

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต



ศ.พ.  
ศ. 197 ก  
2549

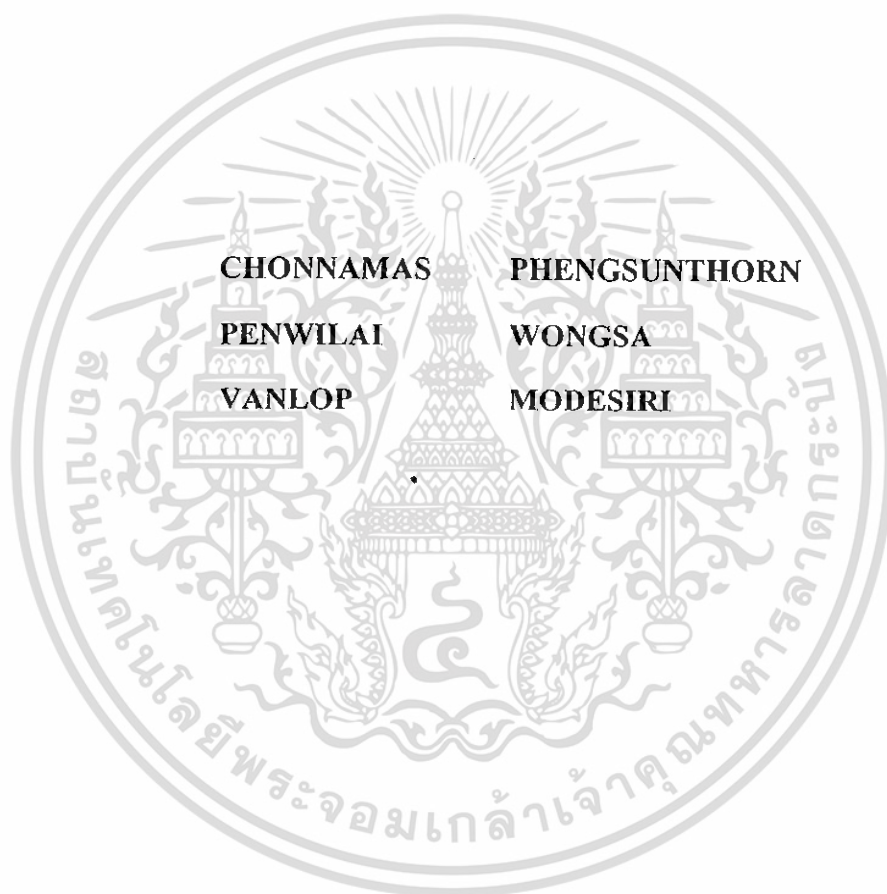
เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน..... 72193  
วัน,เดือน,ปี..... 12 ส.ย. 2550

b. 117 ๖4๖12  
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ปีการศึกษา 2549

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**SYNTHESIS OF BIODIESEL BY USING SUPERCRITICAL  
CARBONDIOXIDE**



**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 LARDKRABANG**

**2006**

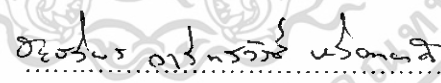
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

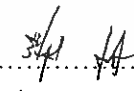
ปริญญานิพนธ์เรื่อง การสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอน ไดออกไซด์  
เหนือวิกฤต  
โดย นางสาวชนมาศ เพ็งสุนทร  
นางสาวเพ็ญวิไล วงษา  
นายวัลลภ โหมคศิริ  
อาจารย์ผู้ควบคุมปริญญานิพนธ์ คร.สุรัตน์ อารีรัตน์  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาด้านวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

  
.....ประธานกรรมการ  
(ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์)

  
.....กรรมการ  
(รศ.ดร.อัญชสิทธิ์ วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ)

  
.....กรรมการ  
(อ.รินฤดี เบญจางคประเสริฐ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อปริญญานิพนธ์	การสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต		
โดย	นางสาวชนมาศ	เพ็งสุนทร	47015528
	นางสาวเพ็ญวิไล	วงษา	47015543
	นายวัลลภ	โหมคศิริ	47015549
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร. สุรัตน์ อารีรัตน์		
ปริญญานิพนธ์	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี		
	ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์		
	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง		

### บทคัดย่อ

โครงการนี้ ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตช่วยในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันไตรโอดีเตดกับเมทานอล และน้ำมันปาล์มกับเมทานอล เพื่อลดการใช้และล้างตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้ โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 5 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส ความดันในช่วง 15 ถึง 25 เมกะปาสคาล โดยควบคุมอัตราส่วนโดยโมลระหว่างสารตั้งต้นกับเมทานอลคงที่ที่ 1 ต่อ 40 จากผลการทดลองสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากกรดไขมันไตรโอดีเตดกับเมทานอลพบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะปาสคาล โดยพบว่าแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ใช้เวลาในการแพร่ผ่านชั้นของเมทานอลประมาณ 60 นาที เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 70 นาที ได้ร้อยละของไบโอดีเซลเท่ากับ 15.34 ค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยามีค่า 118 กิโลจูลต่อโมล สำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 5 มิลลิลิตร ที่อุณหภูมิ 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะปาสคาล พบว่าร้อยละของไบโอดีเซลเพียง 1.08 - 1.66 ซึ่งเป็นผลจากการแพร่และการผสมที่เกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 5 มิลลิลิตร ดังนั้นเพื่อเพิ่มความสามารถของการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต และการผสมกันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล จึงได้ทดลองสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบอัดความดันสูงพร้อมติดตั้งอุปกรณ์ช่วยในการปั่นกววนขนาด 2 ลิตร ผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะปาสคาล สามารถสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้ร้อยละ 17.7 ถึง 26.7 โดยมีค่าความหนืดในช่วง 28.1 ถึง 23.0 เซนติสโตกส์

Report Title                      Synthesis of Biodiesel by Using Supercritical Carbondioxide

By                                      Chonnamas Phengsunthorn                      Student ID. 47015528

   Penwilai      Wongsu                                      Student ID. 47015543

   Vanlop      Modesiri                                      Student ID. 47015549

Senior Project Advisor      Dr. Surat      Areerat

Report for                              Bachelor Degree of Chemical Engineering

   Department of Chemical Engineering

   Faculty of Engineering

   King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

## ABSTRACT

This senior project proposes a study of biodiesel synthesis by using supercritical carbon dioxide to enhance the transesterification of trioleate fatty acid, palm oil with methanol, and to reduce usage and washing out the catalysts from biodiesel product. The experiments were carried out in a 5 - ml batch reactor at a temperature of 40, 50 and 60 °C and pressure from 15 to 25 MPa with a constant molar ratio of fatty acid to methanol 1:40. For the reaction of trioleate fatty acid with methanol at the reaction temperature of 40 °C and a constant pressure of 15 MPa, the diffusion time of carbon dioxide into methanol was about 60 mins thus after increasing the reaction time to 70 mins, 15.34 % biodiesel was observed. The heat of overall reaction of transesterification was 118 kJ/mol. However, by using a 5 - ml batch reactor to synthesis biodiesel from palm oil and methanol at the temperature ranges from 40 to 60 °C and a constant pressure of 15 MPa, low conversion to biodiesel about 1.08 to 1.66% was observed due to imperfect diffusion and non-homogeneous mixing. Therefore, to enhance the diffusion of supercritical carbon dioxide and mixing between palm oil and methanol, a 2 - L high pressure vessel equipped with an agitating unit was used. From the experimental results, at the temperature ranges from 40 to 60 °C and a constant pressure of 20 MPa, the amount of biodiesel from 17.7 to 26.7 % were taken place with the viscosity in the ranges between 28.1 to 23.0 cSt.

## กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้เป็นอย่างดี ด้วยความกรุณาอย่างยิ่งจาก อาจารย์ที่ปรึกษา  
ดร.สุรัตน์ อาริรัตน์ ที่ให้คำปรึกษา ความช่วยเหลือ คำชี้แนะ ตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์  
ในการทำงานที่ดี

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ  
ตลอดจนข้อชี้แนะ จนปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา ที่ได้กรุณาให้ความรู้ คำแนะนำตลอดจนข้อ  
ชี้แนะ เกี่ยวกับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจนปริญญานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้

ขอขอบคุณ คุณจุฑารัตน์ อินนา นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ได้ให้ความรู้  
ตลอดจนคำแนะนำในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิด โครมาโตกราฟี (HPLC)

ขอขอบคุณ คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ และคุณวัชรภรณ์ ปราณี เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชา  
วิศวกรรมเคมี ที่เอื้อเฟื้อด้านอุปกรณ์ตลอดจนวิจัยนี้

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ ขอมอบแต่บิดามารดา ผู้เป็นที่  
รักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่ได้ให้วิชาความรู้ และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดี

อนึ่งยังมีผู้มีพระคุณอีกหลายท่านที่ผู้วิจัยไม่ได้กล่าวนาม ถ้ามีสิ่งผิดพลาดประการใดใน  
ปริญญานิพนธ์ฉบับนี้ คณะผู้ดำเนิน ครงงานวิจัยขออนุโมทนาและขออภัยมา ณ ที่นี้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
รายการสัญลักษณ์.....	X
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ที่มาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 ขอบเขต.....	2
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>4</b>
2.1 การผลิตไบโอดีเซล.....	4
2.1.1 การนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรง.....	4
2.1.2 การนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผสมกับน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม.....	4
2.1.3 ไมโครอิมัลชัน.....	4
2.1.4 การแตกสลายด้วยความร้อน.....	5
2.1.5 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	5
2.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบกะ.....	11
2.3 สมบัติของน้ำมันพืช และน้ำมันไบโอดีเซล เปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล.....	12
2.4 คุณสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของไบโอดีเซล.....	14
2.5 น้ำมันปาล์ม.....	14
2.6 สถานะเหนือวิกฤตของคาร์บอน ไดออกไซด์.....	15
2.7 ปฏิกิริยา.....	17
2.8 สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊ส.....	19
2.9 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์	

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.9 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ ลิกวิด โครมาโตกราฟี.....	23
2.10 สมดุลปฏิกิริยาเคมี.....	24
2.11 การหาร้อยละการแปลงผันที่เกิดขึ้น ณ สภาวะสมดุล.....	27
2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	28
<b>บทที่ 3 เครื่องมือและการดำเนินงาน.....</b>	<b>30</b>
3.1 สารเคมี.....	30
3.2 อุปกรณ์.....	30
3.3 วิธีการทดลอง.....	31
3.3.1 การหาปริมาณกรดไขมันอิสระ.....	31
3.3.2 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากกรดไขมัน ไตร โอลีเอตกับเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร.....	32
3.3.3 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มกับเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร.....	32
3.3.4 การวิเคราะห์ด้วย HPLC.....	33
3.3.5 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มกับเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 2 ลิตร ที่มีชุดปั่นกววน.....	36
3.3.6 การหาค่าความหนืดของไบโอดีเซล โดยเครื่องวัดความหนืดแบบเชย์โบลท์.....	37
<b>บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์.....</b>	<b>39</b>
4.1 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากกรดไขมัน ไตร โอลีเอต.....	39
4.1.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของกรดไขมัน ไตร โอลีเอต ด้วยเทคนิค HPLC.....	39
4.1.2 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล.....	40
4.1.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล.....	41
4.1.4 สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	46
4.1.5 ผลการวิเคราะห์สมดุลปฏิกิริยาเคมี.....	49
4.2 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเชิงพาณิชย์.....	53

## สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.2.1 การศึกษาสมบัติของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบโดยการหาปริมาณกรดไขมันอิสระ...	53
4.2.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันปาล์มด้วยเทคนิค HPLC.....	53
4.2.3 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล.....	54
4.2.4 ผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล.....	56
4.2.5 ผลการวิเคราะห์สมมูลปฏิกิริยาเคมี.....	58
4.3 ผลการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์.....	59
4.3.1 ผลของอุณหภูมิและความดัน.....	59
<b>บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง.....</b>	<b>62</b>
5.1 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	62
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	62
<b>เอกสารอ้างอิง.....</b>	<b>64</b>
ภาคผนวก ก การคำนวณหาปริมาณกรดไขมันอิสระ.....	66
ภาคผนวก ข การคำนวณหาปริมาตรของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	68
ภาคผนวก ค การคำนวณหาค่าความหนาแน่นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	70
ภาคผนวก ง การคำนวณหาสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์.....	73
ภาคผนวก จ การคำนวณค่าความร้อนของปฏิกิริยา.....	74
ภาคผนวก ฉ โครมาโตแกรมจากการสังเคราะห์ไบโอดีเซล.....	77

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติขององค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ.....	13
2.2 เปรียบเทียบสมบัติของไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชชนิดต่างๆ.....	14
2.3 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม.....	15
2.4 คุณสมบัติของน้ำมันปาล์ม.....	15
2.5 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของแก๊สของเหลว และคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต.....	17
2.6 ค่าคงที่ Lennard – Jones คำนวณจากข้อมูลความหนืด.....	21
2.7 สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สระบบสององค์ประกอบ.....	22
2.8 The Collision Integrals, $\Omega_D$ เป็นฟังก์ชันกับ $kT/e$ .....	22
4.1 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดัน 15 เมกะปาสคาล .....	48
4.2 ผลของอุณหภูมิและความดันต่อเวลาในการแพร่ของแก๊ส.....	49
4.3 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา.....	50
4.4 ค่าความร้อนของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ SC-CO <sub>2</sub> .....	52
4.5 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K).....	58
4.6 ค่าความร้อนของปฏิกิริยา ( $\Delta H$ ) ของไบโอดีเซล.....	59
4.7 ผลของอุณหภูมิและความดันต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล.....	60
4.8 ร้อยละผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล.....	60

## สารบัญญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 สมการเคมีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	5
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	7
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	8
2.4 แผนภูมิการผลิตไบโอเอทีแอลด้วยกระบวนการแบบกะ.....	12
2.5 แผนภูมิวิวัฒนาการของคาร์บอนไดออกไซด์.....	16
2.6 ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของไตรกลีเซอไรด์.....	19
3.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	31
3.2 ชุดการทดลองเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร.....	32
3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	33
3.4 ชุดอุปกรณ์ของเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกนิตโครมาโตกราฟี (HPLC).....	34
3.5 ปิ๊ม.....	35
3.6 อุปกรณ์ไล่แก๊ส.....	35
3.7 อุปกรณ์ป้องกันคอลัมน์.....	35
3.8 คอลัมน์.....	35
3.9 ดีเทคเตอร์.....	35
3.10 เครื่องควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์.....	35
3.11 แสดงช่องสำหรับฉีดสารตัวอย่าง.....	36
3.12 เครื่องปฏิกรณ์ขนาด 2 ลิตรที่มีชุดของการปั่นกวน.....	37
3.13 เครื่องวัดความหนืดแบบเซนส์โบลท์.....	38
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของกรดไขมันไตรโกลีเอต.....	40
4.2 HPLC โครมาโตแกรมเปรียบเทียบผลของการใช้ SC-CO <sub>2</sub> .....	41
4.3 HPLC โครมาโตแกรมของไบโอเอทีแอลที่อุณหภูมิต่างๆ.....	42
4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลผลิตไบโอเอทีแอลกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	43
4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละ โดยน้ำหนักของกลีเซอรินกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	43
4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโดยน้ำหนักของโมโนกลีเซอไรด์ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	44

## VIII

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโดยน้ำหนักของไดกลีเซอไรด์ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	44
4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโดยน้ำหนักของไตรกลีเซอไรด์ กับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	45
4.9 เปรียบเทียบสัดส่วนโดยน้ำหนักของ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส.....	45
4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับความหนาแน่นของแก๊ส.....	46
4.11 แบบจำลองการแพร่ผ่านชั้นเมทานอลของคาร์บอนไดออกไซด์.....	47
4.12 ความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กับเศษส่วนอุณหภูมิสัมบูรณ์ที่ความดันต่างๆ.....	48
4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับอุณหภูมิ.....	51
4.14 องค์ประกอบของน้ำมันปาล์ม.....	54
4.15 ตัวอย่างน้ำมันปาล์มที่ผ่านการทำปฏิกิริยาโดยไม่ใช้ SC-CO <sub>2</sub> .....	55
4.16 ตัวอย่างน้ำมันปาล์มที่ผ่านการทำปฏิกิริยาโดยใช้ SC-CO <sub>2</sub> .....	55
4.17 น้ำมันปาล์มตัวอย่างที่ผ่านการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC.....	56
4.18 เปรียบเทียบปริมาณไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มตัวอย่าง.....	57
4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไบโอดีเซลกับความหนาแน่นของ CO <sub>2</sub> .....	57
4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับอุณหภูมิของน้ำมันปาล์ม.....	58

### IX

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## รายการสัญลักษณ์

$C_j$	=	ค่าความเข้มข้นของสาร $j$ (โมล / ลิตร)
$K_{ai}$	=	ค่าคงที่สมดุลในรูปของแอกติวิตีของปฏิกิริยา $i$
$K_i$	=	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา $i$
$n_A$	=	จำนวน โมลของสาร A ที่เวลาใด ๆ
$n_{A0}$	=	จำนวน โมลเริ่มต้นของสาร A
$n_j$	=	จำนวน โมลของสาร $j$ ที่เวลาใด ๆ
$n_{j0}$	=	จำนวน โมลเริ่มต้นของสาร $j$
$R$	=	ค่าคงที่แก๊สอุดมคติ (8.3143 จูล/โมล เคลวิน)
$T$	=	อุณหภูมิ (เคลวิน)
$x_j$	=	สัดส่วนโดยโมลของสาร $j$
$x_{j,c}$	=	สัดส่วนโดยโมลของสาร $j$ ณ สภาวะสมดุล
$X_A$	=	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสาร A
$D_{AB}$	=	สัมประสิทธิ์การแพร่ของ A ใน B (ซม. <sup>2</sup> /วินาที)
$M_A, M_B$	=	น้ำหนักโมเลกุลของ A และ B ตามลำดับ
$P$	=	ความดัน (เมกะปาสคาล)
$\sigma_{AB}$	=	Collision Diameter หรือตัวแปร Lennard Jones
$\Omega_D$	=	Collision Integral ไม่มีหน่วย
$V_b$	=	ปริมาตรต่อ โมลที่จุดเดือดปกติ (ซม. <sup>3</sup> / กรัม โมล)
$V_c$	=	ปริมาตรวิกฤต (ซม. <sup>3</sup> / กรัม โมล)
$T_c$	=	อุณหภูมิวิกฤต (เคลวิน)
$P_c$	=	ความดันวิกฤต (เมกะปาสคาล)

X

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## รายการสัญลักษณ์ (ต่อ)

อักษรกรีก (Greek letters)

$\Delta G$  = พลังงานอิสระ (กิโลจูล/โมล)

$\Delta G^\circ$  = พลังงานอิสระมาตรฐานที่สภาวะอุณหภูมิ 25° ซ ความดัน 1 บรรยากาศ

$\Delta H_i$  = ค่าความร้อนของปฏิกิริยา i (กิโลจูล/โมล)

$\Delta H_f$  = ค่าความร้อนของปฏิกิริยาก่อเกิด (Heat of formation) (กิโลจูล/โมล)

$\Delta H_r$  = ค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of reaction) (กิโลจูล/โมล)



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ที่มาและความสำคัญ

เชื้อเพลิงที่ใช้ในเทคโนโลยีการเผาไหม้ในปัจจุบันสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ เชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น แก๊สธรรมชาติ น้ำมันปิโตรเลียม และถ่านหิน ฯลฯ และเชื้อเพลิงชีวมวล เช่น ไม้ เศษวัสดุทางการเกษตร ฯลฯ เชื้อเพลิงฟอสซิลนั้นไม่สามารถหมุนเวียนเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้ทำให้มีปริมาณลดลงตลอดเวลาและมีแนวโน้มที่จะหมดได้ในอนาคตในขณะที่เชื้อเพลิงชีวมวลสามารถหมุนเวียนนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และมีใช้ไปตลอดเท่าที่ยังมีการทำการเกษตรอยู่ [1] อย่างไรก็ตามความต้องการเชื้อเพลิงในโลกส่วนใหญ่ได้มาจากแหล่งปิโตรเคมี ถ่านหิน และแก๊สธรรมชาติแต่แหล่งพลังงานเหล่านี้มีอยู่อย่างจำกัดจึงได้มีการคิดค้นหาแหล่งพลังงานอื่นๆขึ้นมาทดแทน ซึ่งเชื้อเพลิงดีเซลนับได้ว่าเป็นพลังงานที่มีความสำคัญอย่างยิ่งในด้านอุตสาหกรรมต่างๆ รวมถึงใช้เพื่อการขนส่งสินค้าด้วยนอกจากนั้นการเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจส่งผลทำให้เกิดความต้องการในการใช้เชื้อเพลิงดีเซลเพิ่มขึ้น

เชื้อเพลิงดีเซลที่ได้มาจากแหล่งปิโตรเคมีมักก่อให้เกิดปัญหาทางด้านมลภาวะ เช่น ไอเสียต่างๆ ที่ถูกปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม ดังนั้นจึงมีความจำเป็นที่จะต้องหาแหล่งพลังงานทดแทนแหล่งใหม่เพื่อช่วยลดปัญหาต่างๆความเป็นไปได้อย่างหนึ่งคือการนำน้ำมันจากพืชหรือไขมันสัตว์มาทดแทนเนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานที่มีอยู่ตามธรรมชาติจึงไม่ก่อให้เกิดมลพิษ แต่การนำน้ำมันจากพืชหรือไขมันสัตว์มาใช้เป็นเชื้อเพลิงกับเครื่องยนต์โดยตรงนั้นทำให้เกิดปัญหาต่างๆ หลายอย่างตามมา เช่น ปัญหาด้านการหล่อลื่นของเครื่องยนต์เนื่องจากน้ำมันจากพืช หรือไขมันสัตว์นั้นมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซล [2] และการเผาไหม้น้ำมันจากพืชหรือไขมันสัตว์ยังทำให้เกิดตะกอนที่หลุดจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ในเครื่องยนต์อีกด้วย ดังนั้นการปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำมันจากพืชหรือไขมันสัตว์ให้มีความใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลก่อนที่จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิง ในเครื่องยนต์จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง

ปัจจุบันประเทศไทยมีความต้องการใช้น้ำมันเชื้อเพลิง โดยเฉพาะน้ำมันดีเซลในปริมาณสูงมากนอกจากนี้ราคาน้ำมันมีการปรับตัวสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องทำให้ประเทศขาดดุลการค้าในการนำเข้าน้ำมันรวมทั้งการเกิดมลพิษทางอากาศดังนั้นเพื่อความมั่นคงและประหยัดพลังงานของประเทศรวมถึงความต้องการลดมลพิษเพื่อให้มีสิ่งแวดล้อมที่ดีขึ้น ทำให้มีหลายหน่วยงานทำการวิจัยและพัฒนาวัตถุดิบภายในประเทศโดยการนำ น้ำมันพืช หรือน้ำมันพืชที่ใช้แล้วมาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ใช้แทนน้ำมันดีเซลเรียกว่า “ไบโอดีเซล” เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงอีกทางเลือกหนึ่งที่มีความสำคัญต่อประเทศไทย เนื่องจากประเทศไทยมีการเพาะปลูกพืชน้ำมันหลายชนิดใช้ในการ

บริโภค เช่น ถั่วเหลือง ปาล์มน้ำมัน ถั่วลิสง มะพร้าว ละหุ่ง งาม เป็นต้น ซึ่งในพืชน้ำมันทั้งหมดพบว่าปาล์มน้ำมันมีปริมาณผลผลิตสูงและราคาถูกจึงเหมาะสมในการนำมาผลิตไบโอดีเซล

โดยทั่วไปแล้วไบโอดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ โดยกรรมวิธีในการผลิตแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือแบบที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาและแบบที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในแบบที่มีการเติมตัวเร่งนั้นจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรด ค่าง หรือเอนไซม์เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นการผลิตโดยใช้แอลกอฮอล์ที่อยู่ในสถานะเหนือจุดวิกฤต ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน แต่ด้วยการผลิตแบบนี้จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิ และความดันที่ค่อนข้างสูงเพื่อที่จะทำให้แอลกอฮอล์ที่อยู่ในสถานะปกติเปลี่ยนไปอยู่ในสถานะเหนือจุดวิกฤต ซึ่งอาจจะทำให้วิธีการผลิตแบบนี้พัฒนาไปสู่การผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมได้ยาก [2] จากเหตุผลดังกล่าวมาแล้ว จึงสนใจทำการวิจัยเพื่อปรับปรุงวิธีการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ของไหลที่สถานะเหนือวิกฤต ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต เข้ามาเป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ ซึ่งการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะเหนือวิกฤตนั้น สามารถช่วยลดสถานะในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันให้ต่ำลงได้

## 1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวกลาง ซึ่งทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

1.2.2 ศึกษาผลของความดัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล และอุณหภูมิ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

1.2.3 ศึกษาอุณหภูมิศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

## 1.3 ขอบเขต

1.3.1 วิเคราะห์หาปริมาณขององค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวกลางด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟี (HPLC)

1.3.2 วิเคราะห์ตัวแปรทางอุณหภูมิศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยตัวแปรที่วิเคราะห์ คือ ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K) และค่าความร้อนของปฏิกิริยา ( $\Delta H$ )

## 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.4.1 ทำให้ทราบข้อมูลพื้นฐานของการผลิตไบโอดีเซล ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวกลางซึ่งทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

1.4.2 ใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นสำหรับการพัฒนาเพื่อการผลิตไบโอดีเซลในเชิงการค้าต่อไป



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 การผลิตไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนทางเลือกใหม่ที่สามารถผลิตได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์โดยมีวิธีการที่จะนำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลได้หลากหลายวิธี ได้แก่การนำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรงการนำมาผสมกับน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียมในอัตราส่วนต่างๆ การทำไมโครอิมัลชัน การผ่านการแตกสลายด้วยความร้อน หรือโดยการผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) ซึ่งในแต่ละวิธีดังกล่าวจะทำให้ผลของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่แตกต่างกันออกไป ส่วนในปัจจุบันวิธีที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลที่แพร่หลายมากที่สุด คือการที่นำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผ่านกระบวนการทางเคมี คือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

2.1.1 การนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรง เป็นวิธีที่ก่อให้เกิดปัญหาต่างๆ ตามมาอย่างมากมายกับเครื่องยนต์ดีเซล ทั้งในระยะสั้นและระยะยาว เช่น ทำให้เกิดการอุดตันของตัวกรองและหัวฉีด เครื่องยนต์เดินไม่เรียบ เกิดการสะดุด เกิดตะกอนที่เหลือจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ในเครื่องยนต์ ทั้งนี้มีสาเหตุเนื่องมาจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มีค่าความหนืดที่สูงมาก และมีค่าซีเทนกับจุดวาบไฟต่ำ

2.1.2 การนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผสมกับน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม โดยนำมาผสมในอัตราส่วนต่างๆ เช่น ใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรของน้ำมันดีเซลต่อน้ำมันพืชเป็น 70 : 30 แต่ก็ยังก่อให้เกิดปัญหาต่างๆ ตามมา เช่นเดียวกับการนำไปใช้โดยตรง อันมีสาเหตุมาจากค่าความหนืดที่สูงของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์

2.1.3 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) เป็นวิธีที่สามารถแก้ไข้ปัญหาในเรื่องค่าความหนืดที่สูงของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ได้ โดยทำให้เกิดสภาวะสมดุลของการกระจายตัวเป็นคอลลอยด์ของของเหลว ไอโซโทรปิกที่มีขนาด 1 - 150 นาโนเมตร ซึ่งจะเกิดขึ้นในของเหลวที่ไม่ละลายซึ่งกันและกัน นั่นคือการนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ทำให้เกิดเป็นไมโครอิมัลชันกับตัวทำละลายโดยทั่วไปนิยมใช้แอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล เอทานอล บิวทานอล เฮกซานอล และออกทานอล เป็นต้น ซึ่งจะทำให้น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มีความหนืดลดลงและเป็นละอองฝอยด้วยหัวฉีดได้ดีขึ้นซึ่งจะทำให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ของเครื่องยนต์ได้ดียิ่งขึ้น แต่ยังคงมีปัญหาเรื่องการเกาะตัวของคาร์บอนที่หัวฉีดและวาล์วไอเสีย

2.1.4 การแตกสลายด้วยความร้อน (Thermal cracking or pyrolysis) เป็นกระบวนการที่ใช้ความร้อน (450 – 850 °ซ) เพื่อทำให้โมเลกุลของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มีขนาดเล็กลง ในสถานะไร้ออกซิเจนหรือทำในบรรยากาศไนโตรเจนผลของการแตกสลายด้วยความร้อนจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติทางเคมีใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลปิโตรเลียมคือ ทำให้มีความหนืดลดลง และ จำนวนคาร์บอนต่อออกซิเจนมากขึ้นซึ่งเป็นผลดีต่อการลดการเกิด NO<sub>x</sub> และจะมีค่าซีเทนที่สูงขึ้น กำมะถันน้อยลง ค่าการกักความร้อนของแคงลดลง ปริมาณน้ำและตะกอนมีค่าอยู่ในเกณฑ์ที่ยอมรับได้แต่ยังคงมีค่าถ้า กากคาร์บอน และจุดไหลเทที่ยังไม่เหมาะสม อีกทั้งเครื่องมือที่ใช้ในการแตกสลายด้วยความร้อนนี้ยังคงมีความซับซ้อน และมีราคาสูง

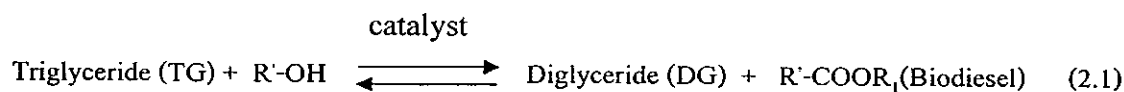
2.1.5 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) [3] เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่นิยมมากในปัจจุบันเป็นการทำปฏิกริยาระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ซึ่งต้องทำในสถานะที่อุณหภูมิ อัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำมัน และตัวเร่งปฏิกริยาที่เหมาะสม ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือปฏิกริยาแทนที่ของแอลกอฮอล์ในเอสเทอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการที่คล้ายกับปฏิกริยาไฮโดรไลซิส แต่แตกต่างกันตรงที่ใช้แอลกอฮอล์แทนน้ำกระบวนการนี้จะช่วยลดความหนืดของไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์

ดังนั้นปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งแสดงไว้ดังรูปที่ 2.1 จึงเป็นปฏิกริยาที่เปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นกรดไขมันที่มีโซ่ยาวในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์เป็นอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันหรือ ไบโอดีเซลและได้กลีเซอรินเป็นผลพลอยได้ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมยา และเครื่องสำอาง ฯลฯ



รูปที่ 2.1 สมการเคมีของปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ โดยในขั้นแรกไตรกลีเซอไรด์ (TG) จะถูกเปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์ (DG) และไบโอดีเซล (Biodiesel) และไดกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็น โมโนกลีเซอไรด์ (MG) และกลีเซอริน (GL) ในที่สุดตามสมการที่ (2.1), (2.2) และ (2.3) ตามลำดับ



ซึ่งแต่ละปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ และสมดุลจะมีทิศทางไปทางด้านการผลิตเอสเทอร์ของกรดไขมันและกลีเซอริน

ปัจจัยที่จำเป็นต้องคำนึงถึงในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันมีหลายปัจจัยดังนี้

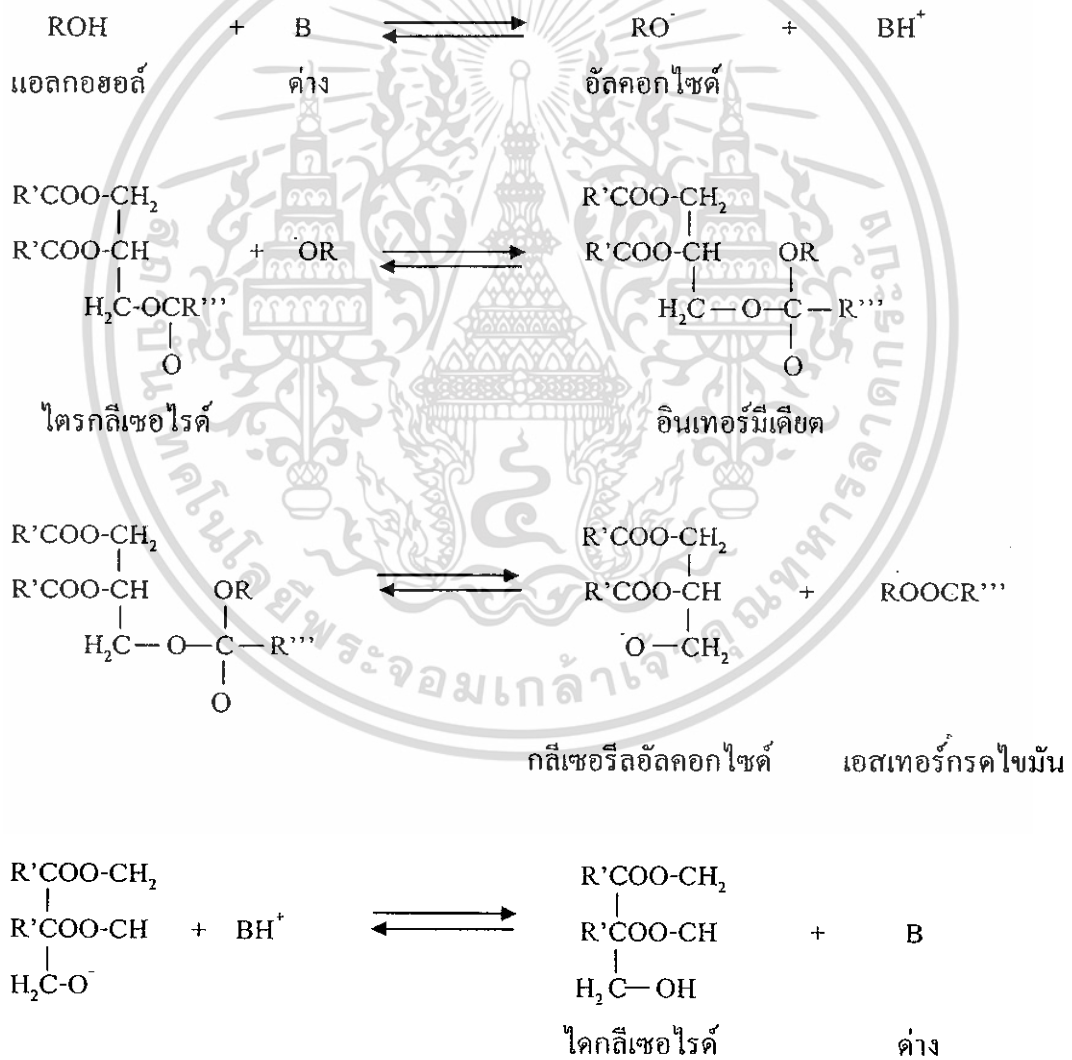
1. แอลกอฮอล์ แอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีหลายชนิดได้แก่ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล ไอโซโพรพานอล บิวทานอล และเพนทานอล เป็นต้น แต่ที่นิยมใช้คือ เมทานอลและเอทานอล โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมทานอลเนื่องจากเป็นแอลกอฮอล์ชนิดที่มีราคาถูก โมเลกุลเล็ก และมีความเป็นขั้วมากจึงทำให้เมทานอลนั้นสามารถละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี อย่างไรก็ตามควรใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ให้มากเกินไปเพื่อให้สมดุลเกิดไปทางขวาจะทำให้ได้ร้อยละของผลผลิตสูง

2. ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันมีหลายชนิด ได้แก่ ค่าง กรด และเอนไซม์ เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบค่างได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมเมทอกไซด์ เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบค่างเหมาะสำหรับการทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระและปริมาณน้ำน้อยเนื่องจากอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือปฏิกิริยาการเกิดสบู (Sponification) ทำให้ได้ผลผลิตลดลง ส่วนน้ำก็อาจไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาและทำให้เกิดเกลือของโซเดียมได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบค่างที่นิยมใช้มากที่สุดคือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบค่างชนิดอื่น กรณีที่น้ำมันพืชมีกรดไขมันอิสระและปริมาณน้ำสูงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดเป็นส่วนใหญ่ เช่น กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก หรือกรดซัลฟอนิก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดนี้จะช่วยทำให้กรดไขมันอิสระเปลี่ยนไปเป็นเอสเทอร์ได้สูง แต่อัตราเร็วของปฏิกิริยาในการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ไปเป็น เมทิลเอสเทอร์ ใช้เวลานานมาก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์สามารถใช้กับน้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงๆ ได้ แต่ใน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปัจจุบันเอนไซม์ยังคงมีราคาสูงมาก มีผลต่อค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิต ซึ่งอาจจะมีการพัฒนาการใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นในอนาคต [4]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยมีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ดังนี้ เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง (B) ลงไปผสมกับแอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงจะเกิดขึ้นในรูปของหมู่อัลคอกไซด์ ( $\text{RO}^-$ ) หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาเป็น 3 ขั้นตอน ขั้นแรกคือ หมู่อัลคอกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของอะตอมคาร์บอนของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ เพื่อจัดรูปเกิดเป็นอินเทอร์มีเดียต (Intermediate) ที่มีโครงสร้างเป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) ในขั้นที่สองสารที่ไม่เสถียรนี้จะแตกตัวได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันและไดกลีเซอไรด์ หลังจากนั้น จากไดกลีเซอไรด์จะเกิดปฏิกิริยาเป็นโมโนกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นกลีเซอรินก็มีรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาเหมือนดังที่กล่าวมาและแสดงไว้ ดังรูปที่ 2.2

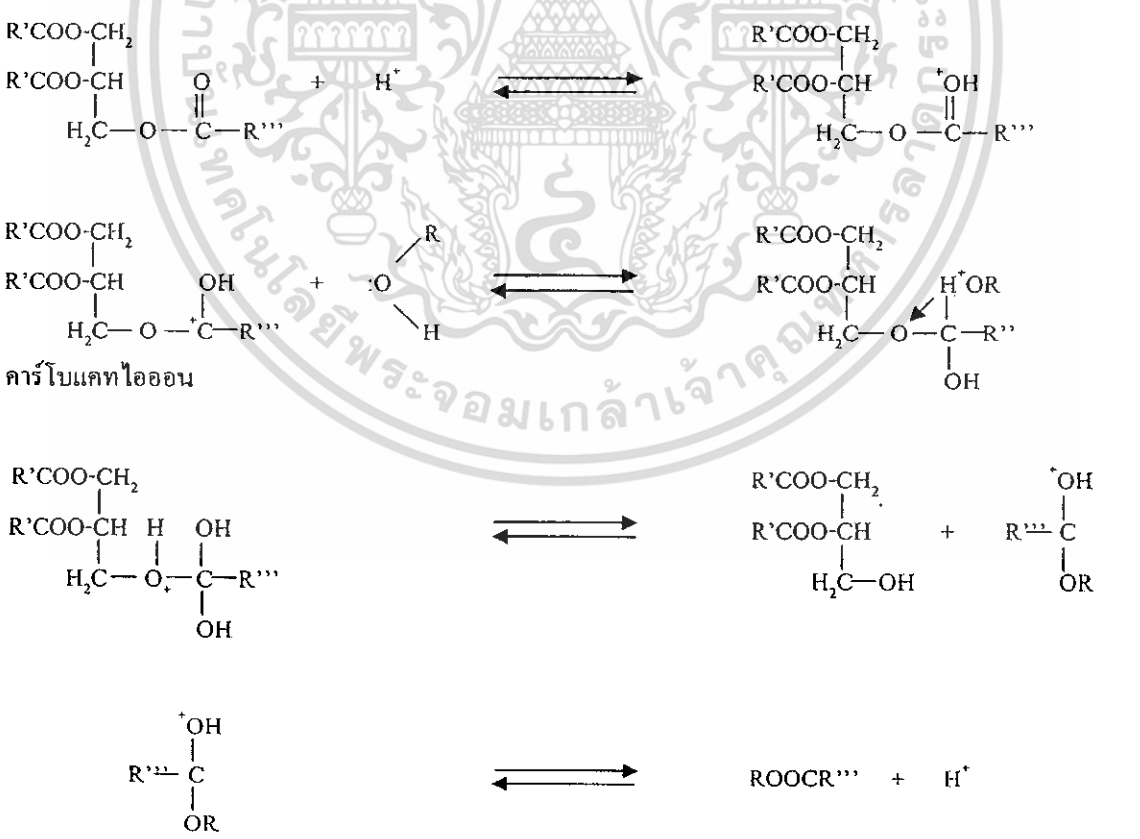


รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 2.3 โดยขั้นแรกไอออนของหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์เกิดการเคลื่อนที่จัดเรียงตัวใหม่กลายเป็น คาร์โบแคทไอออน ขั้นตอนที่สองแอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับคาร์โบแคทไอออนเป็นอินเทอร์มีเดียตในรูปทรงสี่หน้า ขั้นตอนที่สามอินเทอร์มีเดียตเกิดการแตกตัวให้ไดกลีเซอไรด์ และอินเทอร์มีเดียตไอออนก่อนที่จะแตกตัวอีกครั้งให้เป็นผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ของกรดไขมัน และโปรตรอนจากนั้นไดกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นโมโนกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นกลีเซอรินซึ่งมีรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาที่คล้ายกัน

3. อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น เป็นตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่จะเกิดขึ้น ดังนั้นอัตราส่วนจำนวน โมลของแอลกอฮอล์กับน้ำมันพืชหรือไตรกลีเซอไรด์ จึงเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างหนึ่ง โมลของไตรกลีเซอไรด์กับสาม โมลของแอลกอฮอล์ อย่างไรก็ตามอัตราส่วนจำนวน โมลของแอลกอฮอล์กับน้ำมันพืชที่สูงขึ้นจะมีผลต่อการแยกกลีเซอรินออกเพราะว่ามีการเพิ่มขึ้นของการละลายกลีเซอรินในเมทานอล เมื่อกลีเซอรินยังคงละลายอยู่ในสารละลายมันจะช่วยทำให้สมดุลเกิดย้อนกลับไปที่ทางซ้ายมือ และส่งผลให้ได้ผลผลิตลดลง และหากอัตราส่วนจำนวน โมลของแอลกอฮอล์กับน้ำมันพืชนั้นมีค่าเกินไปก็จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์



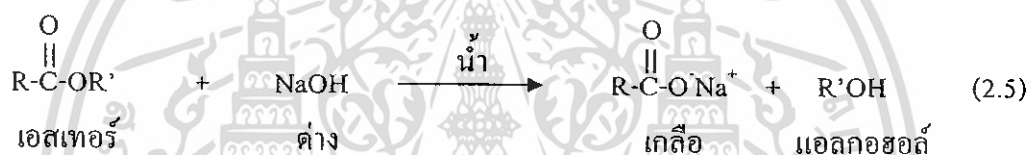
รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ปริมาณกรดไขมันอิสระและปริมาณน้ำ ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง สารตั้งต้นทุกตัวควรปราศจากน้ำและไตรกลีเซอไรด์ หรือน้ำมันพืชควรจะมีค่ากรดไขมันอิสระน้อยกว่าร้อยละ 1 ถ้ากรดไขมันอิสระมากกว่าร้อยละ 1 ต้องมีการทำให้กรดไขมันอิสระเป็นกลางก่อนที่จะนำน้ำมันพืชนั้นไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ไม่เช่นนั้นจะทำให้ได้ไบโอดีเซลลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาการเกิดสบู่จากกรดไขมันอิสระทำให้เกิดน้ำ



เนื่องจากน้ำเป็นสาเหตุของการเกิดสบู่และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเปลี่ยนเป็นสารอื่น ดังนี้



ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเกิดสบู่ขึ้นซึ่งเป็นสาเหตุทำให้มีความหนืดของน้ำมันเพิ่มขึ้นจึงทำให้เกิดเป็นเจลและจะแยกกลีเซอรินออกยากเมื่อ ไตรกลีเซอไรด์หรือน้ำมันพืชมีส่วนประกอบของกรดไขมันอิสระและน้ำมันอยู่มาก ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดจะดีกว่า และกรดที่ใช้ควรที่จะเป็นกรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก กรดไฮโดรคลอริก หรือกรดซัลฟอนิกซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ ดังนี้



เมื่อแยกน้ำออกจากผลิตภัณฑ์แล้ว จึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ซึ่งมีไตรกลีเซอไรด์เหลืออยู่มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง

5. อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่างๆ ขึ้นอยู่กับน้ำมันพืช และแอลกอฮอล์ที่นำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาซึ่งอุณหภูมิที่ต่างๆ กันจะให้ร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลที่ต่างกันด้วย โดยการเพิ่มอุณหภูมิจะมีผลทำให้ผลผลิตไบโอดีเซลนั้นสูงขึ้นตามไปด้วย

6. การกวนผสม เป็นปัจจัยที่มีความสำคัญอย่างหนึ่งในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเนื่องจากสารตั้งต้นคือน้ำมันกับแอลกอฮอล์ละลายเข้ากันได้ไม่ดีจึงเกิดการแยกชั้นขึ้นกันซึ่งการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ที่ผิวสัมผัสของของเหลวซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่พบจึงเกิดขึ้นช้าลงด้วย ผลของการกวนผสมต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากงานวิจัยของ Ma และคณะพบว่าสารตั้งต้นของไขวัวที่หลอมเหลวจนกลายเป็นของเหลว นั้นไม่สามารถรวมตัวกับสารละลายต่างในเมทานอล และปฏิกิริยาจะไม่เกิดขึ้นหากไม่มีการกวนผสม [4]

7. ตัวทำละลายร่วม จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยทั่วไปน้ำมัน และแอลกอฮอล์ละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ไม่ดีจึงเกิดเป็นสองวัฏภาค ซึ่งเป็นปัญหาสำคัญอย่างหนึ่งในการหาข้อมูลสมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งหากเกิดหลายวัฏภาค (เกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ หรือ Heterogeneous reaction) ก็จะมีคามยุ่งยากซับซ้อนเพิ่มมากขึ้นเพราะต้องพิจารณาในเรื่องของสมดุลระหว่างวัฏภาคด้วย แต่หากเราสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นในวัฏภาคเดียวได้ (เกิดปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ หรือ Homogeneous reaction) ก็จะทำให้การหาข้อมูลสมดุลนั้นง่ายขึ้น ซึ่งถือเป็นวัตถุประสงค์อย่างหนึ่งของงานวิจัยนี้การแก้ปัญหาทางหนึ่งที่จะทำให้ปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นเป็นวัฏภาคเดียวคือ การเติมตัวทำละลายร่วม (Co-solvent) เข้าไป เพื่อช่วยทำให้เมทานอลและน้ำมันสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันซึ่งตัวทำละลายเหล่านี้ได้แก่ เตตระไฮโดรฟูราน (Tetrahydrofuran, THF) 1,4 ไดออกเซน และ ไดเอทิลอีเทอร์ เป็นต้น

การศึกษาด้านการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันนั้นมียางานการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช และไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ โดยมี กรด ค่าง และ เอนไซม์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่กระบวนการเหล่านี้ต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน และมีความยุ่งยากในการแยกผลิตภัณฑ์กับตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกัน ด้วยเหตุผลนี้ทำให้ต้นทุนในการผลิตและการใช้พลังงานในการผลิตสูง Saka และคณะ ได้เสนอวิธีการผลิต น้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันพืช ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเชื่อว่าสภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลจะช่วยแก้ปัญหาที่เกิดจากสภาพการเกิดเป็น 2 วัฏภาคของสารผสมระหว่าง นอร์มอลเมทานอล และน้ำมัน ซึ่งที่สภาวะเหนือวิกฤตจะทำให้เกิดการผสมเป็นวัฏภาคเดียวกันด้วยเหตุนี้ส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างสมบูรณ์ในเวลาอันสั้น เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ได้ง่ายกว่า และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมากกว่า แต่อย่างไรก็ตาม ปฏิกิริยานี้ต้องทำที่สภาวะในการเกิดที่อุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส และความดัน 45-65 เมกะปาสกาล ซึ่งที่สภาวะนี้ไม่เอื้ออำนวยเป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

นำไปทำการผลิตได้จริงในระดับโรงงานอุตสาหกรรม โดยเฉพาะอย่างยิ่งสภาวะที่อุณหภูมิ และความดันสูง จะต้องใช้ต้นทุนและพลังงานในการผลิตสูงขึ้นด้วย [5]

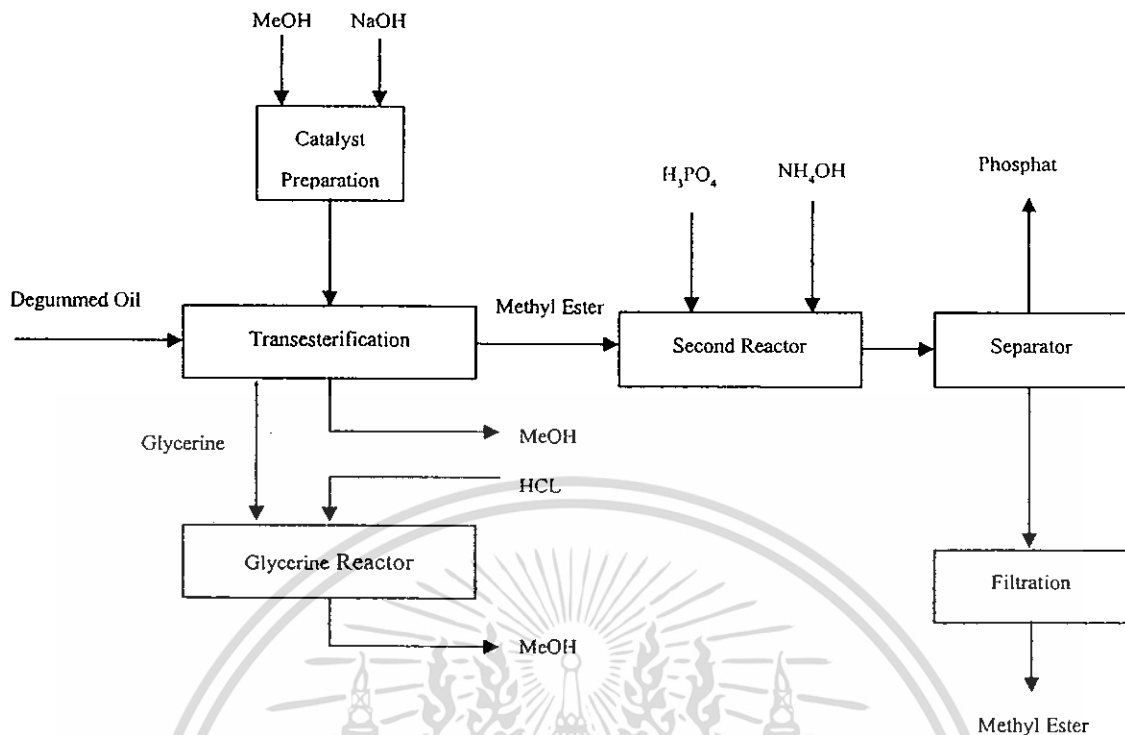
ในระยะเวลาที่ผ่านมาได้มีการศึกษาและรายงานเกี่ยวกับตัวแปรการละลายโดย Ma และคณะเสนอว่าคุณสมบัติการละลายได้ของน้ำมันพืชในเมทานอลจะเพิ่มสูงขึ้นที่อัตราร้อยละ 2-3 โดยน้ำหนักต่อการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทุกๆ 10 องศาเซลเซียส โดยประเด็นที่ คุณสมบัติในการละลายได้ที่เพิ่มนี้ เป็นสิ่งที่น่าสนใจ ซึ่งนำไปสู่การริเริ่มใช้ตัวทำละลายร่วมที่จะช่วยให้คุณสมบัติการละลายได้ระหว่างเมทานอล และน้ำมันพืชเพิ่มสูงขึ้นซึ่งในสภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการไปถึงจุดวิกฤตสำหรับระบบของ 2 องค์ประกอบมีโอกาสเป็นไปได้ง่ายกว่าหนึ่งสภาวะวิกฤตของเมทานอลลงมา และทำให้ปฏิกิริยาที่สภาวะเหนือวิกฤตสามารถเกิดขึ้นได้ภายใต้สภาวะที่ไม่รุนแรงคือจะช่วยลดอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตให้ลดลงมาได้ [5]

โพเพนจัดได้ว่าเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับใช้กับน้ำมันพืช ซึ่งได้มีการศึกษาจนประสบความสำเร็จในการใช้โพเพนเป็นตัวทำละลายร่วมทำให้เกิดผลดี ส่วนการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางนั้นจะใช้ได้ผลดีสำหรับสารอินทรีย์ที่มีขนาด โมเลกุลเล็ก และขนาด โมเลกุลปานกลาง ซึ่งข้อดีของคาร์บอนไดออกไซด์คือมีราคาถูก และเป็นวัตถุดิบที่มีความว่องไว ด้วยเหตุนี้เราจึงใช้คาร์บอน ไดออกไซด์เป็นตัวกลางในการศึกษา โดยได้ทำการศึกษการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มในเมทานอลโดยใช้คาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวกลาง และได้ศึกษาความเป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อเปลี่ยนน้ำมันปาล์มไปเป็นไบโอดีเซล

## 2.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบกะ

ในปัจจุบัน กระบวนการผลิตไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากเครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่างๆ โดยการผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะนั้นถือได้ว่าเป็นเทคโนโลยีขั้นพื้นฐานที่สำคัญสำหรับงานวิจัยนี้เช่นเดียวกับโรงงานผลิตไบโอดีเซลส่วนใหญ่ในยุโรป ที่มีกำลังการผลิตอยู่ในช่วง 500 ถึง 10,000 ตันต่อปี ยังคงใช้กระบวนการแบบกะอยู่ เทคโนโลยีการผลิตนี้มีราคาไม่แพง สามารถทำให้ได้คุณภาพตามต้องการ มีความยืดหยุ่นสูงเมื่อมีการเปลี่ยนสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา

ในการผลิตจะป้อนสารทำปฏิกิริยาทั้งหมดเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วจึงเริ่มทำปฏิกิริยาเมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนดจึงนำของผสม (ผลิตภัณฑ์ + สารทำปฏิกิริยาที่เหลืออยู่) ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งโดยทั่วไปเป็นแบบถังกวน ซึ่งแผนภูมิของกระบวนการผลิตแบบกะแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แผนภูมิการผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการแบบกะ

### 2.3 สมบัติของน้ำมันพืช และน้ำมันไบโอดีเซล เปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล [6]

น้ำมันพืช และน้ำมันจากสัตว์เป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเชื่อมต่อกับกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 ถึง 30 ตัว น้ำมันพืชและน้ำมันจากสัตว์มีกรดไขมันหลากหลายชนิดเป็นองค์ประกอบ โดยมีปริมาณของกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างร้อยละ 94 ถึง 96 ของน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ทำให้สมบัติทางเคมีและกายภาพของน้ำมันแต่ละชนิดแตกต่างกันไปตามสมบัติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันพืชส่วนใหญ่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในกรดไขมันระหว่าง 12 ถึง 18 ตัว มีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวแตกต่างกัน น้ำมันพืชที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวในปริมาณสูง จะมีค่าไอโอดีนต่ำ และเมื่อมีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวลดลง หรือมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงขึ้น ค่าไอโอดีนจะสูงขึ้นตามลำดับ

น้ำมันพืชเป็นสารที่ไม่อยู่ตัวถูกออกซิไดส์ และเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันได้ที่อุณหภูมิสูง เมื่อเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันแล้วจะทำให้้ำมันมีความหนืดสูงขึ้น เนื่องจากมีสารเหนียวเกิดขึ้น โดยทั่วไปค่าไอโอดีนของน้ำมันพืชจะเป็นดัชนีชี้บอกถึงการเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันได้มากหรือน้อย ดังนั้นการเลือกใช้น้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนต่ำเป็นเชื้อเพลิงจะเป็นการป้องกันการเกิดสารเหนียวอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันในเครื่องยนต์ในเบื้องต้นได้สมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติขององค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ [4]

น้ำมันดิบ	ค่าไอโอดีน	องค์ประกอบกรดไขมันหลัก						
		C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
ปาล์ม	14.1 – 21	ND –	0.5 –	39.3 –	3.5 –	36.0 –	9.0 –	ND –
		0.5	2.0	47.5	6.0	44.0	12.0	0.5
ปาล์ม โอสลิน	> 56	0.1 –	0.5 –	38.0 –	3.5 –	39.8 –	10.0 –	ND –
		0.5	1.5	43.5	5.0	46.0	13.5	0.6
ปาล์ม สเตียร์น	> 48	0.1 –	1.0 –	48.0 –	3.9 –	15.5 –	3.0 –	
		0.5	2.0	74	6.0	36.0	10.0	0.5
เมล็ดใน ปาล์ม	50.0 – 55.0	45.0 –	14.0 –	65.0 –	1.0 –	12.0 –	1.0 –	ND –
		55.0	18.0	10.0	3.0	19.0	3.5	0.2
มะพร้าว	6.3 – 10.6	45.1 –	16.8 –	7.5 –	2.0 –	5.0 –	1.0 –	
		53.2	21.	10.2	4.0	10.0	2.5	ND
ถั่วลิสง	86 – 107	ND –	ND –	8.0 –	1.0 –	35.0 –	13.0 –	ND –
		0.1	0.1	14.0	4.5	67.0	43.0	0.3
เมล็ดสบู่ดำ	101	ND	ND	14.9	6.0	41.2	37.4	ND
เมล็ดเรพ	94 – 120	ND	ND –	1.5 –	0.5 –	8.0 –	11.0 –	5.0 –
			0.2	6.0	3.1	60.0	23.0	13.0
ถั่วเหลือง	124 - 139	ND –	ND –	8.0 –	2.0 –	17.7 –	49.8 –	5.0 –
		0.1	0.2	13.5	5.4	28.0	59.0	11.0

หมายเหตุ : ND (Not Detect) คือ ไม่พบ

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบสมบัติของไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชชนิดต่างๆ [4]

ปาล์ม	0.887	167	62 – 65	39,300
เมล็ดเรพ	0.883	> 170	58	37,100
ถั่วเหลือง	na	na	51 – 53	na
ทานตะวัน	na	na	52	na
น้ำมันคิเซล	0.81 – 0.87	> 52	>47	46,800

## 2.4 คุณสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของไบโอดีเซล [2]

ไบโอดีเซลจากน้ำมันพืช หรือ ไขมันสัตว์ มีความหนืดใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และมีความคงตัว ความหนืดเปลี่ยนแปลงได้น้อยมากเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน และจุดวาบไฟของไบโอดีเซลมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลทำให้มีความปลอดภัยในการใช้ และการขนส่งนอกจากนี้ค่าซีเทนที่เป็นดัชนีบอกถึงคุณสมบัติการจุดไฟติดของไบโอดีเซลยังมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลอีกด้วย

ประโยชน์ของการใช้ไบโอดีเซล

การใช้น้ำมันพืชเพื่อทดแทนน้ำมันดีเซลนั้นสามารถทำได้หลายแนวทางซึ่งสิ่งที่ควรคำนึงถึง คือต้องลดค่าความหนืดของน้ำมันพืชให้ต่ำลงมาอยู่ในระดับเดียวกันกับน้ำมันดีเซล โดยทั่วไป ความหนืดควรต่ำกว่า 4.2 เซนติสโตกส์ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ควรคำนึงถึงคุณสมบัติด้านอื่นๆ ของน้ำมันด้วย เช่น ค่าซีเทน ค่าจุดไหลเท เป็นต้น

## 2.5 น้ำมันปาล์ม (Palm Oil)

ในประเทศไทยมีการเพาะปลูกพืชน้ำมันหลายชนิดเพื่อใช้ในการบริโภค เช่น ถั่วเหลือง ปาล์ม ถั่วลิสง มะพร้าว ละหุ่ง งาม ฯลฯ แต่ละชนิดมีศักยภาพในการนำมาผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมแตกต่างกัน โดยต้องคำนึงถึงกำลังการผลิตที่ต้องมีพอเพียงและสม่ำเสมอ รวมถึงต้องมีราคาถูก เนื่องจากต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลส่วนใหญ่ขึ้นกับราคาน้ำมัน วัตถุดิบในบรรดาพืชน้ำมันทั้งหมด ปาล์มน้ำมันมีปริมาณผลผลิตสูงและราคาถูก จึงเหมาะสมในการนำมาผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทย ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปาล์มน้ำมันจำเป็นต้องศึกษาคุณสมบัติต่างๆ เพื่อให้สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ในปริมาณที่สูง

น้ำมันปาล์มประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นกรดไขมันอิ่มตัวและกรดไขมันไม่อิ่มตัว โดยมีกรดปาล์มมิก และกรดโอเลอิกเป็นองค์ประกอบหลัก และมีกรดไลโนเลอิก และกรดสเตียริกในปริมาณเพียงเล็กน้อยดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม [4]

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

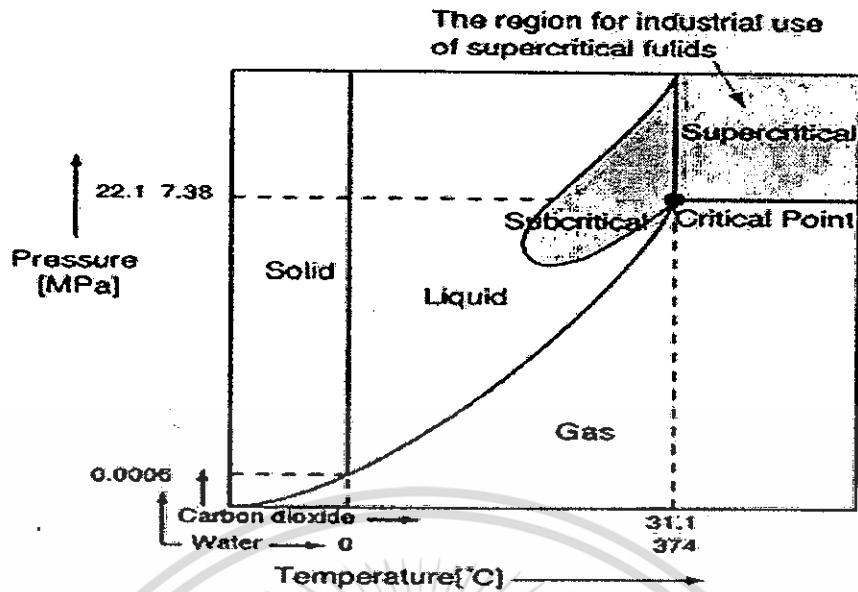
ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของน้ำมันปาล์ม [4]

Characteristic	Weiss	Maiti et al
Specific gravity	0.882 – 0.887 <sup>a</sup>	0.921 – 0.925 <sup>b</sup>
Refractive index	1.4508 <sup>a</sup>	1.453 – 1.458 <sup>a</sup>
Melting point (° C)	25 - 30	27 – 50
Titer (° C)	40 – 45	-
Unsaponifiablematter (ร้อยละ)	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

## 2.6 สภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ [7]

ของไหลเหนือวิกฤต เริ่มได้รับความสนใจมาตั้งแต่ต้นทศวรรษที่ 1800 หรืออาจราวต้นทศวรรษที่ 1822 เมื่อ Baron Cagniaed De La Tour ค้นพบจุดวิกฤต (Critical point) ของสารประกอบซึ่งพบว่าของไหลเหนือวิกฤตนั้น เป็นวัสดุที่มีอุณหภูมิ และความดันอยู่ในช่วงที่เหนือกว่าอุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature : T<sub>c</sub>) และความดันวิกฤต (Critical pressure : P<sub>c</sub>) ดังแสดงในแผนภูมิวิภาคของคาร์บอน ไดออกไซด์ ซึ่งจะมีคุณสมบัติอยู่ระหว่างสถานะของเหลวและแก๊ส



รูปที่ 2.5 แผนภูมิวิภาคของคาร์บอน ไดออกไซด์

คุณสมบัติของของไหลเหนือวิกฤต

- เป็นแก๊สหนาแน่น
- ความสามารถในการละลายและความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลว
- มีความสามารถในการแพร่และมีการถ่ายเทมวลที่ใกล้เคียงกับสถานะแก๊ส
- เพราะมีความหนืดใกล้เคียงกับสถานะแก๊ส
- สัมประสิทธิ์การแพร่มากกว่าของเหลวถึงสิบเท่า
- มีความสามารถเป็นตัวทำละลายที่ดี ที่เรียกว่า ตัวทำละลายเหนือวิกฤต

จากคุณสมบัติต่างๆ ของของไหลเหนือวิกฤตนั้นจึงทำให้มีการนำเอาของไหลเหนือวิกฤตมาประยุกต์ใช้ประโยชน์ทั้งทางด้านอุตสาหกรรม และงานวิจัยต่างๆ เช่น การสกัดเอาสารที่ต้องการออกจากพืชต่างๆ ด้วยเทคนิคการสกัดด้วยของไหลเหนือวิกฤต ซึ่งมีความปลอดภัยมากกว่าการสกัดโดยการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่สามารถแยกตัวทำละลายออกมาได้อย่างสมบูรณ์ ทำให้มีตัวทำละลายอินทรีย์ตกค้างอยู่ เมื่อใช้เทคนิคการสกัดโดยของไหลเหนือวิกฤตนอกจากไม่มีตัวทำละลายตกค้างอยู่แล้วยังทำให้สามารถสกัดสารออกมาได้ง่ายมากยิ่งขึ้น

สำหรับตัวทำละลายเหนือวิกฤตที่ได้รับความนิยมมากก็คือ คาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤต เพราะว่ามีจุดวิกฤตที่ต่ำ คือ อุณหภูมิวิกฤต 304 เคลวิน และความดันวิกฤต 7.38 เมกะปาสกาล ซึ่งสำหรับสภาวะวิกฤตอย่างนี้คาร์บอน ไดออกไซด์จะมีคุณสมบัติเป็นตัวทำละลายอย่างดี และสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายหลังจากสิ้นสุดการสกัดสารแล้ว จึงทำให้ไม่มีสารตกค้างในผลิตภัณฑ์ และยังไม่เป็นพิษอีกทั้งยังไม่ทำลายสิ่งแวดล้อมด้วยซึ่งจากคุณสมบัตินี้เองจึงทำให้มีการประยุกต์ใช้คาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤตในงานสกัดต่างๆ มากขึ้น เช่น การสกัดนิโคตินจากใบยาสูบ การ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สกัดไขมันจากถั่วเหลือง การสกัดอัลฟาเอซิดเรซินจากดอกชื้อปเพื่อนำไปใช้ในอุตสาหกรรมเบียร์ และนำไปสกัดคาเฟอีน เป็นต้น

นอกจากคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตแล้วยังมีการนำสารอื่นเพื่อมาทำเป็นของไหลเหนือวิกฤตอีก ซึ่งแสดงสภาวะวิกฤตสำหรับสารละลายวิกฤตต่างๆ ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 การเปรียบเทียบคุณสมบัติทางกายภาพของแก๊ส ของเหลวและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต [6]

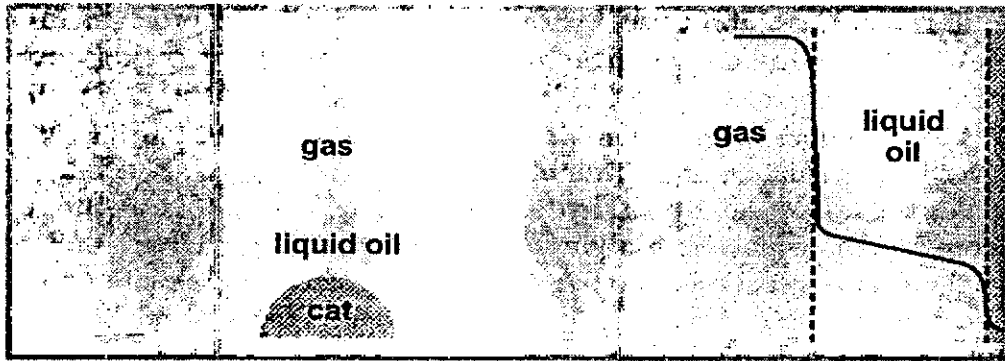
	แก๊ส	ของไหลวิกฤต		ของเหลว
สภาวะอุณหภูมิ (°ซ)	15 – 30	$T_c = 32$	$T_c = 32$	15 – 30
สภาวะความดัน (เมกะปาสคาล)	0.1	$P_c = 7.0$	$P_c = 28.0$	0.1
ความหนาแน่น (กรัม / ซม. <sup>3</sup> )	0.0006 – 0.002	0.2 – 0.5	0.4 – 0.9	0.6 – 1.6
ความหนืด (ไมโครปาสคาล.วินาที)	10 – 30	10 – 30	30 - 90	200 - 3000
สัมประสิทธิ์การแพร่ (ซม. <sup>2</sup> / วินาที)	0.1 – 0.4	$0.7 \times 10^3$	$0.2 \times 10^3$	$(0.2 - 2) \times 10^3$

## 2.7 ปฏิกิริยา (Reaction)

ของไหลเหนือวิกฤตได้รับความสนใจในการใช้เป็นตัวกลางสำหรับปฏิกิริยาเคมี เนื่องจากมีคุณสมบัติต่างๆ เช่น ความสามารถในการละลายสาร ความหนืด ค่าการแพร่ และค่าคงที่ความเป็นฉนวน ซึ่งอยู่ระหว่างทั้งสถานะของเหลวและแก๊ส และการที่ความหนาแน่นมีการเปลี่ยนแปลงนั้นขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ และความดัน ซึ่งการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติเหล่านี้มีผลกระทบต่อสภาวะของปฏิกิริยา และตัวทำละลายเหนือวิกฤต จะมีผลต่อค่าคงที่ของปฏิกิริยาน้อย

### ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน [8]

ประมาณ 100 ปีที่ผ่านมาปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของไขมันและอนุพันธ์ของไขมันได้ถูกนำไปใช้อย่างแพร่หลายมากในปฏิกิริยาที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งน้ำมันกว่าสิบล้านตันที่เป็นผลผลิตทางชีวภาพเบื้องต้นของปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ปกติจะใช้วิธีการเพิ่มจุดเดือดโดยลดจำนวน พันธะคู่ระหว่างคาร์บอนอะตอม (C=C) ของกรดไขมันไตรกลีเซอไรด์ซึ่งไม่อิ่มตัว ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากอนุพันธ์แอลกอฮอล์ของกรดไขมันกับกรดไขมัน คือ เมทิลเอสเทอร์ เป็นตัวอย่างของปฏิกิริยา



รูปที่ 2.6 ปฏิกริยาไฮโดรจีเนชันของไตรกลีเซอไรด์

บทบาทของของไหลเหนือวิกฤตในระบบจะศึกษาจากความแตกต่างของสองปฏิกริยา

1. ปฏิกริยาไฮโดรจีเนชันของไตรกลีเซอไรด์ เกิดขึ้นจากไตรกลีเซอไรด์ถูกผสมกับคาร์บอนไดออกไซด์ โพรเพน และไดเมทิลอีเทอร์ ที่ความดันสูงกว่า 18 เมกะปาสคาล และอุณหภูมิ 403 เคลวิน
2. ปฏิกริยาไฮโดรจีเนชันของกรดไขมันเอสเทอร์ เป็นปฏิกริยาการเปลี่ยนกรดไขมันเอสเทอร์ให้เป็น อนุพันธ์แอลกอฮอล์ของกรดไขมัน ถูกผสมรวมกับโพรเพน และไดเมทิลอีเทอร์ที่ความดันสูงกว่า 20 เมกะปาสคาล และอุณหภูมิ 573 เคลวิน โดยที่
  - ขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์เป็นการผสมของเมทิลอีเทอร์ หรือเอทิลอีเทอร์ โดยใช้ของไหลเหนือวิกฤตเป็นตัวกลางกับไฮโดรเจน
  - ขาออกของเครื่องปฏิกรณ์เป็นการผสมของ อนุพันธ์แอลกอฮอล์ของกรดไขมันของไหลเหนือวิกฤต ไฮโดรเจน และเมทานอล หรือเอทานอลใช้ค่าความหนืดและความหนาแน่นเป็นเครื่องมือในการเลือกของผสม

## 2.8 สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊ส (Gas diffusivity) [9]

วิธีการทดลองเพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊ส ซึ่งอาจใช้วิธีการระเหยของเหลวให้กลายเป็นไอ และแพร่เข้าไปในตัวกลาง ซึ่งเป็นแก๊สอีกชนิดหนึ่งโดยทำในหลอดทดลองแคบๆ ที่เรียกว่า Arnold cell จากการวัดระดับของขอบเหลวที่เปลี่ยนที่สภาวะคงตัวจะสามารถคำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคู่กันได้ อีกวิธีหนึ่งคือ two bulb method ทำได้โดยนำแก๊สที่สนใจ 2 ชนิดมาใส่หลอดหรือกระเปาะที่แยกกันแต่มีท่อต่อถึงกัน โดยปิดวาล์วส่วนต่อไว้หลังจากนั้นค่อยๆ เปิดวาล์วให้แก๊สทั้งสองชนิดแพร่เข้าหากันที่ช่วงเวลาหนึ่งจึงปิดวาล์วแล้วนำมาเพื่อวิเคราะห์ส่วนประกอบของแก๊สที่ได้เพื่อคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ ซึ่งวิธีทางทฤษฎีเพื่อคำนวณหาสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สผสมที่มีความหนาแน่นต่ำจะใช้ความรู้เรื่องทฤษฎีจลน์ของแก๊สมา เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไฮโดรจีเนชันที่ประยุกต์ไปเป็นอนุพันธ์ของไขมัน เป็นวัตถุประสงค์ที่สำคัญสำหรับผลิตสารทำให้แขวนลอย (Emulsifiers) หรือ สารทำความสะอาด (Detergent) ในปี 1985 อนุพันธ์แอลกอฮอล์ของกรดไขมันกว่า 750,000 ตันถูกผลิตขึ้นจากหมู่เอสเทอร์โดยปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ที่ช่วงอุณหภูมิ 473–573 เคลวิน และความดัน 20–30 เมกะปาสกาล

อัตราการเกิดผลิตภัณฑ์ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของสารประกอบที่เป็นของเหลว เช่น ไตรกลีเซอไรด์ หรือเอสเทอร์ที่มีสายยาวจะเกิดได้ช้า และอีกเหตุผลหนึ่งที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ช้าคือ การละลายของไฮโดรเจนในน้ำมันนั้นมีข้อจำกัด และการเพิ่มค่าการละลายของไฮโดรเจนนั้นก็คือการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันนั้นจะส่งผลให้อุณหภูมิสูงขึ้น(ค่าการละลายของไฮโดรเจนในน้ำมันจะสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และความดัน โดยร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแต่เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยายังช้าอยู่เมื่อต้องการผลผลิตที่สูง) เพราะฉะนั้นจึงต้องเลือกชนิดของเครื่องปฏิกรณ์แบบที่มีใบกวนเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการสัมผัส และถ่ายเทความร้อนของปฏิกิริยาการใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดใหญ่ และมีอัตราเร็วในการปั่นกวนสูงนั้นจะต้องการความปลอดภัยเป็นอย่างยิ่งเนื่องจากมีทั้งการเพิ่มอุณหภูมิ ความดัน และยังมี การปั่นกวนด้วย

การเพิ่มอุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นเนื่องจากไม่ต้องการให้เกิดผลิตภัณฑ์ลอยได้ซึ่งในกรณีการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันของไตรกลีเซอไรด์นั้น จะได้ กรดไขมันออกมาเมื่อพิจารณาถึงคุณสมบัติทางกายภาพแล้ว ไม่ใช่ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการแต่ปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชันที่เปลี่ยนเอสเทอร์ ไปเป็นอนุพันธ์แอลกอฮอล์ของกรดไขมัน นั้นทำให้ได้ผลผลิตเป็นอัลเคน ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ และมีราคาแพง เนื่องจากมีความบริสุทธิ์มากขึ้น

การประพัตต์ตัวภายใต้สภาวะทางอุณหพลศาสตร์และกลศาสตร์ของไหลนั้น จะพิจารณาจากหน้าที่ของของไหลเหนือวิกฤตในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน ดังรูปที่ 2.6 แสดงสมบัติของวัฏภาคเมื่อเกิดปฏิกิริยาโดยชั้นล่างเป็นของเหลวที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ส่วนอีกชั้นเป็นไฮโดรเจนที่อยู่ในรูปของแก๊สวัฏภาคทั้งสององค์ประกอบทำปฏิกิริยากันบริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง ทำโดยไฮโดรเจนนั้นถูกละลายในชั้นของน้ำมัน และค่าการละลายสูงสุดอธิบายได้โดยสมการทางอุณหพลศาสตร์ ซึ่งขึ้นอยู่กับความดัน และอุณหภูมิที่เข้าไปรบกวนสมดุลขณะทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจน การละลายของความเข้มข้นถูกสร้างขึ้นในวัฏภาคของเหลวและสิ่งที่ตามมาคือค่าการละลายของไฮโดรเจนที่ผิวระหว่างวัฏภาคของเหลวกับวัฏภาคแก๊สมีค่าต่ำ ความเข้มข้นของไฮโดรเจนที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาค่า และอัตราการเกิดปฏิกิริยาถูกจำกัด

ประกอบด้วย โดยในเบื้องต้นสมมุติว่าโมเลกุลของแก๊สเปรียบเสมือนอนุภาคทรงกลมที่มีความคงรูปเมื่อชนกันมีลักษณะยืดหยุ่น ไม่สูญเสียโมเมนตัม ไม่มีผลของแรงผลึก และแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล สมการทางทฤษฎีที่ได้ มีความถูกต้องพอประมาณและใช้กับกรณีที่แก๊สสองชนิดมีน้ำหนักและเส้นผ่านศูนย์กลางพอๆ กัน

ต่อมาได้มีการพิจารณาละเอียดขึ้น โดยรวมผลของแรงกระทำระหว่างโมเลกุลและขนาดเข้าไปด้วย ในการพัฒนาสมการสำหรับคำนวณ  $D_{AB}$  Hirschfelder, Bird & Spotz ได้รวมผลของแรงดึงดูดและแรงผลึกระหว่างโมเลกุลของแก๊สคู่หนึ่งไว้ในฟังก์ชันพลังงานศักย์ Lennard-Jones ผลที่ได้คือสมการสำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สผสมสองชนิด มีความหนาแน่นต่ำเป็นแก๊สไม่มีขั้วและไม่ทำปฏิกิริยากัน ดังนี้

$$D_{AB} = \frac{0.001858T^{3/2} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (2.7)$$

$D_{AB}$	=	สัมประสิทธิ์การแพร่ของ A ใน B (ซม. <sup>2</sup> /วินาที)
T	=	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)
$M_A, M_B$	=	น้ำหนักโมเลกุลของ A และ B ตามลำดับ
P	=	ความดัน (เมกะปาสกาล)
$\sigma_{AB}$	=	collision diameter หรือตัวแปร Lennard Jones (อังสตรอม) เป็นตัวแปรหนึ่งของฟังก์ชัน Lennard Jones
$\Omega_D$	=	collision integral ไม่มีหน่วย

ในการใช้สมการที่ (2.7) จะต้องทราบค่า  $\sigma_{AB}$  และ  $\Omega_D$  ซึ่งแสดงค่า  $\Omega_D$  เป็นฟังก์ชันกับ  $kT/\epsilon_{AB}$  เมื่อ k คือค่าคงที่ Boltzman มีค่า  $1.38 \times 10^{-16}$  (ergs /  $k\epsilon_{AB}$ ) เป็นค่าพลังงานที่แสดงแรงกระทำระหว่างโมเลกุล โดยค่า  $\Omega_D$  แสดงอัตราส่วนกรณีที่แก๊สคู่หนึ่งมีแรงกระทำต่อกันกรณีที่แก๊สเป็นทรงกลมคงรูป ไม่มีแรงกระทำต่อกัน  $\Omega_D$  จึงมีค่าเบี่ยงเบนไปจาก 1.0

ตารางที่ 2.6 แสดงค่า  $\epsilon_A$  และตัวแปร  $\sigma_{AB}$  ของแก๊สบางชนิดซึ่งคำนวณจากข้อมูลความหนืดของแก๊สในกรณีที่ไม่มีข้อมูล ค่า  $\epsilon_A$  และ  $\sigma_{AB}$  สามารถคำนวณจากความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$\epsilon_A/k = 0.77 T_c \quad (2.8)$$

$$\epsilon_A/k = 1.15 T_b \quad (2.9)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\sigma = 1.18 (V_b)^{1/3} \quad (2.10)$$

$$\sigma = 0.841 (V_c)^{1/3} \quad (2.11)$$

$$\sigma = 2.44 \left( \frac{T_c}{P_c} \right)^{1/3} \quad (2.12)$$

$V_b$  = ปริมาตรต่อโมลที่จุดเดือดปกติ (ชม.<sup>3</sup>/กรัม โมล)

$V_c$  = ปริมาตรวิกฤต (ชม.<sup>3</sup>/กรัม โมล)

$T_c$  = อุณหภูมิวิกฤต (เคลวิน)

$P_c$  = ความดันวิกฤต (เมกะปาสกาล)

สำหรับระบบซึ่งที่แก๊สสององค์ประกอบเป็นแก๊สที่ไม่มีขั้วสามารถหาค่า  $\sigma_{AB}$  และ  $\epsilon_{AB}$  ได้ดังนี้

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (2.13)$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (2.14)$$

ความสัมพันธ์สมการที่ (2.13) และ (2.14) ไม่สามารถใช้กับแก๊สที่มีขั้วได้ ส่วนสมการที่ (2.7) ใช้คำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สที่ไม่มีขั้ว ที่มีความหนาแน่นต่ำได้ถูกต้องโดยถ้าใช้ที่อุณหภูมิสูง 1,000 เคลวิน อาจเบี่ยงเบนประมาณร้อยละ 8

ตารางที่ 2.6 ค่าคงที่ Lennard – Jones คำนวณจากข้อมูลความหนืด [9]

สารประกอบ	สูตรทางเคมี	$\epsilon_A/K$ (เคลวิน)	$\sigma$ (อังสตรอม)
Ethanol	$C_2H_5OH$	391	4.455
Carbon dioxide	$CO_2$	190	3.996
Hydrogen	$H_2$	33.0	2.968
Hydrogen chloride	$HCl$	360	3.305
Iodine	$I_2$	550	4.982
Methane	$CH_4$	136.5	3.922
Methanol	$CH_3OH$	507	3.585
Oxygen	$O_2$	113	3.433

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.7 สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สระบบสององค์ประกอบ [9]

ระบบ	T (เคลวิน)	$D_{AB}P$ (ม <sup>2</sup> .ปาสคาล/วินาที)
Carbon dioxide		
Benzene	318	0.724
Carbon disulfide	318	0.724
Ethyl acetate	319	0.675
Ethanol	273	0.702
Ethyl ether	273	0.548
Hydrogen	273	5.572
Methane	273	1.550
Methanol	298.6	1.064
Nitrogen	298	1.601
Nitrous oxide	298	1.185
Propane	298	0.874
Water	298	1.661

ตารางที่ 2.8 The Collision integrals,  $\Omega_D$  เป็นฟังก์ชันกับ  $kT/\epsilon$  [9]

$kT/\epsilon$	$\Omega_D$ For mass diffusivity	$kT/\epsilon$	$\Omega_D$ For mass diffusivity
		1.25	1.296
0.30	2.662	1.30	1.273
0.35	2.476	1.35	1.253
0.40	2.318	1.40	1.253
0.45	2.184	1.45	1.215
0.50	2.066	1.50	1.198
0.55	1.966	1.55	1.182
0.60	1.877	1.60	1.167
0.65	1.798	1.65	1.153
0.70	1.729	1.70	1.140
0.75	1.667	1.75	1.128

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.8 The Collision integrals,  $\Omega_D$  เป็นฟังก์ชันกับ  $kT/\epsilon$  [9] (ต่อ)

$kT/\epsilon$	$\Omega_D$ For mass diffusivity	$kT/\epsilon$	$\Omega_D$ For mass diffusivity
0.50	1.612	1.80	1.116
0.85	1.562	1.85	1.105
0.90	1.517	1.90	1.094
0.95	1.476	1.95	1.084
1.00	1.439	2.00	1.075
1.05	1.406	2.10	1.057
1.10	1.375	2.20	1.041
1.15	1.346	2.30	1.026
1.20	1.320	2.40	1.012
2.50	0.9996	4.50	0.8610
2.60	0.9878	4.60	0.8568
2.70	0.9770	4.70	0.8530

## 2.9 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ ลิกวิดโครมาโตกราฟี (High Performance Liquid Chromatography: HPLC) [10]

การวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลสามารถใช้เทคนิควิเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น ชั้นเลเยอร์โครมาโตกราฟี (Thin-Layer Chromatography : TLC) แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography : GC) และไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟี (High Performance Liquid Chromatography: HPLC) โดยในแต่ละวิธีนั้นจะมีข้อจำกัดที่แตกต่างกันออกไป การวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลโดยใช้เทคนิค HPLC ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่ายไม่ยุ่งยากในการเตรียมตัวอย่างไม่จำเป็นต้องเตรียมตัวอย่างให้เป็นอนุพันธ์ของสารตัวอย่างนั้นๆ ให้เป็นไอก่อนที่จะนำไปวิเคราะห์เหมือนกับเทคนิค GC

จากการค้นคว้าเอกสารทางวิชาการพบว่า Shiro Saka และคณะ [10] ได้วิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบทางเคมีของไบโอดีเซลที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ของน้ำมันจากเมล็ด เรพด้วยเทคนิค HPLC โดยใช้ สภาวะในการวิเคราะห์ดังนี้ คือ ใช้เครื่องวัดดัชนีหักเหของแสง (reflective index detector : RID) คอลัมน์ชนิด Asahipak GF310-HQ ในระบบวัฏภาคเคลื่อนที่แบบ eluent ของอะซิโตน อัตราการไหลของวัฏภาคเคลื่อนที่เท่ากับ 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที และควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ที่ 40 องศาเซลเซียส

Rajnish Kumar และคณะ [11] ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันดอกทานตะวันด้วยเทคนิค gel permeation chromatograph (GPC) โดยใช้ UV detector คอลัมน์ชนิด Styragel (7.8 mm ID × 300mm) ในระบบวัฏภาคเคลื่อนที่แบบ eluent ของ โทลูอิน อัตราการไหลของวัฏภาคเคลื่อนที่เท่ากับ 1.0 มิลลิลิตรต่อนาที

ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลด้วย HPLC อาจใช้เครื่องตรวจวัดได้หลายชนิดเครื่องตรวจวัดที่มักใช้กับเครื่อง HPLC คือ UV detector ซึ่งเหมาะจะนำมาใช้วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่มีพันธะไม่อิ่มตัวอยู่ในโซ่คาร์บอน เช่น ไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลือง แต่อาจมีข้อจำกัดเมื่อนำมาใช้วิเคราะห์ไบโอดีเซลจากไตรกลีเซอไรด์ที่มีโซ่คาร์บอนอิ่มตัวมาก เช่น น้ำมันปาล์ม ปาล์มสเตอริน และไขมันสัตว์ ทางเลือกหนึ่งคือการเลือกใช้เครื่องตรวจวัดแบบคิฟเฟอร์เชียร์แฟร็กโตมิเตอร์ ซึ่งเป็น universal detector วัดปริมาณสารโดยอาศัยความแตกต่างของค่าดัชนีหักเหของแสงระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์กับวัฏภาคเคลื่อนที่ [4] อย่างไรก็ตามการแยกสารต่างๆหลายชนิดในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลภายในคอลัมน์ของ HPLC จะทำได้ง่ายหากใช้วิธีการ gradient elution แต่ไม่สามารถนำมาใช้กับเครื่องตรวจวัดแบบ RID ได้ เพราะจะมีการเปลี่ยนแปลงค่าดัชนีหักเหของแสงในวัฏภาคเคลื่อนที่ตลอดเวลา ดังนั้นการค้นหาวิธีวิเคราะห์โดยใช้ isocratic HPLC เพื่อใช้กับ RID จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการแก้ปัญหาดังกล่าว

Nouredini และคณะ [12] ทำการวิเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองด้วยเทคนิค HPLC โดยใช้ RID และคอลัมน์ชนิด Spherisorb 5 $\mu$  ODS (2) ในระบบวัฏภาคเคลื่อนที่แบบ isocratic elution ของอะซิโตนและอะซิโตนในไตรกลีเซอไรด์ในอัตราส่วน 2 : 1 อัตราการไหลของวัฏภาคเคลื่อนที่เท่ากับ 0.7 มิลลิลิตรต่อนาที และควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ที่ 35 องศาเซลเซียส [4]

## 2.10 สมดุลปฏิกิริยาเคมี

ในงานวิจัยนี้ เป็นการศึกษาถึงสมดุลปฏิกิริยาเคมีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอล การหาสมดุลปฏิกิริยาเคมีสามารถหาได้โดยตรงหากไม่มีข้อมูลอุณหพลศาสตร์ ที่แม่นยำรายงานไว้ แต่อาจวิเคราะห์ได้จากข้อมูลที่ได้จากการทดลอง เช่นเดียวกับการหาค่าความร้อนของปฏิกิริยา

การทำนายร้อยละการแปลงผันที่จุดสมดุลนั้นจะต้องอาศัยค่าพลังงานอิสระมาตรฐานในทาง อุณหพลศาสตร์เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นถึงจุดสมดุลอุณหภูมิและความดันของระบบคงที่ และพลังงานอิสระ ( $\Delta G$ ) ไม่เปลี่ยนแปลงหรือเท่ากับศูนย์ ภายใต้สภาวะเช่นนี้สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน ( $\Delta G^\circ$ ) กับค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constant: K) ได้ดังนี้

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.15)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ซึ่งหมายถึงที่อุณหภูมิหนึ่งจะมีค่าคงที่สมดุลค่าหนึ่งเป็นค่าเฉพาะของปฏิกิริยานั้นๆ โดยการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน ( $\Delta G^\circ$ ) เป็นค่าความแตกต่างของพลังงานอิสระระหว่างผลิตภัณฑ์กับสารทำปฏิกิริยาซึ่งอยู่ในสภาวะมาตรฐาน ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



และระบบของปฏิกิริยานี้เป็นแบบอุดมคติ (Ideal system) ค่า K สามารถคำนวณได้จากความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ดังนี้

$$K = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (2.17)$$

ดังนั้นการหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลสามารถคำนวณได้จากความเข้มข้น ณ จุดสมดุล (Equilibrium concentration) ขององค์ประกอบต่างๆ ในผลิตภัณฑ์ จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันดังกล่าวข้างต้นสามารถหาค่าคงที่สมดุลได้ในแต่ละปฏิกิริยาต่างๆ ดังต่อไปนี้

$$K_{eq2.1} = \frac{C_{DG} C_{Bio}}{C_{TG} C_{MeOH}} \quad (2.18)$$

$$K_{eq2.2} = \frac{C_{MG} C_{Bio}}{C_{DG} C_{MeOH}} \quad (2.19)$$

$$K_{eq2.3} = \frac{C_{GL} C_{Bio}}{C_{MG} C_{MeOH}} \quad (2.20)$$

ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐานของปฏิกิริยา  $i$  ที่ความดันคงที่นั้นได้จากความสัมพันธ์ทางอุณหพลศาสตร์  $d(\Delta G_i^\circ / R) / dT = -\Delta H_i^\circ / RT^2$  ซึ่งเมื่อนำมารวมกับสมการที่ (2.15) จะทำให้ได้ผลดังสมการที่ (2.21) ซึ่งเป็นสมการที่ใช้หาค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of reaction)

$$\frac{d(\ln K_i)}{dT} = \frac{\Delta H_i^\circ}{RT^2} \quad (2.21)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมื่อทำการทดลองหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ จะสามารถหาค่าความร้อนของปฏิกิริยาต่างๆ จากสมการที่ (2.21) โดยการเขียนกราฟระหว่างค่า  $\ln K$  กับ  $1/T$  ซึ่งจะได้ค่าความชันของกราฟเป็น  $-\frac{\Delta H}{R}$  ซึ่งเป็นสมการพื้นฐานของ อาร์เรเนียส



$$Slope_{\ln K_1} = -\frac{\Delta H_1}{R} \quad (2.22)$$



$$Slope_{\ln K_2} = -\frac{\Delta H_2}{R} \quad (2.23)$$



$$Slope_{\ln K_3} = -\frac{\Delta H_3}{R} \quad (2.24)$$

โดยค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ( $\Delta H_T$ ) สามารถคำนวณได้จากผลรวมของค่าความร้อนของปฏิกิริยาที่ (2.1), (2.2) และ (2.3) ดังนี้

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (2.25)$$

## 2.11 การหาค่าร้อยละการแปลงผันที่เกิดขึ้น ณ สภาวะสมดุล (Equilibrium conversion)[4]

การตอบคำถามว่า สาร A ในสมการปฏิกิริยาปริมาณสัมพันธ์ สมการที่ (2.16) ทำปฏิกิริยาไปเท่าไร นั้น ร้อยละการแปลงผันเป็นตัวแปรที่ใช้ในการชี้บ่งได้

นิยามของร้อยละการแปลงผันของสาร A ( $x_A$ ) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะคือ

$$x_A = \text{จำนวน โมลของสาร A ที่ทำปฏิกิริยาไปต่อจำนวน โมลของสาร A ที่ป้อน}$$

$$\text{หรือ } x_A = (n_{A0} - n_A) / (n_{A0}) \quad (2.26)$$

โดยที่  $n_{A0}$  หมายถึง จำนวน โมลของสาร A ที่เวลาเริ่มต้น

$n_A$  หมายถึง จำนวน โมลของสาร A ที่เวลาใดๆ

สำหรับระบบที่มีมากกว่าหนึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นพร้อมกัน จะมีการใช้ extent of reaction ของแต่ละปฏิกิริยาในการคำนวณหาค่าร้อยละการแปลงผัน ซึ่งสามารถคำนวณได้ในรูปของสัดส่วนโดยโมล ( $y_j$ ) ของสารแต่ละชนิด

$$y_j = \frac{n_j}{n} = \frac{n_{j0} + v_j \varepsilon_i}{n_0 + v \varepsilon} \quad (2.27)$$

$$\text{เมื่อ } n \equiv \sum_j n_j$$

$$n_0 \equiv \sum_j n_{j0}$$

$$v \equiv \sum_j v_j$$

โดย extent of reaction ( $\varepsilon_i$ ) ของปฏิกิริยา  $i$  สามารถคำนวณได้จากค่าคงที่สมดุลที่ทราบค่าแล้ว ดังนั้นสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลสามารถแก้สมการหา  $\varepsilon_i$  ของแต่ละปฏิกิริยาได้ดังนี้ เมื่อน้ำมันปาล์มที่นำมาใช้ในการทำปฏิกิริยามีไตรกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์เริ่มต้น

$$K_{eq2.1} = \frac{y_{Bio} y_{DG}}{y_{TG} y_{MeOH}} = \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)(n_{DG,0} + \varepsilon_1 + \varepsilon_2)}{(n_{TG,0} - \varepsilon_1)(n_{MeOH,0} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)} \quad (2.28)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$K_{eq2.2} = \frac{y_{Bio} y_{MG}}{y_{DG} y_{MeOH}} = \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)}{(n_{DG,O} + \varepsilon_1 - \varepsilon_2)(n_{MeOH,O} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)} \quad (2.29)$$

$$K_{eq2.3} = \frac{y_{Bio} y_{GL}}{y_{MG} y_{MeOH}} = \frac{(\varepsilon_1 + \varepsilon_2 + \varepsilon_3)(\varepsilon_3)}{(\varepsilon_2 - \varepsilon_3)(n_{MeOH,O} - \varepsilon_1 - \varepsilon_2 - \varepsilon_3)} \quad (2.30)$$

เมื่อกำหนดค่า  $\varepsilon_i$  ของแต่ละปฏิกิริยาได้แล้ว นำไปแทนค่าในสมการที่ (2.27) จะได้สัดส่วนโดยโมลของสารแต่ละชนิดที่สภาวะสมดุล จึงนำไปหาร้อยละการแปลงผันได้สมการที่ (2.31)

$$x = \frac{y_{jo} - y_j}{y_{jo}} \quad (2.31)$$

โดยค่าร้อยละการแปลงผันที่คำนวณได้จะเป็นตัวบอกระดับความสมบูรณ์ (Degree of completion) ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

## 2.12 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Saka และคณะ [11] ศึกษาหาผลของการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมัน ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของน้ำมันจากเมล็ดเรพที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งจะใช้ เมทานอล เอทานอล 1-โพรพานอล 1-บิวทานอล หรืออาจจะเลือกใช้ 1-ออกทานอลเป็นสารตั้งต้น ผลของการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในน้ำมันของเมล็ดเรพนั้นแสดงด้วยปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมากกว่าและเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้เร็วกว่าปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากทั้งสองปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นพร้อมกัน นอกจากนี้ยังพบว่ากรดไขมันที่อิ่มตัว เช่น กรดปาล์มมิติกและกรดสเตียริก มีค่าความเร็วในการเกิดปฏิกิริยา (Reactivity) น้อยกว่ากรดไขมันที่ไม่อิ่มตัว เช่น กรดโอเลอิก กรดไลโนเลอิก และกรดไลโนเลนิก

Saka และคณะ [12] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันจากเมล็ดเรพภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่สภาวะ

ระหว่างน้ำมันจากเมล็ดเรพและเมทานอลเป็น 1:42 ผลคือ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 240 วินาที ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล สามารถทำให้น้ำมันจากเมล็ดเรพเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลได้ นอกจากนี้ยังพบว่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และขั้นตอนในการเกิดปฏิกิริยาล้นลง

Madras และคณะ [13] ศึกษาการเลือกวิธีสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันดอกทานตะวันภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล และเอทานอล ที่อุณหภูมิ 200 ถึง 400 องศาเซลเซียส ความดัน 200 บาร์ จากค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K) และค่าความร้อนของปฏิกิริยา ผลที่ได้คือภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส มีไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 78 เป็น 96 เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นและภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอลที่อุณหภูมิ 243 องศาเซลเซียสก็เหมือนกันแต่มีไบโอดีเซลสูงกว่าการสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยเอโนไซม์ ภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์โดยกำหนดปริมาณของเอโนไซม์ อัตราส่วนของน้ำมันกับแอลกอฮอล์ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งผลที่ได้จากการทำปฏิกิริยา คือภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้เอโนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีไบโอดีเซลเกิดขึ้นเพียงร้อยละ 30

มานพ เจริญไชยตระกูล และคณะ [14] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันทานตะวันกับเมทานอลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันทานตะวันกับเมทานอลเป็น 1:42 อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ปริมาณไบโอดีเซลจะสูงขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และมีปริมาณสูงสุดเป็นร้อยละ 12.40

วิชุดา ไชยเขต [4] ศึกษาสมดุลปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ด้วยอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลเริ่มต้นเป็น 1:40, 1:9 และ 1:6 ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส โดยเติมตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูแรนเพื่อให้ น้ำมันและเมทานอลสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันเพื่อให้ได้ข้อมูลสมดุลปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ พบว่าที่อุณหภูมิเดียวกันแม้มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลค่าคงที่สมดุลของแต่ละปฏิกิริยาจะมีค่าใกล้เคียงกัน และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าคงที่สมดุลของแต่ละปฏิกิริยาจะมีค่าเพิ่มขึ้น และค่าความร้อนของปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่ได้จากการทดลองคือ 115.87 กิโลจูลต่อ โมล

## บทที่ 3

### เครื่องมือและการดำเนินงาน

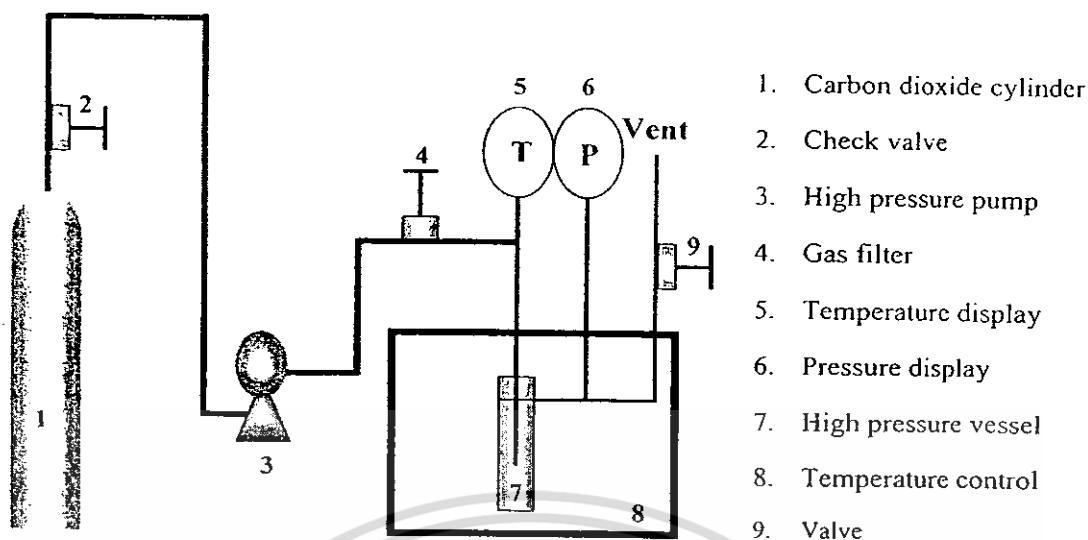
#### 3.1 สารเคมี

1. น้ำกลั่น
2. น้ำ (HPLC Grade)
3. น้ำมันปาล์ม (ตรามรกต)
4. ฟีนอล์ฟทาลีน (Phenolphthalein)
5. อะซิโตน (Acetone : HPLC Grade)
6. อะซิโตไนไตรล์ (Acetonitrile : HPLC Grade)
7. แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ 95% (Carbondioxide)
8. กรดไขมันไตรโอล์เลต 65% (Trioleate fatty acid)
9. เมทานอล 99% (Methanol : Analytical grade, Lab-Scan)
10. โพแทสเซียมไฮโดรเจนฟทาเลต (Potassiumhydrogenphathlate : KHP)
11. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide : Analytical grade, Lab-Scan)

#### 3.2 อุปกรณ์

1. บิวเรตต์
2. ปีกเกอร์
3. ขวดรูปชมพู
4. หลอดฉีดสาร
5. ขวดวัดปริมาตร
6. ปิเปตพร้อมลูกยางแดง
7. อย่าน้ำควบคุมอุณหภูมิ
8. เทอร์โมคัปเปิล (Thermocouple)
9. เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor)
10. เครื่องวัดความเหน็ดแบบเชย์โบลท์ (Say bolt)
11. ป้อนอัดแรงดัน (Syringe pump : MODEL 260D)
12. เครื่องซั่งน้ำหนักรวมละเอียด ทศนิยม 4 ตำแหน่ง
13. เครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิด โครมาโตกราฟี (HPLC)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.1 ชุดอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน

### 3.3 วิธีการทดลอง

#### 3.3.1 การหาปริมาณกรดไขมันอิสระ

การหาปริมาณกรดไขมันอิสระ ของน้ำมันปาล์มที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน (A. O. C. S. Official Method Ca 5a-40)

1. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มอล (0.1 N NaOH)
2. สารมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพาทาลเลต 0.1 นอร์มอล (0.1 N KHP) เตรียมเอทานอลให้เป็นกลาง โดยนำเอทานอล 95 % ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตรที่สะอาดและแห้ง แล้วเติมฟีนอล์ฟทาลีน 4 หยด ให้ความร้อนแล้วไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มอล จนได้สารละลายสีชมพู
3. ดวงเอทานอลที่เป็นกลาง 50 มิลลิลิตร ที่ผ่านการให้ความร้อนแล้ว ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ที่มีน้ำมันปาล์มอยู่ 56.4 กรัม และใส่ฟีนอล์ฟทาลีนปริมาตร 2 มิลลิลิตร
4. ไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มอล เขย่าจนได้สารละลายสีชมพู บันทึกปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไป

### 3.3.2 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากกรดไขมันไตรโอดีเอตกับเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร

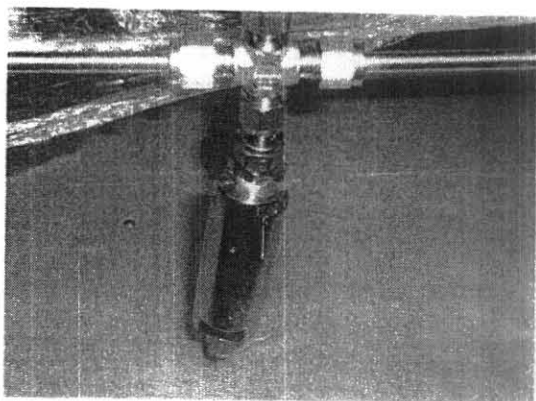
1. เตรียมกรดไขมันไตรโอดีเอตและเมทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1:40
2. นำสารตั้งต้นทั้งหมดใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ที่เตรียมไว้ หลังจากนั้นจึงประกอบอุปกรณ์ส่วนอื่นๆ ดังรูปที่ 3.1 เมื่อประกอบอุปกรณ์เข้าด้วยกันแล้วจึงควบคุมอุณหภูมิในอ่างให้มีอุณหภูมิคงที่ที่ 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
3. ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ออก โดยการป้อนคาร์บอนไดออกไซด์แทนที่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์
4. ป้อนคาร์บอนไดออกไซด์จากถังด้วยปั๊มอัดความดันสูงจนได้ความดันตามที่ต้องการ เมื่อเครื่องปฏิกรณ์นั้นอิ่มตัวด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตแล้วเริ่มจับเวลา
5. เมื่อครบเวลาในการทำปฏิกิริยาจึงไล่คาร์บอนไดออกไซด์ออกจากเครื่องปฏิกรณ์แล้วนำเอาผลิตภัณฑ์ออกมา
6. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้วางทิ้งไว้รอจนกว่าผลิตภัณฑ์จะเกิดการแยกชั้น โดยชั้นบนคือเมทานอลที่ไม่เกิดปฏิกิริยา ส่วนชั้นกลางคือผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้ และชั้นล่างคือกลีเซอรินตามลำดับ
7. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบด้วยเทคนิค HPLC

### 3.3.3 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร

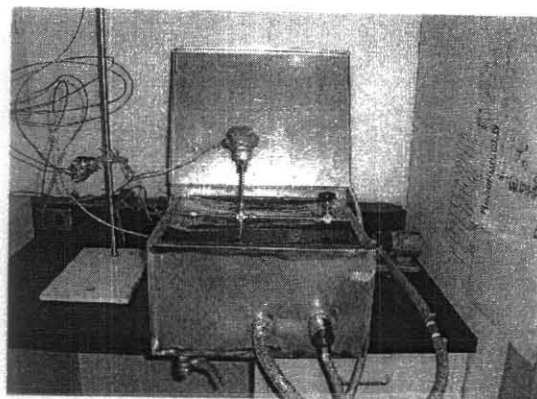
เปลี่ยนสารตั้งต้นจากกรดไขมันไตรโอดีเอตเป็นน้ำมันปาล์มแล้วทำการทดลองเหมือนกับข้อ 3.3.2 ทุกขั้นตอน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้รูปที่ 3.2 ชุดการทดลองเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร ใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ก) เครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร



ข) อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ



ค) เทอร์โมคัปเปิล

ง) ปั๊มอัดความดันสูง และถังแก๊ส CO<sub>2</sub>

รูปที่ 3.3 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

### 3.3.4 การวิเคราะห์ด้วย HPLC

การเตรียมตัวอย่างสำหรับการวิเคราะห์ HPLC

1. ชั่งผลิตภัณฑ์ที่ต้องการวิเคราะห์ประมาณ 0.25 กรัม เติมตัวทำละลายอะซิโตน แล้วปรับปริมาตรรวมเป็น 10 มิลลิลิตร
2. ล้างหลอดฉีดที่ใช้สำหรับเตรียมตัวอย่างด้วยอะซิโตนประมาณ 3 ครั้ง
3. กรองตัวอย่างที่เตรียมในข้อที่ 1 โดยเทตัวอย่างใส่หลอดฉีดที่ 5 มิลลิลิตร แล้วฉีดตัวอย่างนั้นทิ้งไป
4. เทตัวอย่างที่เตรียมในข้อที่ 1 ส่วนที่เหลือใส่หลอดฉีด แล้วฉีดใส่ขวดเก็บตัวอย่าง เพื่อใช้ในการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ต่อไป

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

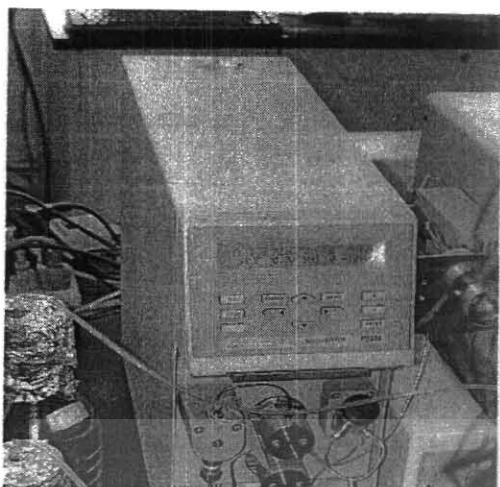


รูปที่ 3.4 ชุดอุปกรณ์ของเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิคลิคโครมาโตกราฟี (HPLC)

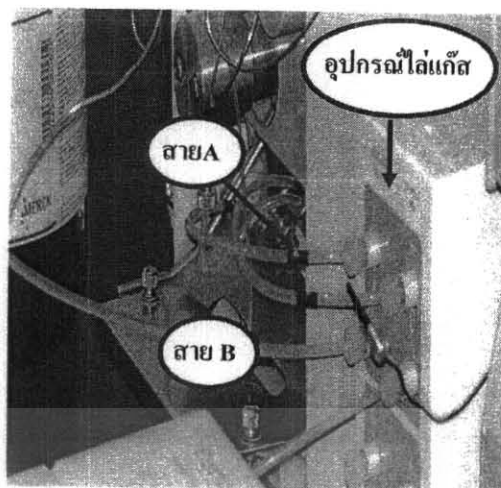
#### ขั้นตอนการวิเคราะห์ด้วย HPLC

1. เปิดปั๊มและอุปกรณ์ไล่แก๊ส
2. วัฏภาคเคลื่อนที่ที่ใช้ คือ อะซิโตนผสมกับอะซิโตนในไตรล์ที่อัตราส่วนโดยปริมาตรเป็น 2:1 และ น้ำเป็นร้อยละ 1 ของปริมาตรทั้งหมด ซึ่งสายเอเป็นวัฏภาคเคลื่อนที่และสายบีเป็นอะซิโตน หรือ เมทานอล (เฉพาะสำหรับการล้างคอลัมน์)
3. เปิดวาล์วเพื่อไล่ฟองอากาศที่อยู่ในสายเอ และบี จนแน่ใจว่าไม่มีฟองอากาศ
4. ตรวจสอบความสะอาดของอุปกรณ์ป้องกันคอลัมน์ก่อน โดยต่ออุปกรณ์ป้องกันคอลัมน์ (Guard column) ก่อนที่จะฉีดสารตัวอย่าง
5. ต่อคอลัมน์เข้ากับอุปกรณ์ป้องกันคอลัมน์
6. เปิดเครื่องควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์และตั้งอุณหภูมิไว้ที่ 35 องศาเซลเซียส
7. เปิดดีเทคเตอร์
8. ต่อชุดของคอลัมน์เข้าดีเทคเตอร์ แล้วเก็บคอลัมน์ในเครื่องควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์
9. ก่อนฉีดต้องตั้งค่าต่างๆ ที่ตัวเมนูของปั๊ม
10. เดินเครื่องสำหรับการฉีด เมื่อปั๊มพร้อมที่จะทำงาน (ขึ้น Ready) กดปุ่ม Purge ที่ดีเทคเตอร์รอให้ เส้นพื้นฐานนิ่งซึ่งค่าจะอยู่ในช่วง  $\pm 0.2$  (กดปุ่ม Zero เพื่อช่วยในการปรับเส้นพื้นฐาน)

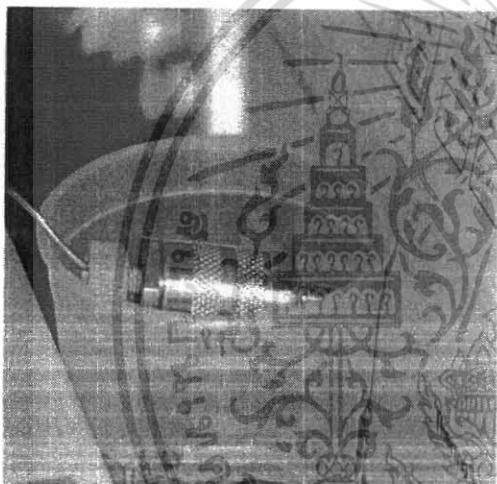
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



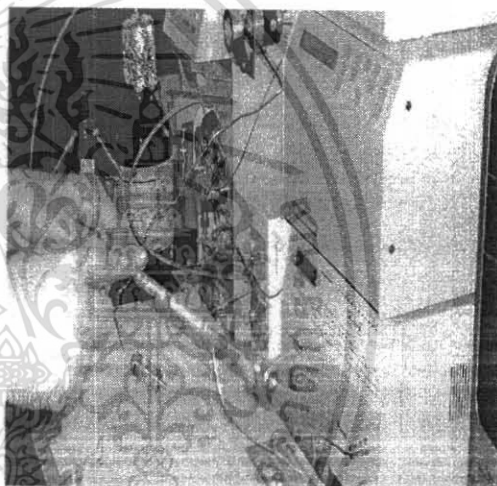
รูปที่ 3.5 ปุ่ม



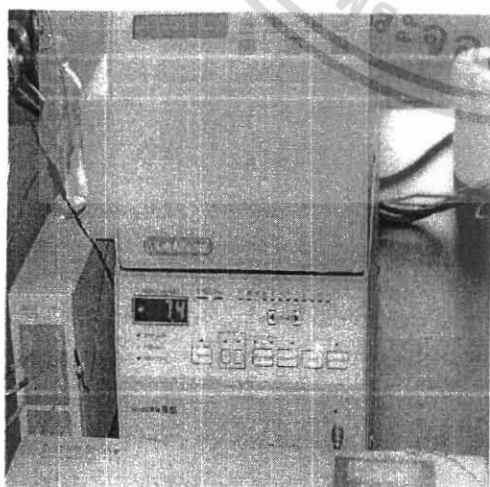
รูปที่ 3.6 อุปกรณ์ใส่แก๊ส



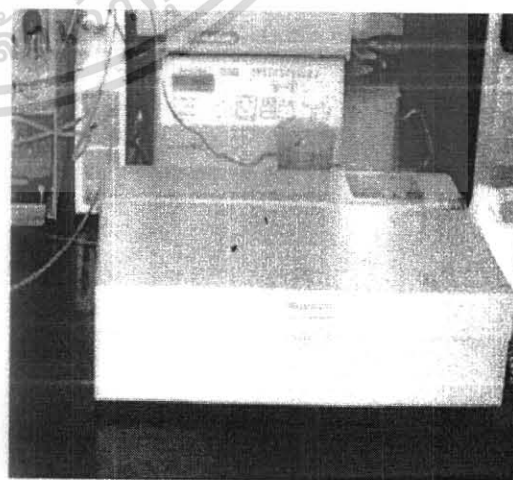
รูปที่ 3.7 อุปกรณ์ป้องกันคอถัมน์



รูปที่ 3.8 คอถัมน์



รูปที่ 3.9 ดิเทคเตอร์



รูปที่ 3.10 เครื่องควบคุมอุณหภูมิของคอถัมน์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

11. เมื่อเส้นพื้นฐานนิ่งแล้วกดปุ่ม Purge ที่ดีเทคเตอร์อีกครั้ง แล้วรออีกประมาณ 20 นาที ก่อนฉีดสารตัวอย่าง
12. ฉีดตัวอย่างที่ต้องการวิเคราะห์โดยใช้หลอดฉีดที่ใช้สำหรับ HPLC ซึ่งชุดตัวอย่างที่มีปริมาตร 60 ไมโครลิตร โดยก่อนที่จะฉีดเข้าเครื่อง HPLC ต้องไล่ฟองอากาศออกจากหลอดฉีดก่อนทุกครั้ง
13. ผลการวิเคราะห์จะแสดงออกมาในรูปของโครมาโตแกรมที่แสดงในหน้าจอของคอมพิวเตอร์
14. เมื่อวิเคราะห์เสร็จแล้ว จะต้องล้างอุปกรณ์ป้องกันคอลัมน์ คอลัมน์ และดีเทคเตอร์ด้วยอะซิโตน ส่วนคอลัมน์เมื่อล้างด้วยอะซิโตนแล้วจะต้องบรรจุด้วยเมทานอลก่อนจัดเก็บ



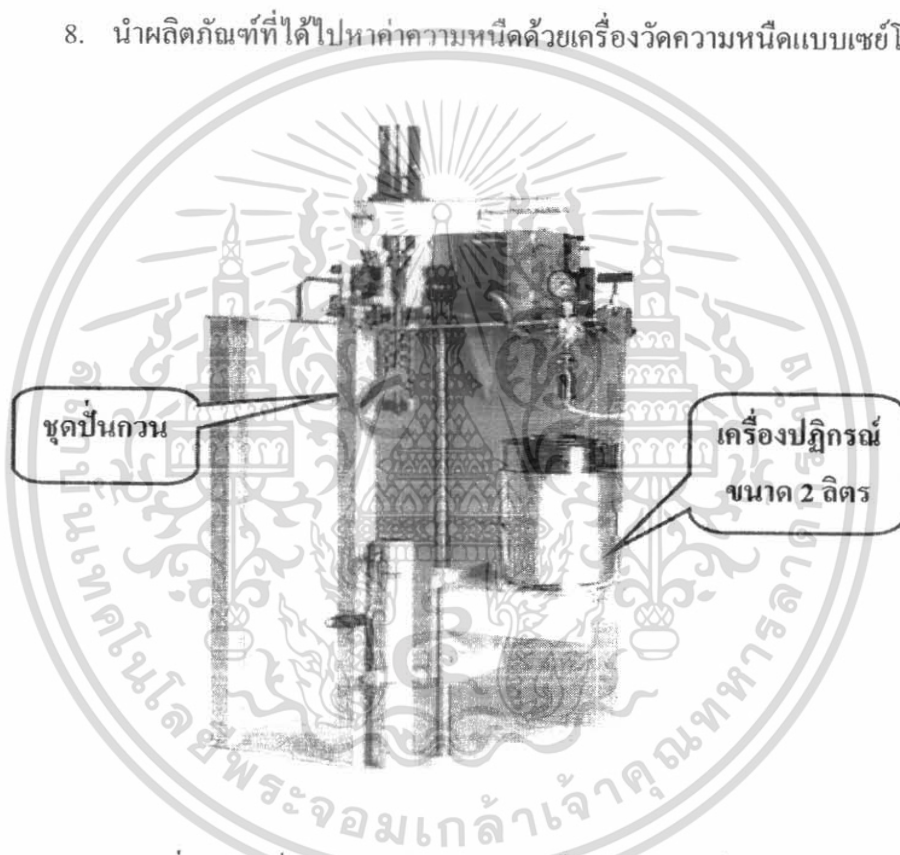
รูปที่ 3.11 แสดงช่องสำหรับฉีดสารตัวอย่าง

### 3.3.5 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มกับเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 2 ลิตรที่มีชุดปั่นกววน

1. เตรียมน้ำมันปาล์มและเมทานอลที่อัตราส่วน โดยโมลเท่ากับ 1:40
2. นำสารตั้งต้นทั้งหมดใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์ที่เตรียมไว้ จากนั้นจึงประกอบอุปกรณ์ส่วนอื่นๆ ดังรูปที่ 3.12 เมื่อประกอบอุปกรณ์เข้าด้วยกันแล้วจึงควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ให้คงที่ที่ 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ
3. ไล่อากาศภายในเครื่องปฏิกรณ์ออก โดยการป้อนคาร์บอนไดออกไซด์แทนที่

เอกสารนี้เป็นทรัพย์สินของสำนักงานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4. ป้อนคาร์บอนไดออกไซด์ ด้วยปั๊มอัดความดันสูงจนได้ความดันตามที่ต้องการ เมื่อในเครื่องปฏิกรณ์นั้นอิ่มตัวด้วยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต
5. เดินเครื่องปฏิกรณ์ ใบกวนในเครื่องปฏิกรณ์จะหมุน แล้วจึงเริ่มจับเวลา
6. เมื่อครบเวลาในการทำปฏิกิริยา จึงไล่คาร์บอนไดออกไซด์ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ แล้วนำเอาผลิตภัณฑ์ออกมา
7. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ตั้งทิ้งไว้จนเกิดการแยกชั้นของน้ำมันกับเมทานอล โดยชั้นบนคือ เมทานอลที่ไม่เกิดปฏิกิริยาส่วนชั้นกลางคือผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้และชั้นล่างคือ กลีเซอริน ตามลำดับ
8. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปหาค่าความหนืดด้วยเครื่องวัดความหนืดแบบเชย์โบลท์



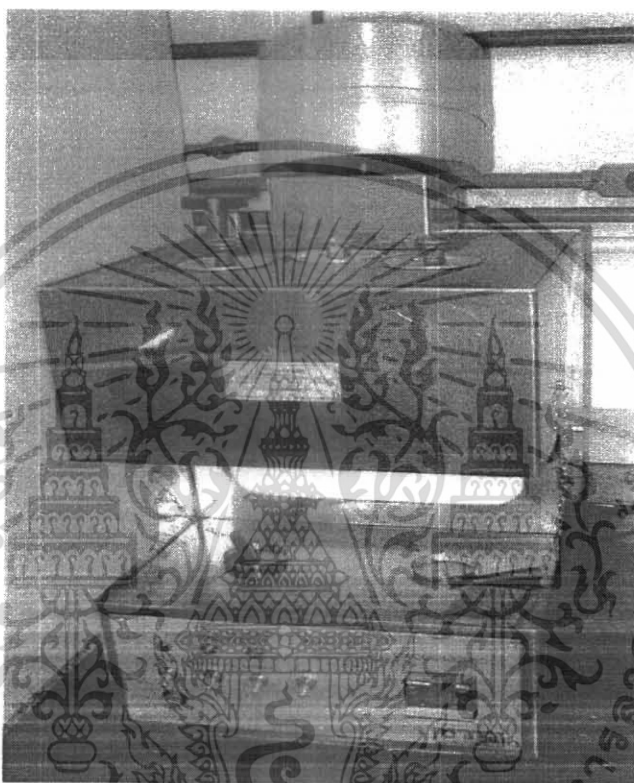
รูปที่ 3.12 เครื่องปฏิกรณ์ขนาด 2 ลิตรที่มีชุดของการปั่นกวน

### 3.3.6 การหาค่าความหนืดของไบโอดีเซลโดยเครื่องวัดความหนืดแบบเชย์โบลท์

1. เปิดสวิทช์เครื่องวัดความหนืดหลังจากได้เติมน้ำมันลงในถังบรรจุน้ำมัน แล้วเปิดสวิทช์ไฟที่ให้แสงสว่างที่ด้านขวาของสวิทช์เปิดเครื่อง
2. ตั้งค่าอุณหภูมิถังบรรจุน้ำมัน 40 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นปล่อยให้ถังบรรจุน้ำมันมีอุณหภูมิคงที่
3. ใช้จุกคออร์กูดที่ปากทางออกของหลอดบรรจุของเหลว ของเครื่องวัดความหนืด
4. เทของเหลวที่ต้องการวัดในปริมาตร 60 มิลลิลิตร ลงในหลอด

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

5. ปล่อยให้อุณหภูมิของเหลวที่ต้องการวัดมีค่าเท่ากับน้ำมันในถัง (ใช้เวลาประมาณ 25 นาที)
6. ค้างจุกคอรั้ง (โดยใช้โซ่ค้ำ) ของหลอดบรรจุของเหลวออกและเริ่มจับเวลาทันที
7. เมื่อของเหลวที่ต้องการวัดมีปริมาตรถึงจุดที่กำหนด (60 มิลลิลิตร) หยุดเวลา
8. จดเวลาที่ได้ และทำซ้ำอีกครั้ง



รูปที่ 3.13 เครื่องวัดความหนืดแบบเชย์โบลท์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลของการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในการทดลองนี้ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอน ดังนี้

- 1) การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากกรดไขมันไตรโอดีเอตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร
- 2) การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร
- 3) การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 2 ลิตรที่มีการปั่นกววน

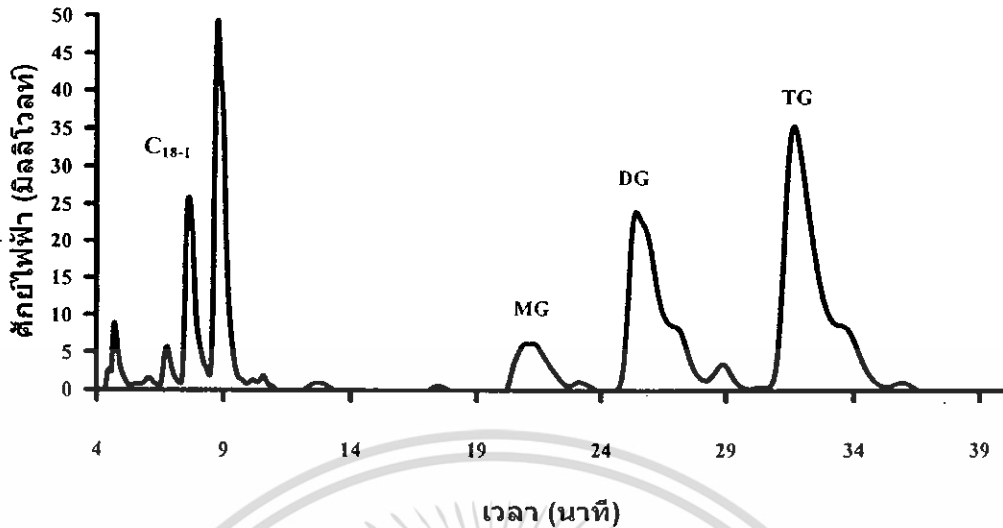
โดยการทดลองในตอนที่ 1 (หัวข้อที่ 4.1) เป็นการศึกษาเพื่อให้เกิดความเข้าใจ ในการเข้าทำปฏิกิริยาของเมทานอลกับกรดไขมันไตรโอดีเอต โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และศึกษากลไกหรือผลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต เมื่อทราบถึงกลไกที่เกิดขึ้นในตอนที่ 1 แล้วจึงขยายผลทำการทดลองในรูปแบบการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร เพื่อศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในการช่วยทำปฏิกิริยาโดยเลือกใช้น้ำมันปาล์มสำเร็จรูปที่มีจำหน่ายในเชิงพาณิชย์ เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา และในการทดลองตอนสุดท้าย (หัวข้อที่ 4.3) เป็นการศึกษาความน่าจะเป็นในการลดความหนืดของน้ำมันปาล์มพร้อมกับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล ภายใต้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่มีระบบปั่นกววนช่วยในการผสม โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 2 ลิตร

#### 4.1 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากกรดไขมันไตรโอดีเอต

##### 4.1.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของกรดไขมันไตรโอดีเอตด้วยเทคนิค HPLC

งานวิจัยนี้ทำเพื่อศึกษาผลของการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันไตรโอดีเอตกับเมทานอล โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา ทำการศึกษาอิทธิพลของความดันของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวกลางในช่วงความดัน 15, 20 และ 25 เมกะปาสคาล อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไขมันไตรโอดีเอตกับเมทานอลเป็น 1 : 40 อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส ทำการทดลองในช่วงเวลา 30-100 นาที

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของกรดไขมันไตรโอดีเอตที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค HPLC สามารถแสดงองค์ประกอบทางเคมี เป็น โครมาโตแกรมดังรูปที่ 4.1

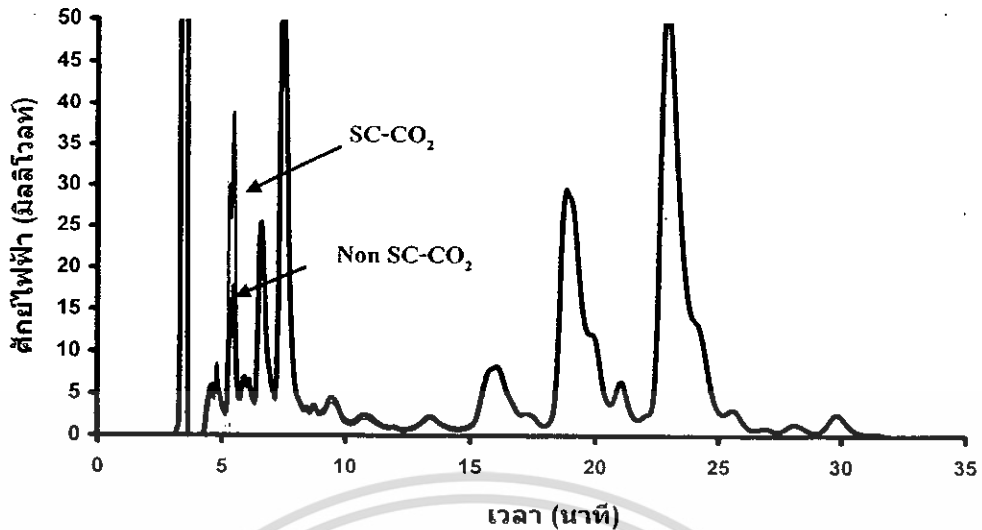


รูปที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของกรดไขมันไตรโอสเตอ

จากรูปที่ 4.1 พบว่าช่วงเวลาในการเกิดขึ้นขององค์ประกอบทางเคมีของกรดไขมันไตรโอสเตอแตกต่างกัน โดยในช่วง 4-10 นาที เป็นกลุ่มของกรดไขมันโอเลอิก และในช่วง 19-35 นาที เป็นกลุ่มของกรดไขมันไตรโอสเตอ ที่ประกอบไปด้วย โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และ ไตรกลีเซอไรด์ ตามลำดับ

#### 4.1.2 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

เพื่อให้การทดลองสามารถเปรียบเทียบผลได้ จึงทำการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากการทำปฏิกิริยาของกรดไขมันไตรโอสเตอกับเมทานอลโดยไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต แล้วนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับผลการทดลองโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ที่ความดัน 15 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทดลอง 70 นาที ซึ่งผลการทดลองดังกล่าวได้แสดงองค์ประกอบทางเคมี และร้อยละ โดยน้ำหนักของไบโอดีเซล ที่เกิดขึ้นของทั้งสองการทดลอง ดังในรูปที่ 4.2

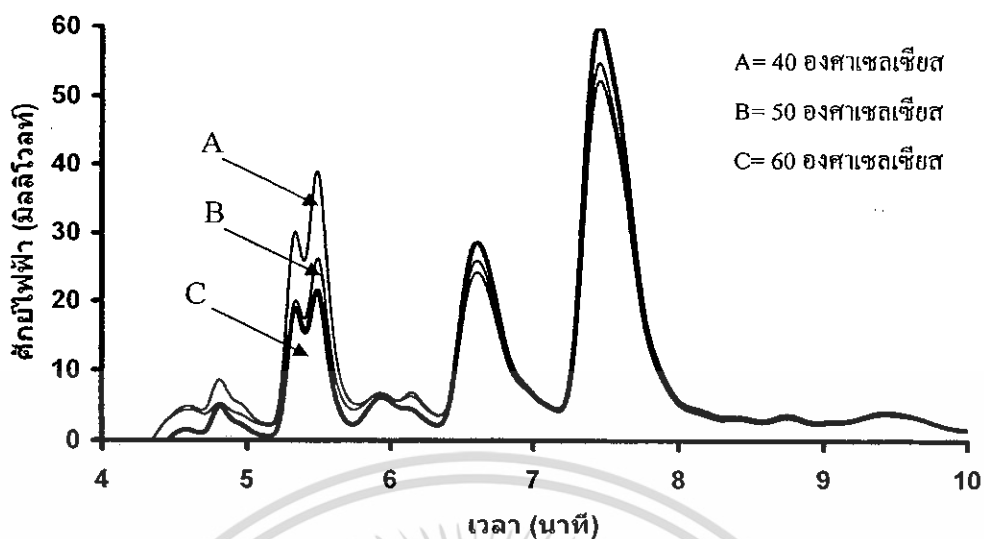


รูปที่ 4.2 HPLC โครมาโตแกรม เปรียบเทียบผลของการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

จากโครมาโตแกรมดังรูปที่ 4.2 เมื่อเปรียบเทียบโครมาโตแกรมในรูปที่ 4.1 พบว่ากรดไขมันไตรโกลีเอตที่ผ่านการทำปฏิกิริยาโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตและกรดไขมันไตรโกลีเอตที่ผ่านการทำปฏิกิริยาโดยไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่สภาวะเดียวกัน ปรากฏพีคของไบโอดีเซลขึ้นในช่วงเวลาที่ 5-7 นาที เมื่อเปรียบเทียบแล้ว พบว่าการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต มีปริมาณของไบโอดีเซลเกิดขึ้นน้อยกว่า ซึ่งแสดงให้เห็นว่าคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตมีผลต่อการทำปฏิกิริยาของกรดไขมันไตรโกลีเอตกับเมทานอล

#### 4.1.3 ผลของอุณหภูมิที่มีต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

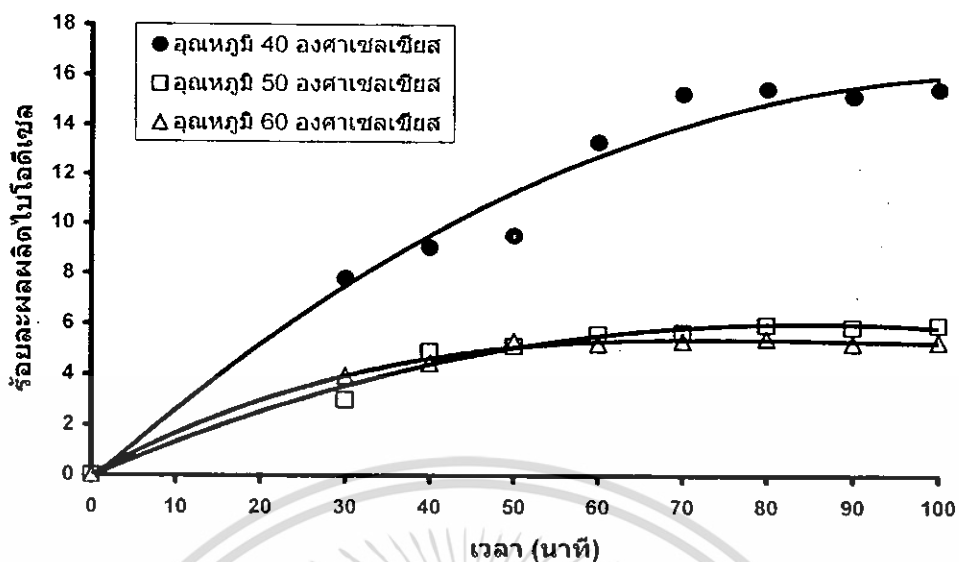
ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่อุณหภูมิ 40 , 50 และ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งจากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของกรดไขมันไตรโกลีเอต ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่ความดัน 15 เมกะปาสคาล ใช้เวลาในการทดลอง 70 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไขมันไตรโกลีเอตกับเมทานอลเป็น 1 : 40 สามารถนำมาเปรียบเทียบได้ ดังแสดงในรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 HPLC โครมาโตแกรมของ ไบโอดีเซลที่อุณหภูมิต่างๆ

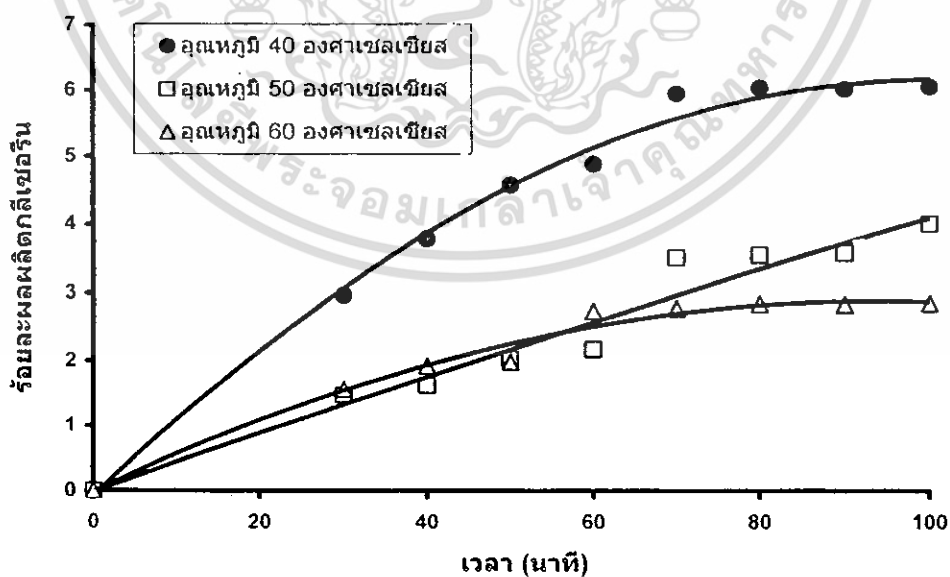
จากรูปที่ 4.3 พบว่า ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ที่เส้นกราฟ A ได้ปริมาณไบโอดีเซลสูงกว่าอุณหภูมิ 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

ผลการสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่เวลา 30 , 40 , 50 , 60 , 70 , 80 , 90 และ 100 นาที ที่อุณหภูมิ 40 , 50 และ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะปาสคาล ดังแสดงในรูปที่ 4.4 พบว่า ปริมาณร้อยละผลผลิตที่เวลา 30 , 40 และ 50 นาที เป็นช่วงที่สารเริ่มทำปฏิกิริยากัน มีแนวโน้มการเกิดที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว และสูงสุดที่เวลา 70 นาที มีปริมาณร้อยละของผลผลิตเท่ากับ 15.34 หลังจากนั้น เริ่มคงที่ ซึ่งการทำปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สมดุล จากกราฟจะเห็นว่า ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส มีปริมาณร้อยละผลผลิตสูงกว่าที่อุณหภูมิ 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยที่อุณหภูมิ 50 และ 60 องศาเซลเซียส จะมีปริมาณร้อยละผลผลิตใกล้เคียงกัน และเริ่มเข้าสู่สมดุลที่เวลา 70 นาที



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลผลิตไอโอดีนกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

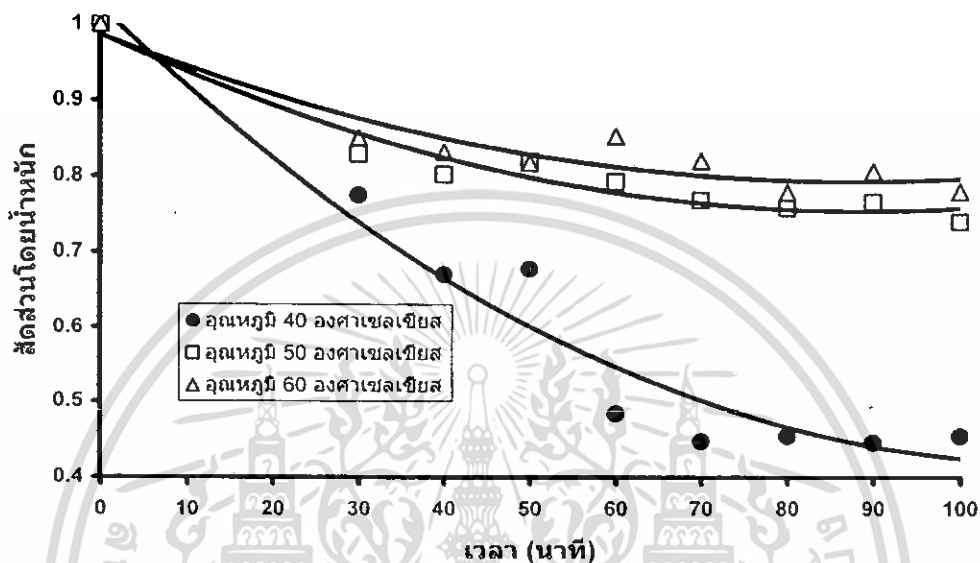
ร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรินที่ได้จากการทดลอง มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับการเพิ่มขึ้นของไอโอดีน เนื่องจากกลีเซอรินเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาของสารตั้งต้นทั้งสองชนิด และจากผลของอุณหภูมิที่มีต่อการเกิดไอโอดีนได้กล่าวไว้แล้วในตอนต้น สามารถสังเกตเส้นกราฟที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ซึ่งมีค่าสูงชันมากกว่าเส้นอื่นๆ อันเป็นผลมาจากปริมาณไอโอดีนที่สูงนั่นเอง ดังแสดงในรูปที่ 4.5



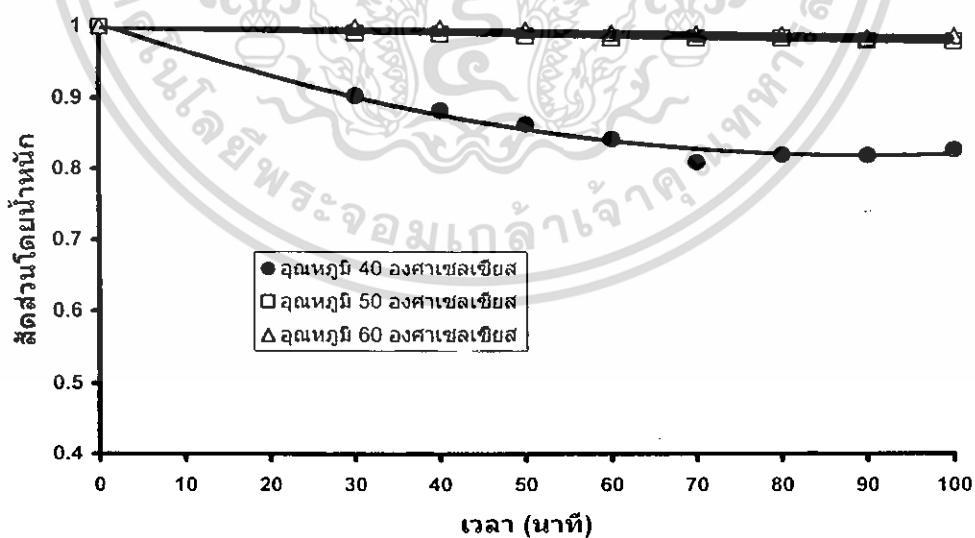
รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรินกับเวลาในการทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัดส่วนโดยน้ำหนักของโมโนกลีเซอไรด์ จะมีค่าลดลงเนื่องจาก เป็นองค์ประกอบหนึ่ง ของ กรดไขมันไตรโอลลีเอต และทำปฏิกิริยาง่ายกว่าส่วนอื่นๆ ดังจะได้กล่าวต่อไป จะเห็นว่าที่เส้น อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส มีการลดลงของ โมโนกลีเซอไรด์อย่างชัดเจน โดยที่เส้นอุณหภูมิ 50 และ 60 องศาเซลเซียส ลดลงน้อยมาก



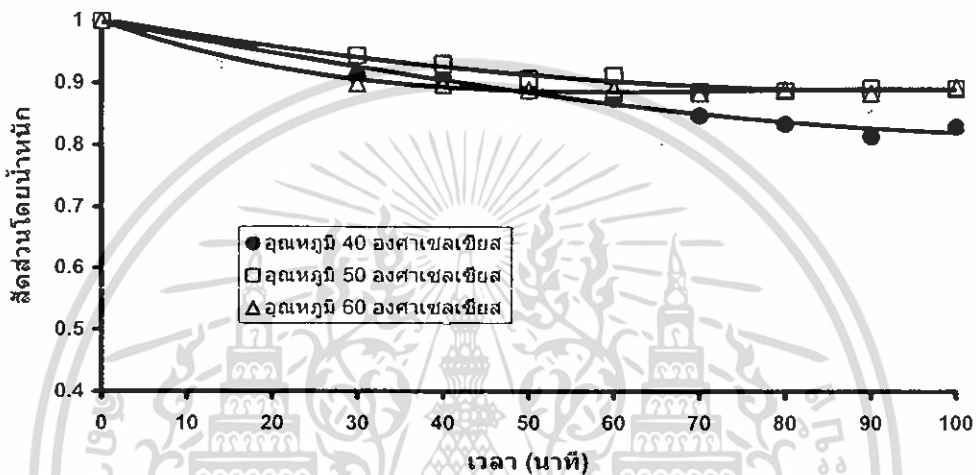
รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโดยน้ำหนักของโมโนกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา



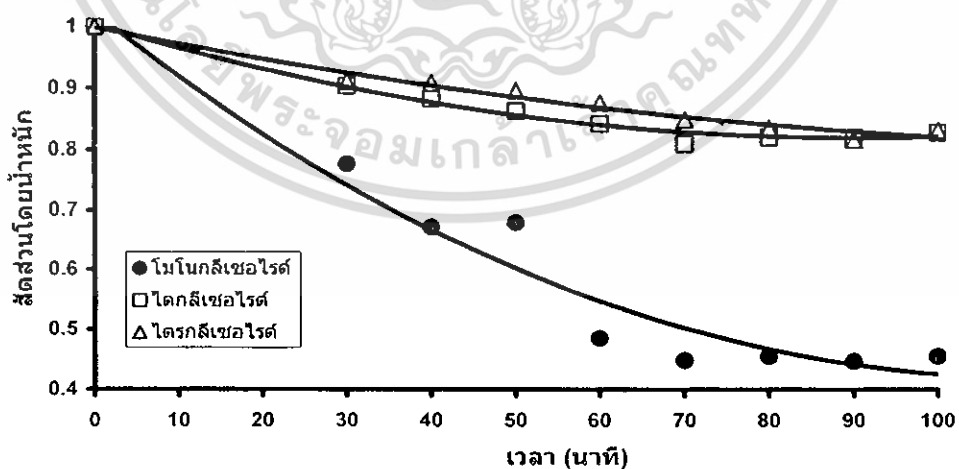
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโดยน้ำหนักของไดกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา

สัดส่วนโดยน้ำหนักของไดกลีเซอไรด์ที่ปรากฏในรูปที่ 4.7 ซึ่งให้เห็นว่าไดกลีเซอไรด์จะทำปฏิกิริยาได้น้อยมาก ส่วนหนึ่งเป็นเพราะว่าโมโนกลีเซอไรด์เข้าทำปฏิกิริยาได้ดีกว่า แต่ที่เส้นอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ก็เริ่มมีการทำปฏิกิริยาที่ดีขึ้น มีแนวโน้มลดลง

เมื่อพิจารณารูปที่ 4.8 ซึ่งเป็นสัดส่วนโดยน้ำหนักของไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งมีปริมาณการลดลงที่น้อยมากอาจจะเนื่องมาจากไตรกลีเซอไรด์มีขนาดที่ใหญ่กว่า ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ถึง 1 และ 2 เท่า จึงทำให้เข้าทำปฏิกิริยาได้น้อย



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโดยน้ำหนักของไตรกลีเซอไรด์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา

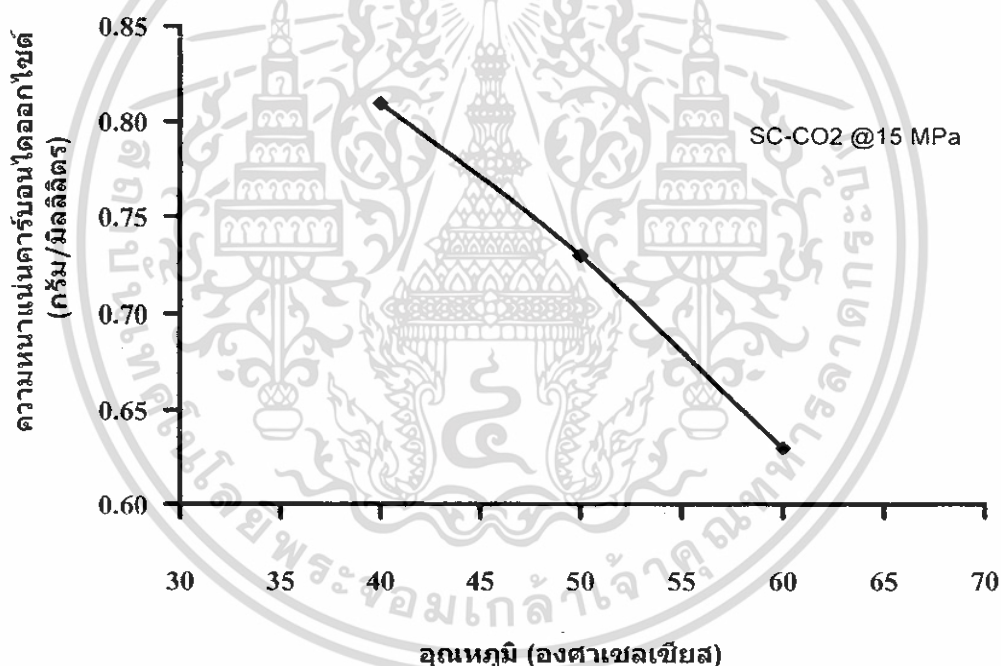


รูปที่ 4.9 เปรียบเทียบสัดส่วนโดยน้ำหนักของ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากการลดลงของ โมโนกลีเซอไรด์ ไคกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ในระหว่างการเข้าทำปฏิกิริยากับเมทานอล เมื่อนำมาเปรียบเทียบกับอุณหภูมิคงที่ที่ 40 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่าเส้นกราฟของโมโนกลีเซอไรด์มีปริมาณลดลงอย่างมาก เนื่องจากโมโนกลีเซอไรด์มีขนาดโครงสร้างที่เล็กกว่า ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่า ไบโอดีเซลที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่ มาจากการเข้าทำปฏิกิริยาของโมโนกลีเซอไรด์กับเมทานอล ส่วนไคกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ที่มีขนาดโครงสร้างที่ใหญ่กว่านั้นก็เข้าทำปฏิกิริยาได้ แต่มีปริมาณการเปลี่ยนแปลงน้อย

จากการทดลองพบว่า การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่ความดัน 15 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส มีปริมาณไบโอดีเซลสูงกว่าที่อุณหภูมิ 50 และ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นผลมาจากความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ โดยพบว่าที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส มีค่าความหนาแน่นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์สูงกว่าที่อุณหภูมิ 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 4.10

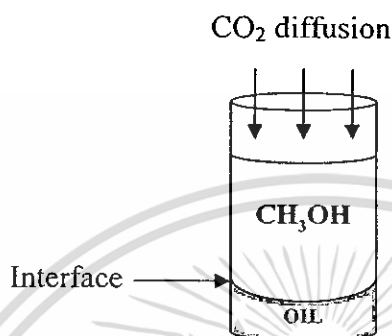


รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับความหนาแน่นของแก๊ส

#### 4.1.4 สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

จากผลการทดลองพบว่า การสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร มีปริมาณร้อยละของไบโอดีเซลสูงกว่าการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า คาร์บอนไดออกไซด์มีผลต่อการเกิดไบโอดีเซล เนื่องจากในระบบที่ออกแบบการทดลอง พบว่า การบรรจุเมทานอลและ

การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์มีผลต่อระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยา จึงจำเป็นต้องประมาณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ในเมทานอล โดยสมมติให้การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เกิดขึ้นในระนาบเดียว ผ่านพื้นที่ตั้งฉากของบริเวณพื้นผิวของเมทานอล ดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 แบบจำลองการแพร่ผ่านชั้นเมทานอลของคาร์บอนไดออกไซด์

จากผลการคำนวณ ดังตารางที่ 4.1 สามารถหาความสัมพันธ์ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตที่มีผลต่อการเกิดไบโอไดเซลได้ โดยหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่เข้าสู่ชั้นของเมทานอล โดยใช้สมการที่ (4.1) [9] จากการคำนวณที่แสดงไว้ใน ภาคผนวก ง ดังตารางที่ 4.1

$$D_{AB} = \frac{0.001858T^{3/2} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} \quad (4.1)$$

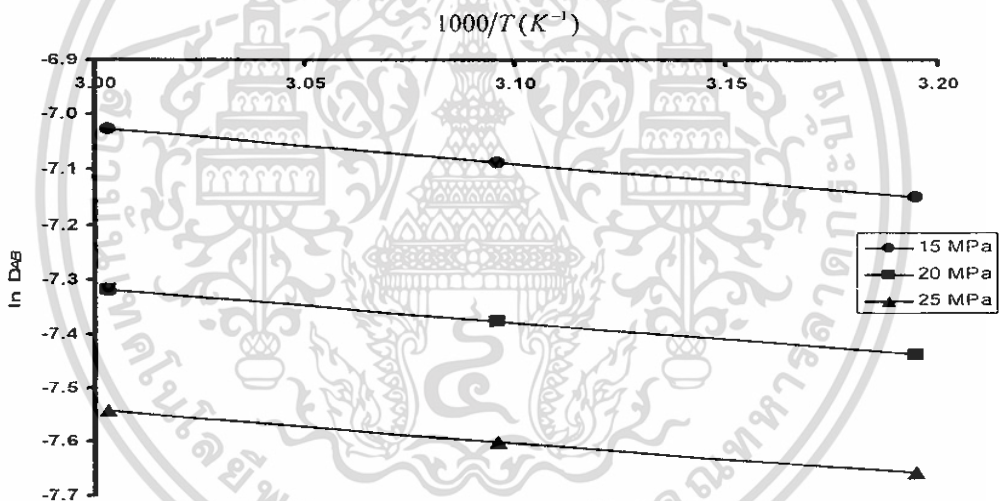
- $D_{AB}$  = สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเมทานอล (ซม.<sup>2</sup>/วินาที)  
 $T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)  
 $M_A$  = น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์  
 $M_B$  = น้ำหนักโมเลกุลของเมทานอล  
 $P$  = ความดัน (เมกะปาสกาล)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ความดัน 15 เมกะปาสกาล

อุณหภูมิ (°C)	สัมประสิทธิ์การแพร่ $D_{AB}$ ( $\text{cm}^2/\text{วินาที}$ )
40	$7.85 \times 10^{-4}$
50	$8.35 \times 10^{-4}$
60	$8.86 \times 10^{-4}$

จากผลการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่จะมีค่าสูงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะปาสกาล จะมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูงที่สุดมีค่าเท่ากับ  $8.86 \times 10^{-4}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที เพื่อให้เห็นภาพได้ชัดเจนขึ้น จึงแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์กับเศษส่วนอุณหภูมิสัมบูรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.12 ความสัมพันธ์ของค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กับเศษส่วนอุณหภูมิสัมบูรณ์ที่ความดันต่างๆ

จากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่ได้ จึงนำมาประมาณเวลาที่ใช้ในการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นของเมทานอลเพื่อช่วยในการเข้าทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งสามารถประมาณค่าเวลาใช้ในการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ได้จากสมการที่ (4.2) [15]

$$\frac{M_i}{M_\infty} = \frac{4}{L} \left( \frac{D_{AB} t}{\pi} \right) \quad (4.2)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \text{กำหนดให้มีค่าเท่ากับ } 0.95 \text{ (-)}$$

$M_t$  = ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เวลาใดๆ

$M_\infty$  = ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่เวลานอนันต์

$L$  = ความสูงของชั้นเมทานอลที่อยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ (เซนติเมตร)

$t$  = เวลาที่ใช้ในการแพร่ผ่านชั้นเมทานอล (นาท)

เมื่อประมาณค่าเวลาที่ใช้ในการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ผ่านชั้นของเมทานอลโดยใช้สมการที่ (4.2) จะให้ค่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิและความดันต่อเวลาในการแพร่ของแก๊ส

อุณหภูมิ (°C)	เวลาที่ใช้ในการแพร่ผ่าน (นาท)		
	ความดัน 15 (เมกะปาสคาล)	ความดัน 20 (เมกะปาสคาล)	ความดัน 25 (เมกะปาสคาล)
40	56	75	94
50	53	71	88
60	50	67	83

จากตารางที่ 4.2 พบว่า เวลาที่ได้จากการคำนวณมีค่าอยู่ในช่วง 50-90 นาท ซึ่งก็สอดคล้องกับผลการทดลองที่ ปริมาณร้อยละ โดยน้ำหนักของไบโอดีเซลเกิดมาก และเริ่มคงที่ที่เวลาในช่วงดังกล่าว ซึ่งเป็นการยืนยันผลของการทดลองได้

#### 4.1.5 ผลการวิเคราะห์สมดุลปฏิกิริยาเคมี

ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิหนึ่งจะมีค่าคงที่สมดุลค่าหนึ่งเป็นค่าเฉพาะของปฏิกิริยานั้นๆ โดยที่การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน เป็นค่าความแตกต่างของพลังงานอิสระระหว่างผลิตภัณฑ์กับสารทำปฏิกิริยาซึ่งอยู่ในสภาวะมาตรฐาน โดยการคำนวณหาเศษส่วนย่อย( $y_i$ ) ของสารแต่ละชนิด จากสูตรการคำนวณในสมการที่ (4.3) โมลของสารใดๆ( $n_i$ ) และโมลรวมของสาร( $n$ ) ได้จากข้อมูลที่ได้ในทดลองโดยสารที่ใช้ในการคำนวณเป็นสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ออกมา ดังนี้ 1) ไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมันไตรโอเลียด 2) เมทานอล 3) ไบโอดีเซล 4) กลีเซอริน และเกิดปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน ดังที่ได้รายงานไว้ในทฤษฎีที่เกี่ยวข้องแล้วนั้น จะมีการเพิ่มส่วนของสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์อีก คือ 1) โมโนกลีเซอไรด์ 2) ไดกลีเซอไรด์ สูตรการคำนวณในสมการที่ (4.3)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$y_i = \frac{n_j}{n} \quad (4.3)$$

เมื่อได้ค่าเศษส่วนย่อยของสารแต่ละตัวแล้วจึงนำผลที่ได้ไปคำนวณหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาโดยแทนค่าลงในสมการที่ (4.4)-(4.6)

$$\text{ปฏิกิริยาที่ 1} \quad K_{eq2.1} = \frac{y_{Bio} y_{DG}}{y_{TG} y_{MeOH}} \quad (4.4)$$

$$\text{ปฏิกิริยาที่ 2} \quad K_{eq2.2} = \frac{y_{Bio} y_{MG}}{y_{DG} y_{MeOH}} \quad (4.5)$$

$$\text{ปฏิกิริยาที่ 3} \quad K_{eq2.3} = \frac{y_{Bio} y_{GL}}{y_{MG} y_{MeOH}} \quad (4.6)$$

เมื่อแทนค่าเศษส่วนย่อยของสารแต่ละตัวลงในสมการที่ (4.4)-(4.6) จะได้ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา

อุณหภูมิ (°ซ)	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา ( $K \times 10^{-3}$ )		
	ปฏิกิริยาที่ 1	ปฏิกิริยาที่ 2	ปฏิกิริยาที่ 3
40	2.79	1.04	0.50
50	1.00	0.44	0.42
60	0.98	0.42	0.30

จากสมการของอาร์เรเนียส [16] อัตราเร็วปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารองค์ประกอบ และแปรผันตามค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา ซึ่งแปรผันตามอุณหภูมิ ดังนี้

$$K = A \exp^{-E/RT} \quad (4.7)$$

ค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยา ( $\Delta H$ ) คำนวณได้โดยการเปลี่ยนรูปสมการเป็นสมการเส้นตรง ดังสมการที่ (4.8)

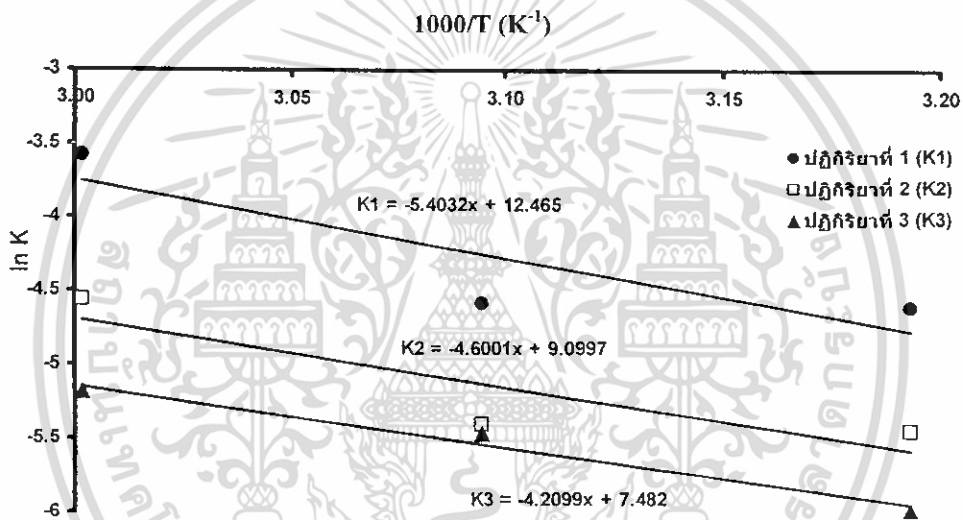
$$\ln K = \ln A - E/RT \quad (4.8)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

( $\Delta H$ ) เป็นพลังงานที่จำเป็นในการก่อตัวสารเชิงซ้อนกัมมันต์ ซึ่งเป็นที่มาของค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยา ในสมการของอาร์เรเนียส ( $E = \Delta H$ ) ดังนั้นจะเขียนสมการที่ (4.8) ได้

$$\ln K = \ln A - \Delta H / RT \quad (4.9)$$

เมื่อได้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาแล้ว นำมาเขียนกราฟระหว่าง  $\ln K$  กับ  $1/T$  เพื่อนำค่าความชันของกราฟที่ได้ซึ่งมีค่าเท่ากับเศษส่วนของระดับค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยากับค่าคงที่ของแก๊ส ( $\Delta H/R$ ) จากความชันนี้นำไปอธิบาย การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวกลางได้ ซึ่งจากข้อมูลดังกล่าวได้ผล เป็นดังแสดงในรูปที่ 4.13



รูปที่ 4.13 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับอุณหภูมิ

จากรูปที่ 4.13 สามารถนำสมการทั้งสามสมการจากกราฟ มาหาค่าความร้อนของปฏิกิริยาต่างๆ ได้ และแสดงผลในตารางที่ 4.4 โดยค่าความร้อนของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ได้จากการทดลองนี้เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับค่าความร้อนของปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐานของปฏิกิริยาซึ่งสามารถคำนวณได้จากเอนทาลปีมาตรฐานของการเกิดของสาร ดังนั้นค่าความร้อนของปฏิกิริยาในแต่ละปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้ดังนี้ [4]

$$\Delta H_1 = (\Delta H_{f\text{Bio}}^\circ + \Delta H_{f\text{DG}}^\circ) - (\Delta H_{f\text{TG}}^\circ + \Delta H_{f\text{MeOH}}^\circ) \quad (4.10)$$

$$\Delta H_2 = (\Delta H_{f\text{Bio}}^\circ + \Delta H_{f\text{MG}}^\circ) - (\Delta H_{f\text{DG}}^\circ + \Delta H_{f\text{MeOH}}^\circ) \quad (4.11)$$

$$\Delta H_3 = (\Delta H_{f\text{Bio}}^\circ + \Delta H_{f\text{GL}}^\circ) - (\Delta H_{f\text{MG}}^\circ + \Delta H_{f\text{MeOH}}^\circ) \quad (4.12)$$

ค่าความร้อนปฏิกิริยารวม เกิดจากการรวมสมการที่ (4.10)-(4.12)

$$\Delta H_T = (3\Delta H_{f\text{Bio}}^\circ + \Delta H_{f\text{GL}}^\circ) - (\Delta H_{f\text{TG}}^\circ + 3\Delta H_{f\text{MeOH}}^\circ) \quad (4.13)$$

โดยค่าความร้อนของสารต่างๆ ที่เกี่ยวข้องมีดังนี้ [17]

$$\Delta H_f^\circ \text{ ของ กรดไขมันไตร โอลีเอต} = -1562.52 \text{ กิโลจูลต่อโมล}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ ของ ไดกลีเซอไรด์} = -1229.66 \text{ กิโลจูลต่อโมล}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ ของ โมโนกลีเซอไรด์} = -896.80 \text{ กิโลจูลต่อโมล}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ ของ เมทานอล} = -129.48 \text{ กิโลจูลต่อโมล}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ ของ กลีเซอริน} = -563.94 \text{ กิโลจูลต่อโมล}$$

$$\Delta H_f^\circ \text{ ของ เมทิล โอลีเอต} = -521.33 \text{ กิโลจูลต่อโมล}$$

ตารางที่ 4.4 ค่าความร้อนของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้ SC-CO<sub>2</sub>

ปฏิกิริยาการแตกสลาย	ความร้อนการเกิดปฏิกิริยา (กิโลจูล/โมล)	
	SC-CO <sub>2</sub> @15 MPa	ทฤษฎี [17]
ไตรกลีเซอไรด์	45	59
ไดกลีเซอไรด์	38	59
โมโนกลีเซอไรด์	35	59
ปฏิกิริยารวม	118	177

จากตารางที่ 4.4 พบว่า ค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยา ที่ได้จากการทดลอง มีค่าเท่ากับ 118 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งมีค่าต่ำกว่า ค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยาทางทฤษฎี ซึ่งมีค่าเท่ากับ 177 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งจากค่าพลังงานที่ได้ อธิบายได้ว่า การทำปฏิกิริยาโดยใช้คาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวกลาง สามารถช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาดีขึ้น และลดค่าพลังงานความร้อน โดยใช้ค่าพลังงานต่ำลง ซึ่งพบว่ามีค่าความร้อน มีแนวโน้มลดลงจากบนลงล่างตามอันดับของปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 4.2 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเชิงพาณิชย์

จากผลการศึกษาในตอนต้นที่ 1 (หัวข้อที่ 4.1) ทำให้เข้าใจถึงผลของความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ ที่มีต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล และระยะเวลาที่ใช้ในการแพร่ผ่านชั้นของเมทานอล โดยในการทดลองนี้ จะใช้ช่วงเวลาที่เหมาะสมที่ได้จากผลของการทดลองในตอนต้นที่ 1 ที่เวลา 60 นาที เป็นเวลาในการทดลอง

### 4.2.1 การศึกษาสมบัติของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ โดยการหาปริมาณกรดไขมันอิสระ

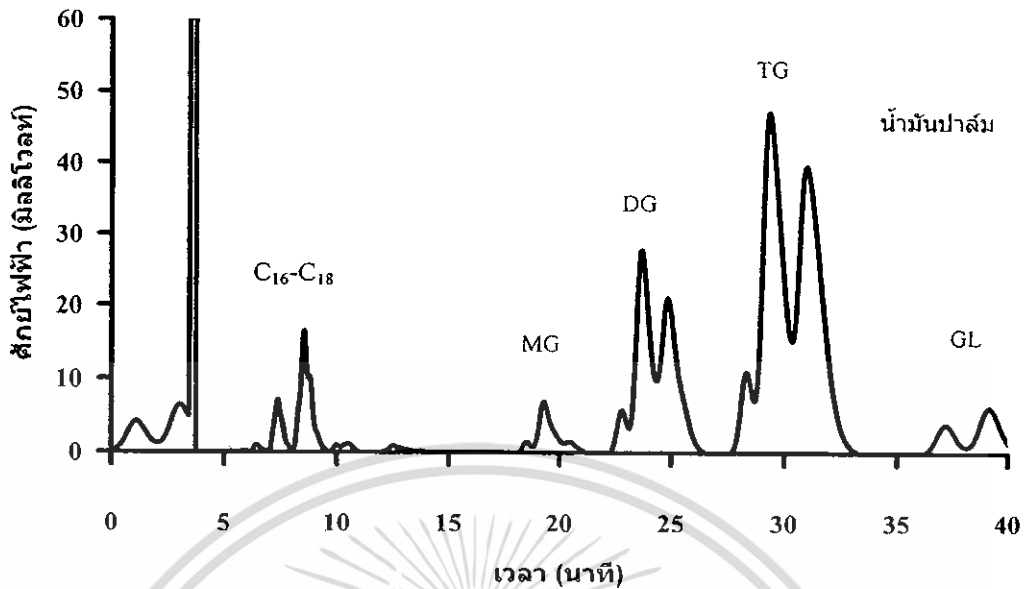
#### (A.O.C.S. Official Method Ca 5a-40)

โดยทั่วไปการตรวจวัดปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยการไทเทรต เป็นการศึกษาขั้นพื้นฐานที่ใช้ตรวจวัดปริมาณกรดไขมัน ซึ่งไทเทรตสารละลายมาตรฐานปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮโดรเจนพาทาเลต ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ฟีนอล์ฟทาเลอินเป็นอินดิเคเตอร์ ซึ่งรายละเอียดแสดงในภาคผนวก ก จากการไทเทรตน้ำมันปาล์ม (ตรามรงค์) พบว่ามีปริมาณกรดไขมันอิสระคิดเป็นกรดโอเลอิกร้อยละ 0.0906 และกรดปาล์มมิดิกร้อยละ 0.0823

ซึ่งแสดงว่าน้ำมันที่ใช้มีกรดไขมันอิสระน้อยมาก จนอาจจะทิ้งได้ จึงอนุมานได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพียงอย่างเดียวเท่านั้น โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลจะเกิดขึ้นน้อยมากจนทิ้งได้

### 4.2.2 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันปาล์มด้วยเทคนิค HPLC

การทดลองนี้ทำเพื่อศึกษาหาผลของการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวกลางเช่นเดียวกับการทดลองในตอนแรก อีกทั้งเป็นการศึกษาถึงผลของสารทำปฏิกิริยา คือ น้ำมันปาล์ม โดยน้ำมันปาล์มเป็นสารตั้งต้นที่มีการนำมาสังเคราะห์ไบโอดีเซลกันมาก เพราะมีราคาที่ถูกและมีมากพอที่จะนำมาใช้สังเคราะห์ไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมได้ โดยนำน้ำมันปาล์มที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยามาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 4.14

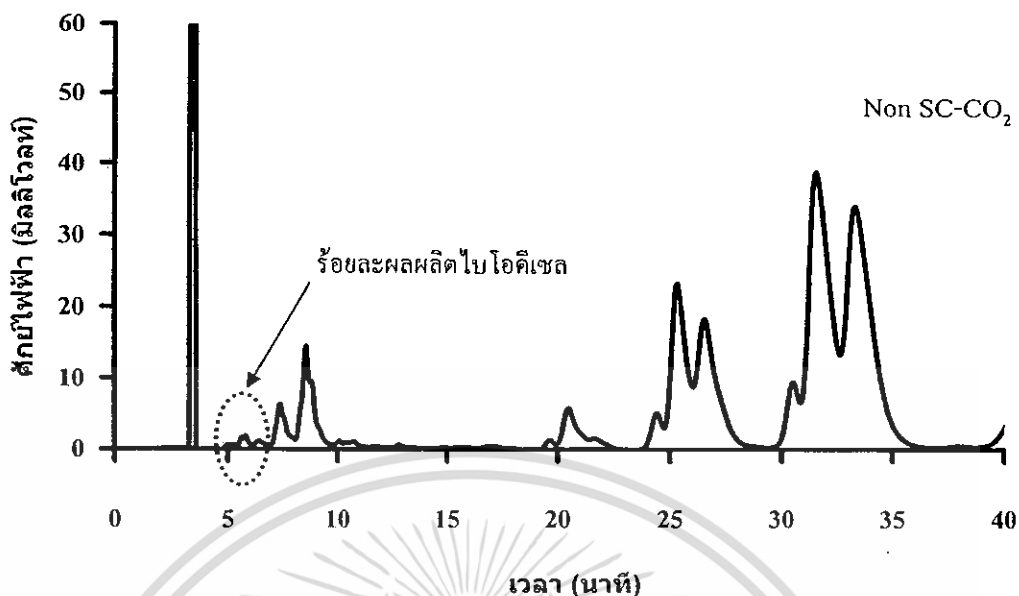


รูปที่ 4.14 องค์ประกอบของน้ำมันปาล์ม

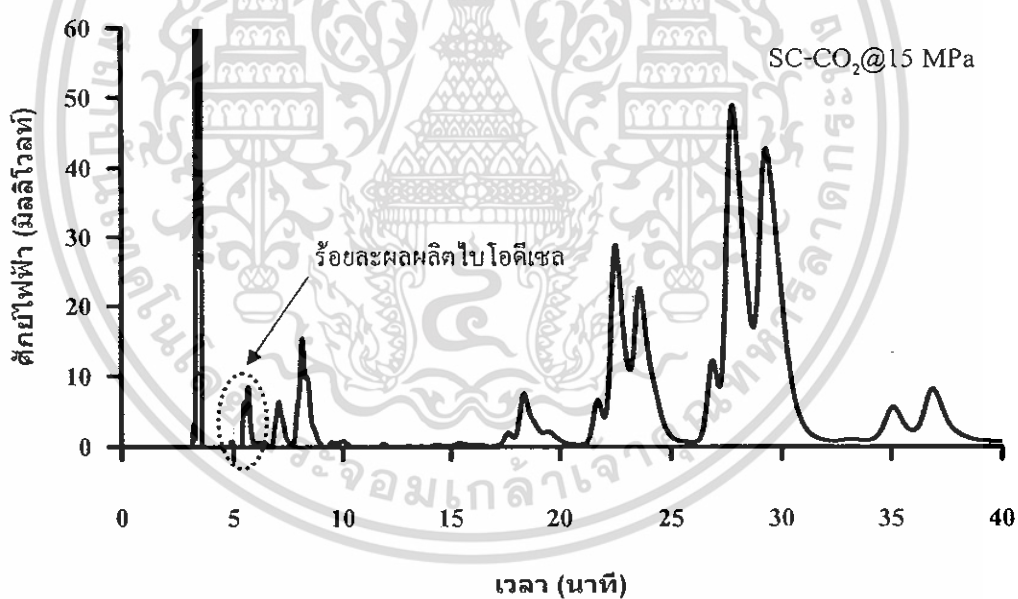
ผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันปาล์มสามารถระบุองค์ประกอบทางเคมีได้เป็นดังนี้ คือ กลุ่มของกรดไขมัน มีกรดไขมันสเตียริกและปาล์มมิติกเป็นองค์ประกอบหลักปรากฏในช่วง 5-10 นาที กลุ่มของกลีเซอไรด์ในช่วง 18-32 นาที ซึ่งประกอบไปด้วย โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ตามลำดับ และปรากฏกลุ่มของกลีเซอรินเป็นกลุ่มสุดท้ายในช่วง 36-42 นาที

#### 4.2.3 ผลของการรับอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

เพื่อให้การทดลองสามารถเปรียบเทียบผลได้ จึงทำการสังเคราะห์ไบโอดีเซล จากการทำปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต จากนั้นจึงทำการทดลองโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ที่สภาวะความดัน 15 เมกะปาสกาล อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ได้แสดงองค์ประกอบทางเคมี และร้อยละ โดยน้ำหนักของไบโอดีเซลที่เกิดขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.15-4.16 ตามลำดับ



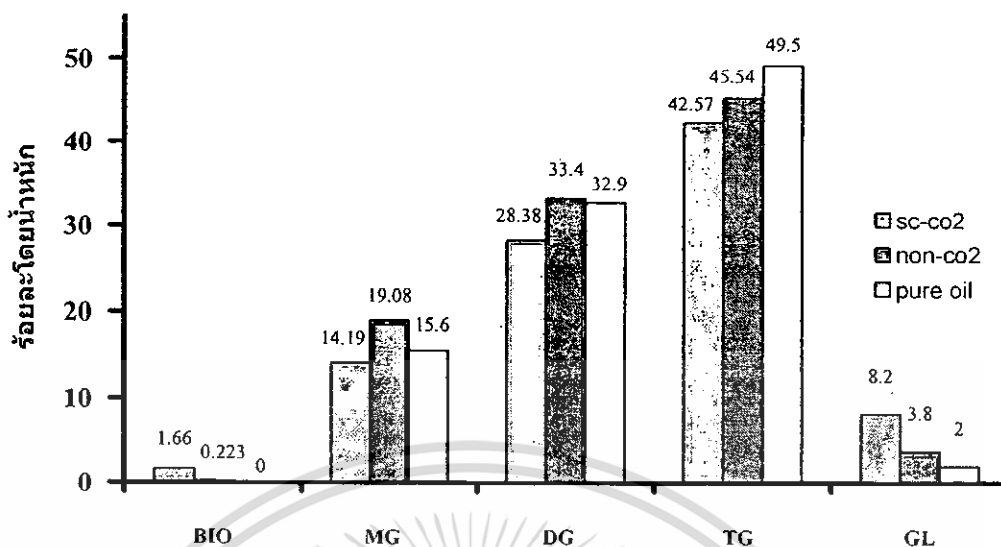
รูปที่ 4.15 ตัวอย่างน้ำมันปาล์มที่ผ่านการทำปฏิกิริยาโดยไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต



รูปที่ 4.16 ตัวอย่างน้ำมันปาล์มที่ผ่านการทำปฏิกิริยาโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

เมื่อเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์องค์ประกอบน้ำมันปาล์มในรูปที่ 4.15-4.16 พบว่าการทดลองโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตสามารถช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี โดยมีแนวโน้มเช่นเดียวกับการทดลองในหัวข้อที่ 4.1 โดยใช้สภาวะการทดลองที่ 15 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 4 องศาเซลเซียส เวลาในการทดลอง 60 นาที ได้ร้อยละผลผลิตสูงสุดเท่ากับ 1.66 ดังแสดงในรูปที่ 4.17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.17 น้ำมันปาล์มตัวอย่างที่ผ่านการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC

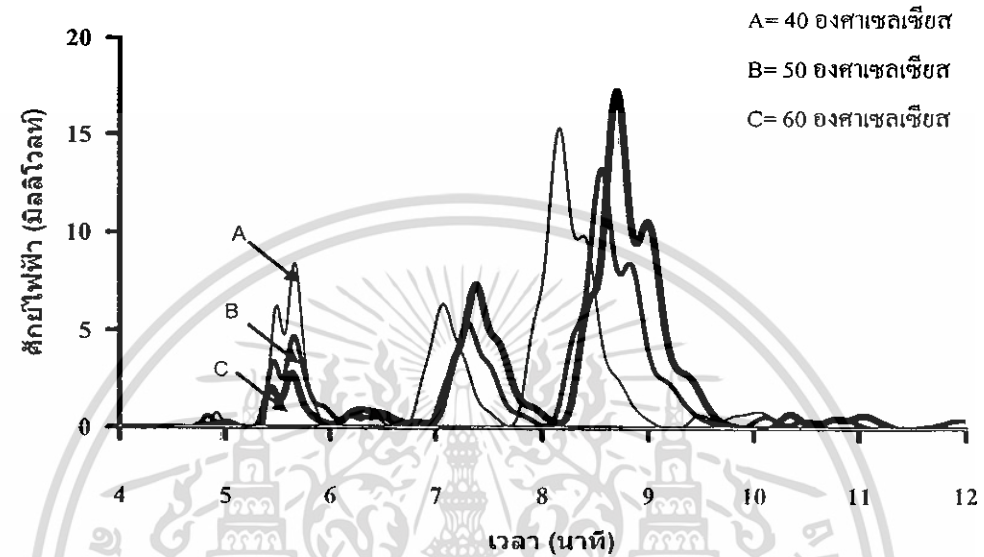
จากรูปที่ 4.17 เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC พบว่าร้อยละ โดยน้ำหนักของไบโอดีเซลที่เกิดจากการใช้คาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤต มีปริมาณสูงกว่าการสังเคราะห์โดยไม่ใช้คาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤต ซึ่งสังเกตได้จากปริมาณร้อยละ โดยน้ำหนักของ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และ ไตรกลีเซอไรด์ ที่ลดลง และสามารถสังเกตได้จากร้อยละ โดยน้ำหนักของ กลีเซอริน ที่เกิดเพิ่มขึ้นเนื่องจากกลีเซอรินเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเช่นกัน

จากการทดลอง พบว่าการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากกรดไขมันบริสุทธิ์ และ จากน้ำมันปาล์ม มีแนวโน้มไปในทางเดียวกัน โดยที่ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตสามารถแพร่เข้าสู่ชั้นการทำปฏิกิริยาได้ และช่วยให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดีขึ้น แต่เนื่องจากอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองโดยเฉพาะเครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่มีระบบปั่นกววน จึงทำให้คาร์บอนไดออกไซด์ไม่สามารถละลายในเนื้อของสารทำปฏิกิริยาทั้งหมดได้ แต่ผลการทดลองที่เกิดขึ้นก็พอที่จะเห็นผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่อการเกิดขึ้นของไบโอดีเซลได้เป็นอย่างดี

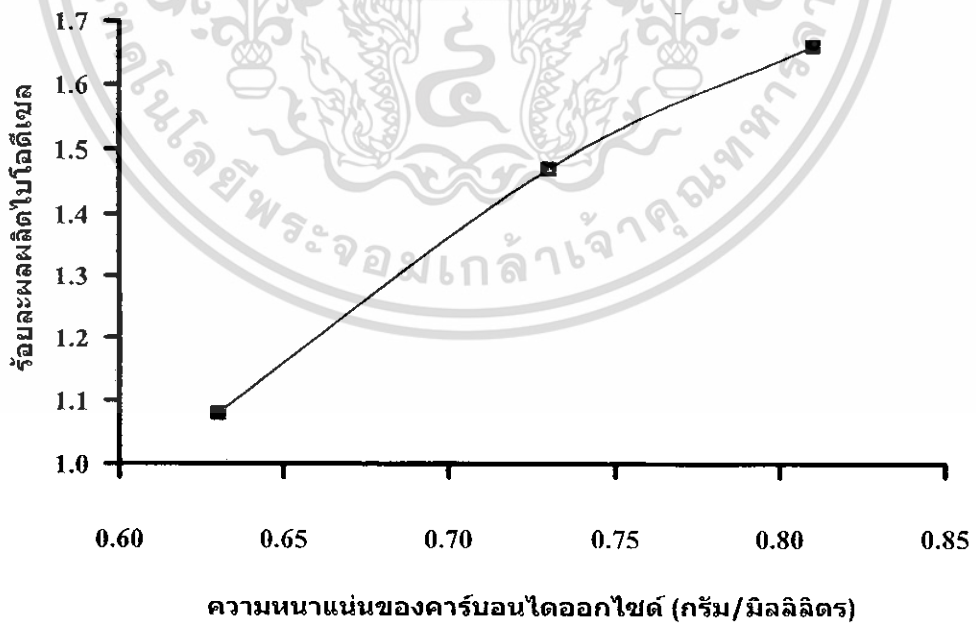
#### 4.2.4 ผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันปาล์มที่ผ่านการทำปฏิกิริยาโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ที่ความดัน 15 เมกะปาสกาล อุณหภูมิ 40 , 50 และ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที เหตุผลที่ต้องเปรียบเทียบกับเวลา 60 นาที เนื่องจากที่เวลาดังกล่าวปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สมดุล และมีปริมาณไบโอดีเซลมากที่สุด จึงใช้ช่วงเวลาดังกล่าวนี้เป็นข้อมูลเปรียบเทียบ โดยในรูปที่ 4.18 จะแสดงให้เห็นถึงปริมาณไบโอดีเซลที่ลดลงเมื่อมีการเพิ่ม

อุณหภูมิ ซึ่งเป็นผลมาจากความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีค่าความหนาแน่นลดลง เป็นผลให้คาร์บอนไดออกไซด์แพร่เข้าสู่ชั้นทำปฏิกิริยาได้น้อยลงด้วย และรูปที่ 4.19 จะสังเกตเห็นความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลผลิตกับความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ



รูปที่ 4.18 เปรียบเทียบปริมาณไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มตัวอย่าง



รูปที่ 4.19 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณไบโอดีเซลกับความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

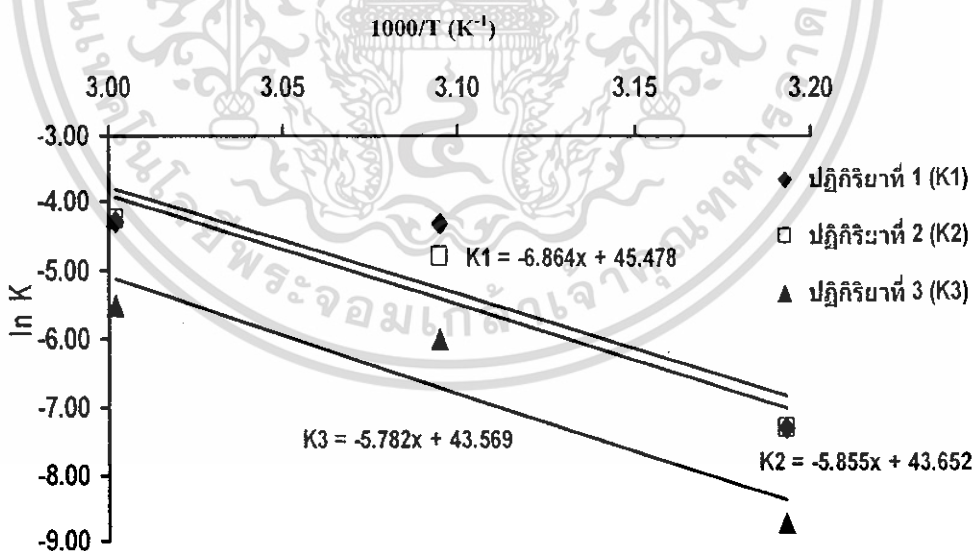
#### 4.2.5 ผลการวิเคราะห์สมดุลปฏิกิริยาเคมี

การวิเคราะห์สมดุลปฏิกิริยาเคมีจากผลการสังเคราะห์น้ำมันปาล์มโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ที่ความดัน 15 เมกะปาสกาล เวลา 60 นาที ในช่วงอุณหภูมิ 40 ถึง 60 องศาเซลเซียส ทำให้สามารถใช้สมการของอาร์เรเนียสในการหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K)

อุณหภูมิ (°C)	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา ( $K \times 10^{-2}$ )		
	ปฏิกิริยาที่ 1	ปฏิกิริยาที่ 2	ปฏิกิริยาที่ 3
40	6.86	6.92	1.63
50	134.26	82.76	24.85
60	137.27	86.05	33.22

จากการคำนวณตัวแปรต่างๆ ตามตัวอย่างในตอนที่ 1 นำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln K$  กับ  $1/T$  เพื่อนำค่าความชันจากสมการที่ได้ จากกราฟมาใช้หาค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยา ดังแสดงไว้ในรูปที่ 4.20



รูปที่ 4.20 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับอุณหภูมิของน้ำมันปาล์ม

จากรูปที่ 4.20 สามารถนำสมการเส้นแนวโน้มทั้งสามสมการคำนวณค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยาและแสดงผลในตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าความร้อนของปฏิกิริยา ( $\Delta H$ ) ของไบ โอดีเซล

ปฏิกิริยาการแตกสลาย	ความร้อนของปฏิกิริยา (กิโลจูล/โมล)		
	SC-CO <sub>2</sub> @15 MPa	ทฤษฎี [17]	ใช้ตัวเร่ง [4]
ไตรกลีเซอไรด์	57	59	45
ไดกลีเซอไรด์	49	59	40
โมโนกลีเซอไรด์	48	59	31
ปฏิกิริยารวม	154	177	116

จากตารางที่ 4.6 พบว่าค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยาที่ได้จากการทดลองมีค่าเท่ากับ 154 กิโลจูลต่อ โมล ซึ่งมีค่าต่ำกว่าค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยาจากการคำนวณทางทฤษฎี [17] ซึ่งมีค่าเท่ากับ 177 กิโลจูลต่อ โมล แต่สูงกว่าค่าความร้อนของปฏิกิริยารวมของวิชา [4] ที่ทำการทดลองโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อธิบายได้ว่า จากการทดลองทำปฏิกิริยาโดยใช้คาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวกลางช่วยให้น้ำมันปาล์มกับเมทานอลผสมกันได้ดีขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว เมื่อปฏิกิริยาเกิดได้เร็วแล้ว ค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยา จึงมีค่าน้อยลง ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ใช้ความร้อนของปฏิกิริยาน้อยกว่า การทำปฏิกิริยาโดยการ ใช้คาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤต

#### 4.3 ผลการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 2 ลิตร

จากการสังเคราะห์ไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร ในหัวข้อที่ 4.2 พบว่าความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ มีผลต่อร้อยละผลผลิตไบโอดีเซล เนื่องมาจากการที่คาร์บอนไดออกไซด์ไม่สามารถผ่านเข้าสู่ชั้นทำปฏิกิริยาได้โดยตรงต้องใช้เวลาในการแพร่ผ่านชั้นเมทานอลก่อน อันเป็นผลจากเครื่องปฏิกรณ์ที่ไม่มีระบบปั่นกวน ทำให้เกิดการแยกชั้นระหว่างเมทานอลกับน้ำมัน ดังนั้นในการทดลองในหัวข้อที่ 4.3 จึงต้องการศึกษาความหนาแน่นและการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ ในการทดลองที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีระบบปั่นกวน

##### 4.3.1 ผลของอุณหภูมิและความดัน

จากการศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยการทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกวนขนาด 2 ลิตร สภาวะที่ใช้ในการศึกษา คือ ที่อุณหภูมิ 40 , 50 และ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 15 และ 20 เมกะปาสคาล โดยทั่วไปการหาร้อยละผลผลิตจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในการทดลองนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

15 และ 20 เมกะปาสกาล โดยทั่วไปการหาร้อยละผลผลิตจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในการทดลองนี้จะพิจารณาจากค่าความหนืดที่ลดลงของน้ำมัน ค่าความหนืดที่ได้จากการทดลองแสดงได้ดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ผลของอุณหภูมิและความดันต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

อุณหภูมิ (°C)	ความหนืดไบโอดีเซล (เซนติสโตกส์)	
	ความดัน 15 (เมกะปาสกาล)	ความดัน 20 (เมกะปาสกาล)
40	29.59	28.10
50	27.45	25.93
60	23.69	23.00

ผลจากการวิเคราะห์ค่าความหนืดของไบโอดีเซล ดังแสดงในตารางที่ 4.7 พบว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะปาสกาล มีค่าความหนืดน้อยกว่าที่อุณหภูมิ 40 และ 50 องศาเซลเซียส ซึ่งอธิบายได้ว่าการสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์แบบปั่นกววนขนาด 2 ลิตร ช่วยให้น้ำมันปาล์มกับเมทานอลทำปฏิกิริยากันได้ดีขึ้น ความหนืดของน้ำมันปาล์มจึงลดลง ซึ่งค่าความหนืดที่ลดลงนี้ หมายถึงร้อยละของผลผลิตของไบโอดีเซลที่เกิดขึ้นนั่นเอง ร้อยละผลผลิตที่ได้เทียบจากกราฟมาตรฐานที่ศึกษาโดยอนวัช [18] ซึ่งร้อยละผลผลิตที่ได้ แสดงในตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 ร้อยละผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล

อุณหภูมิ (°C)	ร้อยละผลิตภัณฑ์	
	ความดัน 15 (เมกะปาสกาล)	ความดัน 20 (เมกะปาสกาล)
40	15.32	17.65
50	18.70	21.27
60	25.35	26.68

จากตารางที่ 4.8 พบว่าร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลแปรผกผันกับค่าความหนืดที่วัดได้ เมื่อความหนืดมีค่าน้อย ร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลจะมีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งจากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และความดัน 20 เมกะปาสกาล มีปริมาณร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลสูงกว่าที่สภาวะอื่น ซึ่งมีปริมาณร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลเท่ากับ 26.68 เมื่อเปรียบเทียบผลกับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในตอนที่ 2 พบว่า

ได้ร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลที่สูงกว่า เนื่องจากการทดลองในตอนที่ 3 เป็นการทดลองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีระบบปั่นกววนที่เหมาะสม จึงทำให้ร้อยละผลผลิตสูงขึ้น อันเป็นผลมาจากการบอนด์ออกไซด์สามารถแพร่เข้าสู่ชั้นทำปฏิกิริยาได้อย่างทั่วถึง โดยที่คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต จะมีคุณสมบัติในการละลายในชั้นของเหลวได้ดี แต่ไบโอดีเซลที่สังเคราะห์โดยคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต จะเกิดขึ้นน้อย เมื่อเทียบกับไบโอดีเซลที่ผ่านการสังเคราะห์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

### 5.1 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดัน และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตเป็นตัวกลาง ซึ่งเป็นการศึกษาจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมัน ไตรโอดีเอตกับเมทานอล และน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร นอกจากนี้ยังได้ทำการทดลองเบื้องต้นในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 2 ลิตร ที่มีชุดของการปั่นกวนที่ความดัน 15, 20 และ 25 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส โดยในการทดลองใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมัน ไตรโอดีเอตกับเมทานอล และน้ำมันปาล์มกับเมทานอลเป็น 1 : 40 ซึ่งจะได้ผลจากการทดลองดังนี้

1. ผลจากการศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากกรดไขมัน ไตรโอดีเอต พบว่าที่ความดัน 15 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เวลาในการทดลอง 70 นาที ให้ร้อยละผลผลิตสูงสุดเท่ากับ 15.34 และค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยามีค่า 118 กิโลจูลต่อโมล
2. ผลจากการศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม พบว่าที่ความดัน 15 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เวลาในการทดลอง 60 นาที ให้ร้อยละผลผลิตสูงสุดเท่ากับ 1.66 และค่าความร้อนรวมของปฏิกิริยามีค่า 154 กิโลจูลต่อโมล
3. ผลจากการศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 2 ลิตร ที่มีชุดของการปั่นกวน พบว่าที่ความดัน 20 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทดลอง 60 นาที ให้ร้อยละผลผลิตสูงสุดเท่ากับ 26.68

### 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในการออกแบบการทดลอง ใช้เครื่องปฏิกรณ์รูปทรงกระบอกที่มีขนาดเล็ก และไม่มีชุดของการปั่นกวน เมื่อจัดวางในแนวตั้ง ทำให้เกิดการแยกชั้นระหว่างน้ำมันกับเมทานอลโดยเมทานอลจะลอยอยู่บนชั้นของน้ำมันเนื่องจากมีความหนาแน่นน้อยกว่า ส่งผลต่อสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ที่ต้องใช้เวลานานในการแพร่ผ่านชั้นของเมทานอล เพื่อไปถึงบริเวณรอยต่อระหว่างภูมิภาคของน้ำมันกับเมทานอลในการทำปฏิกิริยา และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิกลับทำให้ความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์น้อยลง ทำให้ทราบว่าความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นควรออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ให้มีความ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เหมาะสม และมีชุดของการปั่นกวนเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันกับ เมทานอลให้มากขึ้น

2. การสังเคราะห์ไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีชุดของการปั่นกวนนั้น ควรมีการศึกษา ถึงชนิดของใบกวน และปริมาณของสารตั้งต้นให้เหมาะสมกับขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ เนื่องจากการทดลองในหัวข้อที่ 4.3 เป็นการศึกษาผลของการปั่นกวนที่มีต่อปฏิกิริยานั้น ได้ใช้สารตั้งต้นใน ปริมาณที่น้อยเกินไป และชนิดของใบกวนอาจไม่เหมาะสม จึงส่งผลต่อการทดลอง ดังนั้นหากทำ การทดลองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีชุดของการปั่นกวน ควรจะออกแบบการทดลองและอุปกรณ์ให้ เหมาะสม

3. ควรเพิ่มเวลาในการทดลองให้มากขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] ป້วย อุ่นใจ และ สยาม ภพลือชัย. ไบโอดีเซล เชื้อเพลิงชีวภาพแห่งยุคสมัย. [online]. Available : <http://Update.se-ed.com>
- [2] คณะกรรมการพลังงานสภาผู้แทนราษฎร. พลังงานทดแทนเอทานอล และไบโอดีเซล. แปลนพรีนตัง, 2545
- [3] Milford A. Hanna and Fangrui Ma. **Biodiesel production : a review**. Bioresource Technology, vol.70, 1999. pp. 1-15
- [4] วิชชุดา ไชยเขตต์. สมดุลปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2549
- [5] Jingchang Zhang, Hengwen Han and Weiliang Cao. **Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO<sub>2</sub> as co-solvent**. Process Biochemistry, vol.40, 2005. pp. 3148-3151
- [6] จินตนา อุบลวัฒน์. ไบโอดีเซล : พลังงานชีวภาพแห่งยุค. วารสารพลังงาน, สถาบันวิจัยพลังงานจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, ปีที่ 6, ฉบับปี 2548
- [7] จูติพล พัฒนาศิน และ ศิริพันธ์ เรืองมณีจัชवाल. การศึกษาการย่อยสลายพอลิเมอร์ด้วยการบอนด์ไดออกไซด์เหนือวิกฤต. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2548
- [8] G. Brunner. **Supercritical fluids as solvents and reaction media** . ELSEVIER B.V. Sara Burgerhartstraat 25 P.O.Box 211, 1000 AE Amsterdam The Netherlands. 2004
- [9] รัตนา จิระรัตนานนท์. การถ่ายเทมวล. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, กรุงเทพมหานคร.
- [10] แม้น อมรสิทธิ์ และ อมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ (**Principles and techniques of instrument analysis**). กรุงเทพมหานคร : ชวนพิมพ์. 2539
- [11] Shiro Saka, Yuichiro Warabi and Daclan Kusdiana. **Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols**. Bioresource technology, vol.91, 2004. pp. 283-287

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [12] S.Saka and D.Kusdiana. **Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol.** Fuel, vol.80, 2001. pp. 225-231
- [13] Giridhar Madras, Chandana Kolluru and Rajnish Kumar. **Synthesis of biodiesel in supercritical fluids.** Fuel, vol.83, 2004. pp. 2029-2033
- [14] ชินนทัต สีนประเสริฐโชค มานพ เจริญไชยตระกูล และเพ็ญจิตร ศรีนพคุณ. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ.
- [15] Wolf R. Vieth. **Diffusion In and Through Polymer.** Hanser Publisher, Munich, Vienna, New York, Barcelona.
- [16] วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา. จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี. พิมพ์ครั้งที่ 1, สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย - ญี่ปุ่น), หน้า 54 – 57, กรุงเทพมหานคร : 2544
- [17] Robert H. Perry and Don W. Green. **Perry's Chemical Engineers' Handbook.** McGraw- Hill, Sixth Edition, 1984
- [18] อนวัช คุรงค์กัณินท์. การสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมปิโตรเคมี บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2547
- [19] J.M. Smith, H.C Van Ness and M.M. Abbott. **Chemical engineering thermodynamics.** McGraw – Hill, Sixth Edition, 2001

## ภาคผนวก ก

### การคำนวณหาปริมาณกรดไขมันอิสระ

#### การคำนวณ

1. หาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำได้โดยการไทเทรตด้วยสารละลายมาตรฐานปฐุมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพาทาเลต (KHP)

- น้ำหนักสาร KHP 2.04 กรัม ในสารละลาย 100 มิลลิลิตร
- น้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.405 กรัม ในสารละลาย 100 มิลลิลิตร

ไทเทรตสารละลายมาตรฐานปฐุมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพาทาเลต 10 มิลลิลิตรด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์

ตารางที่ ก.1 ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตสารละลายมาตรฐานปฐุมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพาทาเลต

ครั้งที่	ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ (มิลลิลิตร)
1	9.90
2	9.90
3	10.0
เฉลี่ย	9.93

$$\begin{aligned} \text{Mol. NaOH} &= \text{Mol. KHP} \\ M_1 V_1 &= M_2 V_2 \\ M_1 (9.93) &= (0.1)(10) \\ M_1 &= 0.1007 \end{aligned}$$

∴ ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย NaOH คือ 0.1007 นอร์มอล

2. หาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม

คำนวณหาปริมาณกรดไขมันอิสระ ดังสมการ

$$\text{ร้อยละปริมาณกรดโอเลอิก} = (V \times N \times 28.2) / M$$

$$\text{ร้อยละปริมาณกรดปาล์มมิติก} = (V \times N \times 25.6) / M$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- เมื่อ V คือ ปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)  
 N คือ ความเข้มข้นของ NaOH (นอร์มอล)  
 M คือ น้ำหนักตัวอย่างน้ำมัน (กรัม)

ตารางที่ ก.2 ปริมาณกรดไขมันอิสระ

ครั้งที่	น้ำหนักน้ำมัน ปาล์ม (กรัม)	ปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ (มิลลิลิตร)	ร้อยละปริมาณ กรดปาล์มมิติก	ร้อยละปริมาณ กรดโอเลอิก
1	56.4068	1.90	0.0868	0.0957
2	56.4000	1.70	0.0778	0.0856
3	56.4000	1.80	0.0823	0.0906
เฉลี่ย	56.4023	1.80	0.0823	0.0906

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ข

# การคำนวณหาปริมาตรของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลที่ใช้ในการ ทำปฏิกิริยา

เครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ใช้มีปริมาตร 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร แต่ต้องการให้สารที่ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์มีปริมาตรเพียง 3 ลูกบาศก์เซนติเมตร สามารถคำนวณได้โดย

$$\text{น้ำมันปาล์ม 1 โมล} = \frac{\text{น้ำหนักของน้ำมันปาล์มเป็นกรัม}}{\text{น้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันปาล์ม}}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{น้ำมันปาล์มคิดเป็นจำนวนกรัม} &= \text{จำนวนโมลของน้ำมันปาล์ม} \times \text{มวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์ม} \\ &= 1 \times 847.3 \\ &= 847.3 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์ม} = \frac{\text{น้ำหนักของน้ำมันปาล์มเป็นกรัม}}{\text{ปริมาตรของน้ำมันปาล์ม}}$$

$$\text{ปริมาตรของน้ำมันปาล์ม} = \frac{\text{จำนวนโมลของน้ำมันปาล์ม} \times \text{มวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์ม}}{\text{ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์ม}}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{ปริมาตรของน้ำมันปาล์ม} &= \frac{1 \times 847.3}{0.886} \\ &= 956.32 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร} \end{aligned}$$

$$\text{ปริมาตรของเมทานอล} = \frac{\text{จำนวนโมลของเมทานอล} \times \text{มวลโมเลกุลของเมทานอล}}{\text{ความหนาแน่นของเมทานอล}}$$

$$\begin{aligned} \therefore \text{ปริมาตรของเมทานอล} &= \frac{1 \times 32}{0.791} \\ &= 40.44 \text{ ลูกบาศก์เซนติเมตร} \end{aligned}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลเป็น 1:40

น้ำมันปาล์ม 1 โมล ทำปฏิกิริยากับ เมทานอล 40 โมล

∴ น้ำมันปาล์ม 956.3 ลูกบาศก์เซนติเมตร ทำปฏิกิริยากับเมทานอล 1,617.6 ลูกบาศก์เซนติเมตร

ดังนั้น ถ้าในการทำปฏิกิริยาจะต้องใช้ปริมาตรของสารละลายเป็น 3 ลูกบาศก์เซนติเมตร จึงต้องใช้ปริมาตรของน้ำมันปาล์ม 1.1 ลูกบาศก์เซนติเมตร และ ปริมาตรของเมทานอล 1.9 ลูกบาศก์เซนติเมตร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ค

# การคำนวณหาค่าความหนาแน่นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

### 1. การหาค่า compressibility factor (Z) [19]

จากสมการ  $Z = Z^0 + \omega Z^1$  (1)

เปิดตารางเพื่อหาค่า  $T_C$ ,  $P_C$  และ  $\omega$  ของคาร์บอนไดออกไซด์โดยจะได้

$$\omega = 0.224$$

$$T_C = 304.2 \text{ เคลวิน}$$

$$P_C = 7.38 \text{ เมกะปาสคาล}$$

เปิดตารางหาค่า  $Z^0$  และ  $Z^1$  จากที่อุณหภูมิและความดันที่กำหนดไว้จากสมการ

$$T_r = \frac{T}{T_C} \text{ และ } P_r = \frac{P}{P_C}$$

$$\text{โดยที่ } T_r = \frac{313}{304.2} = 1.03$$

เมื่อทราบค่า  $P_r$ ,  $T_r$  นำมาคำนวณหาค่า  $Z$  ตามสมการที่ (1)

ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาที่ อุณหภูมิ 313, 323 และ 333 เคลวินตามลำดับ และความดันคือ 15 เมกะปาสคาล

ตัวอย่างในการคำนวณหาค่าความหนาแน่นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

$$\text{โดยที่ } T_r = \frac{313}{304.2} = 1.03, P_r = \frac{15}{7.38} = 2.03 \text{ จะได้ } Z^0 = 0.3297 \text{ และ } Z^1 = -0.0722$$

$$\text{จากสมการ } Z = Z^0 + \omega Z^1$$

$$Z = 0.3297 + 0.224 \times (-0.0722)$$

$$Z = 0.314$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ค.1 ค่า  $Z^0$   $Z'$  และ  $Z$  ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (เคลวิน)	$T_r$	$P_r$	$Z^0$	$Z'$	$Z$
313	1.03	2.03	0.3297	-0.0722	0.314
323	1.06	2.03	0.3452	-0.0432	0.336
333	1.09	2.03	0.3953	0.0698	0.379

## 2. การหาปริมาณของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

เมื่อได้ค่า compressibility factor ( $Z$ ) ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแต่ละอุณหภูมิมาแล้ว  
จึงนำมาคำนวณหาปริมาตรของคาร์บอนไดออกไซด์โดยใช้สมการที่ (2)

$$Z = \frac{Pv}{RT} \quad (2)$$

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาตรของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

$$v = \frac{0.314 \times 0.0806 \frac{\text{dm}^3 \cdot \text{atm}}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 313 \text{K} \times 1000 \frac{\text{cm}^3}{\text{dm}^3} \times 0.101325 \frac{\text{MPa}}{\text{atm}}}{15 \text{MPa}}$$

$$v = 54.48 \frac{\text{cm}^3}{\text{mole}}$$

ดังนั้นปริมาตรของ  $\text{CO}_2$  เท่ากับ 54.48 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ โมล

โดยจะได้ปริมาตรต่อ โมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ตามตารางที่ ค.2

ตารางที่ ค.2 ปริมาตรต่อ โมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (เคลวิน)	$Z$	ปริมาตรต่อโมล ( $\text{cm}^3 / \text{โมล}$ )
313	0.314	54.48
323	0.336	60.16
333	0.379	69.96

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3. การหาความหนาแน่นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่แต่ละอุณหภูมิ

เมื่อคำนวณปริมาตรต่อโมลของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในแต่ละอุณหภูมิออกมาได้เป็นที่เรียบร้อยแล้ว จึงนำมาคำนวณหาความหนาแน่น โดยสมการที่ (3) ต่อไปนี้

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (3)$$

ตัวอย่างการคำนวณหาความหนาแน่นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

$$\rho = \frac{44 \frac{g}{mol}}{54.48 \frac{cm^3}{mol}}$$

ดังนั้นความหนาแน่นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 0.81 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร โดยจะได้ความหนาแน่นแสดง ดังตารางที่ ค.3

ตารางที่ ค.3 ความหนาแน่นของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ

มวลโมเลกุล (กรัม/ โมล)	อุณหภูมิ (เคลวิน)	ปริมาตรต่อโมล ( $cm^3$ / โมล)	ความหนาแน่น (กรัม / $cm^3$ )
44	313	54.48	0.81
	323	60.61	0.73
	333	69.91	0.63

ภาคผนวก ง

การคำนวณหาสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเมทานอลสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.7)

$$D_{AB} = \frac{0.001858T^{3/2} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D} \quad (2.7)$$

เปิดตารางหาค่า  $\sigma_{AB}$  และ  $\varepsilon_{AB}$  จากตารางที่ 2.6

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = \frac{3.996 + 3.585}{2} = 3.79 \text{ \AA}$$

$$\varepsilon_{AB}/k = \sqrt{(\varepsilon_A/k)(\varepsilon_B/k)} = \sqrt{190 \times 507} = 310.37$$

ที่สภาวะ  $T = 313$  เคลวิน,  $P = 148.04$  บรรยากาศ

อ่านค่า  $\Omega_D$  จากตารางที่ 2.8 โดยต้องทราบค่า  $kT/\varepsilon$

$$\varepsilon_{AB}/kT = \frac{310.37}{313} = 0.992 \quad : \quad kT/\varepsilon_{AB} = 1.01$$

$$M_{\text{CO}_2} = 44 \quad : \quad M_{\text{MeOH}} = 32$$

อ่านค่า  $\Omega_D$  ได้เท่ากับ 1.43

แทนค่าในสมการที่ (2.7)

$$D_{AB} = \frac{0.001858T^{3/2} \left( \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right)^{1/2}}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D}$$

$$D_{AB} = \frac{0.001858T^{3/2} \left( \frac{1}{44} + \frac{1}{32} \right)^{1/2}}{(148.04)(3.7905)^2(1.432)}$$

$$= 0.785 \times 10^{-3} \text{ ซม.}^2/\text{วินาที}$$

ตารางที่ ง.1 แสดงสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในเมทานอล

อุณหภูมิ (°ซ)	สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊ส CO <sub>2</sub> 10 <sup>3</sup> (ซม. <sup>2</sup> /วินาที)		
	15 เมกะปาสกาล	20 เมกะปาสกาล	25 เมกะปาสกาล
40	0.785	0.588	0.471
50	0.835	0.626	0.501
60	0.886	0.665	0.532

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

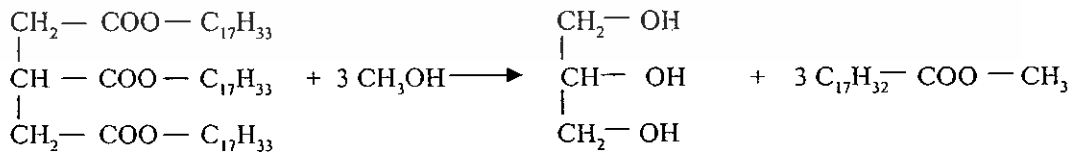
ภาคผนวก จ

การคำนวณค่าความร้อนของปฏิกิริยา

ตารางที่ จ.1 ค่าความร้อนของปฏิกิริยาก่อเกิด [17]

สูตรโครงสร้าง	ค่าความร้อน (กิโลจูล / โมล)
— CH <sub>2</sub> —	-4.92
$\begin{array}{c}   \\ \text{—CH—} \end{array}$	-1.25
— CH <sub>3</sub>	10.25
$\begin{array}{c}   \quad   \\ \text{—C=C—} \end{array}$	17.96
— COO—	-79.8
— OH (primary)	-41.2
— OH (secondary)	-43.8

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน



กรดไขมันไตรโอเลอิต

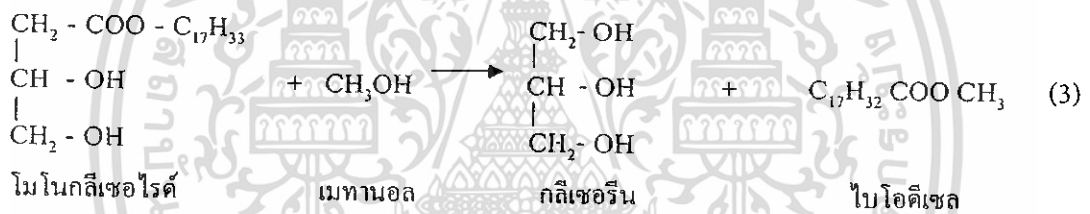
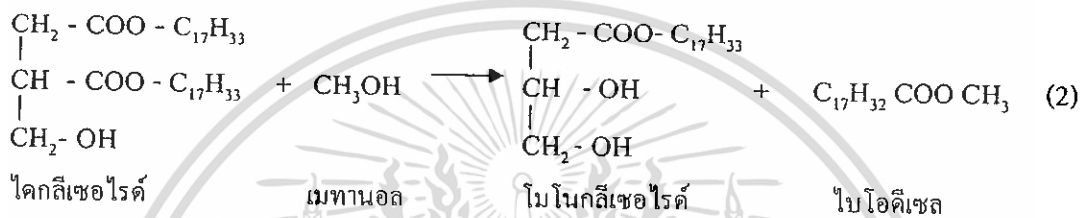
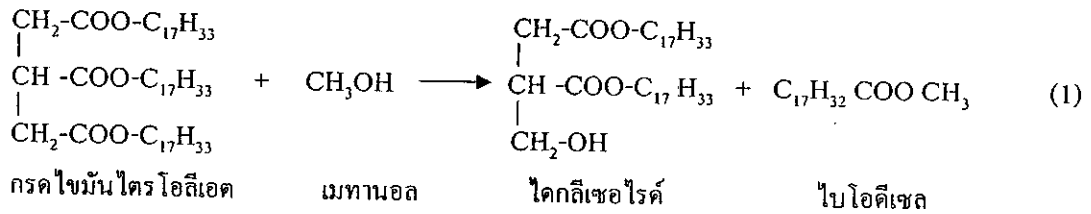
เมทานอล

กลีเซอริน

ไบโอดีเซล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## กลไกการเกิดปฏิกิริยา



โดยค่าความร้อนของสารต่างๆ ที่เกี่ยวข้องมีดังนี้

$\Delta H_f^\circ$ ของ กรดไขมันไตรโอสเตอิก	= -1562.52 กิโลจูล / โมล
$\Delta H_f^\circ$ ของ ไดกลีเซอไรด์	= -1229.66 กิโลจูล / โมล
$\Delta H_f^\circ$ ของ โมโนกลีเซอไรด์	= -896.80 กิโลจูล / โมล
$\Delta H_f^\circ$ ของ เมทานอล	= -129.48 กิโลจูล / โมล
$\Delta H_f^\circ$ ของ กลีเซอริน	= -563.94 กิโลจูล / โมล
$\Delta H_f^\circ$ ของ เมทิลโอสเตอิก	= -521.33 กิโลจูล / โมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมการการคำนวณค่าความร้อนของปฏิกิริยา

$$\Delta H_1 = (\Delta H_{f\text{Bio}}^\circ + \Delta H_{f\text{DG}}^\circ) - (\Delta H_{f\text{TG}}^\circ + \Delta H_{f\text{MeOH}}^\circ) \quad (4)$$

$$\Delta H_2 = (\Delta H_{f\text{Bio}}^\circ + \Delta H_{f\text{MG}}^\circ) - (\Delta H_{f\text{DG}}^\circ + \Delta H_{f\text{MeOH}}^\circ) \quad (5)$$

$$\Delta H_3 = (\Delta H_{f\text{Bio}}^\circ + \Delta H_{f\text{GL}}^\circ) - (\Delta H_{f\text{MG}}^\circ + \Delta H_{f\text{MeOH}}^\circ) \quad (6)$$

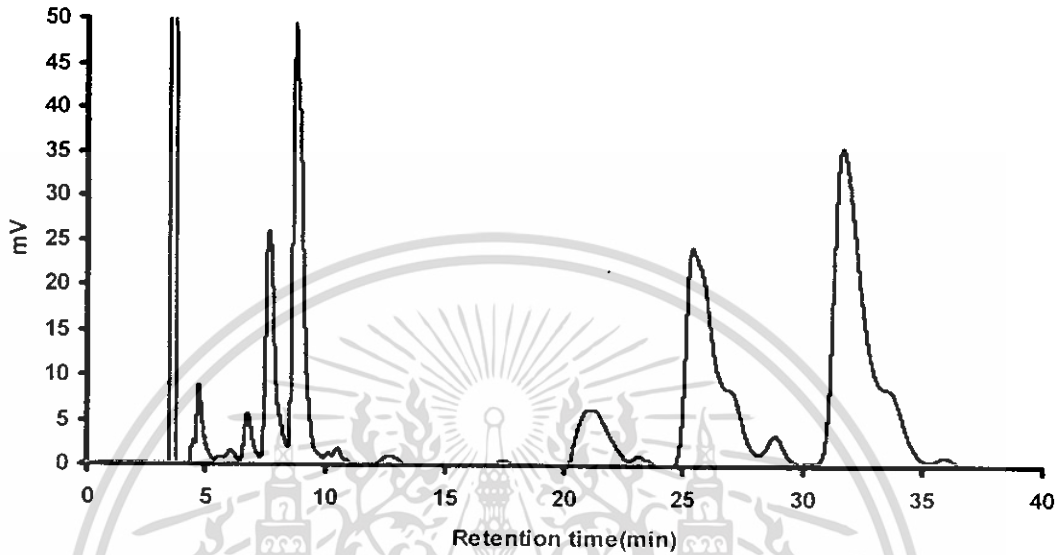
$$\Delta H_T = (3\Delta H_{f\text{Bio}}^\circ + \Delta H_{f\text{GL}}^\circ) - (\Delta H_{f\text{TG}}^\circ + 3\Delta H_{f\text{MeOH}}^\circ) \quad (7)$$



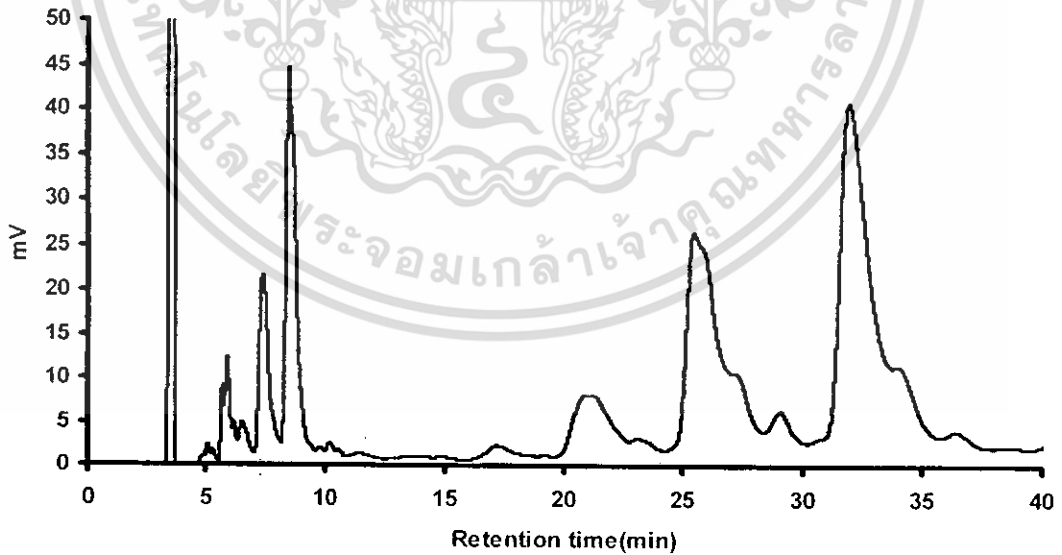
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ฉ

โครมาโตแกรมจากการสังเคราะห์ไบโอดีเซล



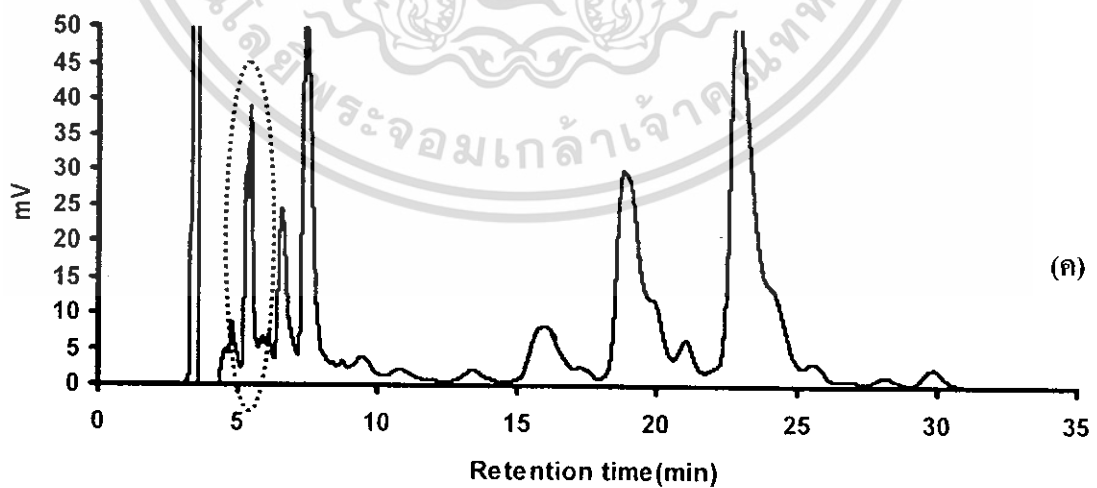
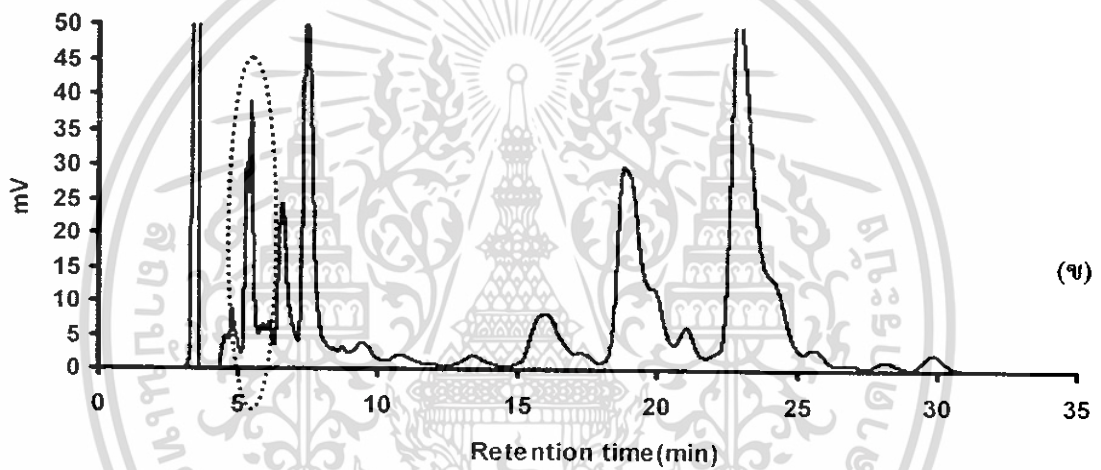
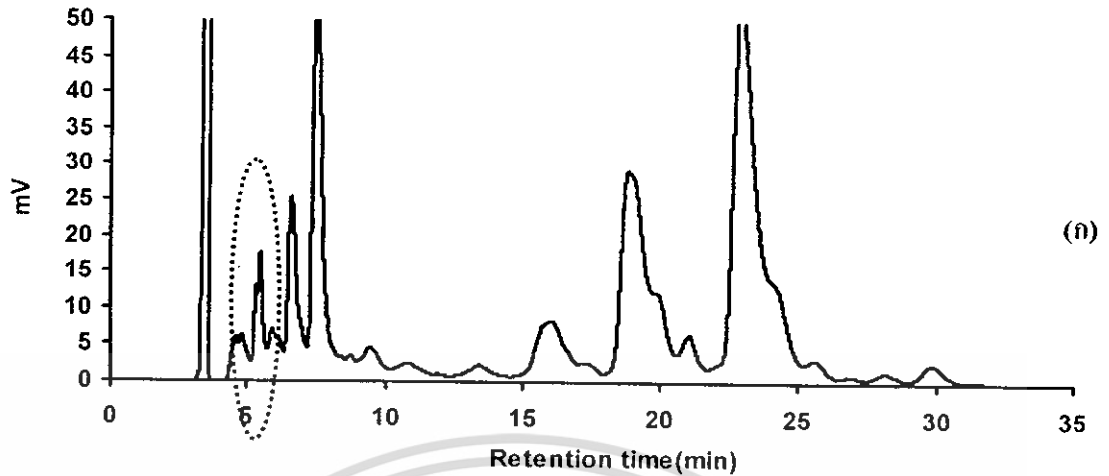
รูปที่ ฉ.1 โครมาโตแกรมของกรดไขมันกลีเซอรอล ไตร โอลีเอตที่ไม่ผ่านการทำปฏิกิริยา



รูปที่ ฉ.2 โครมาโตแกรมจากการการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากกรดไขมัน โดยไม่ใช้ SC-CO<sub>2</sub>

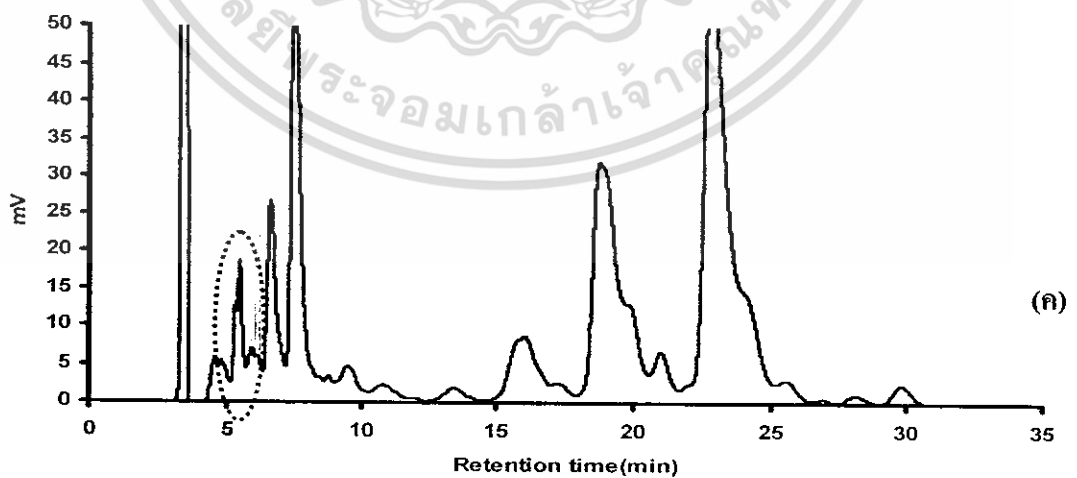
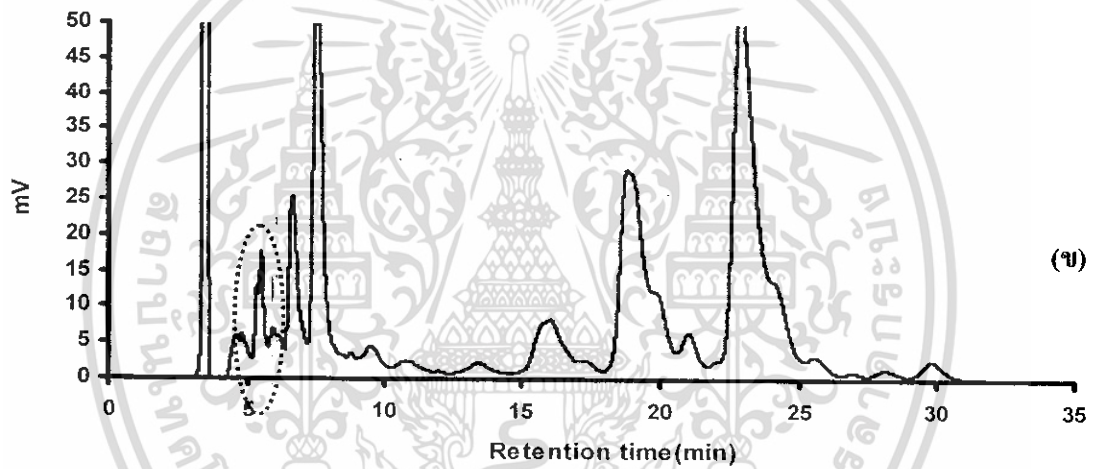
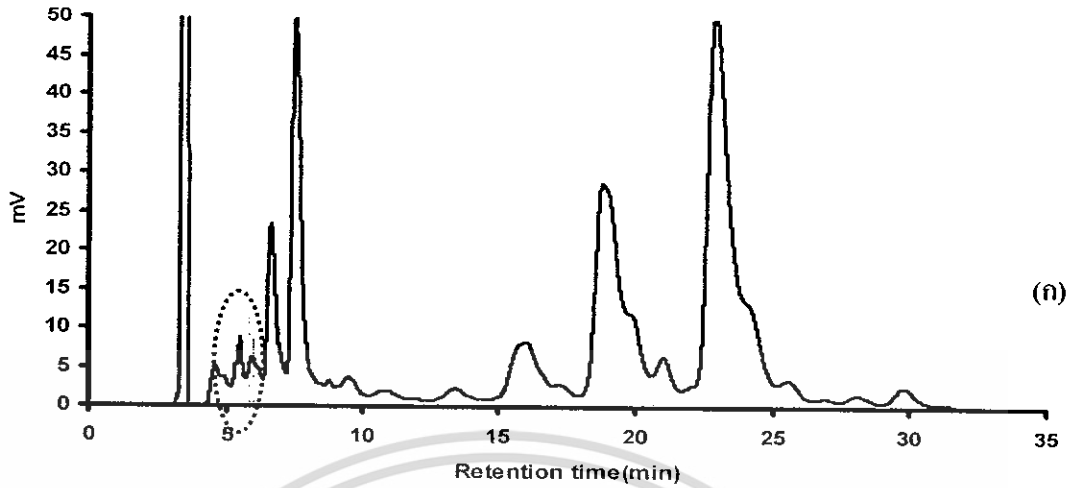
ที่อุณหภูมิ 40 °C อัตราส่วนโดยโมล 1 : 40 ใช้เวลาในการทดลอง 60 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



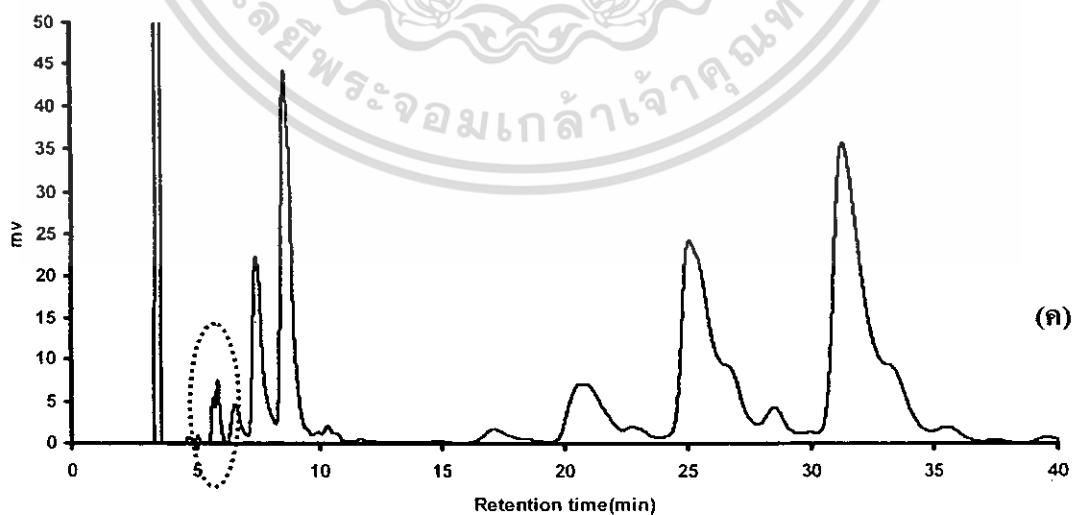
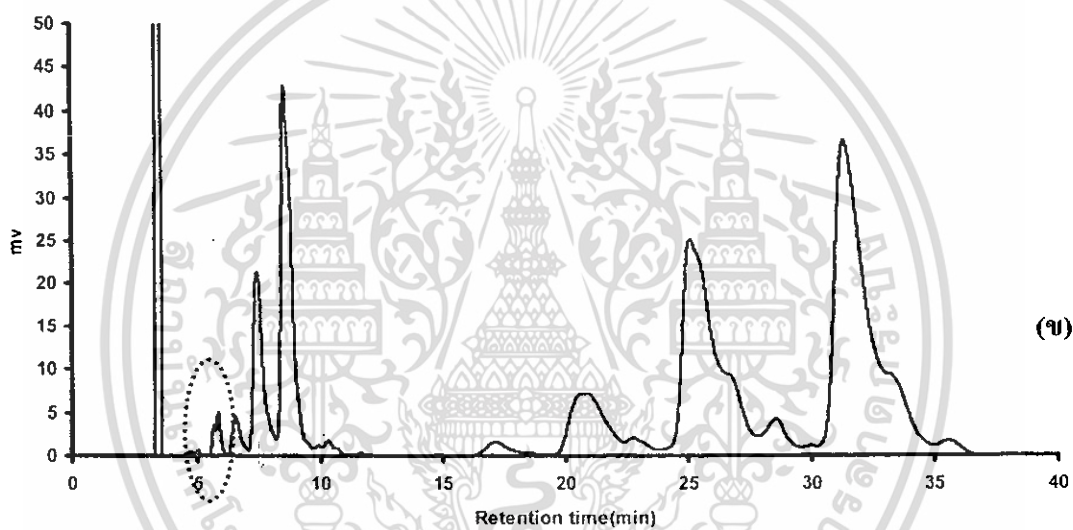
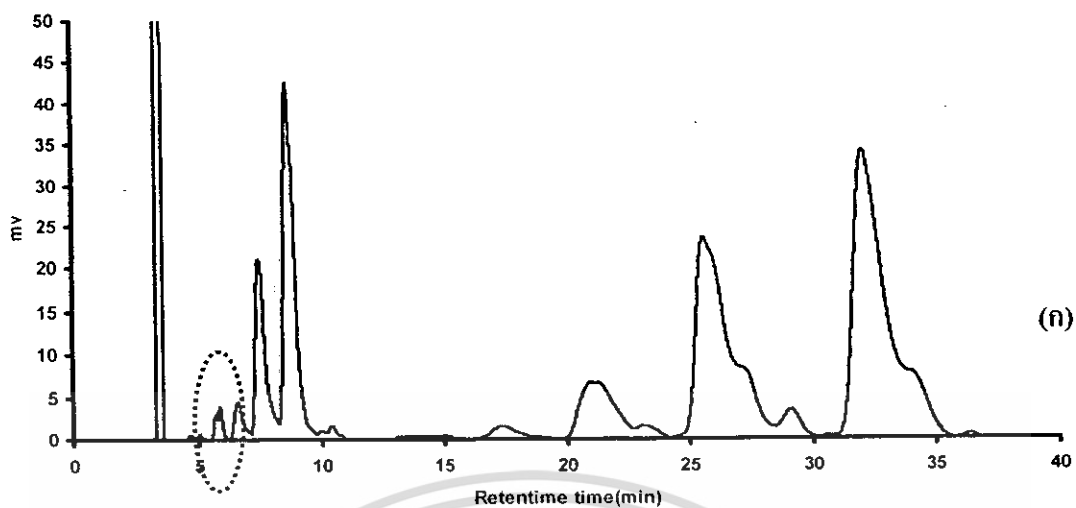
รูปที่ ๓.3 โครมาโตแกรมจากการสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่ความดัน 15 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 40 °ซ  
อัตราส่วนโดยโมล 1: 40 ก) เวลา 30 นาที ข) เวลา 70 นาที ค) เวลา 100 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ๓.๔ โครมาโตแกรมจากการสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่ความดัน 15 เมกะปาสกาล อุณหภูมิ 50 °ซ อัตราส่วนโดยโมล 1: 40 ก) เวลา 30 นาที ข) เวลา 70 นาที ค) เวลา 100 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ๓.5 โครมาโตแกรมจากการสังเคราะห์ไบโอดีเซล ที่ความดัน 15 เมกะปาสคาล อุณหภูมิ 60<sup>o</sup>ซ  
อัตราส่วนโดยโมล 1:40 ก) เวลา 30 นาที ข) เวลา 70 นาที ค) เวลา 100 นาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้