

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง
การลดปริมาณกระดาษไม้เนื้อหยาบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดย
ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



๒๖
๕ ๕๘๘๗
๒๕๔๙

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน..... 72060
วัน,เดือน,ปี..... 8 ส.ย. 2550

b..... 117 ๖318๘
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2549

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**DEACIDIFICATION OF FREE FATTY ACID BY ESTERIFICATION IN
PRESENCE OF SULFURIC ACID CATALYST**



**A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT OF THE REQUIREMENTS
FOR THE DEGREE OF BACHELOR IN
CHEMICAL ENGINEERING FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

2006

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญาบัตรเรื่อง การลดปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดย
ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
จัดทำโดย นางสาวธิดิมา อินทร์ลี เลขประจำตัว 46010309
นางสาวสุริดา อรรถยานันท์ เลขประจำตัว 46010854
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา

ปริญญาบัตรนี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญาบัตร

.....ประธานกรรมการ

(รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา)

.....กรรมการ

(รศ.ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ)

.....กรรมการ

(ดร.อภิรักษ์ นัมคณิศรณ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	การลดปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
นักศึกษา	นางสาวธิดิมา อินทร์ลี นางสาวสุธิดา อรรถยานันท์
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา
ปริญญานิพนธ์	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในไขปาล์ม เพื่อลดกรดไขมันอิสระก่อนที่จะนำไปสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยใช้ไขปาล์มที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระ 85 เปอร์เซ็นต์ทำปฏิกิริยากับกลีเซอรินที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพโดยใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และน้ำ โดยใช้ตัวแปรในการทำปฏิกิริยา ดังนี้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 150, 175 และ 200 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินและกรดไขมันอิสระ 1:1 และ 1.5:1 ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินและกรดไขมันอิสระ 1.5:1 ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง จะมีปริมาณของกรดไขมันอิสระเหลืออยู่น้อยที่สุด คือ 0.38 เปอร์เซ็นต์ จากการวิเคราะห์ผลการทดลองพบว่าเมื่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐานที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยา $-r_{FFA} = kC_{FFA}C_{GL}$ กรัม โมลกรดไขมันอิสระ/ลิตร ชั่วโมง เมื่อ $k = 0.174 \exp\left[\frac{E_A}{8.314}\left(\frac{1}{423} - \frac{1}{T}\right)\right]$ ลิตร/โมล ชั่วโมง และค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าเท่ากับ 66.82 กิโลจูล/โมล

Report Title Deacidification of free fatty acid by esterification in presence of sulfuric acid catalyst

By Miss Titima Inlee ID.NO. 46010309
 Miss Suthida Authyanun ID.NO. 46010854

Advisor Assoc. Prof. Dr. Prakob Kitchaiya

Report for Bachelor Degree of Engineering (Chemical Engineering)
 Department of Chemical Engineering
 Faculty of Engineering
 King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

Abstract

The research is the study of rate of esterification of free fatty acid (FFA) in palm stearin to reduce free fatty acid before use in a biodiesel production. The 85 percent of free fatty acid reacted with crude glycerin from biodiesel production in the presence of 0.5 percent sulfuric acid catalyst by weight of free fatty acid to produce mono-, di-, triglyceride and water. Two parameters, namely, reaction temperature of 150, 175 and 200 °C and molar ratio of glycerin to free fatty acid of 1:1 and 1.5:1 were studied. At 200°C, 1.5:1 molar ratio of glycerin to free fatty acid and 4-hour reaction time yielded the least free fatty acid concentration of 0.38 percent. It was found that the reaction rate of free fatty acid was the elementary reaction with rate of reaction expressed as $-r_{FFA} = kC_{FFA}C_{GL}$ mol FFA reacted/L h where $k = 0.174 \exp\left[\frac{E_A}{8.314}\left(\frac{1}{423} - \frac{1}{T}\right)\right]$ dm³/mol h and $E_A = 66.82$ kJ/mole

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญาบัตรนี้สำเร็จลุล่วงได้ ด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์ และบุคคลหลายฝ่าย
คณะผู้จัดทำขอขอบคุณ

รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา อาจารย์ที่ปรึกษา ที่ช่วยแนะนำ และให้คำปรึกษาเป็นอย่างดีมา
โดยตลอด

รศ.ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ และดร.อภิรัตน์ นัมคณิศรณั คณะกรรมการ
ตรวจสอบปริญญาบัตร ที่ให้คำปรึกษาในการทำงาน และการตรวจสอบแก้ไขรายงาน ทำให้
ปริญญาบัตรฉบับนี้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบัน
เทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่สละเวลาและกำลังกาย ให้คำแนะนำและ
ช่วยเหลือในการดำเนินงานวิจัยนี้

คุณจุฑารัตน์ อินนา นักศึกษาปริญญาโทและเพื่อนๆ รวมทั้งผู้มีส่วนร่วมในการดำเนินงาน
วิจัยนี้ให้สำเร็จ

และหากมีข้อผิดพลาดประการใด คณะผู้ดำเนินโครงการขออภัยและขออภัยไว้ ณ
นี้ด้วย

นางสาวธิดิมา อินทร์ลี

นางสาวสุธิดา อรรถยานันท์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
สัญลักษณ์.....	IX
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของการศึกษา.....	1
1.3 ขอบเขตของการศึกษา.....	1
1.4 ขั้นตอนของการศึกษา.....	2
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1.1 การลดกรดไขมันอิสระในกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ.....	3
2.1.2 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ.....	4
2.1.3 ก्लीเซอริน.....	5
2.1.4 กรดไขมัน.....	7
2.1.5 ก्लीเซอไรด์.....	8
2.1.6 จลนพลศาสตร์เคมี.....	8
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	13
2.2.1 การผลิต โมโนกลีเซอไรด์โดยปฏิกริยากลิเซอโรไลซิสของปาล์มสเตียร์น กับกลีเซอรินคิบจากกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ.....	13
2.2.2 การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันเมล็ดคาสุบ ที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง.....	13

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2.3 การเปรียบเทียบวิธีในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ จากน้ำมันทำอาหารใช้แล้ว.....	14
2.2.4 การสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ 2 ขั้นตอนจากน้ำมันรำข้าว ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริก.....	15
บทที่ 3 อุปกรณ์และการดำเนินงานวิจัย.....	16
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	16
3.2 สารเคมี.....	17
3.3 วิธีการทดลอง.....	17
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	19
4.1 วิเคราะห์ปริมาณและความบริสุทธิ์ของกลีเซอริน.....	19
4.2 ปริมาณกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ภาวะการทดลองต่างๆ.....	19
4.3 ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ.....	22
บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	26
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	26
5.2 วิจารณ์ผลการทดลอง.....	26
เอกสารอ้างอิง.....	27
ภาคผนวก	
ภาคผนวก ก อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	29
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอริน.....	31
ภาคผนวก ค การวิเคราะห์ปริมาณเกลือค่างในกลีเซอริน.....	33
ภาคผนวก ง การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระใน ไข่ปลาลิ้น.....	34
ภาคผนวก จ การวิเคราะห์ปริมาณกรดทั้งหมด.....	36
ภาคผนวก ฉ การวิเคราะห์ปริมาณกรดซัลฟิวริก.....	37
ภาคผนวก ช การหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา.....	38
ภาคผนวก ซ ตัวอย่างการคำนวณ.....	41

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของกลีเซอริน.....	6
ตารางที่ 2.2 สูตรโมเลกุลและจุดหลอมเหลวของกรดไขมัน.....	7
ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	18
ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	24
ตารางที่ ๔.1 น้ำหนักตัวอย่างน้ำมัน ปริมาตรของแอลกอฮอล์ และความเข้มข้น ของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในช่วงต่าง ๆ.....	34



สารบัญรูป

รูป	หน้า
รูปที่ 2.1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันกับเมทานอล.....	3
รูปที่ 2.2 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันกับกลีเซอริน.....	4
รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างของกลีเซอริน.....	5
รูปที่ 2.4 โครงสร้างของ (ก) โมโนกลีเซอไรด์ (ข) ไดกลีเซอไรด์ (ค) ไตรกลีเซอไรด์.....	8
รูปที่ 2.5 ระบบที่พิจารณาในการสร้างสมการดุลโมล.....	9
รูปที่ 2.6 การทำงานและภาวะการปฏิบัติงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ.....	11
รูปที่ 2.7 กราฟอาร์เรเนียสแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k_A$ กับ $1/T$	13
รูปที่ 3.1 ชุดเครื่องมือที่ใช้ในการทำปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	16
รูปที่ 4.1 องค์ประกอบของกลีเซอรินจากการกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ.....	19
รูปที่ 4.2 เปรียบเทียบการลดลงของปริมาณกรดไขมันอิสระที่อัตราส่วน โดยโมลของกลีเซอรินต่อกรดไขมันอิสระที่ 1:1 และ 1.5:1 ที่เวลาต่างๆ (ก) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (ข) อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส (ค) อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส.....	21
รูปที่ 4.3 เปรียบเทียบการลดลงของปริมาณกรดไขมันอิสระที่อัตราส่วนโดยโมล ของกลีเซอรินต่อกรดไขมันอิสระและอุณหภูมิต่างๆ (ก) อัตราส่วนโดยโมล 1:1 (ข) อัตราส่วนโดยโมล 1.5:1.....	22
รูปที่ 4.4 กราฟอาร์เรเนียสของปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ กับกลีเซอริน.....	25
รูปที่ ก.1 ชุดเครื่องมือที่ใช้ในการทำปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	29
รูปที่ ก.2 เครื่องปฏิกรณ์.....	29
รูปที่ ก.3 เครื่องควบแน่น.....	30
รูปที่ ก.4 เทอร์โมมิเตอร์.....	30

สารบัญรูป (ต่อ)

รูป

หน้า

รูปที่ ข.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยากับ $\frac{1}{C_{FFAO}} \left(\frac{X}{1-X} \right)$

ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินต่อกรดไขมันอิสระเท่ากับ 1 : 1

(ก) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (ข) อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส

(ค) อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส.....38

รูปที่ ข.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยากับ

$\frac{1}{(\Theta_{GL} - 1)C_{FFAO}} \ln \frac{(\Theta_{GL} - X)}{\Theta_{GL}(1-X)}$ ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอริน

ต่อกรดไขมันอิสระเท่ากับ 1.5 : 1

(ก) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (ข) อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส

(ค) อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส..... 39

สัญลักษณ์

A	ตัวคูณข้างหน้าเอ็กซ์โพเนนเชียล
A	ปริมาณของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการไทเทรต, มิลลิลิตร
C_A	ความเข้มข้นของสาร A, โมล/ลิตร
C_B	ความเข้มข้นของสาร A, โมล/ลิตร
C_{FFA}	ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ ณ เวลาใดๆ, โมล/ลิตร
C_{FFA0}	ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ ณ เวลาเริ่มต้น, โมล/ลิตร
C_{GI}	ความเข้มข้นของกลีเซอริน, โมล/ลิตร
C_{NaOH}	ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, นอร์มอล
E_A	พลังงานกระตุ้น, จูล/โมล
F_j	อัตราการไหลเชิงโมล ของสาร j ที่ออกจากระบบ, โมล/นาที
F_{j0}	อัตราการไหลเชิงโมล ของสาร j เข้าสู่ระบบ, โมล/นาที
G_j	อัตราการเกิดขึ้นของสาร j ภายในระบบ, โมล/นาที
k	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา
k_A	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้าของสาร A
M	ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.125 โมลาร์
N_A	จำนวน โมลของสาร A ในระบบ ณ เวลาใดๆ, โมล
N_{A0}	จำนวน โมลของสาร A ในระบบ ณ เวลาเริ่มต้น, โมล
N_{FFA}	จำนวน โมลของกรดไขมันอิสระในระบบ ณ เวลาใดๆ, โมล
N_{FFA0}	จำนวน โมลของกรดไขมันอิสระในระบบ ณ เวลาเริ่มต้น, โมล
N_j	จำนวน โมลของสาร j ในระบบ ณ เวลาใดๆ, โมล
N_{j0}	จำนวน โมลของสาร j ในระบบ ณ เวลาเริ่มต้น, โมล
P	ค่าร้อยละของปริมาณกลีเซอรินที่คาดว่าจะมีในตัวอย่าง
r_A	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร A, โมล/ลิตร นาที
r_{FFA}	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของกรดไขมันอิสระ, โมล/ลิตร นาที
r_j	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j , โมล/ลิตร นาที
R	ค่าคงที่ของก๊าซ, จูล/โมล เคลวิน
t	เวลา, นาที

สัญลักษณ์ (ต่อ)

T	อุณหภูมิสัมบูรณ์, เคลวิน
T_1	ปริมาณของสารละลายมาตรฐาน โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต กับตัวอย่าง, มิลลิลิตร
T_2	ปริมาณของสารละลายมาตรฐาน โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต กับแบลนด์, มิลลิลิตร
V	ปริมาตร, ลิตร
V_{NaOH}	ปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, มิลลิลิตร
W	ปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์, กรัม
W_{oil}	น้ำหนักของน้ำมัน, กรัม
X	ค่าการเปลี่ยนแปลงของสาร
X_j	ค่าการเปลี่ยนแปลงของสาร j
Θ_{GL}	อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินต่อกรดไขมันอิสระ

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากปัจจุบันมีการใช้เชื้อเพลิงอย่างต่อเนืองจึงทำให้น้ำมันปิโตรเลียมมีปริมาณลดลงอย่างรวดเร็วและมีราคาสูงขึ้นตามภาวะเศรษฐกิจโลก ดังนั้นน้ำมันดีเซลชีวภาพจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่จะนำมาใช้ทดแทนน้ำมันปิโตรเลียม เพราะน้ำมันดีเซลชีวภาพไม่ส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมและจัดเป็นพลังงานหมุนเวียนชนิดหนึ่งซึ่งจะเป็นผลดีในระยะยาวในการนำมาใช้แทนน้ำมันปิโตรเลียม [1] ในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพนั้นจะใช้น้ำมันพืชและเมทานอลเป็นสารตั้งต้น โดยมีค่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งถ้าในน้ำมันมีกรดไขมันอิสระมากกว่า 2 เปอร์เซ็นต์ จะเกิดปัญหาในการแยกชั้นของกลีเซอรินกับน้ำมันดีเซลชีวภาพ เนื่องจากกรดไขมันอิสระจะไปทำปฏิกิริยาสaponification กับค่าซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นสบู่ซึ่งทำให้เกิดอิมัลชัน [2-3]

งานวิจัยจึงนำเสนอวิธีการการลดกรดไขมันอิสระโดยการนำไข่ปลาล์มที่มีกรดไขมันอิสระประมาณ 85 เปอร์เซ็นต์ มาทำปฏิกิริยากับกลีเซอรินที่เหลือจากการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ เป็นผลิตภัณฑ์ เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับเมทานอลจะเกิดเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพ ซึ่งวิธีการนี้นอกจากจะเป็นการแก้ปัญหาที่เกิดจากกรดไขมันแล้วยังเป็นการนำกลีเซอรินที่เหลือจากการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพซึ่งมีสิ่งเจือปนอยู่มากมาใช้ประโยชน์ได้อีกทางหนึ่ง

1.2 ความมุ่งหมายและวัตถุประสงค์ของการศึกษา

1. เพื่อศึกษาผลของตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและกลีเซอริน คือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินต่อกรดไขมันอิสระ
2. เพื่อหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ ได้แก่ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา และค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตของการศึกษา

1. ทำการทดลองเพื่อหาภาวะในการลดกรดไขมันในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยแปรค่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินต่อกรดไขมันอิสระ

2. ใช้วิธีการทางเคมีวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณกรดไขมันที่เหลือหลังจากทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

1.4 ขั้นตอนของการศึกษา

1. ศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. หาปริมาณและความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น
3. ออกแบบการทดลองและอุปกรณ์ที่ใช้
4. ประกอบและติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการทดลอง
5. ทดลองหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับกลีเซอริน
6. วิเคราะห์ผลการทดลองและหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์
7. สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง
8. จัดทำรายงานปริญาานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

1. ทราบผลของตัวแปรที่เหมาะสมในการลดกรดไขมันอิสระ คือ อุณหภูมิในเกิดปฏิกิริยาและอัตราส่วน โดย โมลระหว่างกลีเซอรินต่อกรดไขมันอิสระ
2. ทราบค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ ได้แก่ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา และค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา
3. นำกลีเซอรินที่ได้จากการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพมาใช้ประโยชน์

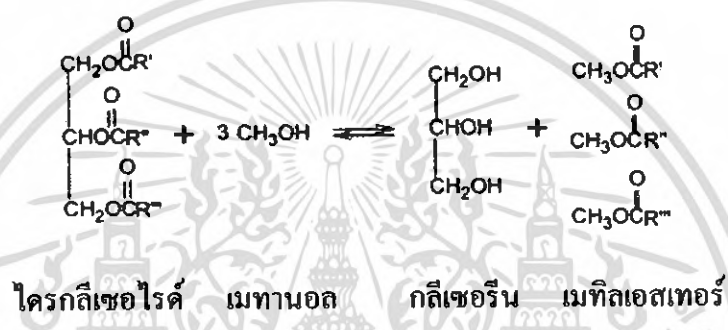
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 การลดกรดไขมันอิสระในกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ [4]

ในปัจจุบันสามารถผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันกับเมทานอลโดยใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันกับเมทานอล [5]

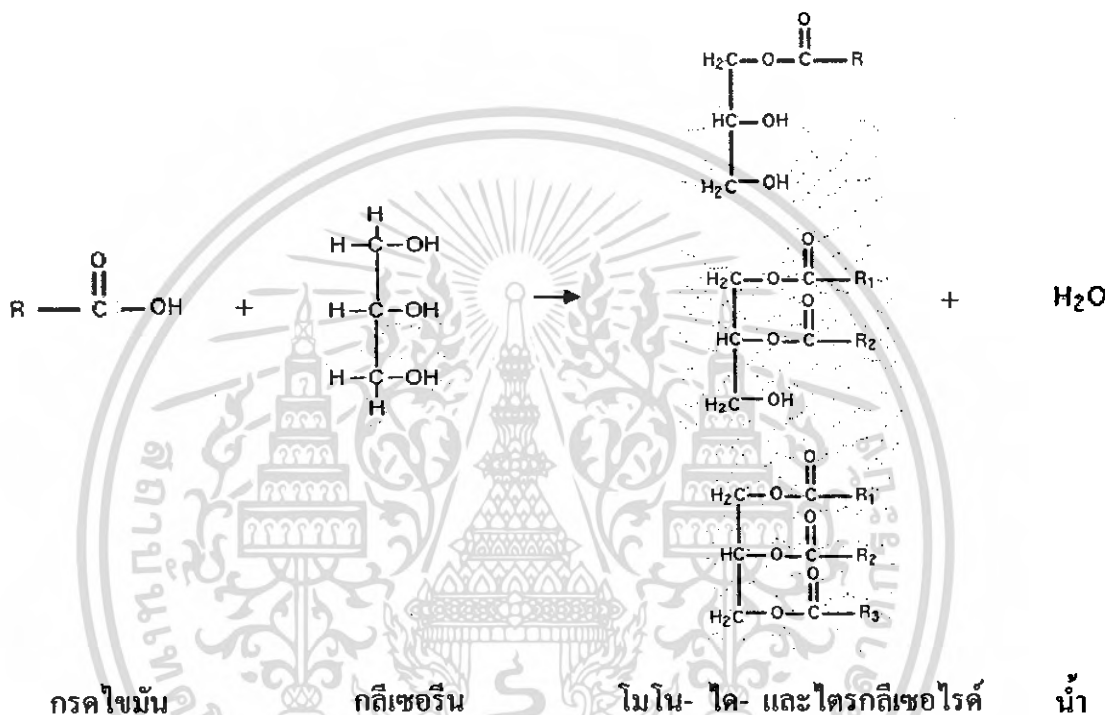
แต่ในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพยังคงมีค่าใช้จ่ายสูงเมื่อเทียบกับน้ำมันปิโตรเลียม ดังนั้นจึงมีการนำน้ำมันที่ใช้แล้วซึ่งมีราคาถูกกว่ามาใช้ในการผลิต แต่ในน้ำมันที่ใช้แล้วจะมีปริมาณกรดไขมันอิสระค่อนข้างสูง เมื่อนำไปทำปฏิกิริยากับด่างที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดเป็นสบู่ ซึ่งจะเป็นตัวขัดขวางการแยกชั้นของกลีเซอรินกับน้ำมันดีเซลชีวภาพ ดังนั้นจึงต้องลดปริมาณกรดไขมันอิสระก่อนกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ เช่น

- ก. การเติมด่าง เพื่อให้ด่างไปทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระกลายเป็นสบู่ จากนั้นจึงล้างด้วยน้ำ
- ข. การเติมด่างที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินพอ ที่จะทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระ
- ค. การสกัดด้วยตัวทำละลาย
- ง. การกลั่น
- จ. การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระในน้ำมันกับเมทานอล แล้วจึงนำผลิตภัณฑ์มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพต่อไป

- ฉ. การนำกรดไขมันอิสระมาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับกลีเซอรินโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล

2.1.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ [6]

การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระกับกลีเซอรินจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นของผสมระหว่างโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ดังรูปที่ 2.2



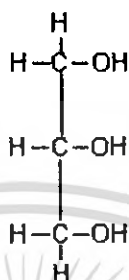
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันกับกลีเซอริน [5]

ซึ่งปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินต่อกรดไขมัน ชนิดของกรดไขมัน และภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่า ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์เป็นอินเตอร์มีเดียต (Intermediate) ที่เกิดขึ้นก่อน จากนั้นจะแตกตัวเป็นโมโนกลีเซอไรด์ภายหลังในขณะที่ปฏิกิริยาคำเนินต่อไป

กรดลอริก กรดสเตียริก หรือกรดโอเลอิก สามารถเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้อย่างสมบูรณ์กับกลีเซอรินเมื่อให้ความร้อนจนอุณหภูมิสูงถึง 230 – 240 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันและกลีเซอรินที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างกรดไขมันต่อกลีเซอริน 1:1 นั้น ขึ้นคืนจะได้ผลิตภัณฑ์ที่ประกอบด้วย ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์เป็นส่วนใหญ่

2.1.3 กลีเซอริน [7]

กลีเซอริน (Glycerine หรือ Glycerin) เรียกอีกชื่อหนึ่งว่า กลีเซอรอล (Glycerol) หมายถึง สารจำพวกโพลีไฮดรอลิกแอลกอฮอล์ (Polyhydric Alcohol) ที่มีสูตรทางเคมี $C_3H_8O_3$ มีชื่อทางเคมีว่า 1,2,3-โพรเพน ไตรอล (1,2,3-Propanetriol) เป็นแอลกอฮอล์ที่มีหมู่ฟังก์ชัน ไฮดรอกซี 3 หมู่ มีสูตร โครงสร้างดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 สูตรโครงสร้างของกลีเซอริน [8]

กลีเซอรินถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1779 โดย Scheele ซึ่งได้จากปฏิกิริยาการเกิดสบู่ (Saponification) ระหว่างน้ำมันมะกอก (Olive Oil) กับ Lead oxide ต่อมาในปี ค.ศ. 1813 Chevreul ได้พบว่ากลีเซอรินเป็นส่วนประกอบในไขมัน (Fats) โดยอยู่ในรูปของกลีเซอรอลเอสเทอร์ (Glycerol Ester) ของกรดไขมันจึงได้ตั้งชื่อว่า “กลีเซอรอล” ซึ่งมาจากคำในภาษากรีกที่มีความหมายว่า มีรสหวาน

กลีเซอรินถูกใช้ในทางอุตสาหกรรมเป็นครั้งแรกในปี ค.ศ. 1866 เมื่อ Alfred Noble ได้ทำการผลิตไดนาไมต์ หรือไนโตรกลีเซอริน (Nitroglycerine) ในระยะแรกกลีเซอรินผลิตจากพืชและสัตว์ อุตสาหกรรมการสังเคราะห์กลีเซอรินที่มีความสำคัญมากที่สุด คือ การผลิตโดยใช้ โพรเพน เป็นสารตั้งต้น ซึ่งถูกพัฒนาขึ้นในช่วงปลายทศวรรษที่ 1930 โดย I.G. Farben ในประเทศสหพันธ์สาธารณรัฐเยอรมันและโดยบริษัทเชลล์ในประเทศสหรัฐอเมริกา

คุณสมบัติของกลีเซอริน

- สมบัติทางกายภาพ

เป็นของเหลวใส หนืด มีรสหวาน ละลายน้ำและแอลกอฮอล์ได้ดี ละลายได้เล็กน้อยใน ไดเอทิลอีเทอร์ เอทิลอีเทอร์ และไดออกเซน (Dioxane) ไม่ละลายในไฮโดรคาร์บอน จะไม่คอปพบผลึกกลีเซอรินเนื่องจากเมื่อผสมน้ำแล้วมีจุดเยือกแข็งที่ต่ำมาก กลีเซอรินร้อยละ 66.7 ที่มีน้ำ ร้อยละ 33.3 โดยน้ำหนัก มีจุดเยือกแข็ง -46.5 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของกลีเซอริน [9]

Property	Value
mp, °C	18.17
bp, °C at	
0.53 kPa	14.9
1.33 kPa	166.1
13.33 kPa	222.4
101.3 kPa	290.0
sp gr, 25/25°C	
in vacuum	1.2617
100% glycerol in air	1.2620
95% glycerol in air	1.2491
n_D^{20}	1.47399
vapor pressure, Pa at	
50°C	0.33
100°C	26
150°C	573
200°C	6100
surface tension at 20°C, mN/m (=dyn/cm)	63.4
viscosity at 20°C, mPa s (=cP)	1499
heat of vaporization, J/mol at	
55°C	88.12
195°C	76.02
heat of solution to infinite dilution, kJ/mol	5.778
heat of formation, kJ/mol	667.8
thermal conductivity, W/(m K)	0.28
flash point, °C	
Cleveland open cup	177
Pensky-Martens closed cup	199
Fire point, °C	204

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- สมบัติทางเคมี

กลีเซอรินถูกออกซิไดส์ได้ง่ายและเกิดปฏิกิริยาได้เหมือนแอลกอฮอล์ทั่วไปโดยที่คาร์บอนอะตอมนอกมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าอะตอมกลาง ภายใต้อุณหภูมิสูงกว่า 275 องศาเซลเซียส กรดกลีเซอรินจะเปลี่ยนไปเป็นอะโครลีน (Acrolein) ที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส กลีเซอรินจะดีไฮเดรตเกิดเป็นอีเทอร์ลิงค์โพลีกลีเซอรอล (Ether-Linked Polyglycerol) และที่อุณหภูมิห้องกลีเซอรินจะดูดซับน้ำอย่างรวดเร็ว โดยที่คาร์บอนอะตอมนอกของกลีเซอรินจะถูกออกซิไดส์เกิดเป็นอัลดีไฮด์ ส่วนคาร์บอนอะตอมกลางจะเกิดเป็นหมู่คาร์บอนิล

2.1.4 กรดไขมัน (Fatty Acid) [10]

เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอินทรีย์ที่ต่อกันเป็นโซ่ยาวและมี -COOH (Carboxylic Group) อยู่ปลายข้างหนึ่งของโมเลกุล ดังนั้นจึงมีสูตรโมเลกุลทั่วไปเป็น R-COOH ทำให้กรดไขมันมีสมบัติเป็น amphiphathic nature คือ มีทั้งส่วนที่มีขั้วเป็น hydrophilic สามารถจับกับโมเลกุลของน้ำ และส่วนที่ไม่มีขั้วเป็น hydrophobic ทั้งนี้ long-chain fatty acid ส่วนของ hydrophobic จะเด่นกว่า จึงทำให้โมเลกุลของกรดไขมันไม่ค่อยละลายน้ำ

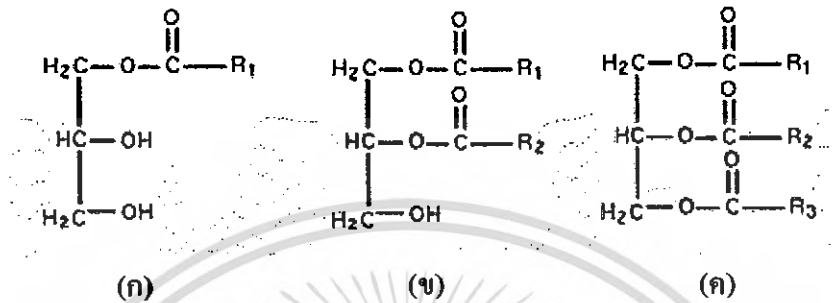
ตารางที่ 2.2 สูตรโมเลกุลและจุดหลอมเหลวของกรดไขมัน [11]

Carbon Atom/ Double Bonds	Structure	Common Name	Melting Point (°C)
Saturated Fatty Acid			
12:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	Lauric Acid	44
14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	Myristic Acid	58
16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	Palmitic Acid	63
18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	Stearic Acid	70
20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	Arachidic Acid	77
Unsaturated Fatty Acid			
16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Palmitoleic Acid	1
18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	Oleic Acid	16
18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Linoleic Acid	-5
18:3	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	Linolenic Acid	-11
20:4	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Arachidonic Acid	-49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.5 กลิเซอไรด์ (Glyceride) [12-13]

กลิเซอไรด์เป็นเอสเทอร์ระหว่างกลิเซอรินกับกรดไขมัน โดยหมู่ไฮดรอกซิลของกลิเซอรินที่มีอยู่ 3 หมู่ จะรวมตัวกับกรดไขมันโดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเกิด โมโนกลิเซอไรด์ ไคกลิเซอไรด์ หรือ ไตรกลิเซอไรด์ ซึ่งมีโครงสร้างดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของ (ก) โมโนกลิเซอไรด์ (ข) ไคกลิเซอไรด์ (ค) ไตรกลิเซอไรด์ [5]

ในธรรมชาติพบไตรกลิเซอไรด์มากกว่า โมโนกลิเซอไรด์หรือไคกลิเซอไรด์ โดยหมู่ของกรดไขมันที่ต่อกับกลิเซอรินอาจจะเป็นชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้และจะเป็นกรดไขมันที่อิ่มตัวหรือไม่อิ่มตัวก็ได้ ถ้านำไตรกลิเซอไรด์ไปทำปฏิกิริยาสaponification ซึ่งเป็นการย่อยสลายพันธะของเอสเทอร์ด้วยด่าง จะให้ผลิตภัณฑ์เป็นกลิเซอรินและเกลือของกรดไขมันที่อุดมหมู่หีอง ไตรกลิเซอไรด์จะมีสถานะเป็นของเหลวหรือของแข็งขึ้นอยู่กับชนิดและธรรมชาติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ

ส่วนโมโนกลิเซอไรด์และไคกลิเซอไรด์สามารถละลายได้ทั้งในสารที่มีขั้วและไม่มีขั้ว ด้านที่มีขั้วจะจับหมู่ไฮดรอกซิล ส่วนด้านที่ไม่มีขั้วจะจับกับโมเลกุลของกรดไขมัน จึงจัดเป็นอิมัลซิไฟเออร์ชนิดหนึ่ง นอกจากนี้ยังเป็นสารที่มีกลิ่นอ่อน ไม่มีรส ย่อยสลายได้โดยธรรมชาติและปลอดภัย จึงมีความสำคัญและใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมยา อาหาร และเครื่องสำอาง

2.1.6 จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics) [14]

จลนพลศาสตร์เคมี เป็นสาขาวิชาหนึ่งของวิชาเคมีที่ว่าด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาและกลไกของการเกิดปฏิกิริยาเคมี อัตราการเกิดปฏิกิริยาบอกให้ทราบว่าสารตั้งต้นของปฏิกิริยาถูกใช้ไปและมีสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นแล้วมากน้อยเพียงใด การวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยานั้นโดยมากวัดเป็นความเข้มข้นของสารใดสารหนึ่งที่เปลี่ยนไปในช่วงระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งถ้าสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ที่ทำปฏิกิริยากันเป็นแก๊สอาจวัดเป็นความดันย่อยของสารที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยเวลาได้ จลนพลศาสตร์เคมีอธิบายให้ทราบถึงอิทธิพลปัจจัยต่าง ๆ ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่ง ได้แก่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมบัติและความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิ ความดันและจำนวนวัฏภาคของระบบ และตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น

สามารถจำแนกปฏิกิริยาเคมีตามลักษณะต่าง ๆ ได้ดังนี้

ก. จำนวนวัฏภาคที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยา

- ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Reaction) เกิดขึ้นภายในระบบที่มีเพียงหนึ่งวัฏภาค
- ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Reaction) เกิดขึ้นภายในระบบที่มีหลายวัฏภาค

โดยปฏิกิริยาที่เกิดจะดำเนิน ณ รอยต่อของวัฏภาค หรือบริเวณใกล้เคียง

ข. การดำเนินไปของปฏิกิริยา

- ปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (Irreversible Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในทิศทางเดียว และจะดำเนินต่อไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งหมดไปจากระบบ

- ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ทั้งในทิศทางไปข้างหน้าและทิศทางย้อนกลับ โดยทิศทางการดำเนินของปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นและความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่มีอยู่ภายในระบบ และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา

2.1.6.1 สมการดุลโมลรูปทั่วไป

พิจารณาระบบดังรูปที่ 2.5 เมื่อ j คือ สารใด ๆ ที่สนใจศึกษา สามารถเขียนสมการดุลโมลของสาร j ณ เวลาใด ๆ ได้ ดังสมการที่ 2.1



รูปที่ 2.5 ระบบที่พิจารณาในการสร้างสมการดุลโมล

$$\left(\begin{array}{l} \text{อัตราการไหลเชิงโมล} \\ \text{ของสาร } j \text{ เข้าสู่ระบบ} \\ \text{(โมล/นาท)} \end{array} \right) - \left(\begin{array}{l} \text{อัตราการไหลเชิงโมล} \\ \text{ของสาร } j \text{ ที่ออกจาก} \\ \text{ระบบ (โมล/นาท)} \end{array} \right) + \left(\begin{array}{l} \text{อัตราการเกิดขึ้น} \\ \text{ของสาร } j \text{ ภายในระบบ} \\ \text{(โมล/นาท)} \end{array} \right) = \left(\begin{array}{l} \text{อัตราการสะสม} \\ \text{ของสาร } j \text{ ภายในระบบ} \\ \text{(โมล/นาท)} \end{array} \right)$$

$$F_{j,i} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (2.1)$$

เมื่อ N_j คือจำนวนโมลของสาร j ในระบบ ณ เวลาใด ๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ในกรณีที่สมบัติต่าง ๆ ของสาร j มีค่าคงที่ตลอดภายในระบบ อัตราการเกิดขึ้นของสาร j ภายในระบบ (Rate of Generation, G_j) สามารถหาได้จากผลคูณของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j (r_j) กับปริมาตรรวมของระบบ (V)

$$G_j = r_j \cdot V \quad (2.2)$$

$$\frac{\text{moles}}{\text{time}} = \frac{\text{moles}}{(\text{time})(\text{volume})} \cdot \text{volume}$$

2.1.6.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

การใช้งานเครื่องปฏิกรณ์แบบกะจะกระทำโดยบรรจุสารตั้งต้นลงในเครื่องปฏิกรณ์คอนเริ่มต้น หลังจากนั้นจึงปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนกระทั่งได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ แล้วจึงนำเอาผลิตภัณฑ์ออกจากเครื่องปฏิกรณ์คอนสุดท้าย ดังนั้นสามารถพิจารณาได้ว่าในระหว่างการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเป็นระบบปิด เพราะไม่มีการเติมหรือดึงสารออกจากเครื่องปฏิกรณ์ในขณะนั้น ดังนั้น

$$G_j = \int r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (2.3)$$

เมื่อสมมติให้ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุดมคติ (Ideal Batch Reactor) เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ สมบัติต่าง ๆ ของสารทุกชนิด และอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j จะมีค่าคงที่และไม่ขึ้นกับตำแหน่งภายในเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้น

$$F_{j0} = F_j \int r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (2.4)$$

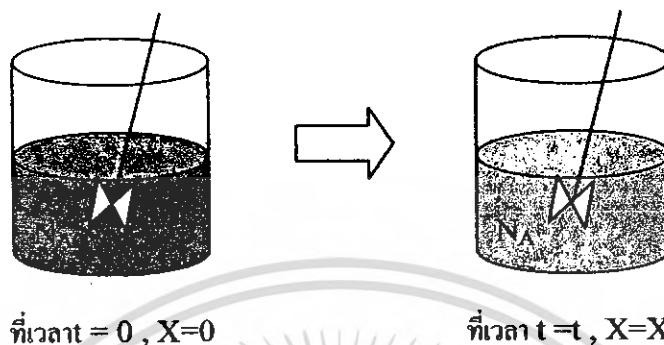
สามารถเขียนสมการดุลโมลของสาร j สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุดมคติได้ดังสมการที่ 2.5

$$\frac{dN_j}{dt} = r_j V \quad (2.5)$$

เมื่อ $N_j = N_{j0}(1 - X)$ ได้สมการที่ 2.6

$$-r_j V = N_{j0} \frac{dX_j}{dt} \quad (2.6)$$

ปฏิกิริยาจะดำเนินไปเรื่อย ๆ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะจนกระทั่งเข้าสู่สมดุลหรือสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งหมดไป ดังนั้นค่าการแปลงผันทางเคมีจึงเป็นฟังก์ชันของระยะเวลาที่สารตั้งต้นอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การทำงานและภาวะการปฏิบัติงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

2.1.6.3 กฎอัตรา (Rate Law)



จากสมการที่ 2.7 ในการพิจารณาปฏิกิริยาเคมี จะต้องเลือกสารตั้งต้นที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา (Limiting Reactant) มาคำนวณและพิจารณาสารอื่นที่เหลือโดยสร้างความสัมพันธ์เทียบกับสารดังกล่าว เพื่อความสะดวกจะเลือกสาร A และกำหนดให้อัตราการหายไปของสาร A (Rate of Disappearance of A) เนื่องจากการทำปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ $-r_A$ และมีค่าขึ้นกับอุณหภูมิและสัดส่วนองค์ประกอบของสารภายในระบบ โดยทั่วไปจะเขียนได้ในรูปของผลคูณของค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (Reaction Rate Constant, k) กับความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการทำปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.8

$$-r_A = [k_A(T)] [f^n(C_A, C_B, \dots)] \quad (2.8)$$

สมการพีชคณิตที่แสดงความสัมพันธ์ของ $-r_A$ กับความเข้มข้นของสารองค์ประกอบเรียกว่ากฎอัตรา (Rate Law) โดยทั่วไปค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่ปรากฏอยู่ในกฎอัตราจะต้องเป็นค่าที่คิดเทียบกับสารใดสารหนึ่งในระบบเสมอ

ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาเคมี แต่จะมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส ดังสมการที่ 2.9

$$k_A(T) = Ae^{-E_A/RT} \quad (2.9)$$

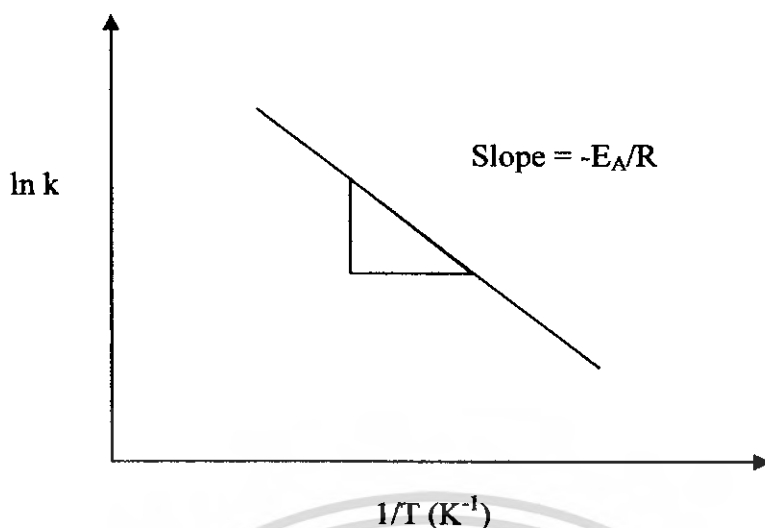
เมื่อค่าพลังงานกระตุ้น E_A คือค่าพลังงานขั้นต่ำซึ่งโมเลกุลของสารตั้งต้นจะต้องมีเพื่อให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ เมื่อพิจารณาจากทฤษฎีทางจลนพลศาสตร์ของแก๊สจะพบว่า $e^{-E_A/RT}$ คือ สัดส่วนจำนวนครั้งการชนกันระหว่างโมเลกุลที่มีระดับพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับระดับพลังงานขั้นต่ำ

สำหรับปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลว ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอาจมีค่าขึ้นกับความดันรวมของระบบ และชนิดของตัวทำละลาย แต่โดยทั่วไปอาจกล่าวได้ว่าค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาขึ้นกับอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาเท่านั้นเนื่องมาจากอิทธิพลของตัวแปรอื่นที่มีต่อค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยานั้นมีน้อยมากเมื่อเทียบกับอิทธิพลของอุณหภูมิ

การหาค่าพลังงานกระตุ้นทำได้โดยแปลงสมการที่ 2.9 ให้อยู่ในเทอมลอการิทึมและจัดรูปได้สมการที่ 2.10 จากนั้นทำการทดลองเพื่อหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิต่าง ๆ และนำผลการทดลองที่ได้ไปสร้างกราฟอาร์เรเนียสแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k_A$ กับ $1/T$ ดังรูปที่ 2.7 จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-E_A/R$

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E_A}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.10)$$

เมื่อพลังงานกระตุ้นมีค่าสูง อุณหภูมิจะมีผลต่อค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยามากขึ้น สำหรับปฏิกิริยาที่มีค่าพลังงานกระตุ้นสูง ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอาจเพิ่มสูงมากขึ้นเพียงเล็กน้อย ในทางกลับกันหากปฏิกิริยามีค่าพลังงานกระตุ้นต่ำมาก ๆ ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาอาจไม่เปลี่ยนแปลงแม้ว่าจะมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในช่วงกว้างก็ตาม



รูปที่ 2.7 กราฟอาร์เรเนียสแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k_A$ กับ $1/T$

2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.2.1 การผลิตโมโนกลีเซอไรด์โดยปฏิกิริยากลิเซอรอลซิสของปาล์มสเตอรินกับกลีเซอรินดิบ จากกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ [15]

งานวิจัยนี้ทดลองหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์ โดยตัวแปรที่ศึกษา คือ อุณหภูมิ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินต่อปาล์มสเตอริน ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำมาหุคปฏิกิริยาคด้วยการทำให้อุณหภูมิต่ำลงอย่างรวดเร็วด้วยการหล่อน้ำเย็น และกำจัดกลีเซอรินที่เหลือจากปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธีการเติมกรดไฮโดรคลอริกจากนั้นนำไปคกผลึก ซึ่งพบว่าภาวะที่สามารถผลิตโมโนกลีเซอไรด์ได้มากที่สุด คือ ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที และอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินกับปาล์มสเตอรินเท่ากับ 2.5:1 และเมื่อเปรียบเทียบผลผลิตที่ได้จากการทดลองนี้กับปฏิกิริยาที่ใช้กลีเซอรินบริสุทธิ์ พบว่าให้ผลผลิตเป็นโมโนกลีเซอไรด์ในปริมาณใกล้เคียงกัน

2.2.2 การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันเมล็ดชาสุบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง [16]

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันเมล็ดชาสุบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง กระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากเมล็ดชาสุบประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ

ขั้นตอนแรกเป็นการลดปริมาณกรดไขมันอิสระ โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันจากเมล็ดชาสุบที่ใช้ศึกษา คือ 4.5:1, 9:1, 13:1, และ 18:1 ใช้เทคนิคการไทเทรตกรดเบสเพื่อหาปริมาณกรดที่เปลี่ยนแปลงไป และวิเคราะห์หาการเกิดน้ำมันชีวภาพที่เกิดจากปฏิกิริยาคด้วยเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโทกราฟี (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) ซึ่งผลจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การศึกษาพบว่าขั้นตอนนี้สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระจากที่มีอยู่ 35 เปอร์เซ็นต์ ลดลงเหลือต่ำกว่า 2 เปอร์เซ็นต์ ที่เวลา 25 นาทีและ 50 นาที เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมันจากเมล็ดชาสูบเท่ากับ 18:1 และ 13:1 ตามลำดับ

ขั้นตอนที่สองเป็นการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้น้ำมันดีเซลชีวภาพมากที่สุดถึง 91 เปอร์เซ็นต์ ที่เวลา 30 นาที เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลกับน้ำมันจากเมล็ดชาสูบเท่ากับ 6:1 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส น้ำมันดีเซลชีวภาพที่มาจากน้ำมันเมล็ดชาสูบให้ผลเช่นเดียวกับน้ำมันดีเซลทั่วไป เมื่อเติมน้ำมันลงในเครื่องจักรหรือเครื่องยนต์พบว่าไม่มีสมรรถนะ ปกติคกับต่อสิ่งแวดล้อมและมีราคาถูกกว่าน้ำมันดีเซลในท้องตลาดเนื่องจากมีต้นทุนในการผลิตที่ต่ำ

2.2.3 การเปรียบเทียบวิธีในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันทำอาหารใช้แล้ว [17]

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพแบบ 2 ขั้นตอนจากน้ำมันทำอาหารที่ใช้แล้ว งานวิจัยนี้ศึกษา ตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ชนิดที่ใช้ คือ กรดซัลฟิวริก และ เฟอร์ริกซัลเฟต สารตั้งต้น คือ เมทานอลและน้ำมันทำอาหารใช้แล้วที่มีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 75.92 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 95 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ น้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography) พบว่าเมื่อใช้เฟอร์ริกซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไตรกลีเซอไรด์ เท่ากับ 10:1 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง ได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระเท่ากับ 97.22 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของ เมทานอลต่อ ไตรกลีเซอไรด์ เท่ากับ 20:1 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง ได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระเท่ากับ 90 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าเฟอร์ริกซัลเฟตมีความว่องไวมากกว่ากรดซัลฟิวริก

2.2.4 การสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ 2 ขั้นตอนจากน้ำมันรำข้าวด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริก [18]

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิ ความชื้น และระยะเวลาในการเก็บน้ำมันรำข้าว พบว่าเมื่อเก็บน้ำมันรำข้าวไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 6 เดือน ไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันรำข้าวจะถูกย่อยเป็นกรดไขมันอิสระ ทำให้มีปริมาณกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นเป็น 76 เปอร์เซ็นต์ แล้วจึงนำน้ำมันรำข้าวมากำจัดกรดไขมันอิสระออกด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และนำน้ำมันมาผลิตเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ที่ความดันคงที่ 1 บรรยากาศ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน เท่ากับ 10:1 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งสามารถลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันรำข้าวได้เกือบหมด และผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้ 98 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก

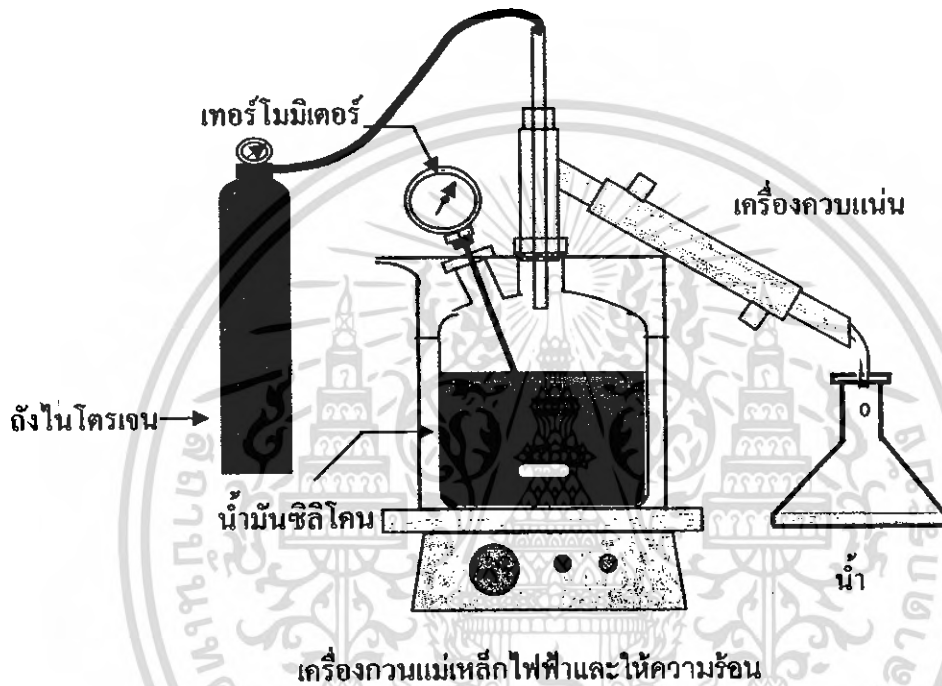


บทที่ 3

อุปกรณ์และการดำเนินงานวิจัย

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. ชุดปฏิบัติการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ชุดเครื่องมือที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

2. ขวดวัดปริมาตร
3. บิวเรต
4. บีกเกอร์
5. พีเปต
6. กรวยแยก
7. เทอร์โมมิเตอร์
8. เครื่องชั่งน้ำหนัก
9. เครื่องวัดความเป็นกรด-เบส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

3.2 สารเคมี

1. กลิเซอรินจากกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพที่มีน้ำมันพืชและเมทานอลเป็นสารตั้งต้นและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ไชปาล์มที่มีกรดไขมันอิสระประมาณ 85 เปอร์เซ็นต์
3. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์
5. กรดซัลฟิวริกร้อยละ 98
6. กรดไฮโดรคลอริกร้อยละ 37
7. โซเดียมเปอร์ไอโอเดต
8. อีเทนไดออกไซด์
9. โบรโมโทมอลบลู
10. ฟีนอล์ฟทาลิน
11. โบรโมฟีนอลบลู
12. เอทานอล
13. เมทานอล

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 หาปริมาณและความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น

- 1) การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรินได้แสดงไว้ในภาคผนวก ข [19]
- 2) การวิเคราะห์ปริมาณค่าในกลีเซอรินที่อยู่ในรูปของสบู่ แสดงในภาคผนวก ค [20]

3.3.2 การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรินและไชปาล์ม มีขั้นตอนในการทดลองดังนี้

- 1) คัดตั้งอุปกรณ์การทดลองดังรูปที่ 3.1
- 2) อุณหภูมิของกลีเซอรินและกรดไขมัน
- 3) ชั่งน้ำหนักของกลีเซอรินที่เป็นกลางและกรดไขมันด้วยอัตราส่วนโดยโมลดังตารางที่ 3.1
- 4) ผสมกลีเซอรินกับกรดไขมันเข้าด้วยกัน ลงในเครื่องปฏิกรณ์เคมีพร้อมกับเก็บตัวอย่างจำนวน 2 ครั้งๆ ครั้งละ 2 มิลลิลิตร
- 5) ให้ความร้อนโดยใช้ น้ำมันซิลิโคน (Silicone Oil) เป็นตัวนำความร้อน และ ปั่นกวนสารละลายด้วยเครื่องกวนแบบแท่งแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer)

- 6) รอถึงอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา เดิมกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนักของกรดไขมัน และเริ่มจับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยต้องควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ และพ่นแก๊สไนโตรเจนตลอดการทดลอง
- 7) เก็บตัวอย่างที่เวลาเริ่มต้น และที่เวลาต่างๆ จำนวน 2 ครั้ง ๆ ครั้งละ 2 มิลลิลิตร เป็นเวลา 6 ชั่วโมง
- 8) นำตัวอย่างที่เก็บไปหยุดปฏิกิริยาด้วยการหล่อด้วยน้ำเย็น [15]
- 9) นำตัวอย่างจากข้อ 4 และ 7 ไปวิเคราะห์ปริมาณกรดทั้งหมดดังแสดงในภาคผนวก จ และกรดไขมันอิสระที่มีในผลิตภัณฑ์ดังแสดงในภาคผนวก ง
- 10) คำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระ โดยนำปริมาณกรดทั้งหมดลบด้วยปริมาณกรดซัลฟิวริก

ตารางที่ 3.1 ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

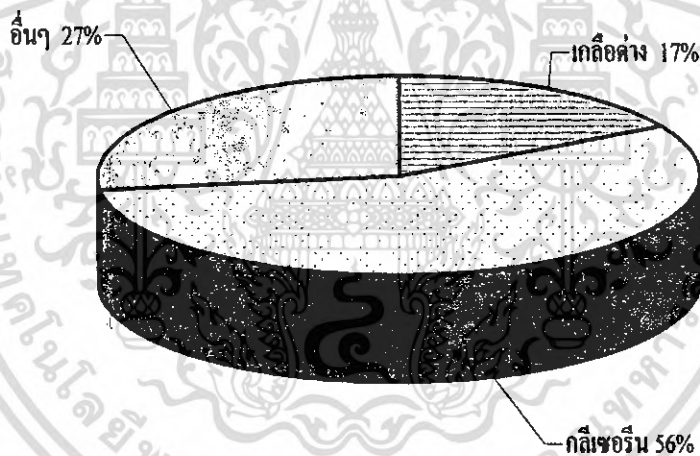
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ปริมาณกลีเซอรินต่อกรดไขมัน	
	อัตราส่วน โดยโมล	น้ำหนัก (กรัม)
150	1:1	60:105
	1.5:1	70:78
175	1:1	60:105
	1.5:1	70:78
200	1:1	60:105
	1.5:1	70:78

บทที่ 4

ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

4.1 วิเคราะห์ปริมาณและความบริสุทธิ์ของกลีเซอริน

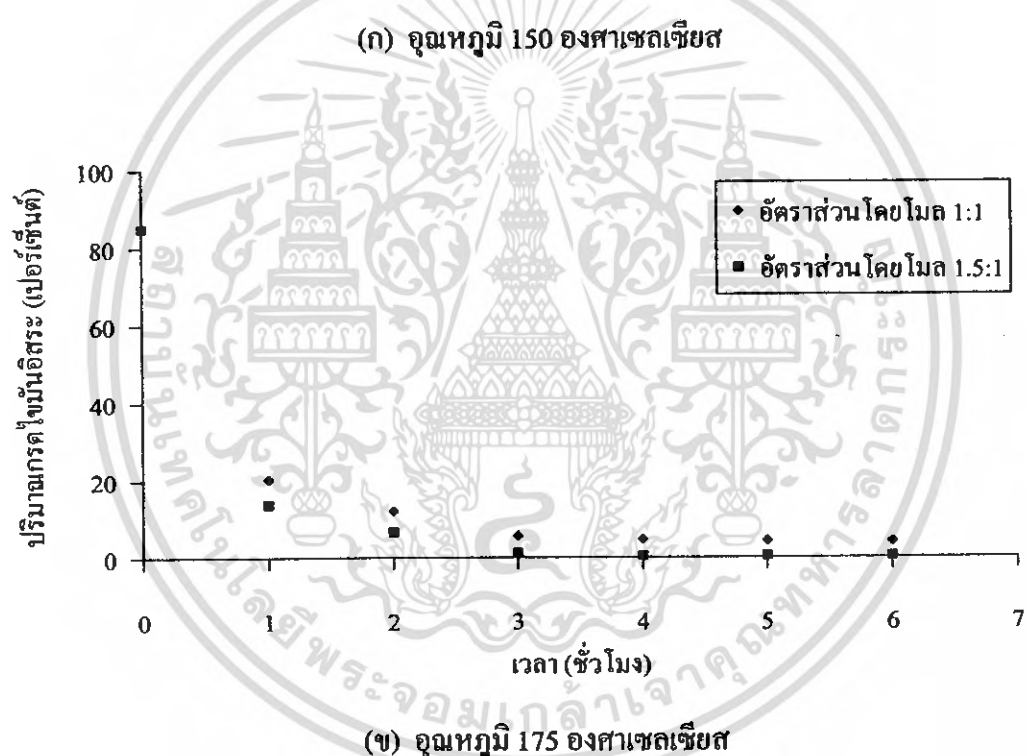
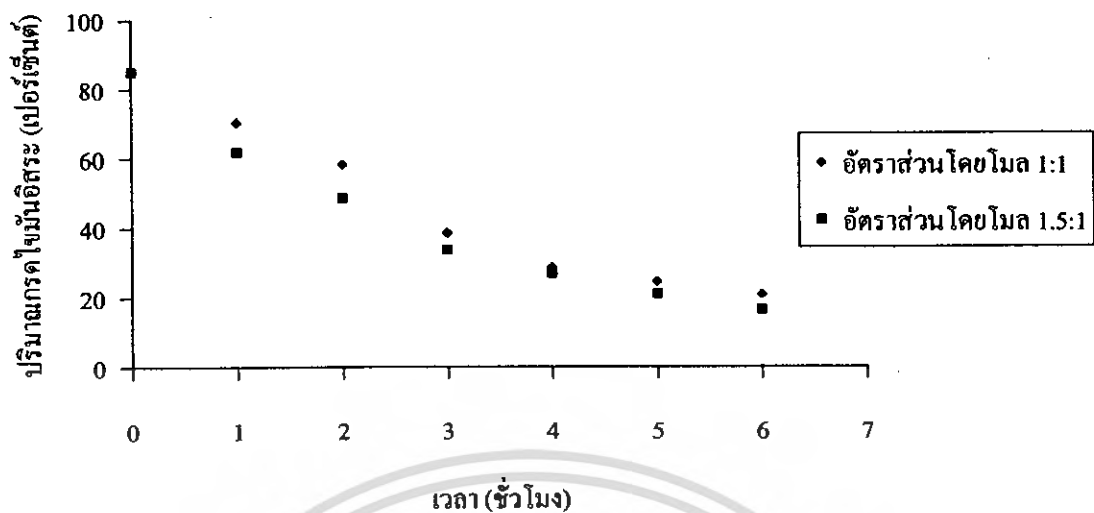
กลีเซอรินที่ได้จากการบวนการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพนั้นจะมีสิ่งเจือปนอยู่ จึงต้องวิเคราะห์ปริมาณของกลีเซอรินที่มีอยู่ และพบว่าในกลีเซอรินที่ใช้ในการทดลองไม่มีค่า (โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพเหลืออยู่ เนื่องจากในระหว่างการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพนั้น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เกิดปฏิกิริยาสaponนิฟิเคชันกับกรดไขมันที่มีอยู่ในน้ำมันพืชซึ่งเป็นสารตั้งต้น เกิดเป็นเกลือของโพแทสเซียม ซึ่งส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของโพแทสเซียมโอเลต และเมื่อนำกลีเซอรินที่มีเกลือโพแทสเซียมไปสังเคราะห์โมโนกลีเซอไรด์ เกลือโพแทสเซียมจะทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริกซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของกลีเซอรินที่ใช้ในการทดลองได้ดังรูปที่ 4.1



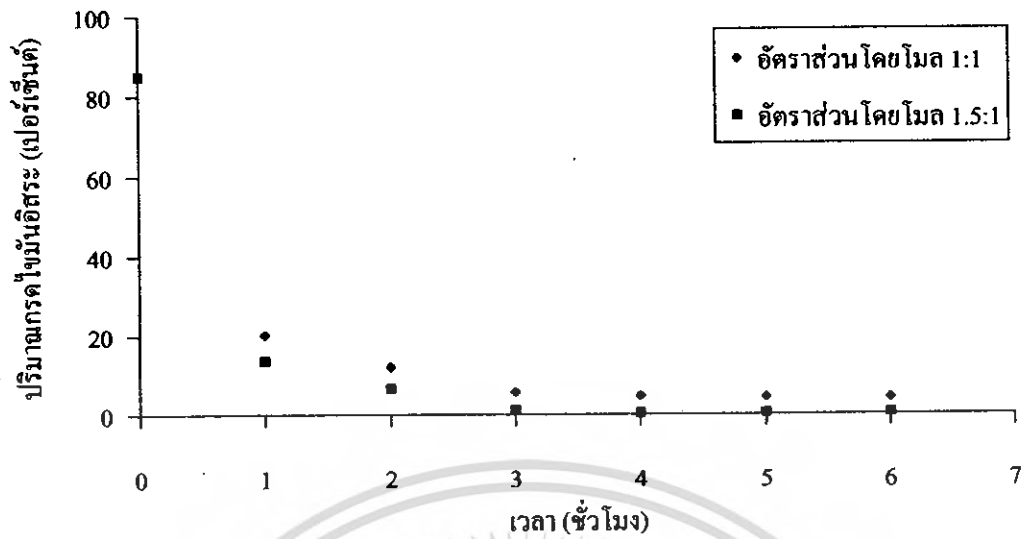
รูปที่ 4.1 องค์ประกอบของกลีเซอรินจากการกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ

4.2 ปริมาณกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ภาวะการทดลองต่างๆ

จากการทดลองทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับกลีเซอริน เริ่มต้นมีปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมัน 85 เปอร์เซ็นต์ ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยาต่างๆ สามารถแสดงผลการลดลงของปริมาณกรดไขมันอิสระได้ดังรูปที่ 4.2 และรูปที่ 4.3



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

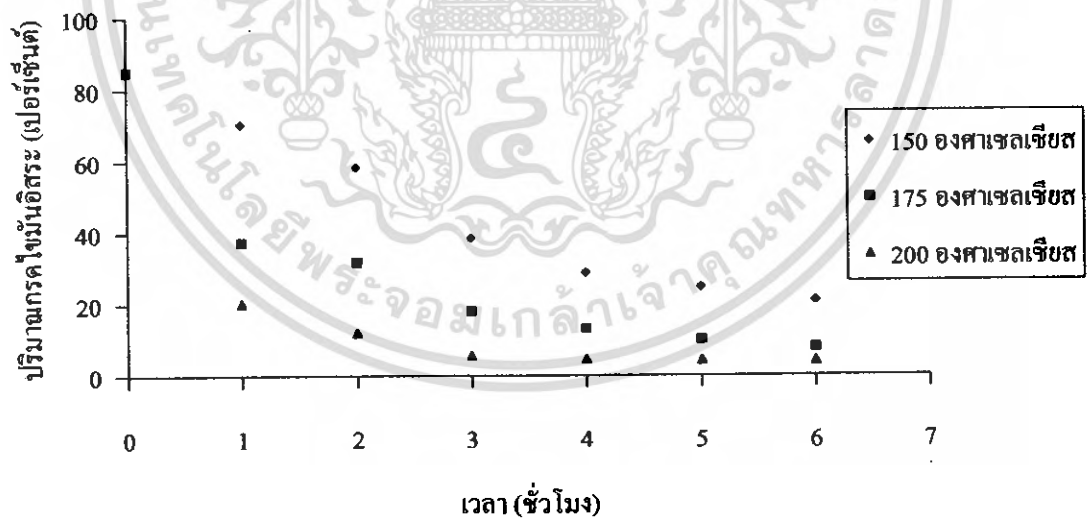


(ค) อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.2 ปริมาณกรดไขมันอิสระที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินต่อกรดไขมันอิสระที่ 1:1 และ 1.5:1 ที่เวลาต่างๆ

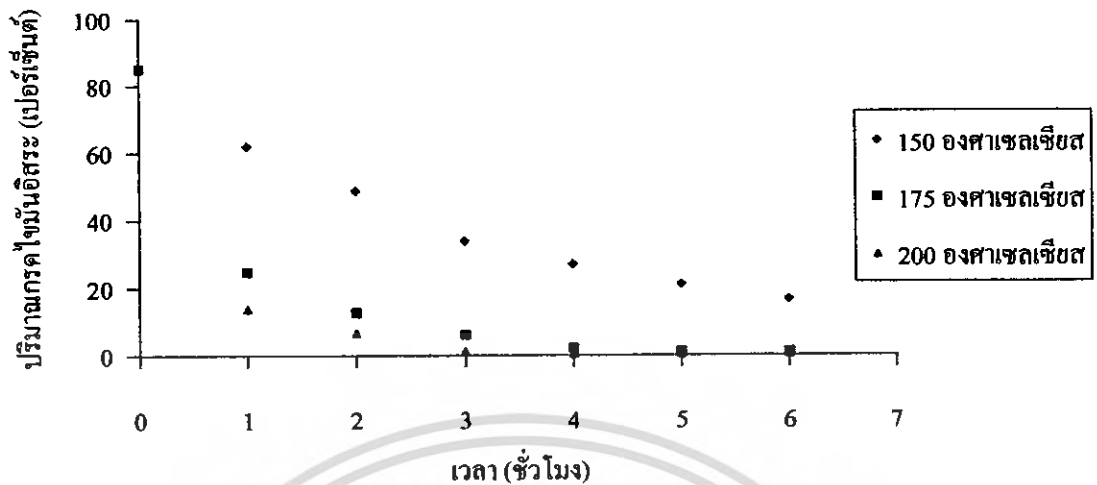
(ก) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส (ข) อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส

(ค) อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส



(ก) อัตราส่วน โดยโมล 1:1

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(จ) อัตราส่วนโดยโมล 1.5:1

รูปที่ 4.3 ปริมาณกรดไขมันอิสระที่อัตราส่วน โดย โมลของกลีเซอรินต่อกรดไขมันอิสระ และอุณหภูมิต่าง ๆ

(ก) อัตราส่วน โดยโมล 1:1

(จ) อัตราส่วน โดยโมล 1.5:1

จากผลการทดลองในรูปที่ 4.2 และ 4.3 พบว่าในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันอัตราส่วน โดยโมลของกลีเซอรินต่อกรดไขมันและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลต่อการลดลงของปริมาณ กรดไขมันอิสระ เมื่ออัตราส่วนของกลีเซอรินต่อกรดไขมันและอุณหภูมิมียิ่งเพิ่มขึ้น จะสามารถลด ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันได้มากขึ้น พบว่าที่อัตราส่วน โดยโมลของกลีเซอรินต่อกรด ไขมันอิสระ 1.5:1 ที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้ดีที่สุด คือ จาก 85 เปอร์เซ็นต์เหลือ 0.38 เปอร์เซ็นต์ ที่เวลาการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง

4.3 ค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ของกรดไขมันอิสระ

4.3.1 ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา

ดุล โมลของสารสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุดมคติของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ กรดไขมันอิสระต่อกลีเซอริน ได้ดังสมการที่ 4.1

$$r_A V = \frac{dN_A}{dt} \quad (4.1)$$

เมื่อกรดไขมันอิสระเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา อัตราการเปลี่ยนแปลงปริมาณของกรดไขมันอิสระตามเวลาจึงมีค่าเป็นลบ และอัตราการเกิดปฏิกิริยาของกรดไขมันอิสระ คืออัตราการหายไปของกรดไขมันอิสระ จึงอาจเขียนใหม่ได้ดังสมการที่ 4.2

$$(-r_{FFA})V = -\frac{dN_{FFA}}{dt} \quad (4.2)$$

เมื่อแทนค่า $N_{FFA} = N_{FFA0}(1 - X)$ ลงในสมการที่ 4.2 จะได้ สมการที่ 4.3

$$(-r_{FFA})V = N_{FFA0} \frac{dX}{dt} \quad (4.3)$$

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับ ไม่ได้และเป็นปฏิกิริยาอันดับ 2 สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเขียนได้ดังสมการที่ 4.4

$$-r_{FFA} = k C_{FFA} C_{GL} \quad (4.4)$$

เมื่อ $C_{GL} = C_{FFA0}(\Theta_{GL} - X)$ และ $C_{FFA} = C_{FFA0}(1 - X)$

$$-r_A = k C_{FFA0}^2 (\Theta_{GL} - X)(1 - X) \quad (4.5)$$

แทนค่าสมการที่ 4.3 ลงในสมการที่ 4.5 จะได้

$$k C_{FFA0}^2 (\Theta_{GL} - x)(1 - x)V = -N_{FFA0} \frac{dX}{dt} \quad (4.6)$$

เมื่อ $N_{FFA0} = C_{FFA0}V_0$ และ ปริมาตรมีค่าคงที่

$$k C_{FFA0}^2 (\Theta_{GL} - X)(1 - X)V = (C_{A0}V_0) \frac{dX}{dt} \quad (4.7)$$

$$k C_{FFA0}^2 (\Theta_{GL} - X)(1 - X) = C_{FFA0} \frac{dX}{dt} \quad (4.8)$$

$$k C_{FFA0} (\Theta_{GL} - X)(1 - X) = \frac{dX}{dt} \quad (4.9)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ 4.9 เมื่ออินทิเกรตที่เวลาใด ๆ จะได้ผลเฉลยดังสมการที่ 4.10 และ 4.11

$$kt = \frac{1}{C_{FFAO}} \left(\frac{X}{1-X} \right) \quad ; \quad \Theta_{GL} = 1 \quad (4.10)$$

$$kt = \frac{1}{(\Theta_{GL} - 1)C_{FFAO}} \ln \frac{(\Theta_{GL} - X)}{\Theta_{GL}(1-X)} \quad ; \quad \Theta_{GL} \neq 1 \quad (4.11)$$

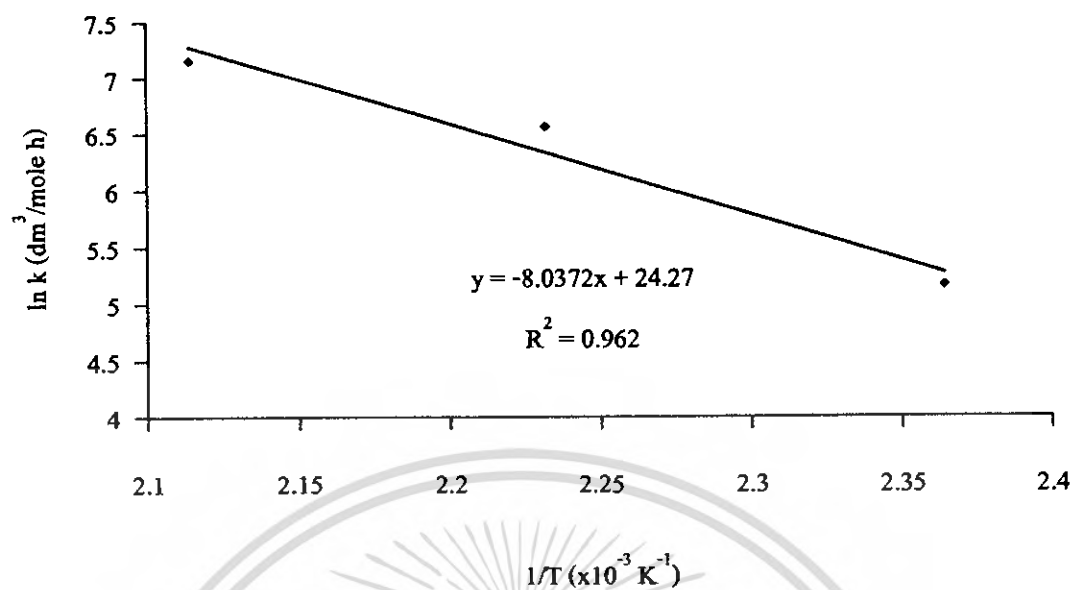
ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระในน้ำมันดีเซลชีวภาพ และกลีเซอริน สามารถหาได้จากกราฟในรูปที่ ข.1 และ ข.2 ในภาคผนวก ข โดยนำค่าที่ได้มาเฉลี่ย แสดงค่าดังตารางที่ 4.1 ซึ่งพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาที่จะมีค่าเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (ลิตร/โมล ชั่วโมง)
150	0.174
175	0.706
200	1.282

4.3.2 พลังงานกระตุ้น

เมื่อทราบค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่แต่ละอุณหภูมิแล้ว สามารถคำนวณค่า พลังงานกระตุ้นที่ต้องใช้ในการเกิดปฏิกิริยาได้จากกราฟอาร์เรเนียสของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ของกรดไขมันอิสระกับกลีเซอรินจากรูปที่ 4.4 ซึ่งความชันของกราฟก็คือ $-E_A/R$ พลังงานกระตุ้น ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในงานวิจัยนี้ ได้จากความชันค่าเท่ากับ 66.82 กิโลจูล /โมล



รูปที่ 4.4 กราฟอาร์เรเนียสของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับกลีเซอริน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ เพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันก่อนนำไปสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยใช้ใบปาล์มที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระ 85 เปอร์เซ็นต์ ทำปฏิกิริยากับกลีเซอรินที่ได้จากกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพโดยใช้กรดซัลฟิวริก 0.5 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ จากการทดลองพบว่า เมื่ออุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินและกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น ปริมาณกรดไขมันอิสระจะลดลง ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินและกรดไขมันอิสระ 1.5:1 อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง จะมีปริมาณกรดไขมันอิสระเหลืออยู่น้อยที่สุดคือ 0.38 เปอร์เซ็นต์ จากการวิเคราะห์ผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอนุฐานที่มีอัตราการเกิดปฏิกิริยา $-r_{FFA} = kC_{FFA}C_{GL}$ กรัม/โมล กรดไขมันอิสระ/ลิตร นาที เมื่อ $k = 0.174 \exp\left[\frac{E_A}{8.314}\left(\frac{1}{423} - \frac{1}{T}\right)\right]$ ลิตร/โมล ชั่วโมง และค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าเท่ากับ 66.82 กิโลจูล/โมล

เนื่องจากพลังงานกระตุ้นที่ได้มีค่าสูง ภายใต้การผสมของกลีเซอรินและกรดไขมันอิสระที่เป็นเนื้อเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิมิผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยตรง มิได้ถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค

5.2 วิจารณ์ผลการทดลอง

จากงานวิจัยที่ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในการลดกรดไขมันอิสระให้มีปริมาณน้อยกว่า 2 เปอร์เซ็นต์ [2] ก่อนนำไปสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ จากผลการทดลองสามารถลดกรดไขมันอิสระเหลือปริมาณ 0.38 เปอร์เซ็นต์ซึ่งมีปริมาณน้อยกว่าที่จะทำให้เกิดปัญหาในกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ แต่เนื่องจากกรดซัลฟิวริกเป็นสารที่กัดกร่อนดังนั้นเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้จึงต้องมีความทนทานต่อการกัดกร่อน ซึ่งมีราคาค่อนข้างสูง จึงต้องคำนึงถึงความคุ้มทุนในการลดกรดไขมันอิสระด้วยวิธีนี้ด้วย

เอกสารอ้างอิง

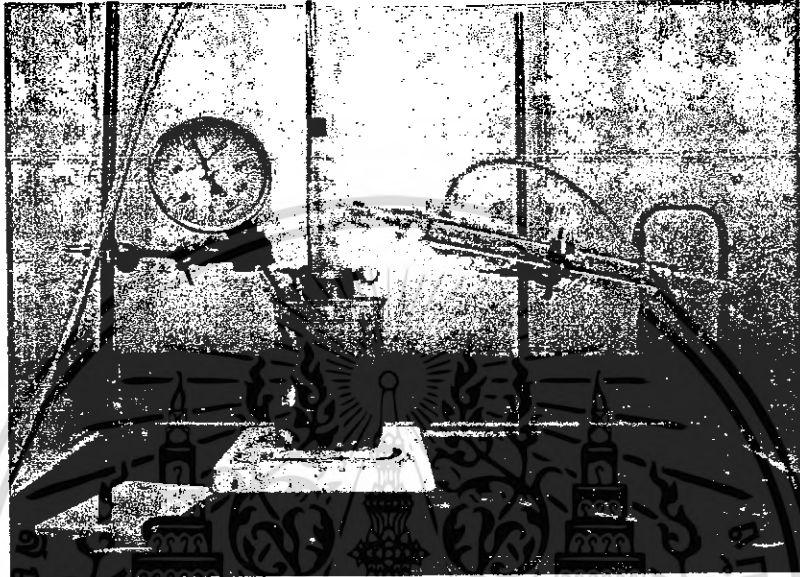
- [1] M. Frangrui and M.A. Hanna, *Bioresour. Technol.* 10 (1990) 1.
- [2] Ramadhas, A.S., Jayaraj, S. and Muraleedharan, C. 2005. (Biodiesel Production from High FFA Rubber Seed Oil. *Fuel.* 84: 335-340.
- [3] Felizardo, P., Correia, M., Raposo, I., Mendes, J., Berkemeier, R. and Bordado, J. 2005. Production of Biodiesel from Waste Frying Oils. *Waste Management.* 26(5): 487-494
- [4] M. Di Serio, R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarota, M. Nastasi and E. Santacesaria, Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 239, 2005, pp 111-115
- [5] <http://fr.wikipedia.org/wiki/Accueil>
- [6] Daniel, S., *Bailey's Industrial Oil and Fat Products*, John Wiley & Son, New York, 1982, pp 569-600
- [7] Barbara, E., Stephen, H., Michael, R., *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry: volume A12, "Glycerol"*, 5th ed., VCH, Germany, 1994
- [8] <http://www.public.iastate.edu/~cford/101triacylglycerol.gif>, 2006
- [9] Othmer, K., *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. X, 2nd ed, John Wiley & Son, New York, 1982
- [10] www.med.cmu.ac.th/dept/biochem/webdept/, 2006
- [11] William, H.B., Christopher, S.F., *Organic Chemistry*, Thomson Learning, 2002, p 1045
- [12] สุนันทา ภิญญาวัชรน์, ชีวเคมี 1, ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยรามคำแหง, 2542
- [13] Ridchard, O. D., *Fats and oil Formulating and Processing for Application*, Technomic Publishing, Texas, 1998, pp 288-294
- [14] Fogler, H.S. 1999. *Elements of Chemical Reaction Engineering*. 3rd ed. New Jersey: Prentice Hall.
- [15] Pakamas, C., Jeerapong, R., Charun, B. and Chakrit, T., Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University
- [16] V.B. Veljković, S.H. Lakićević, O.S. Stamenković, Z.B. Todorović and M.L. Lazić, Biodiesel production from tobacco (*Nicotiana tabacum* L.) seed oil with a high content of free fatty acids. *Fuel.* 85, 2006, pp 2671-2675

- [17] Yong Wang, Shiyi Ou, Pengzhan Liu, Feng Xue and Shuze Tang, Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 252, 2006, pp 107-112
- [18] Zullaikah S., Lai, C., Vali, S.R. and Ju, Y. 2005. A Two-Step Acid-Catalyzed Process for the Production of Biodiesel from Rice Bran Oil. *Bioresource Technology*. 96: 1889-1896.
- [19] BS 5711 Part 3 : Determination of glycerol content, *British Standard Method*, 1979
- [20] AOCS., *Official and Tentative Methods of American Oil Chemist's Soc.*, 3rd ed., Champaign, Illinois, 1964
- [21] AOCS, Ca 5a-40: Free Fatty Acids. In: *Official Methods and Recommended Practice of the AOCS*, 5th ed, Illinois, 1997

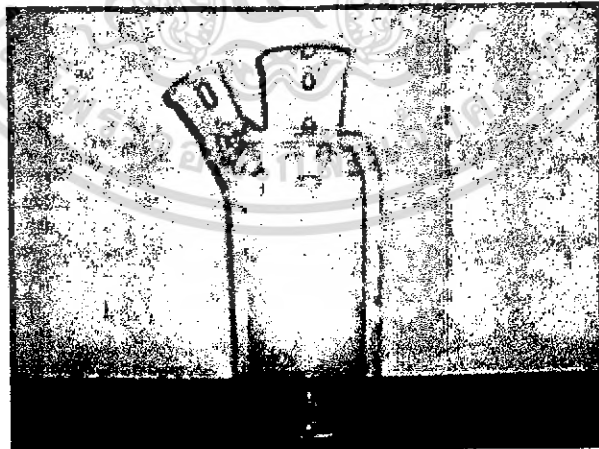


ภาคผนวก ก

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

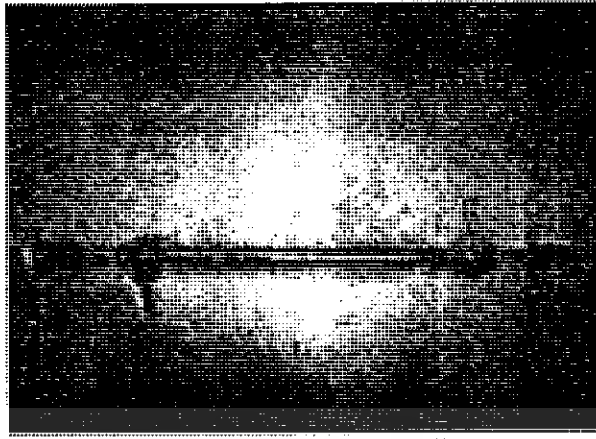


รูปที่ ก.1 ชุดเครื่องมือที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

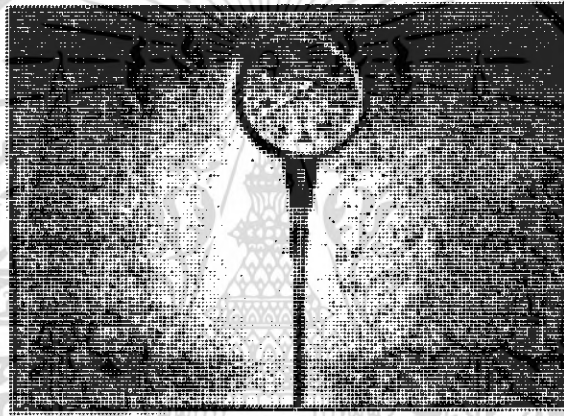


รูปที่ ก.2 เครื่องปฏิกรณ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.3 เครื่องควมแน่น



รูปที่ ก.4 เทอร์โมมิเตอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอริน [19]

สารเคมีและการเตรียมสารเคมี

1. โพลีเอทิลีนไกลคอลเกรด
2. สารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอเดต เตรียมโดยละลายโซเดียมเปอร์ไอโอเดต 60 กรัม ในน้ำกลั่น 500 มิลลิลิตร เติมกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.05 โมลาร์ จำนวน 120 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร ละลายโซเดียมเปอร์ไอโอเดตโดยไม่ต้องใช้ความร้อน ถ้าสารละลายขุ่นให้กรองด้วยซินเตอร์กลาสครุซิเบิลที่มีขนาดช่อง 15 ถึง 40 ไมโครเมตร ถ่ายใส่ขวดแก้วสีน้ำตาลพร้อมปิดจุกแก้วให้สนิท แล้วเก็บไว้ที่มืด
3. สารละลายอีเทนไดออกไซด์ ผสมอีเทนไดออกไซด์เป็นกลางและปราศจากกลีเซอรินกับน้ำในอัตราส่วนโดยประมาณ 1:1
4. สารละลายมาตรฐานบัฟเฟอร์สำหรับเทียบมาตรฐานกับเครื่องวัดความเป็นกรด-เบส เตรียมโดยการชั่งโพลีเอทิลีนไกลคอลเกรดจากข้อ 1 จำนวน 10.21 ปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร เขย่าให้ละลาย สารละลายนี้จะมีความเป็นกรด-เบส 4.0 ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส
5. สารละลายมาตรฐาน โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปราศจากคาร์บอนเนตความเข้มข้น 0.125 โมลาร์
6. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.2 โมลาร์
7. สารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 0.2 โมลาร์
8. โบรโมไทมอลบูลอินดิเคเตอร์ เตรียมโดยละลายโบรโมไทมอลบูลที่แห้ง 0.1 กรัม ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 โมลาร์จำนวน 16 มิลลิลิตร ปรับปริมาตรให้ได้ 100 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน

วิธีการเตรียมตัวอย่าง

อุ่นตัวอย่างแล้วทำให้เข้ากันก่อนนำไปวิเคราะห์ และให้ระวังการดูดซึมน้ำและการสูญเสีย น้ำของตัวอย่าง

วิธีวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่างให้ได้ระหว่าง $\frac{41 \pm 9}{P}$ เมื่อ P คือ ค่าร้อยละของปริมาณกลีเซอรินที่คาดว่าจะมีในตัวอย่าง แต่ถ้าไม่ทราบปริมาณกลีเซอรินให้คำนวณจากค่า P เท่ากับ 100 ก่อน หลังจากได้ผลการวิเคราะห์จึงเลือกขนาดตัวอย่างที่เหมาะสมต่อไป
2. ถ่ายตัวอย่างลงในบีกเกอร์ เติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตรประมาณ 50 มิลลิลิตร หยดโบรโมไทมอลบลูอินดิเคเตอร์ 5-7 หยด แล้วทำให้เป็นกรดด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.1 โมลาร์
3. ทำสารละลายให้เป็นกลางด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.05 โมลาร์ อย่างระมัดระวังจนได้สารละลายสีฟ้าซึ่งไม่มีสีเขียวปนอยู่เลย ถ้าสีสารละลายไปรบกวนการเปลี่ยนสีอินดิเคเตอร์ หรือในตัวอย่างมีสารที่มีบัพเฟอร์อยู่มาก ให้วัดด้วยเครื่องวัดความเป็นกรด-เบส แล้วปรับความเป็นกรด-เบส ให้ได้ 8.1 ± 0.1
4. ทำแบลนด์โดยใช้น้ำกลั่น 50 มิลลิลิตรแทนตัวอย่าง แล้วปฏิบัติเช่นเดียวกับข้อ 2 และ 3 โดยใช้อินดิเคเตอร์ปรับความเป็นกรด-เบส ก่อนที่จะเติมสารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอดेट
5. ใช้ปิเปตดูดสารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอดेटมาครั้งละ 50 มิลลิลิตร ใส่ลงในสารละลายตัวอย่างละแบลนด์ แก้วบีกเกอร์เบาๆ แล้วปิดด้วยกระดาษฟิคาตั้งทิ้งไว้ในที่มืดที่อุณหภูมิห้อง (ไม่เกิน 35 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 30 นาที เติมสารละลายอีเทนไดคอล 10 มิลลิลิตร แก้วบีกเกอร์เบาๆ แล้วตั้งทิ้งไว้ในที่มืดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 นาที
6. เติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 300 มิลลิลิตร นำไปไทเทรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ (0.125 โมลาร์) โดยใช้เครื่องมือวัดความเป็นกรด-เบส ช่วยในการหาจุดยุติซึ่งมีความเป็นกรด-เบส 6.5 ± 0.1 สำหรับแบลนด์ และ 8.1 ± 0.1 สำหรับสารละลายตัวอย่าง แล้วบันทึกปริมาตรสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้

วิธีการคำนวณ

$$\text{ปริมาณกลีเซอริน (ร้อยละของน้ำหนัก)} = \frac{9.209 \times M(T_1 - T_2)}{W}$$

เมื่อ M คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเท่ากับ 0.125 โมลาร์

T_1 คือ ปริมาณของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตกับตัวอย่าง, มิลลิลิตร

T_2 คือ ปริมาณของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตกับแบลนด์, มิลลิลิตร

W คือ ปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์, กรัม

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ปริมาณเกลือต่างในเกลือเซอริน [20]

สารเคมี

1. สารละลายอะซิโตน เตรียม โดย ละลายอะซิโตน 2 มิลลิลิตร ในน้ำกลั่นแล้วปรับปริมาตรด้วยน้ำกลั่น จนสารละลายมีปริมาตร 100 มิลลิลิตร
2. โบร โมฟีนอลบลู
3. กรดไฮโครคลอริกเข้มข้น 0.1 นอร์มอล

วิธีการ

1. ละลายตัวอย่าง 5 กรัม ในสารละลายอะซิโตน 100 มิลลิลิตร
2. เติมโบร โมฟีนอลบลู 1 มิลลิลิตร
3. ไทเทรตด้วยกรดไฮโครคลอริกเข้มข้น 0.01 นอร์มอล จนสีของสารละลายเปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีเหลือง

การคำนวณ

$$\text{ปริมาณเกลือต่าง (ร้อยละของน้ำหนัก)} = \frac{A \times 0.1 \times 320.56}{1000 \times W} \times 100$$

- เมื่อ A คือ ปริมาตรของกรดไฮโครคลอริกที่ใช้ในการไทเทรต, มิลลิลิตร
W คือ ปริมาณของสารตัวอย่างที่ใช้ในการวิเคราะห์, กรัม

ภาคผนวก ง

การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระในไขปลาดำ [21]

ตามมาตรฐาน AOCS Official Method Ca 5a-40 ได้กล่าวถึงการหาปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในตัวอย่าง เช่น น้ำมันพืชทั้งที่บริสุทธิ์และไม่บริสุทธิ์ น้ำมันปลา ไขมันสัตว์ดังนี้

การเตรียมสารเคมี

1. เตรียมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน เข้มข้น 1 เปอร์เซ็นต์ ในเอทานอลเข้มข้น 95 เปอร์เซ็นต์
2. นำเอทานอลมาทำให้มีฤทธิ์เป็นกลางโดยเติมฟีนอล์ฟทาลีน 2 มิลลิลิตร แล้วค่อยๆ เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปจนเริ่มเปลี่ยนเป็นสีชมพู
3. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นตามตารางที่ ง.1
4. นำน้ำมันตัวอย่างมาชั่งให้ได้น้ำหนักตามตารางที่ ง.1

ตารางที่ ง.1 น้ำหนักตัวอย่างน้ำมัน ปริมาตรของแอลกอฮอล์ และความเข้มข้นของค่าที่ต้องใช้กับปริมาณกรดไขมันอิสระ

ปริมาณกรดไขมันอิสระ (เปอร์เซ็นต์)	น้ำหนักของน้ำมันตัวอย่าง (กรัม)	ปริมาตรของแอลกอฮอล์ (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นของค่า (นอร์มอล)
0.0-0.2	56.4 ± 0.2	50	0.1
0.2-1.0	28.2 ± 0.2	50	0.1
1.0-30.0	7.05 ± 0.05	75	0.25
30.0-50.0	7.05 ± 0.05	100	0.25 หรือ 1.0
50.0-100	3.525 ± 0.001	100	1.0

ขั้นตอนการทดสอบ

1. นำเอทานอลที่เป็นกลางมาผสมกับไขปลาดำตัวอย่าง แล้วเติมฟีนอล์ฟทาลีน 2 มิลลิลิตร เข้าให้เข้ากัน
2. นำมาไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จนกลายเป็นสีชมพูโดยสีจะต้องไม่เปลี่ยนแปลงเป็นเวลา 30 นาที บันทึกปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตไว้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การคำนวณ

$$\text{ปริมาณกรดไขมันอิสระ (ร้อยละของน้ำหนัก)} = \frac{V_{\text{NaOH}} \times C_{\text{NaOH}} \times 26.945}{W_{\text{oil}}}$$

เมื่อ V_{NaOH} คือ ปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, มิลลิลิตร

C_{NaOH} คือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, นอร์มอล

W_{oil} คือ น้ำหนักของน้ำมัน, กรัม



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก จ

การวิเคราะห์ปริมาณกรดทั้งหมด

สารเคมี

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

วิธีการทดลอง

1. ใส่น้ำตาลตัวอย่างในขวดรูปชมพู่
2. หยดสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนลงไป สารละลายตัวอย่างจะใสไม่มีสี
3. นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน ที่จุดยุติ สารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีชมพู
4. บันทึกปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต
5. คำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระหรือกรดทั้งหมด

ภาคผนวก จ

การวิเคราะห์ปริมาณกรดซัลฟิวริก

สารเคมี

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

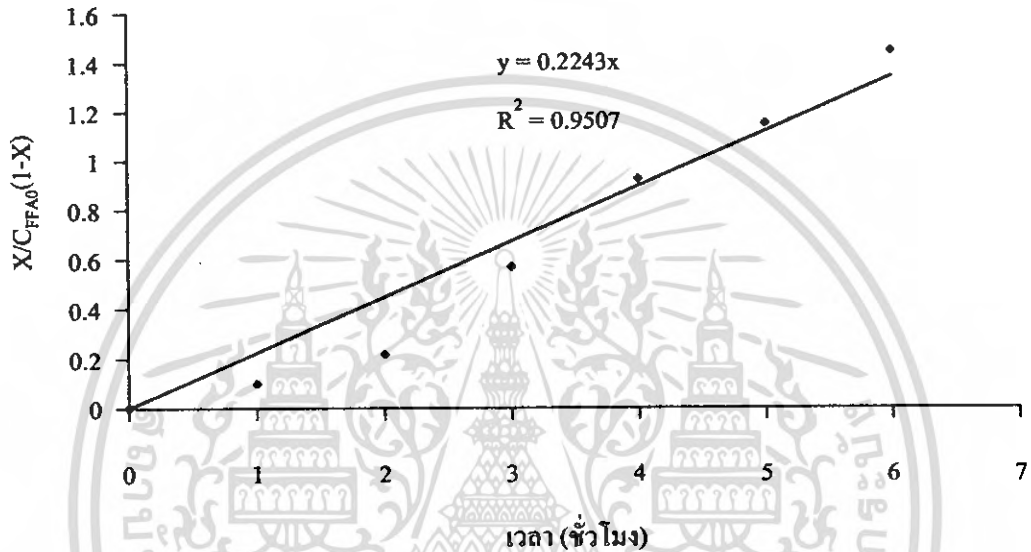
วิธีการทดลอง

1. ใส่สารละลายตัวอย่างในขวดรูปชมพู่
2. หยดสารละลายโบรโมฟินอลบลูลงไป สารละลายตัวอย่างจะเป็นสีเหลือง
3. นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน ที่จุดยุติ สารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนจากสีเหลืองเป็นสีน้ำเงิน
4. บันทึกปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต
5. คำนวณปริมาณกรดซัลฟิวริก

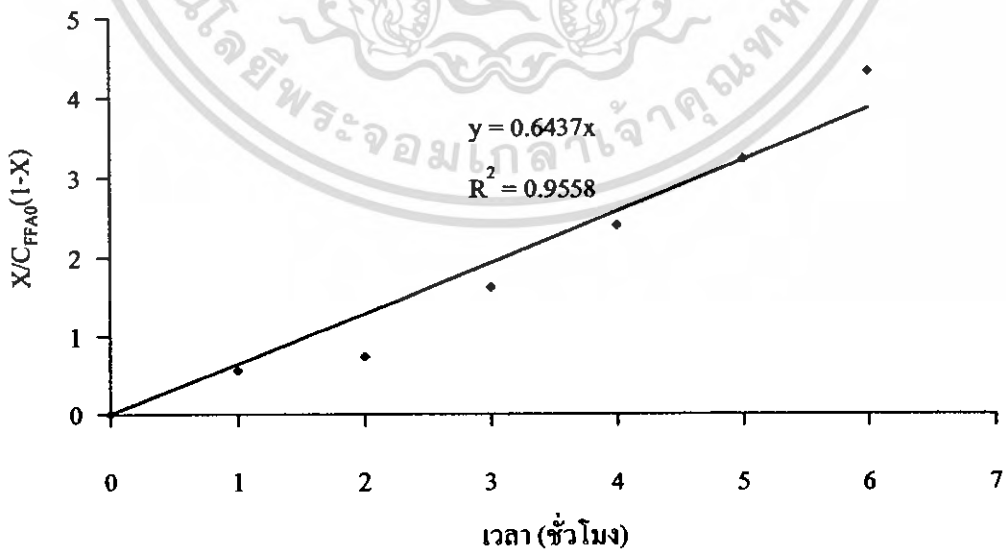
ภาคผนวก ข

การหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา

สามารถหาค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรินกับกรดไขมันอิสระ ได้จากความชันของกราฟในรูปที่ ข.1 และ ข.2

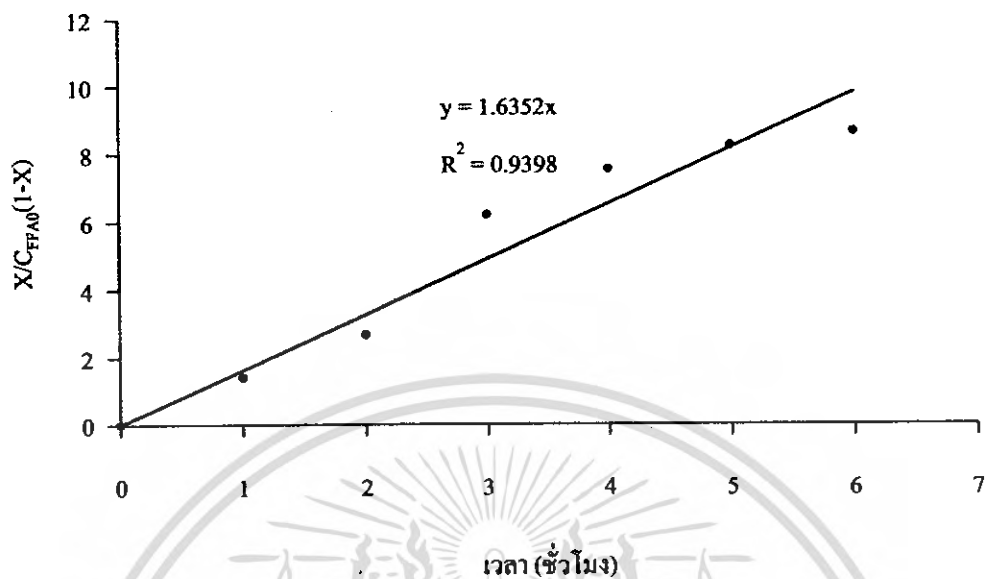


(ก) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส



(ข) อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ค) อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

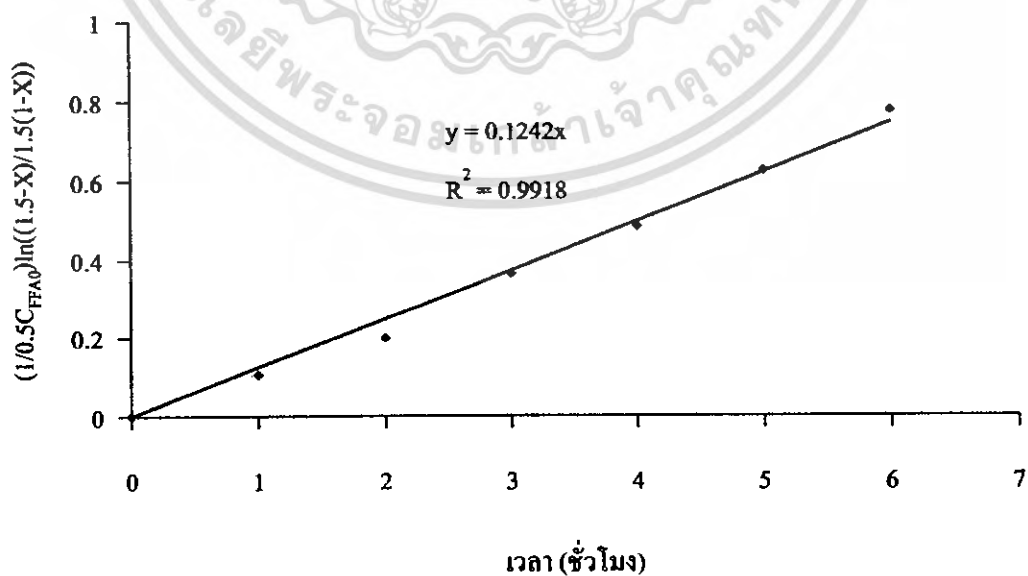
รูปที่ ข.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยากับ $\frac{1}{C_{FFAO}} \left(\frac{X}{1-X} \right)$ ที่อัตราส่วนโดย

โมลของกลีเซอรินต่อกรดไขมันอิสระเท่ากับ 1 : 1

(ก) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

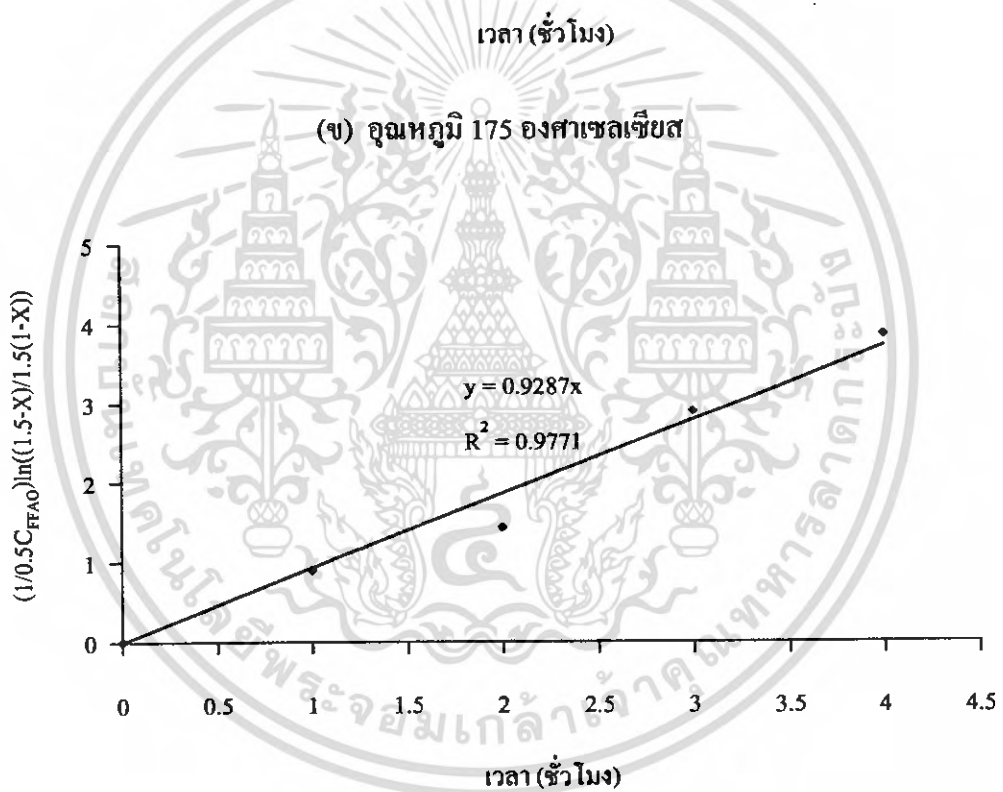
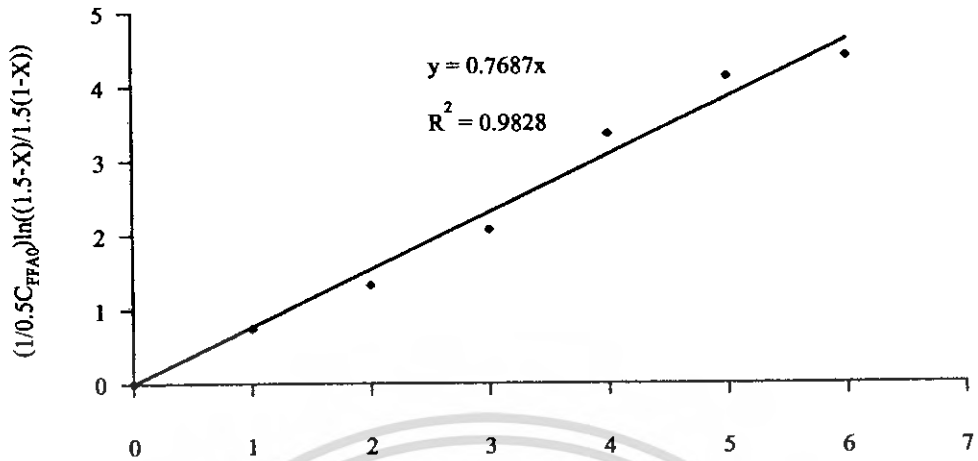
(ข) อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส

(ค) อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส



(ก) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ค) อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

รูปที่ ข.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยากับ $\frac{1}{(\Theta_{GL} - 1)C_{FFA0}} \ln \frac{(\Theta_{GL} - X)}{\Theta_{GL}(1 - X)}$

ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินต่อกรดไขมันอิสระเท่ากับ 1.5 : 1

(ก) อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

(ข) อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส

(ค) อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณ

1. การคำนวณปริมาณกลีเซอริน

เมื่อชั่งสารตัวอย่างจำนวน 0.916 กรัม และปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไทเทรตกับตัวอย่างและเบลงค์ เท่ากับ 49.5 และ 4.8 มิลลิลิตร ตามลำดับ

$$\begin{aligned}\text{ปริมาณกลีเซอริน (ร้อยละของน้ำหนัก)} &= \frac{9.209 \times 0.125 \times (49.5 - 4.8)}{0.916} \\ &= 56.17\end{aligned}$$

2. การคำนวณปริมาณเกลือค้าง

เมื่อชั่งสารตัวอย่างจำนวน 5.12 กรัม และปริมาณของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการไทเทรตเท่ากับ 27.3 มิลลิลิตร

$$\begin{aligned}\text{ปริมาณเกลือค้าง (ร้อยละโดยน้ำหนัก)} &= \frac{27.3 \times 0.1 \times 320.56}{1000 \times 5.12} \times 100 \\ &= 17.1\end{aligned}$$

3. การคำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระในไขมัน

กรดไขมันอิสระที่อยู่ในน้ำมันส่วนใหญ่จะอยู่ในรูปของกรดโอเลอิกและกรดปาล์มมิก ซึ่งมีมวลโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 269.45 ที่ น้ำหนักของสารตัวอย่างเท่ากับ 3.525 ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไทเทรตเท่ากับ 10.5 มิลลิลิตร สามารถคำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันได้ดังนี้

$$\begin{aligned}\text{ปริมาณกรดไขมันอิสระ (ร้อยละ โดยน้ำหนัก)} &= \frac{10.5 \times 1.0575 \times 26.945}{3.525} \\ &= 84.88\end{aligned}$$

4. การคำนวณกรดไขมันอิสระ

ภาวะที่ใช้ คือ อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรินต่อกรดไขมันอิสระเท่ากับ 1 ต่อ 1 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง

เมื่อปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไทเทรตเพื่อหากรดทั้งหมดและกรดซัลฟูริกเท่ากับ 0.2 และ 0.1 มิลลิลิตรตามลำดับ

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตกรดไขมันอิสระ} &= 0.2 - 0.1 \\ &= 0.1 \quad \text{มิลลิลิตร} \end{aligned}$$

$$\text{จากสูตร} \quad \left(\frac{g}{m}\right)_{FFA} = \left(\frac{CV}{1000}\right)_{NaOH}$$

เมื่อสารตัวอย่างที่ใช้เท่ากับ 0.71 กรัม และมวลโมเลกุลเฉลี่ยของกรดไขมันอิสระเท่ากับ 269.45 กรัมต่อกรัมโมล

$$\begin{aligned} g_{FFA} &= \frac{0.1 \times 0.1 \times 269.45}{1000} \\ &= 2.6945 \times 10^{-3} \text{ กรัม} \end{aligned}$$

สามารถคำนวณร้อยละของกรดไขมันอิสระ ได้ดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณกรดไขมันอิสระ (ร้อยละของน้ำหนัก)} &= \frac{2.6945 \times 10^{-3}}{0.71} \times 100 \\ &= 0.38 \end{aligned}$$

