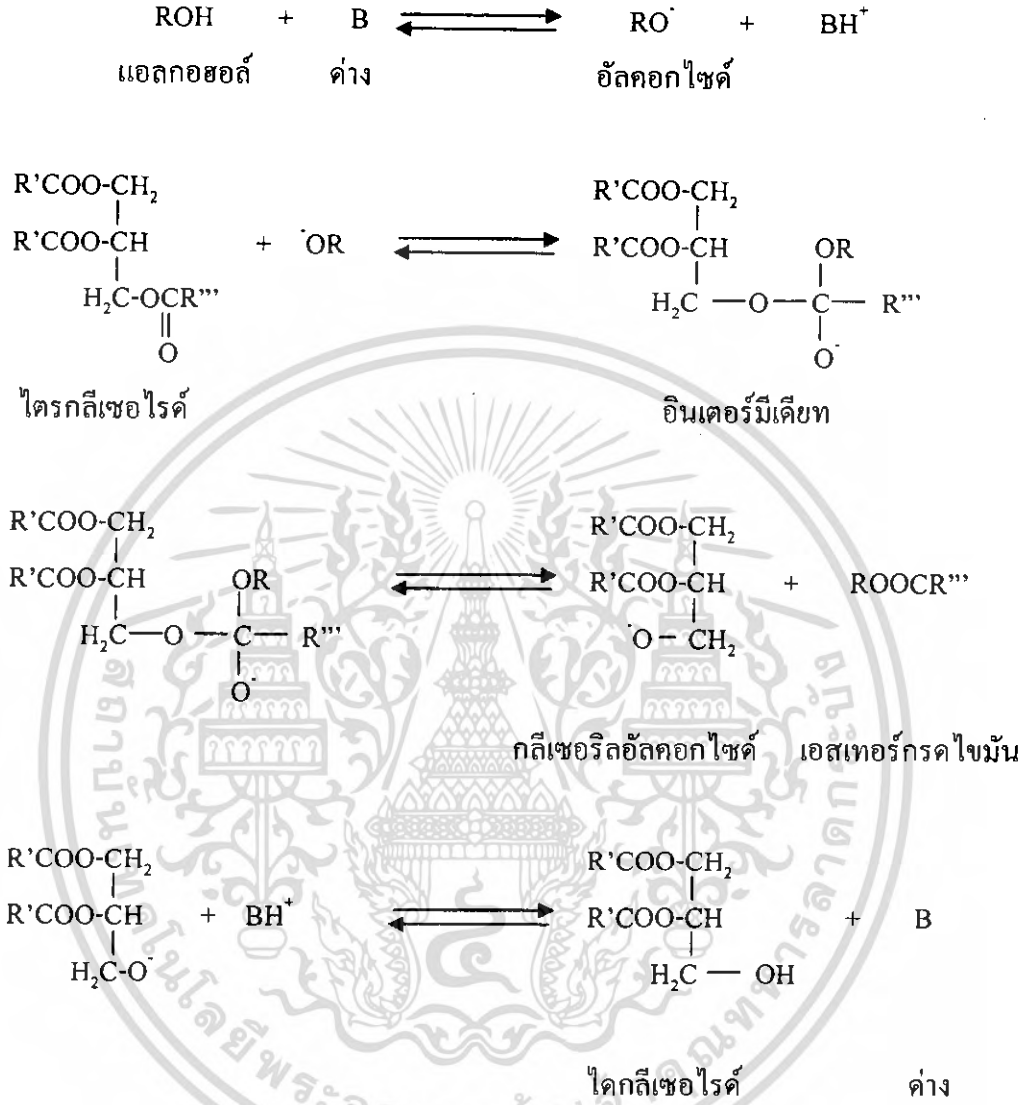
(1) แอลกอฮอล์ สำหรับแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมีหลายชนิด ได้แก่ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล ไอโซโพรพานอล บิวทานอล และเพนทานอล เป็นต้น แต่ที่นิยมใช้คือเมทานอลและเอทานอล โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมทานอลเนื่องจากเป็นแอลกอฮอล์ชนิดที่มีราคาถูกโมเลกุลเล็ก และมีขั้วมาก ทำให้สามารถละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย อย่างไรก็ตามควรใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ให้มากเกินพอ เพื่อให้สมดุลดำเนินไปทางขวา จะทำให้ได้ร้อยละของผลผลิตสูง

(2) ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมีหลายชนิดด้วยกัน ได้แก่ ด่าง กรด และเอนไซม์ เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบด่างได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมเมทอกไซด์ เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบด่างนี้เหมาะสำหรับการทำปฏิกิริยาด้วยน้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระ และปริมาณน้ำน้อย ๆ เนื่องจากอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือ ปฏิกิริยาการเกิดสบู่หรือปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันทำให้ได้ผลผลิตลดลง ส่วนน้ำก็อาจไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาและทำให้เกิดเกลือของโซเดียมได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบสที่นิยมใช้มากที่สุดคือโซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบด่างชนิดอื่น กรณีที่น้ำมันพืชมีกรดไขมันอิสระและปริมาณน้ำสูงจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดเป็นส่วนใหญ่ เช่นกรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก หรือกรดซัลโฟนิก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดนี้จะช่วยทำให้กรดไขมันอิสระเปลี่ยนไปเป็นเอสเทอร์ได้สูง แต่อัตราเร็วของปฏิกิริยาในการเปลี่ยนไดรกลีเซอไรด์ไปเป็น เมทิลเอสเทอร์นั้นใช้เวลานานมาก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์นั้น สามารถใช้กับน้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ๆ ได้ แต่ในปัจจุบันเอนไซม์ยังคงมีราคาสูงมาก มีผลต่อค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิต ซึ่งอาจจะมีการพัฒนาการใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นในอนาคต

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยมีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถอธิบายได้ดังนี้ เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง (B) ลงไปผสมกับแอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงจะเกิดขึ้นในรูปของหมู่อัลคอกไซด์ (RO^-)[6] หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาเป็น 3 ขั้นตอน[7] ขั้นแรกคือหมู่อัลคอกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของอะตอมคาร์บอนของโมเลกุล ไตรกลีเซอไรด์ เพื่อจัดรูปเกิดเป็นอินเตอร์มีเดียท (Intermediate) ที่มีโครงสร้างเป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า(Tetrahedral) ในขั้นที่สองสารที่ไม่เสถียรนี้จะแตกตัวได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันและไดกลีเซอไรด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

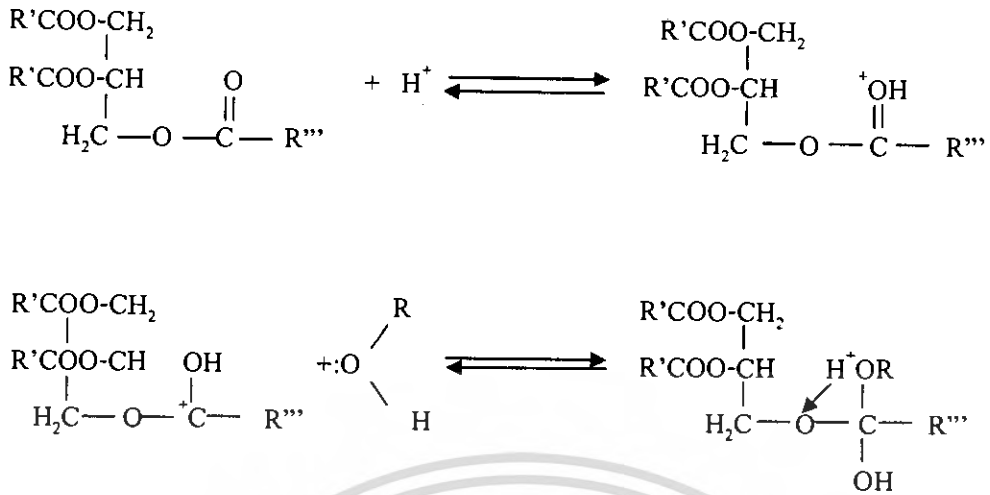
หลังจากนั้นจากไดกลีเซอไรด์จะเกิดปฏิกิริยาเป็นโมโนกลีเซอไรด์ และ โมโนกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นกลีเซอรีนก็มีรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาเหมือนดังที่กล่าวมาและแสดงไว้ ดังรูปที่ 2.2



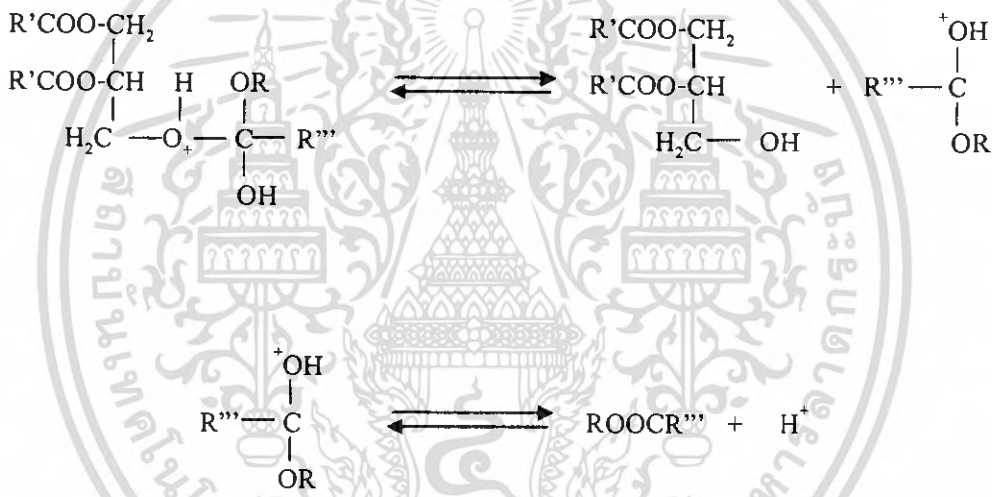
รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.7 ขั้นแรกไอออนของหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ เกิดการเคลื่อนที่จัดเรียงตัวใหม่กลายเป็นคาร์บอแคทไอออน ขั้นตอนที่ 2 แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับคาร์โบแคทไอออนเกิดเป็นอินเตอร์มีเดียทในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า ขั้นตอนที่ 3 อินเตอร์มีเดียทเกิดการแตกตัวให้ไดกลีเซอไรด์ และอินเตอร์มีเดียทไอออนก่อนที่จะแตกตัวอีกครั้งให้เป็นผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ของกรดไขมัน และโปรตอนคืนมา หลังจากนั้น ไดกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นโมโนกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นกลีเซอรีนก็มีรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาในทำนองเดียวกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



คาร์โบแคทไอออน

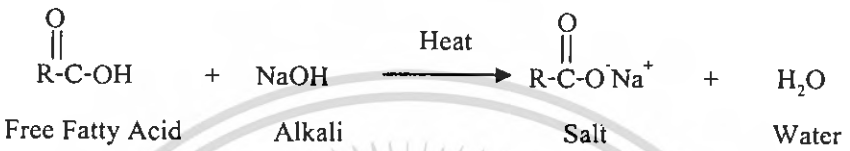


รูปที่ 2.7 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

(3) อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น เป็นตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่จะเกิดขึ้น ดังนั้นอัตราส่วนจำนวนโมลของแอลกอฮอล์กับน้ำมันพืชหรือไตรกลีเซอไรด์ จึงเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่าง 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์กับ 3 โมลของแอลกอฮอล์ อย่างไรก็ตามอัตราส่วนจำนวนโมลของแอลกอฮอล์กับน้ำมันพืชที่สูงขึ้นจะมีผลต่อการแยกกลีเซอรีนออก เพราะมีการละลายกลีเซอรีนในเมทานอลเพิ่มขึ้น เมื่อกลีเซอรีนยังคงละลายอยู่ในสารละลายจะช่วยทำให้สมดุลเกิดย้อนกลับไปทางซ้ายมือ ส่งผลให้ได้ผลผลิตลดลง และหากอัตราส่วนจำนวนโมลของแอลกอฮอล์กับน้ำมันพืชมีค่าต่ำเกินไปก็จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(4) ปริมาณกรดไขมันอิสระและปริมาณน้ำ ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง สารตั้งต้นทุกตัวควรปราศจากน้ำ (Anhydrous) และไตรกลีเซอไรด์หรือน้ำมันพืชควรจะมีค่ากรดไขมันอิสระน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ ถ้ากรดไขมันอิสระมากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ [8] ต้องมีการทำปฏิกิริยาสะเทินกรดไขมันอิสระก่อนนำน้ำมันพืชไปทำปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [9] มิฉะนั้นจะทำให้ได้ไบโอดีเซลลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (Saponification) จากกรดไขมันอิสระ ทำให้เกิดน้ำขึ้นในปฏิกิริยาดังนี้



เนื่องจากน้ำเป็นสาเหตุของการเกิดสบู่และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเปลี่ยนเป็นสารอื่น ดังนี้

ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เกิดสบู่ขึ้นซึ่งเป็นสาเหตุให้มีความหนืดของน้ำมันเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดเจลและทำให้การแยกกลีเซอรีนออกยากขึ้น[10, 11]

เมื่อไตรกลีเซอไรด์หรือน้ำมันพืชมีส่วนประกอบของกรดไขมันอิสระและน้ำอยู่มาก การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดจะดีกว่า [11, 14] กรดที่ใช้ควรเป็นกรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก กรดไฮโดรคลอริก หรือกรดซัลโฟนิก ทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ดังนี้

หลังจากนั้นเมื่อแยกน้ำออกจากผลิตภัณฑ์แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ซึ่งมีไตรกลีเซอไรด์เหลืออยู่มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันต่อไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง

(5) อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่าง ๆขึ้นอยู่กับน้ำมันพืชและแอลกอฮอล์ที่นำมาใช้ในการทำปฏิกิริยา Freedman และคณะ [12] ได้ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลในอัตราส่วน 1 : 6 โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่อุณหภูมิต่างกันจะให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลที่ต่างกัน โดยที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ก็จะให้ผลผลิตของไบโอดีเซลที่สูงขึ้นตามไปด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

(6) การกวนผสม เป็นปัจจัยที่มีความสำคัญอย่างหนึ่งในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เนื่องจากสารตั้งต้นระหว่างน้ำมันกับแอลกอฮอล์ละลายเข้ากันได้ไม่ดีจึงเกิดการแยกชั้นกัน ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ที่ผิวสัมผัสของของเหลว อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่พบจึงเกิดขึ้นช้าด้วย

(7) ตัวทำละลายร่วม จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยทั่วไปน้ำมันกับแอลกอฮอล์ไม่สามารถที่จะละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ดี การเกิดเป็นสองวัฏภาคในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันถือเป็นปัญหาสำคัญอย่างหนึ่งในการหาข้อมูลสมดุลของปฏิกิริยาซึ่งหากเกิดหลายวัฏภาค(ปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์,Heterogeneous reaction) ก็จะมีความยุ่งยากซับซ้อนเพิ่มมากขึ้นเพราะต้องพิจารณาในเรื่องของสมดุลระหว่างวัฏภาคด้วย แต่หากสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในวัฏภาคเดียวได้ (ปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์, Homogeneous reaction) ก็จะทำให้การหาข้อมูลสมดุลนั้นง่ายยิ่งขึ้น ซึ่งถือเป็นวัตถุประสงค์อย่างหนึ่งของปริญญานิพนธ์นี้ การแก้ปัญหาทางหนึ่งที่จะทำให้ปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นเป็นวัฏภาคเดียว คือ การเติมตัวทำละลายร่วมเข้าไป เพื่อช่วยทำให้เมทานอลและน้ำมันสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ตัวทำละลายที่ใช้ได้แก่ MTBE (Methyl- *tert*-butyl- ether)

2.3 น้ำมันปาล์ม (Palm Oil) [13]

ปาล์มน้ำมันนอกจากจะเป็นพืชน้ำมันที่มีบทบาทสำคัญในธุรกิจน้ำมันพืชเพื่อบริโภค และเป็นวัตถุดิบอุตสาหกรรมต่อเนื่องอีกหลายอุตสาหกรรม เช่น สบู่ บะหมี่กึ่งสำเร็จรูป นมข้นหวาน เนยเทียม ขนมขบเคี้ยวเป็นต้น น้ำมันปาล์มยังเป็นน้ำพืชที่น่าสนใจเพราะในอนาคตจะมีบทบาทสำคัญในการนำไปใช้ผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งจะเป็นแหล่งพลังงานทดแทนในอนาคต โดยที่เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซล ได้มีการศึกษามานานแล้ว และปัจจุบันในหลายประเทศได้ทำการผลิตเชิงพาณิชย์ เช่น ประเทศแถบยุโรปและแคนาดา ใช้น้ำมันจาก Rapeseed ประเทศสหรัฐอเมริกาใช้ถั่วเหลือง มาเลเซียนำน้ำมันปาล์มมาผลิตเป็นไบโอดีเซล ใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลได้ เป็นต้น ทั้งนี้มีการประมาณการความต้องการไบโอดีเซลทั่วโลกว่า มีแนวโน้มเพิ่มจากหนึ่งล้านตันในปี พ.ศ.2545 เป็น18 ล้านตันในปี พ.ศ. 2563 ต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลส่วนใหญ่ขึ้นกับราคาน้ำมันวัตถุดิบในบรรดาพืชน้ำมันทั้งหมด ปาล์มน้ำมันมีปริมาณผลผลิตสูงและราคาถูก จึงเหมาะสมในการนำมาผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทย ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปาล์มน้ำมันนั้นจำเป็นต้องศึกษาคุณสมบัติต่างๆเพื่อทำให้สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ในปริมาณที่สูง น้ำมันปาล์มเป็นน้ำมันที่ค่อนข้างเสถียร เนื่องจากองค์ประกอบหลักของน้ำมันปาล์มประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นกรดไขมันอิ่มตัว (กรดปาล์มมิติก) และไม่อิ่มตัว (กรดโอเลอิก) นอกจากนี้ในน้ำมันปาล์มยังประกอบไปด้วยสารที่ป้องกันการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจน ก็คือ แคโรทีนอยด์ (Carotenoids) โทโคฟีรอล (tocopherols) และมีกรดลิโนเลอิกและกรดสเตียริกในปริมาณเพียงเล็กน้อยดังตารางที่ 2.1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

72059

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม [14]

ชนิดของกรดไขมัน	ปริมาณ (เปอร์เซ็นต์)
Myristic	0.5-5.9
Palmitic	32-51
Stearic	2.8
Oleic	38-52
Linoleic	5-11

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของน้ำมันปาล์ม [14]

Characteristic	Weiss	Maiti et al.
Specific gravity	0.882-0.887[a]	0.921-0.925[b]
Refractive index	1.4508[a]	1.453-1.458[b]
Melting point (^{o}C)	25-30	27-50
Titer (^{o}C)	40-45	-
Unsaponifiable matter (%)	0.2-0.6	0.2-0.8
Iodine value	53	44-58
Saponification value	198	195-205

หมายเหตุ : a ที่ 60 องศาเซลเซียส b ที่ 40 องศาเซลเซียส

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.4.1 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว [15]

งานวิจัยนี้ได้การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว ก่อนที่จะนำน้ำมันพืชไปผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซล โดยกรดไขมันอิสระ(FFA)จะทำปฏิกิริยากับเมทานอล (MeOH) ในสภาวะที่มีกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ (ME) และน้ำในงานวิจัยนี้เปลี่ยนแปลงค่าของตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 40 50 60 และ 70 องศาเซลเซียส ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว 10 30 50 และ 80 เปอร์เซ็นต์ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 1:1 3:1 6:1 และ 10:1 และอัตราส่วนโดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โมลของกรดซัลฟิวริกต่อกรดไขมันอิสระ 0.016:1 0.032:1 0.064:1 และ 0.128:1 ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) แล้วหาความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิต่างๆ เพื่อวิเคราะห์หาค่าตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

เมื่อวิเคราะห์ผลการทดลองแล้วพบว่าเมื่อใช้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐานจะได้ $-r_{FFA} = k * C_{H_2SO_4}^{0.223}\left(C_{FFA}C_{MeOH} - \frac{C_{ME}C_{H_2O}}{K}\right)$ กรัมโมลกรดไขมันอิสระต่อลิตร.นาที เมื่อ $k = 4.62\times10^3 \exp\left[5107\left(\frac{1}{313}-\frac{1}{T}\right)\right]$ และ $k = 6.154\exp\left[-743\left(\frac{1}{313}-\frac{1}{T}\right)\right]$ โดยที่มีการวิเคราะห์ความถดถอย พบว่ามีความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อนเท่ากับ 3.5327 สัมประสิทธิ์การตัดสินใจเท่ากับ 0.1326 แสดงให้เห็นว่ารูปแบบสมการที่ใช้มีความเหมาะสม และค่าตัวแปรที่หาได้มีความน่าเชื่อถือ

จากการทดลองพบว่าค่าคงที่สมดุลมีค่าลดลงเล็กน้อยเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แสดงว่าอุณหภูมิมีผลน้อยต่อค่าคงที่สมดุล และปฏิกิริยาที่ทำการทดลองเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยมีการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเท่ากับ -6,181 จูลต่อโมล

2.3.2 การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชและไขมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง [16]

ในงานวิจัยนี้เป็นการลดปริมาณกรดไขมันอิสระที่อยู่ในน้ำมันพืชที่ใช้เป็นสารตั้งต้นโดยกำจัดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก่อน แล้วนำไตรกลีเซอไรด์ที่ได้ไปทำผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซลด้วยการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กระบวนการเริ่มต้นด้วยการเตรียมน้ำมันโดยใช้กรดปาล์มมิติกให้มีกรดไขมันอิสระอยู่ระหว่าง 20-40 เปอร์เซ็นต์ แล้วศึกษาตัวแปรในกระบวนการ คือ อัตราส่วนโดยโมล ของแอลกอฮอล์ ชนิดของแอลกอฮอล์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณกรดไขมันอิสระ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่ต้องการ จากการศึกษาพบว่าระดับความเป็นกรดของสารตั้งต้นที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงสามารถทำให้ลดลงเหลือน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นทำการทดลองทำปฏิกิริยาโดยใช้สารตั้งต้นที่ใช้จริง คือ เยลโลกรีซ (yellow grease) ที่มีกรดไขมันอิสระ 12 เปอร์เซ็นต์ และ บราวน์กรีซ (brown grease) ที่มีกรดไขมันอิสระ 33 เปอร์เซ็นต์ หลังจากที่ลดปริมาณกรดไขมันอิสระในสารตั้งต้นจนเหลือน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ แล้วจึงนำไปผลิตเป็นน้ำมัน ไบโอดีเซลด้วยการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.3.3 การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดยางที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง [17]

Ramadhas และคณะ[17] ได้ศึกษาเกี่ยวกับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดยางที่มีกรดไขมันอิสระสูงประมาณ 17 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งมีอยู่ในปริมาณสูง จึงมีกระบวนการกำจัดปริมาณกรดไขมันอิสระลงเนื่องกรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วกับด่างซึ่งเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้สบู่ (soap) ออกมา และสบู่จะทำให้เกิดการแยกชั้นของน้ำมันไบโอดีเซลและกลีเซอรอลได้ไม่ดี ซึ่งกรรมวิธีการผลิตไบโอดีเซลสามารถทำโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน 2 ขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 เป็นการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมล็ดยางโดยการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งในขั้นตอนนี้สามารถลดองค์ประกอบของกรดไขมันอิสระในน้ำมันลงเหลือน้อยกว่า 2 เปอร์เซ็นต์ ขั้นตอนที่ 2 นำน้ำมันที่ผ่านการลดกรดในขั้นตอนที่ 1 มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้น้ำมันไบโอดีเซลและกลีเซอรอลออกมา

ในการทดลองมีการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปริมาณกรดซัลฟิวริก และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งจากการทดลองพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน เท่ากับ 6 : 1 จะมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนสารตั้งต้น(conversion efficiency) ดีที่สุด ปริมาณกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 5 เปอร์เซ็นต์ จะมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแปลงสารตั้งต้นมากที่สุด และอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา คือ 45 ± 5 องศาเซลเซียส

2.3.4 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับเมทานอลในสภาวะที่มีไดกลีเซอร์ไรด์ [18]

Tesser และ คณะ[18] ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับเมทานอลโดยใช้เรซินชนิดพอลิเมอร์แลกเปลี่ยนไอออนรูปกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณตัวเร่งที่ใช้ คือ 5 และ10 กรัม อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 50 65 85 และ 100 องศาเซลเซียส ทำการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ แล้วเก็บข้อมูลหาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์

ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดโอเลอิกกับเมทานอลแสดงได้ด้วยสมการเคมีดังนี้

$$C_{17}H_{33}COOH(l) + CH_3OH \leftrightarrow C_{17}H_{33}COOCH_3(l) + H_2O(l)$$

รูปสมการที่ใช้อธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีในงานวิจัยของ Tesser และคณะ คือ

$$-r_A = \left[k_c x_A x_M \right]\left(1 - \frac{1}{k_e}\frac{x_E x_W}{x_A x_M}\right) \qquad (2.22)$$

จากการวิเคราะห์ผลการทดลอง พบว่าแบบจำลองของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 ซึ่งได้ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเท่ากับ 58.58 กิโลจูล/โมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

การทดลอง

3.1 การทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor)
2. เครื่องปั่นกวนชนิดแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
3. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
4. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
5. ปิเปตพร้อมลูกยาง (Pipette & rubber)
6. เครื่องชั่งน้ำหนักไฟฟ้า (Analytical balance)
7. บีกเกอร์ (Beaker)
8. ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask)
9. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask)
10. กระบอกตวง (Graduated cylinder)
11. นาฬิกาจับเวลา
12. ขาตั้งพร้อมที่จับ
13. สายยาง

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. ไขปาล์มที่มีกรดไขมันอิสระประมาณ 88 เปอร์เซ็นต์
2. น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ตรามรกต
3. เมทานอล 99.5 เปอร์เซ็นต์ (Methanol : Analytical Grade, Lab Scan)
4. กรดซัลฟิวริก
5. เอทานอล 99.5 เปอร์เซ็นต์ ที่ทำให้มีฤทธิ์เป็นกลางแล้ว
6. MTBE

วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1 การทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในสภาวะที่ไม่เติม MTBE

1. ติดตั้งอุปกรณ์ดังรูปที่ ก.1 ในภาคผนวก ก
2. เปิดเครื่องควบคุมอุณหภูมิและปั๊มน้ำที่อ่างควบคุมอุณหภูมิ ตั้งอุณหภูมิให้มีค่าเท่ากับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ต้องการศึกษา รอให้ระบบมีอุณหภูมิคงที่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. เตรียมน้ำมันปาล์มที่มีกรดไขมันอิสระปริมาณ 7 % ด้วยการผสมน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์กับไขปาล์มที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ประมาณ 88 เปอร์เซ็นต์ ในอัตราส่วนที่ทำให้น้ำมันปาล์มมีปริมาณกรดที่ต้องการ และมีน้ำหนักรวมเป็น 100 กรัม
4. ใส่น้ำมันพืชที่เตรียมได้จากข้อ 3. และเมทานอลปริมาณเท่ากับที่ต้องการศึกษาลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ
5. ใส่แท่งกวนแม่เหล็กลงในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วกวนของผสมให้เข้ากันด้วยเครื่องกวนสารด้วยสารแม่เหล็กไฟฟ้า ปรับความเร็วในการกวนเป็น 500 รอบต่อนาที รอจนภายในเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยา
6. เก็บสารละลายตัวอย่างมา 2 มิลลิลิตร เจือจางในเอทานอลที่มีฤทธิ์เป็นกลางปริมาตร 8 มิลลิลิตร นำไปวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชก่อนเกิดปฏิกิริยา
7. เติมกรดซัลฟิวริกปริมาตรเท่ากับที่ต้องการศึกษาลงในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วเริ่มจับเวลา
8. เก็บสารละลายตัวอย่างที่เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 5 10 15 25 45 และ 75 นาที โดยเก็บมาครั้งละ 4 มิลลิลิตร หยุดปฏิกิริยาด้วยเอทานอลแช่เย็นที่มีฤทธิ์เป็นกลางปริมาตร 16 มิลลิลิตร แบ่งสารละลายตัวอย่างออกเป็น 2 ส่วน ส่วนแรกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณกรดทั้งหมดในน้ำมันพืช อีกส่วนหนึ่งนำไปวิเคราะห์หาปริมาณกรดซัลฟิวริกที่มีอยู่ในสารละลาย ซึ่งจะหาปริมาณกรดไขมันอิสระได้จากผลต่างระหว่างปริมาณกรดทั้งหมดและกรดซัลฟิวริก

ตอนที่ 2 การทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในสภาวะที่เติม MTBE

ทำการทดลองเหมือนตอนที่ 1 โดยเติม MTBE ลงไปในสารตั้งต้นในข้อ 4. ก่อนทำปฏิกิริยา จนสังเกตได้ว่าสารละลายละลายเป็นเนื้อเดียวกัน บันทึกปริมาตร MTBE ที่ใช้ไป

3.2 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร
2. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร
3. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน เข้มข้น 1 กรัมในเอทานอล 100 มิลลิลิตร

วิธีการทดลอง

1. ปิเปตสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต เข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร จำนวน 25 มิลลิลิตร ใส่ลงในขวดรูปชมพู่
2. หยดสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนลงไป สารละลายตัวอย่างจะใสไม่มีสี
3. นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ต้องการทราบความเข้มข้น ที่จุดยุติสารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีชมพู

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. บันทึกปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต
5. คำนวณความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

3.3 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระและกรดทั้งหมด[18]

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

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

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนประมาณ 0.1 โมลต่อลิตร
2. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน เข้มข้น 1 กรัมในเอทานอล 100 มิลลิลิตร

วิธีการทดลอง

1. ใส่สารละลายตัวอย่างจากการทดลองที่ 3.1 ในขวดรูปชมพู่
2. หยดสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนลงไป สารละลายตัวอย่างจะใสไม่มีสี
3. นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนแล้วจากการทดลองที่ 3.2 ที่จุดยุติสารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีชมพู
4. บันทึกปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต
5. คำนวณปริมาณกรดทั้งหมด
6. คำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระจากผลต่างของกรดทั้งหมดและกรดซัลฟิวริกที่เหลืออยู่ซึ่งได้จากการวิเคราะห์ในหัวข้อ3.4

3.4 การวิเคราะห์ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่เหลืออยู่

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

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

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนประมาณ 0.1 โมลต่อลิตร
2. สารละลายไทมอลบลู หรือสารละลายโบรโมฟีนอลบลู เข้มข้น 1 กรัมในเอทานอล 100 มิลลิลิตร

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

วิธีการทดลอง

1. ใส่สารละลายตัวอย่างจากการทดลองที่ 3.1 ในขวดรูปชมพู่
2. หยดสารลายไทมอลบลูหรือสารละลายโบรโมฟีนอลบลูลงไป ถ้าใช้สารละลายไทมอลบลู สารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนเป็นสีแดง และถ้าใช้สารละลายโบรโมฟีนอลบลูสารละลายจะเป็นสีเหลือง
3. นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนแล้วจากการทดลองที่ 3.2 ที่จุดยุติสารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนจากสีแดงเป็นสีเหลืองถ้าใช้สารละลายไทมอลบลู และสารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำเงินถ้าใช้สารละลายโบรโมฟีนอลบลู
4. บันทึกปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต
5. คำนวณปริมาณกรดซัลฟิวริก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

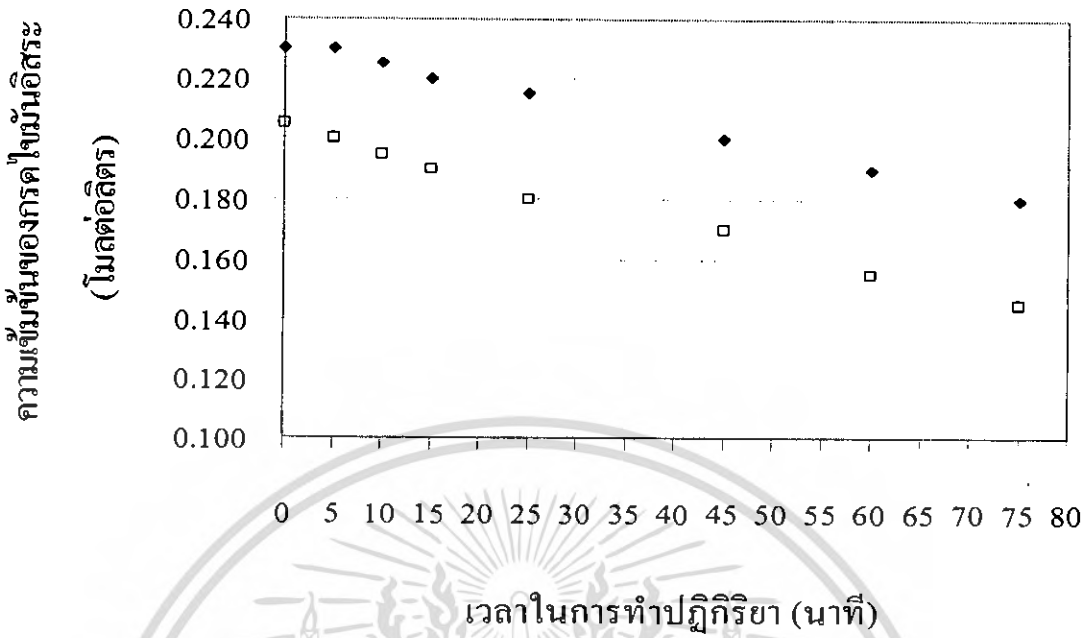
4.1 ผลการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่าง ๆ ในการทำปฏิกิริยา

จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลที่สภาวะต่างๆและหาความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่างๆในการทำปฏิกิริยาหลังจากผ่านการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเป็นเวลา 75 นาที ได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 – 4.4 พบว่าเมื่อเติมMTBE (Methyl-*ter*-*t*buthylether) เป็นตัวทำละลายในการทำปฏิกิริยาจะทำให้อัตราเร็วปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น คือ ทำให้ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระลดลงได้เร็วกว่าปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติมตัวทำละลาย ดังแสดงในรูปที่ 4.2-4.4 ตามลำดับ

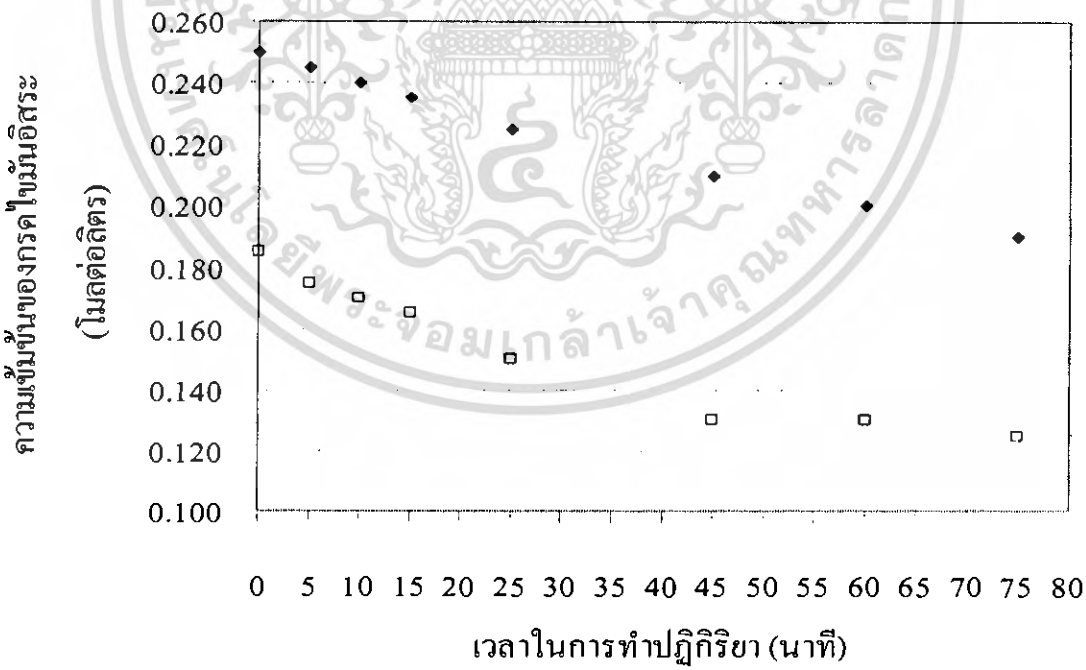
ตารางที่ 4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่เวลาต่าง ๆของการทำปฏิกิริยา

อุณหภูมิ (°C)	สภาวะที่ทำการทดลอง	ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ(โมลต่อลิตร)							
		0 นาที	5 นาที	10 นาที	15 นาที	25 นาที	45 นาที	60 นาที	75 นาที
30	ไม่เติม MTBE	0.230	0.230	0.225	0.220	0.215	0.195	0.190	0.180
	เติมสาร MTBE	0.205	0.200	0.195	0.190	0.180	0.175	0.155	0.145
40	ไม่เติม MTBE	0.250	0.240	0.235	0.230	0.225	0.210	0.200	0.190
	เติมสาร MTBE	0.185	0.175	0.170	0.165	0.150	0.130	0.130	0.125
50	ไม่เติม MTBE	0.260	0.245	0.235	0.220	0.200	0.175	0.165	0.155
	เติมสาร MTBE	0.210	0.190	0.180	0.170	0.150	0.135	0.120	0.105

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

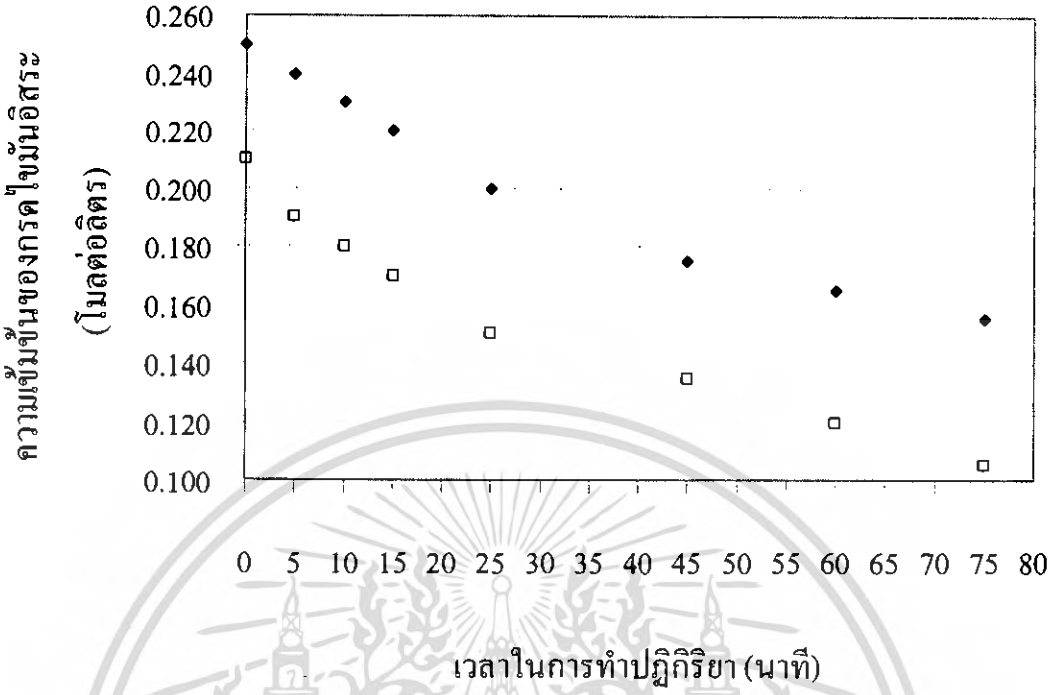


รูปที่ 4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 30°C ที่เวลาใดๆ ของการทำปฏิกิริยา ในสภาวะที่ไม่เติมและเติมตัวทำละลายร่วม สัญลักษณ์ที่ใช้ คือ สภาวะที่ไม่เติมตัวทำละลายร่วม (◆), สภาวะที่เติมตัวทำละลายร่วม (□)



รูปที่ 4.2 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 40°C ที่เวลาใดๆ ของการทำปฏิกิริยา ในสภาวะที่ไม่เติมและเติมตัวทำละลายร่วม สัญลักษณ์ที่ใช้ คือ สภาวะที่ไม่เติมตัวทำละลายร่วม (◆), สภาวะที่เติมตัวทำละลายร่วม (□)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 50 °C ที่เวลาใดๆ ของการทำปฏิกิริยา ในสภาวะที่ไม่เติมและเติมตัวทำละลายร่วม สัญลักษณ์ที่ใช้ คือ สภาวะที่ไม่เติมตัวทำละลายร่วม (◆), สภาวะที่เติมตัวทำละลายร่วม (□)

4.2 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล

4.2.1 การหาค่าคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้น ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

จากสมการที่ (2.14) สามารถคำนวณหาค่าคอนเวอร์ชันของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม ได้ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่าคอนเวอร์ชันหลังจากผ่านการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเป็นเวลา 75 นาที

อุณหภูมิ (°C)	คอนเวอร์ชัน	
	ไม่เติม MTBE	เติม MTBE
30	0.220	0.290
40	0.240	0.324
50	0.404	0.500

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการคำนวณหาค่าคอนเวอร์ชันที่ได้จากการทดลอง ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา เอสเทอริฟิเคชันเป็นเวลา 75 นาที ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม พบว่าค่าคอนเวอร์ชันจะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มและเมื่อปฏิกิริยามีการเติมตัวทำละลายร่วม โดยที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส (323.15 องศาเคลวิน) และเติมตัวทำละลาย จะให้ค่าร้อยละ คอนเวอร์ชันสูงสุดเท่ากับ 50.00 ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากปริญญานิพนธ์นี้

4.2.2 ผลการวิเคราะห์ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา

จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระ(FFA) กับเมทานอล (MeOH) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ (ME) และน้ำ (H_2O) แทนด้วยสมการแสดงปฏิกิริยาดังนี้

ถ้าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาอาจเขียนอยู่ในรูป

$$-\frac{dC_{FFA}}{dt} - r_{FFA} = k_{FFA}C_{FFA}^{\alpha}C_{MeOH}^{\beta} - k_{-FFA}C_{ME}^{\gamma}C_{H_2O}^{\theta} \qquad (4.1)$$

เมื่อพิจารณาเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาน้อยๆ (ที่ 25 นาที)ไม่คิดปฏิกิริยาย้อนกลับของเอสเทอร์ซึ่งทำปฏิกิริยากับน้ำ และเติมเมทานอลมากเกินพอ แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาจึงมีเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 จึงสามารถลดรูปสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$-\frac{dC_{FFA}}{dt} = -r_{FFA} = kC_{FFA} \qquad (4.2)$$

เมื่อ $k = k_{FFA}C_{MeOH}$

เนื่องจากเป็นปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลว จะได้ว่า $C_{FFA} = C_{FFA_0}(1-X)$ โดยที่ C_{FFA_0} คือความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม แทนค่า C_{FFA} ลงในสมการที่ (4.2) จะได้สมการการเกิดปฏิกิริยา คือ

$$-\frac{dC_{FFA_0}(1-X)}{dt} = -r_{FFA} = kC_{FFA_0}(1-X) \qquad (4.3)$$

$$-\frac{d(1-X)}{dt} = -r_{FFA} = k(1-X) \qquad (4.4)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

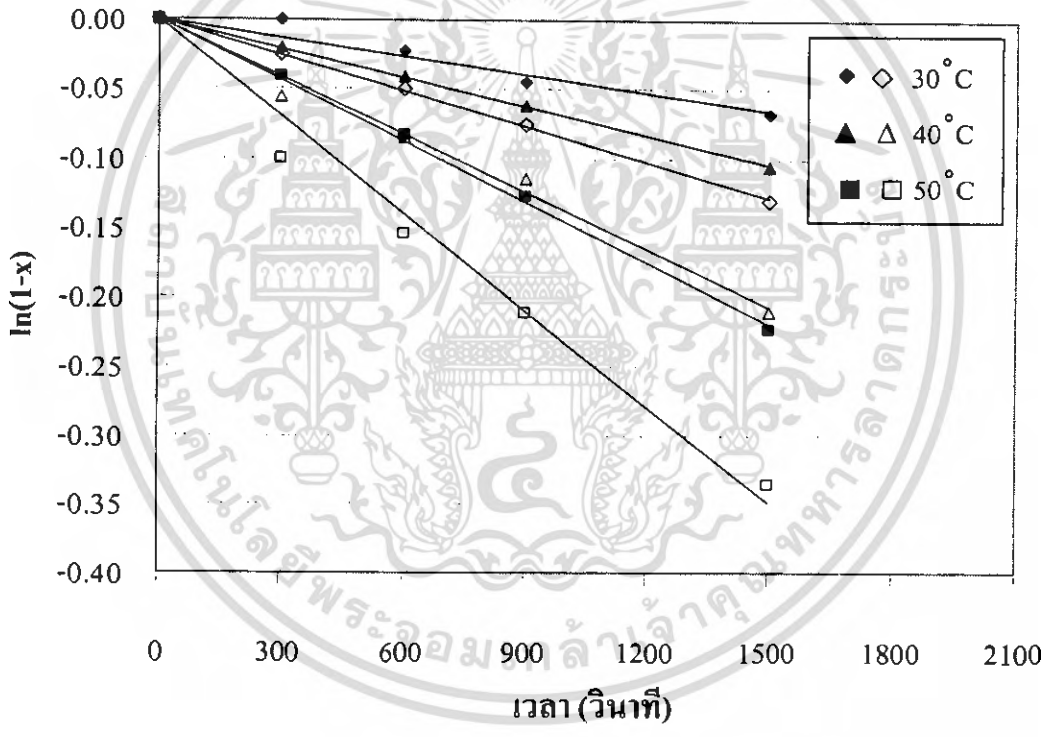
$$-\frac{d(1-X)}{(1-X)} = -r_{FA} = kdt \tag{4.5}$$

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการที่ (4.5) จะได้ผลลัพธ์ดังนี้

$$\int_0^x \frac{d(1-x)}{(1-x)} = -\int_0^t kdt \tag{4.6}$$

$$\ln(1-X) = -kt \tag{4.7}$$

ดังนั้นจากสมการที่(4.7) สามารถหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ด้วยการเขียนกราฟ ระหว่างค่า ln (1-X) กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จะได้กราฟเป็นเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ - k ดังรูปที่ 4.4 และผลการหาค่าคงที่จากกราฟ ได้ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา ดังตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า ln (1-X) กับ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30°C 40°Cและ 50°C ที่เวลาใดๆ ของการทำปฏิกิริยาในสภาวะที่เติมและไม่เติมตัวทำละลายร่วม สัญลักษณ์ที่ใช้ คือ สภาวะที่ไม่เติมตัวทำละลายร่วม(◆.▲.■), สภาวะที่เติมตัวทำละลายร่วม (◇.△.□)

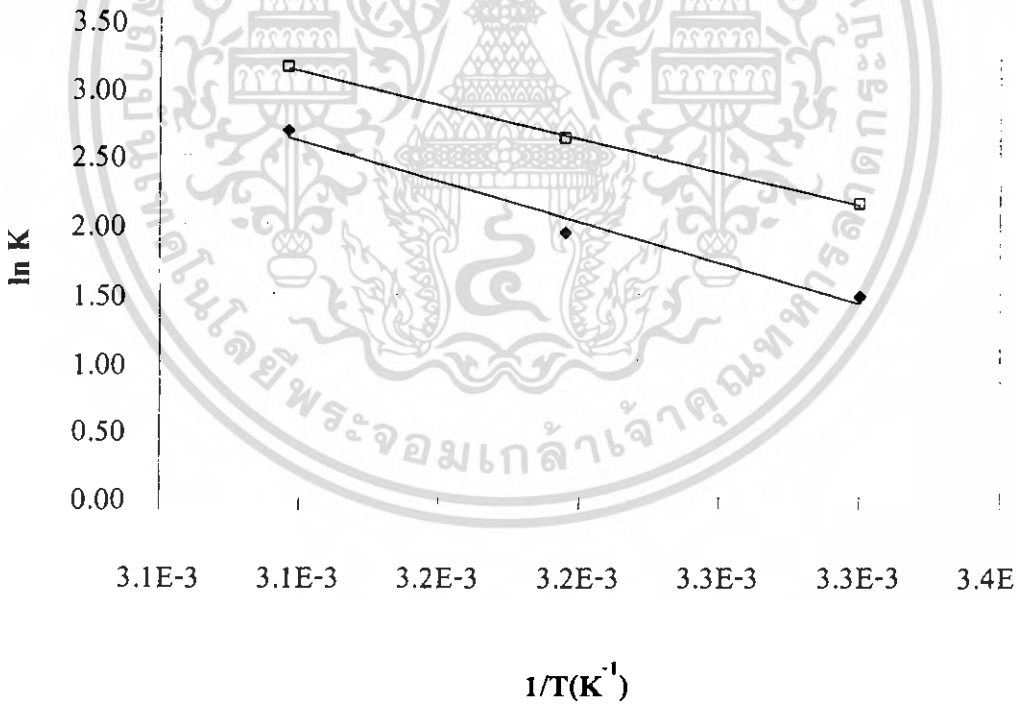
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า k (วินาที$^{-1}$) ณ อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า (วินาที$^{-1}$)	
	ไม่เติมสาร MTBE	เติมสาร MTBE
30	4.40×10^{-5}	8.57×10^{-5}
40	6.96×10^{-5}	13.82×10^{-5}
50	14.59×10^{-5}	23.29×10^{-5}

4.2.3 ผลการวิเคราะห์หาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา (E_a)

ในส่วนของการหาค่าความร้อนของปฏิกิริยา สามารถคำนวณได้โดยเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ 1/T จะได้เป็นกราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-E_a/R$ ดังแสดงในรูปที่ 4.5 เมื่อนำไปคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา ตามสมการที่ (2.17) ให้ผลดังตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.5 กราฟอาร์เรเนียสของปฏิกิริยาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม ในสภาวะที่เติมและ ไม่เติมตัวทำละลายร่วม สัญลักษณ์ที่ใช้ คือ สภาวะที่ไม่เติมตัวทำละลายร่วม (◆), สภาวะที่ เติมตัวทำละลายร่วม (□)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากรูปที่ 4.5 เมื่อเติมตัวทำละลายร่วมลงในปฏิกิริยา จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าปฏิกิริยาที่ไม่เติมตัวทำละลาย เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้นั้นไม่ถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น อันเนื่องมาจากการเติม MTBE (Methyl-*tert*-buthyl - ether) ซึ่งเป็นตัวทำละลายช่วยให้น้ำมันปาล์มและเมทานอลรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันเกิดปฏิกิริยาเป็นแบบเอกพันธุ์

ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มในสภาวะที่เติมและไม่เติมตัวทำละลายร่วม

ปฏิกิริยา	พลังงานกระตุ้น (กิโลจูล/โมล)	R^2
ไม่เติมสาร MTBE	48.63	0.9767
เติมสาร MTBE	40.64	0.9981

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5
สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

6.1 สรุปผลการทดลอง

ในปริญญานิพนธ์นี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มที่มีความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปริมาณ 7 เปอร์เซ็นต์โดยโมลและศึกษาผลของการเติมตัวทำละลายร่วม โดยศึกษาด้วยการเก็บข้อมูลจากการทดลองแล้วนำผลมาวิเคราะห์หาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ เมื่อพิจารณาผลการทดลองที่เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาน้อยๆ และเติมเมทานอลมากเกินพอ จึงสามารถลดรูปสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาและพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐาน $-r_{FFA} = kC_{FFA}$ กรัมโมลกรดไขมันอิสระ/ลิตร.วินาที

เมื่อ $k = 4.4 \times 10^{-5} \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]$ วินาที$^{-1}$ กรณีปฏิกิริยาที่ไม่เติมตัวทำละลายร่วมและ $k = 8.57 \times 10^{-5} \exp\left[\frac{E_a}{R}\left(\frac{1}{303} - \frac{1}{T}\right)\right]$ วินาที$^{-1}$ กรณีปฏิกิริยาที่เติมตัวทำละลายร่วม โดยที่ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งมีค่าประมาณ 40.64 - 48.63 กิโลจูล/โมล

จากสมการกฎอัตราที่ได้จากปริญญานิพนธ์นี้ พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาที่เติมตัวทำละลายร่วมสูงกว่าปฏิกิริยาที่ไม่เติมตัวทำละลายร่วม ซึ่งเป็นผลอันเนื่องมาจากการเติมตัวทำละลายร่วม เมทิลเทอร์เทียรีบิวทิลอีเทอร์ช่วยทำให้สารตั้งต้นละลายเป็นเนื้อเดียวกันเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ ทั้งนี้เนื่องจากกรดไขมันอิสระไม่ค่อยละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับเมทานอล จึงมีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค เมื่อเติมตัวทำละลายร่วมลงในปฏิกิริยาจะทำให้ค่าแฟคเตอร์ความถี่ (A) มีค่าสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าโมเลกุลของกรดไขมันอิสระมีโอกาสชนกับโมเลกุลของเมทานอลแล้วเกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น

5.2 วิจารณ์ผลการทดลอง

จากการศึกษาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ในปริญญานิพนธ์นี้สามารถเปรียบเทียบกับผลการศึกษาที่ได้ทำมาแล้วดังนี้

การวิเคราะห์อัตราการเกิดปฏิกิริยาในปริญญานิพนธ์นี้ พิจารณาปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ไม่คิดความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกซึ่งเป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาและรวมผลของความเข้นของเมทานอลที่มากเกินพอไว้ในค่าของที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ได้ค่าพลังงานกระตุ้นประมาณ 40.64 - 48.63 กิโลจูล/โมลของกรดไขมันอิสระ เมื่อเปรียบเทียบกับผลการศึกษาของจิระนุช สืบสุขและนรา สวนแก้วที่ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้แล้วก่อนที่จะนำน้ำมันพืชไปผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งในการศึกษาไม่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คิดการถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวล เนื่องจากกรณีที่ศึกษานั้นมีปริมาณของกรดไขมันอิสระอยู่ในปริมาณสูง สารตั้งต้นจึงละลายเข้ากันได้ดี แบบจำลองการเกิดปฏิกิริยาเคมีเป็นเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ พบว่าพลังงานกระตุ้นมีค่าเท่ากับ 42.46 กิโลจูล/โมลของกรดไขมันอิสระ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับกับค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จากปริญญานิพนธ์นี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

[1] Mittelbach M. and Remschmidt C. Biodiesel the Comprehensive Handbook. Vienna: Boersedruck Ges.m.b.H., 2004.

[2] Canakci M. The Potential of Restaurant Waste Lipids as Biodiesel Feedstocks. Bioresource Technology, 2005.

[3] H. Scott Fogler, Element of Chemical Reaction Engineering, 4th ed, Prentice Hall, New Jersey, 2006.

[4] Ma F. and Hanna M.A. "Biodiesel Production: a review." **Bioresource Technology**, vol.70, 1999. pp. 1-15

[5] Gerpen J.V. "Biodiesel Processing and Production." **Fuel Processing Technology**, vol.86, Issue 10, 2005. pp. 1097-1107

[6] Sridharan R. and Mathai I.M. "Transesterification Reactions." **J.Scient. Ind.Res.**, vol.33, 1974. pp.178-187

[7] Eckey E.W. "Esterification and Interesterification." **JAOCS**, vol.33, 1956. pp.575-579

[8] Wright H.J. "A Report on Ester Interchange." **Oil and Soap**, vol.21, 1944. pp.145-148

[9] Sprules F.J. and Price D. **"Production of Fatty Esters."** U.S patent no.2, 1950. pp.366-494

[10] Bradshaw G.B. and Meuly W.C. **"Preparation of Detergents."** U.S patent no.2, 1944. pp.360-844

[11] Feuge R.O. and Grose T. "Modification of Vegetable Oils. VII. Alkali Catalyzed Interesterification of Peanut Oil with Ethanol." **JAOCS**, vol.26, 1949. pp.97-102

[12] Freedman B., Pryde E.H. and Mounts T.L. "Variables Affecting the Yields of Fatty Ester from Transesterified Vegetable Oils." **JAOCS**, vol.61, no.10, 1984. pp.1638-1643

[13] วารี ชัวนรักธรรม, นวัตกรรม "น้ำมันปาล์ม" จากอุตสาหกรรมอาหารสู่แหล่งพลังงานทดแทนของไทย วารสาร : Engineering Today ปีที่ 3 ฉบับที่ 36 ธันวาคม 2548

[14] Salunkhe D.K., Chavan J.K., Adsule R.N. and Kadam S.S. **World Oilseeds.** Chemistry, Technology and Utilization. New York., 1992. pp. 217-242

[15] จิระนุช สืบสุข ,นรา สวนแก้ว. **"การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว."** ปริญญานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2548

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

.[16] Canakci, M., Gerpen, V. 2001. Biodiesel Production From Oils and Fats with High Free Fatty Acids., Transactions of the ASAE. 44(6): 1429-1436.

[17] Ramadhas, A.S., Jayaraj, S. and Muraleedharan, C. 2005. Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil., Fuel. 84: 335-340.

[18] Tesser, R., Serio, M.D, Guida,M., Nastasi,M. and Santacesaria, E. "Kinetics of Esterification with Metanol in the Presence of Triglycerides".Ind.Eng.Chem.Res 2005(44):7978-7982

[19] AOCS. 1997. Ca 5a-40: Free Fatty Acids. In: Official Methods and Recommended Practices of the AOCS. 5th ed. Illinois: American Oil Chemists Society Press

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก
อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

รูปที่ ก.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข
การหาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืช

ตามมาตรฐาน AOCS Official Method Ca 5a-40 [19] ได้กล่าวถึงการหาปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในตัวอย่าง เช่น น้ำมันพืชทั้งที่บริสุทธิ์และไม่บริสุทธิ์ น้ำมันปลา ไขมันสัตว์ ไว้ดังนี้

การเตรียมสารเคมี

1. เตรียมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน เข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ ในเอทานอลเข้มข้น 95 เปอร์เซ็นต์
2. นำเอทานอลมาทำให้มีฤทธิ์เป็นกลางโดยเติมฟีนอล์ฟทาลีน 2 มิลลิลิตร แล้วค่อย ๆ เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปจนเริ่มเปลี่ยนเป็นสีชมพู
3. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นตามตารางที่ ข.1
4. นำน้ำมันตัวอย่างมาชั่งให้ได้น้ำหนักตามตารางที่ ข.1

ตารางที่ ข.1 น้ำหนักตัวอย่างน้ำมัน ปริมาตรของแอลกอฮอล์ และความเข้มข้นของด่างที่ต้องใช้กับปริมาณกรดไขมันอิสระในช่วงต่าง ๆ

ปริมาณกรดไขมันอิสระ (เปอร์เซ็นต์)	น้ำหนักของน้ำมันตัวอย่าง (กรัม)	ปริมาตรของแอลกอฮอล์ (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นของด่าง (นอร์มอล)
0.00-0.2	56.4 0.2	50	0.1
0.2-1.0	28.2 0.2	50	0.1
1.0-30.0	7.05 0.05	75	0.25
30.0-50.0	7.05 0.05	100	0.25 หรือ 1.0
50.0-100.0	3.525 0.001	100	1.0

ขั้นตอนการทดสอบ

1. นำเอทานอลที่เป็นกลางมาผสมกับน้ำมันตัวอย่าง แล้วเติมฟีนอล์ฟทาลีน 2 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน
2. นำมาไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จนกลายเป็นสีชมพูโดยสีจะต้องไม่เปลี่ยนแปลงเป็นเวลา 30 วินาที บันทึกปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตไว้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณ

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

1.1 กรดไขมันอิสระในรูปของกรดโอเลอิก (เปอร์เซ็นต์) $= \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times 28.2}{Woil}$ (ข.1)

1.2 กรดไขมันอิสระในรูปของกรดลอริก (เปอร์เซ็นต์) $= \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times 20.0}{Woil}$ (ข.2)

1.3 กรดไขมันอิสระในรูปของกรดปาล์มมิติก (เปอร์เซ็นต์) $= \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times 28.2}{Woil}$ (ข.3)

โดยที่ V_{NaOH} คือ ปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, มิลลิลิตร

C_{NaOH} คือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, นอร์มอล

$Woil$ คือ น้ำหนักของน้ำมัน, กรัม

2. กรดไขมันอิสระสามารถแสดงในรูปของค่าความเป็นกรด (acid value) แทนเปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันอิสระ ค่าความเป็นกรด คือ ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นมิลลิกรัม ที่ใช้ในการทำให้ตัวอย่าง 1 กรัมเป็นกลาง การจะเปลี่ยนเปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันอิสระให้อยู่ในรูปของค่าความเป็นกรดต้องคูณด้วย 1.99

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค

การคำนวณ

1. การเตรียมสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา

สภาวะที่ทดลอง กรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม คือ 7 เปอร์เซ็นต์ อัตราส่วนโดยมวลของกรดไขมันอิสระต่อเมทานอลคือ 1 : 2.25 และอัตราส่วนโดยมวลของกรดไขมันอิสระต่อกรดซัลฟิวริกคือ 1 : 0.05

ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม 7 เปอร์เซ็นต์ เตรียมจากการผสมน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์กับไขปาล์มที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระ 88.66 เปอร์เซ็นต์ ในอัตราส่วนที่ทำให้ไขปาล์มมีปริมาณกรดที่ต้องการ และมีน้ำหนักรวมเป็น 100 กรัม ปริมาณของสารในสภาวะทดลองคำนวณได้ดังนี้

ปริมาณไขปาล์ม $= \frac{7 \times 100}{88.66}$ กรัม

$= 7.90$ กรัม

ปริมาณน้ำมันพืชที่ใช้ $= 100.00 - 7.90$ กรัม

$= 92.10$ กรัม

ปริมาณเมทานอลที่ใช้ $= 7 \times 2.25$ กรัม

$= 15.75$ กรัม

ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้ $= 7 \times 0.05$ กรัม

$= 0.35$ กรัม

2. การหาค่าคอนเวอร์ชันของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม

ตัวอย่าง การคำนวณที่อุณหภูมิ 50 °C ที่เวลา 75 นาที ในสภาวะที่เติมตัวทำละลายร่วม

จากสมการที่ (2.14)

$$X_A = \frac{moles \quad of \quad A \quad reacted}{moles \quad of \quad A \quad fed}$$

แทนค่าความเข้มข้นจากตารางที่ 4.1 ในสมการข้างบนจะได้

$$X_A = \frac{0.210 - 0.105}{0.210}$$

$$X_A = 0.500$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณที่อุณหภูมิ 40 °C และ 50 °C สามารถหาได้ด้วยวิธีเดียวกันนี้ โดยผลการคำนวณแสดงไว้ในตารางที่ 4.2 ในบทที่ 4

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้