

**สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง**

กระบวนการไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

HYDROGENATION OF CRUDE PALM OIL USING SUPERCRITICAL  
CARBON DIOXIDE



นาย ระเบิด ทองรักษ์  
นาย รัฐวุฒิ จันทร์ดาประดิษฐ์

๒๕๖  
ธ ๑๖/๑๗  
๑๕๕๐

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน..... 83207  
วัน,เดือน,ปี..... ๕. ๑๑. ๒๕๕๑

b. 11๙ ๖2 458  
i.....

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.๒๕๕๐

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

**HYDROGENATION OF CRUDE PALM OIL USING SUPERCRITICAL  
CARBON DIOXIDE**



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

**2007**

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง กระบวนการไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์  
เหนื่อวิกฤติ  
โดย นายระบิต ทองรักษ์  
นายรัฐวุฒิ จันทร์ดาประดิษฐ์  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
อาจารย์ที่ปรึกษา ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์  
ปริญญานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี  
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร  
ปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์

ประธานกรรมการ

(ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์)

กรรมการ

(รศ.ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ)

กรรมการ

(ดร.วลัยรัตน์ สุขสมัย)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	กระบวนการไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ เหนือวิกฤติ
โดย	นายระบิล ทองรักษ์ นายรัฐวุฒิ จันทร์ดาประดิษฐ์
อาจารย์ที่ปรึกษา	ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์
ปริญญานิพนธ์	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### บทคัดย่อ

โครงการวิจัยนี้ศึกษากระบวนการไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ เพื่อลดความไม่อิ่มตัวของน้ำมันปาล์มดิบซึ่งแสดงในรูปของเลขไอโอดีน โดยทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 100, 120 และ 140 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง ความดันรวมของระบบ 13.6 เมกกะพาสคัล น้ำมันปาล์มดิบก่อนผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติมีเลขไอโอดีน ประมาณ 50 กรัมของไอโอดีนต่อ 100 กรัมของน้ำมันปาล์มดิบ

จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ค่าคอนเวอร์ชันของกรดไขมันไม่อิ่มตัวประมาณ 24 % ความไม่อิ่มตัวของน้ำมันปาล์มดิบลดลงและเลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบลดลงเหลือ 22 กรัมของไอโอดีนต่อ 100 กรัมของน้ำมันปาล์มดิบ จากการวิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ เมื่อกำหนดให้ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอนุฐานจะได้สมการของกฎอัตราคือ  $-r_{UFA} = k_{UFA} C_{UFA} C_{H_2}$  (โมลของกรดไขมันไม่อิ่มตัวต่อลิตร · วินาที) มีค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาเท่ากับ  $7.40 \times 10^{-4}$  วินาที<sup>-1</sup> และมีพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ 31.01 กิโลจูลต่อโมล

Report Title Hydrogenation of Crude Palm Oil using Supercritical Carbon Dioxide  
By Rabin Tongruk  
Rattawut Chandapradit  
Advisor Asst. Prof. Dr. Surat Areerat  
Report for Bachelor Degree of Engineering (Chemical Engineering)  
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering  
King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang

### Abstract

This project studied the hydrogenation process of crude palm oil using supercritical carbon dioxide to reduce the degree of unsaturated fatty acids in crude palm oil in terms of iodine value. The hydrogenation reaction was carried out in a batch reactor without catalyst at the reaction temperature of 100, 120 and 140 °C, space time of 3, 4, 5 and 6 hours and total pressure of 13.6 MPa. The iodine value of crude palm oil before the reaction was 50 grams iodine per 100 grams of crude palm oil.

From the experimental data, the conversion of unsaturated fatty acids at 140 °C and the space time of 6 hours was about 24%. The unsaturation of crude palm oil was reduced to the iodine value of about 22 grams iodine per 100 grams of crude palm oil. The experimental data were analyzed based on the assumption of the elementary reaction of  $-r_{\text{UFA}} = k_{\text{UFA}} C_{\text{UFA}} C_{\text{H}_2}$  mole of unsaturated fatty acids/L · s. The rate constant was  $7.40 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  and the activation energy was 31.01 kJ/mole.

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ผศ.ดร.สุรัตน์ อาริรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาโท ที่ให้คำแนะนำและคำปรึกษา ตลอดระยะเวลาที่ทำวิจัย รศ.ดร.อัญชลีพร วาริตสวัสดิ์ หล่อทองคำ และ ดร.วัลย์รัตน์ สุขสมัย กรรมการสอบปริญญาโทที่ตรวจสอบและแก้ไข ทำให้ปริญญาโทมีความสมบูรณ์ขึ้น

ขอขอบคุณ คุณรังสรรค์ ปานทอง ที่ให้ความช่วยเหลือในการเตรียมสารเคมี คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ ที่ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกในการใช้อุปกรณ์และเครื่องมือต่างๆ

ขอขอบคุณ อาจารย์สุจินต์ คันทิพิพิฑูกุล และ ผศ.ดร.พัชนี เจริญยิ่ง ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำปรึกษาเกี่ยวกับเครื่องมือวิเคราะห์และอนุเคราะห์การใช้เครื่องมือ

ขอขอบคุณ รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา ที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาและคำแนะนำต่างๆ

ระบิล ทองรักษ์

รัฐวุฒิ จันทร์คาประคินธุ์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญรูป.....	VII
สารบัญตาราง.....	VIII
สัญลักษณ์.....	IX
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของปริญญานิพนธ์.....	2
1.3 ขอบเขตของปริญญานิพนธ์.....	2
1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	2
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 องค์ประกอบและสมบัติกายภาพของน้ำมันปาล์มดิบ.....	3
2.2 กรดไขมัน.....	4
2.3 เลขไอโอดีน.....	8
2.4 ความสำคัญของกระบวนการไฮโดรจิเนชัน.....	9
2.4.1 ปฏิกริยาไฮโดรจิเนชัน.....	9
2.5 อัตราเร็วของปฏิกริยา.....	9
2.5.1 อัตราเร็วของปฏิกริยาในสารละลาย.....	9
2.5.2 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกริยา.....	10
2.5.3 จลนพลศาสตร์ของปฏิกริยาเคมี.....	11
2.5.4 คอนเวอร์ชัน.....	13
2.6 ของไหลเหนือวิกฤติ.....	14
2.7 กลไกของกระบวนการไฮโดรจิเนชันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ.....	15
2.8 สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊ส.....	17

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	19
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	20
3.1 อุปกรณ์และสารเคมี.....	20
3.2 วิธีการทดลอง.....	21
3.2.1 การทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบ .....	21
3.2.2 การวิเคราะห์หาความไม่อิ่มตัวของน้ำมันปาล์มดิบ.....	22
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	23
4.1 การคำนวณปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน.....	23
4.2 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์และเวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติในน้ำมันปาล์มดิบ.....	23
4.3 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติต่อการบวมตัวของน้ำมันปาล์มดิบ.....	25
4.4 ผลการของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติต่อความไม่อิ่มตัวของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาต่างๆ .....	27
4.4.1 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการลดลงเฉลี่ยของความไม่อิ่มตัวของน้ำมันปาล์มดิบ.....	27
4.4.2 ผลของการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบแบบใช้และไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติต่ออัตราการลดลงเฉลี่ยของเลขไอโอดีน.....	29
4.5 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบใช้และไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ.....	29
4.5.1 ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือระหว่างการทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ....	31
4.5.2 การหาคอนเวอร์ชันของกรดไขมันไม่อิ่มตัว.....	32
4.5.3 การคำนวณค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา.....	32
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	35
เอกสารอ้างอิง.....	36

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญ (ต่อ)

หน้า

## ภาคผนวก

ภาคผนวก ก ตารางผลการทดลอง.....	39
ภาคผนวก ข การคำนวณความดันของแก๊สไฮโดรเจน และเวลาในการแพร่ของ แก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤติ.....	40
ภาคผนวก ค ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เพิ่มขึ้นจากการใช้คาร์บอน ไดออกไซด์ เหนือวิกฤติ.....	49
ภาคผนวก ง การคำนวณสัดส่วนการบวมตัวของน้ำมันปาล์มดิบ.....	50
ภาคผนวก จ การคำนวณเลขไอ โอคีน.....	51
ภาคผนวก ฉ การคำนวณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือระหว่าง การทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ.....	53



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ปฏิบัติการเกิดลิพิดเปอร์ออกซิเดชัน.....	7
2.2 ปฏิบัติไฮโดรจิเนชันของกรดไขมันไม่อิ่มตัว .....	9
2.3 แผนภูมิวิวัฒนาการของไฮลเหนื่อวิกฤติ .....	14
2.4 การถ่ายเทมวลของแก๊สไฮโดรเจนในปฏิบัติการไฮโดรจิเนชันแบบทั่วไป .....	16
2.5 การถ่ายเทมวลของแก๊สไฮโดรเจนในปฏิบัติการไฮโดรจิเนชัน โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนื่อวิกฤติ.....	16
3.1 แบบจำลองแผนผังอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้ คาร์บอนไดออกไซด์เหนื่อวิกฤติ .....	20
3.2 บีบอัดแรงดันสูง.....	21
3.3 แผงควบคุมความดัน.....	21
3.4 อ่างควบคุมอุณหภูมิ.....	21
4.1 แบบจำลองการแพร่ของคาร์บอน ไดออกไซด์เหนื่อวิกฤติสู่วิฤติน้ำมันปาล์มดิบ.....	24
4.2 เวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอน ไดออกไซด์เหนื่อวิกฤติในน้ำมันปาล์มดิบ.....	25
4.3 ผลของคาร์บอน ไดออกไซด์เหนื่อวิกฤติต่อการบวมตัวของน้ำมันปาล์มดิบ.....	26
4.4 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการลดลงเฉลี่ยของเลข ไอ โอดีนของน้ำมันปาล์มดิบ.....	27
4.5 ผลของอุณหภูมิต่อความไม่อิ่มตัวของน้ำมันปาล์มดิบหลังจากทำปฏิบัติการเป็นเวลา 6 ชั่วโมง.....	28
4.6 ผลของคาร์บอน ไดออกไซด์เหนื่อวิกฤติต่ออัตราการลดลงเฉลี่ยของเลข ไอ โอดีน ของน้ำมันปาล์มดิบที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส.....	29
4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(1-x)$ กับ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิบัติการไฮโดรจิเนชัน ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	32
4.8 กราฟอาร์เรเนียสของปฏิบัติการไฮโดรจิเนชันแบบไม่ใช้และใช้คาร์บอนไดออกไซด์ เหนื่อวิกฤติ.....	35
จ.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเลขไอ โอดีนและปริมาณกรดสเตียริก .....	52

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติทั่วไปของน้ำมันปาล์มดิบ.....	3
2.2 ตัวอย่างของกรดไขมันที่พบในธรรมชาติ .....	7
2.3 เลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มที่เหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งานแต่ละประเภท.....	8
2.4 สมบัติกายภาพและสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอน ไดออกไซด์ที่สถานะแก๊ส ของเหลว และของไหลเหนือวิกฤติ .....	15
2.5 ความสัมพันธ์ระหว่าง The Collision integral และค่า $K T/\epsilon_{AB}$ .....	18
2.6 ค่า $\epsilon_A$ และค่าคงที่ Lennard-Jones ที่คำนวณจากข้อมูลความหนืด .....	18
4.1 ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับกรดไขมันไม่อิ่มตัวชนิดต่างๆ ใน น้ำมันปาล์มดิบ.....	23
4.2 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติที่ ความดัน 13.6 เมกะพาสคัล.....	24
4.3 เลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบหลังทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ เหนือวิกฤติที่ภาวะต่างๆ.....	27
4.4 อัตราการลดลงเฉลี่ยของเลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบที่อุณหภูมิต่างๆ.....	28
4.5 ค่าประมาณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือหลังจากทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ.....	31
4.6 คอนเวอร์ชันของกรดไขมันไม่อิ่มตัวในน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาต่างๆ.....	32
4.7 ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	39
ก.1 ปริมาตรสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการไทเทรต.....	40
ข.1 องค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบ .....	40
ข.2 จำนวนโมลของแก๊สไฮโดรเจนที่ทำปฏิกิริยากับกรดไขมันไม่อิ่มตัวชนิดต่างๆ .....	41
ข.3 องค์ประกอบและสมบัติวิกฤติของกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว.....	43
ข.4 เวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ ของน้ำมันปาล์มดิบ.....	48
ค.1 ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เพิ่มขึ้นที่เวลาต่างๆ.....	49

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สัญลักษณ์

A	แฟกเตอร์อาร์เรเนียส
$A_1$	ปริมาณของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตกับน้ำมันปาล์มดิบในขวดตัวอย่าง (มิลลิลิตร)
a	พื้นที่หน้าตัดของเครื่องปฏิกรณ์ (ตารางเซนติเมตร)
$B_i$	ปริมาณของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตกับสารละลายฮานัสไอโอดีนในขวดเปรียบเทียบ (มิลลิลิตร)
$C_{H_2,0}$	ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เวลาเริ่มต้น (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)
$C_{H_2,used}$	ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)
$C_{H_2,t}$	ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เวลาใดๆ (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)
$C_{Na_2S_2O_3}$	ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)
$C_{UFA_0}$	ความเข้มข้นของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่เวลาเริ่มต้น (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)
$C_{UFA,t}$	ความเข้มข้นของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่เวลาใดๆ (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)
$D_{AB}$	สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สจาก A ไป B (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)
d	เส้นผ่านศูนย์กลางของเครื่องปฏิกรณ์ (เซนติเมตร)
$E_s$	พลังงานก่อกัมมันต์ (กิโลจูลต่อโมล)
g	ปริมาณน้ำมันปาล์มดิบที่ใช้ (กรัม)
IV	เลขไอโอดีน (กรัม ไอโอดีนต่อ 100 กรัมของไขมัน)
k	ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา (วินาที <sup>-1</sup> )
$k_{UFA}$	ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาของกรดไขมันไม่อิ่มตัว (วินาที <sup>-1</sup> )
$L_0$	ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาเริ่มต้น (เซนติเมตร)
$\Delta L(t)$	ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เพิ่มขึ้นที่เวลา t (เซนติเมตร)
M	ค่าการละลายของของไหลในน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาใดๆ (กรัมของของไหลต่อกรัมของน้ำมันปาล์มดิบ)
$M_\infty$	ค่าการละลายของของไหลในน้ำมันปาล์มดิบที่สมดุล (กรัมของของไหลต่อกรัมของน้ำมันปาล์มดิบ)
$M_A$	น้ำหนักเชิงโมลของสาร A (กรัมต่อโมล)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สัญลักษณ์ (ต่อ)

$M_B$	น้ำหนักเชิงโมลของสาร B (กรัมต่อ โมล)
$n$	จำนวน โมลของแก๊สไฮโดรเจน (โมล)
$P$	ความดันรวมของระบบ (เมกกะพาสคัล)
$P_{H_2}$	ความดันของแก๊สไฮโดรเจน (เมกกะพาสคัล)
$P_c$	ความดันวิกฤติ (เมกกะพาสคัล)
$R$	ค่าคงที่ของแก๊ส (พาสคัล · ลูกบาศก์เมตรต่อ โมล · เคลวิน)
$r_{UFA}$	อัตราเร็วของปฏิกิริยาของกรดไขมันไม่อิ่มตัว (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร · วินาที)
$T$	อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)
$T_b$	จุดเดือดปกติ (เคลวิน)
$T_c$	อุณหภูมิวิกฤติ (เคลวิน)
$t$	เวลาในการทำปฏิกิริยา (วินาที)
$t_{H_2}$	เวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจน (ชั่วโมง)
$V$	ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (ลูกบาศก์เซนติเมตร)
$V_0$	ปริมาตรของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาเริ่มต้น (ลูกบาศก์เซนติเมตร)
$V_{H_2}$	ปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจน (ลูกบาศก์เซนติเมตร)
$V_{Na, S, O_2}$	ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต (ลูกบาศก์เซนติเมตร)
$V_b$	ปริมาตรเชิง โมลที่จุดเดือดปกติ (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ โมล)
$V_c$	ปริมาตรวิกฤติเชิง โมล (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ โมล)
$\Delta V(t)$	ปริมาตรของน้ำมันปาล์มดิบที่เพิ่มขึ้นที่เวลา $t$ (ลูกบาศก์เซนติเมตร)
$x$	คอนเวอร์ชัน (เปอร์เซ็นต์)

### สัญลักษณ์กรีก

$\Theta_H$	สัดส่วนจำนวน โมลของแก๊สไฮโดรเจนเทียบกับกรดไขมันไม่อิ่มตัว (ตัวแปรไร้มิติ)
$\xi(t)$	สัดส่วนการบวมตัวของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาใดๆ (ตัวแปรไร้มิติ)
$\Omega_D$	Collision integral (ตัวแปรไร้มิติ)
$\sigma_{AB}$	Collision diameter หรือค่าคงที่ Lennard Jones (อังสตรอม)
$\mathcal{E}_{AB}$	ค่าพลังงานของแรงกระทำระหว่าง โมเลกุล A และ B (เอิร์ก)
$K$	ค่าคงที่ Boltzmann (เอิร์ก/เคลวิน)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สัญลักษณ์ (ต่อ)

- $\alpha$       อันดับของปฏิภริยาเทียบกับความเข้มข้้นของกรดไขมันไม่อิ่มตัว
- $\beta$       อันดับของปฏิภริยาเทียบกับความเข้มข้้นของแก๊สไฮโดรเจน



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่ใช้ในการอุปโภคและบริโภค น้ำมันปาล์มดิบได้จากการสกัดน้ำมันจากผลหรือเมล็ดของปาล์มน้ำมัน โดยประเทศผู้ผลิตน้ำมันปาล์มรายใหญ่ของโลก คือ มาเลเซีย ซึ่งมีผลผลิตน้ำมันปาล์มดิบในเดือนมกราคม พ.ศ. 2551 เท่ากับ 1.424 ล้านเมตริกตัน สำหรับประเทศไทยปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีปริมาณผลผลิตต่อปีสูงที่สุดในกลุ่มพืชน้ำมัน นับวันอัตราการใช้น้ำมันปาล์มจะมีแนวโน้มสูงขึ้นทั้งการนำไปบริโภคและใช้เป็นพลังงานทางเลือก ตามนโยบายของภาครัฐสนับสนุนให้ขยายแหล่งเพาะปลูกปาล์มน้ำมัน และคาดว่าจะสามารถเพิ่มพื้นที่เพาะปลูกปาล์มน้ำมันได้ประมาณ 2.5 ล้านไร่ ภายในระยะเวลา 5 ปี [1]

เนื่องจากโดยปกติน้ำมันปาล์มดิบที่สกัดได้จากปาล์มน้ำมันมีลักษณะกายภาพที่ไม่เหมาะสมต่อการนำมาบริโภคทันที เพราะมีสีและกลิ่นที่ไม่พึงประสงค์ กระบวนการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันพืชจึงมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มมูลค่าของน้ำมันปาล์มดิบ กระบวนการปรับปรุงคุณภาพหนึ่งที่มีความสำคัญ คือ การใช้ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันเพื่อเพิ่มความเสถียรของน้ำมันพืชต่อสภาพแวดล้อม โดยการลดปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวในน้ำมันพืชลง เนื่องจากกรดไขมันไม่อิ่มตัวจะเกิดปฏิกิริยากับอนุมูลอิสระในบรรยากาศได้ง่ายจึงเป็นสาเหตุที่ทำให้น้ำมันพืชมีกลิ่นเหม็นหืน ดังนั้นเมื่อนำน้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวในปริมาณสูงมาใช้ เช่น ในอุตสาหกรรมอาหารสำเร็จรูปจะทำให้อาหารนั้นมีอายุการเก็บรักษาลดลง หรือมีกลิ่นที่ไม่น่ารับประทาน

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน คือ การเพิ่มอะตอมของไฮโดรเจนเข้าไปที่โครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันพืชที่ไม่อิ่มตัวโดยทำปฏิกิริยาที่ความดันไม่สูงนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะหนัก เช่น นิกเกิล จนต้นศตวรรษที่ 20 ได้เกิดแนวคิดในการนำของไหลเหนือวิกฤติมาใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน พบว่าการใช้ของไหลเหนือวิกฤติร่วมกับแก๊สไฮโดรเจนในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันช่วยเพิ่มอัตราการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นสู่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาดีขึ้น สามารถลดปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ต้องใช้และเพิ่มค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยา (Selectivity) ทำให้การเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงลดลงและได้น้ำมันพืชที่มีคุณภาพดีขึ้น [2]

## 1.2 วัตถุประสงค์ของปริญญานิพนธ์

1.2.1 ศึกษาการลดความไม่อึดตัวของน้ำมันปาล์มดิบด้วยปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

1.2.2 วิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

## 1.3 ขอบเขตของปริญญานิพนธ์

1.3.1 ศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกรดไขมันไม่อิ่มตัวในน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

1.3.2 หาค่าคงที่อัตราเร็วและพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

## 1.4 ขั้นตอนการดำเนินงาน

1.4.1 ศึกษาและรวบรวมทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.4.2 ออกแบบการทดลอง สร้างอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1.4.3 เตรียมวัตถุดิบและสารเคมี

1.4.4 ทดสอบผลของอุณหภูมิ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ต่อปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกรดไขมันไม่อิ่มตัวในน้ำมันปาล์มดิบ โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

1.4.5 วิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

1.4.6 สรุปผลการทดลองและจัดทำปริญญานิพนธ์

## 1.5 ประโยชน์ที่ได้รับ

1.5.1 เพิ่มทางเลือกในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบแทนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลซึ่งเป็นโลหะหนัก

1.5.2 สามารถลดปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวในน้ำมันปาล์มดิบ

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 องค์ประกอบและสมบัติกายภาพของน้ำมันปาล์มดิบ

น้ำมันปาล์มดิบมีสีส้มอมแดง เกิดจากปริมาณของแคโรทีนที่สูงมาก (0.03-0.15% ของ ปริมาตรน้ำมัน) ซึ่งกว่า 90% เป็นเบตาแคโรทีนชนิด 'แอลฟา' และ 'เบตา' โดยสีของ น้ำมันปาล์มดิบจะจางลงเมื่อผ่านกระบวนการกลั่น การกำจัดสี และการกำจัดกลิ่น หรือ RBD (Refining, Bleaching and Deodorization) เพื่อป้องกันไม่ให้เบตาแคโรทีนในน้ำมันปาล์มดิบ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันและเปลี่ยนสีเป็นน้ำตาลเข้ม ซึ่งทำให้ดูไม่น่าบริโภค [3] สมบัติทั่วไปของ น้ำมันปาล์มดิบแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติทั่วไปของน้ำมันปาล์มดิบ [3]

	Typical	Range
Specific gravity, 5°C/25°C		0.8919 to 0.8932
Refractive index at 40°C		1.4565 to 1.4585
Iodine value		46.0 to 56.0
Saponification value		196 to 202
Unsaponification matter, %		0.2 to 7.5
Titer, °C		43.0 to 47.0
Melting range, °C		36.0 to 45.0
Carotene content, mg/kg		500 to 1,600
Solids fat index, %		
at 10.0 °C	34.5	30.0 to 39.0
at 21.1 °C	14.0	11.5 to 17.0
at 26.7 °C	11.0	8.0 to 14.0
at 33.3 °C	7.4	4.0 to 11.0
at 37.8 °C	5.6	2.5 to 9.0
at 40.0 °C	4.7	2.0 to 7.0
Matter melting point, °C	37.5	35.5 to 39.5
Fatty acid composition, %		
Lauric C-12:0	0.1	
Myristic C-14:0	1.0	
Palmitic C-16:0	44.3	
Palmitoleic C-16:1	0.15	

ตารางที่ 2.1 สมบัติทั่วไปของน้ำมันปาล์มดิบ [3] (ต่อ)

		Typical	Range
Fatty acid composition, %			
Stearic	C-18:0	4.6	
Oleic	C-18:1	38.7	
Linoleic	C-18:2	10.5	
Linolenic	C-18:3	0.3	
Arachidic	C-20:0	0.3	
Triglyceride composition, %			
Trisaturate, S <sub>3</sub>		7.9	
Monounsaturate, SUS		42.8	
Monounsaturate, SSU		6.6	
Diunsaturate, SU <sub>2</sub>		35.7	
Triunsaturate, U <sub>3</sub>		6.8	

## 2.2 กรดไขมัน (Fatty acid) [4-6]

โดยปกติแล้วจะไม่พบกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid: FFA) ในธรรมชาติ ส่วนใหญ่จะประกอบเป็นไตรกลีเซอไรด์หรือไขมันอื่นๆ เช่น กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) ซึ่งมีหมู่ R เป็นสายไฮโดรคาร์บอนที่มีจำนวนคาร์บอนเป็นเลขคู่ อยู่ระหว่าง 2-30 ตัว (หรือยาวกว่า) โดยทั่วไปกรดไขมันที่สำคัญจะอยู่ในช่วง C12 ถึง C22 มีสูตรทั่วไปเป็น RCOOH และมีมากกว่า 70 ชนิด ในสิ่งมีชีวิต ซึ่งมีทั้งชนิดที่ต่อกันเป็นพันธะเดี่ยวอย่างเดียว เรียกว่า กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid) และชนิดที่มีพันธะคู่อยู่ในสายโมเลกุล เรียกว่ากรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid) ทำให้ไขมันมีสมบัติแตกต่างกันทั้งทางกายภาพและทางเคมี โดยขึ้นอยู่กับชนิดของกรดไขมันและองค์ประกอบ

จุดหลอมเหลวของกรดไขมันอิ่มตัวจะเพิ่มขึ้นตามจำนวนอะตอมคาร์บอนที่เพิ่มขึ้น ไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันอิ่มตัวในปริมาณสูงจะมีสภาพเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง การมีพันธะคู่ในสายโมเลกุลจะทำให้จุดหลอมเหลวของกรดไขมันลดต่ำลง ไขมันที่พบในสัตว์มักจะมีลักษณะของแข็งหรือของแข็งกึ่งของเหลวที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากประกอบด้วยกรดไขมันอิ่มตัวในปริมาณสูง แต่ไขมันที่ได้จากพืชจะมีลักษณะเป็นของเหลว เพราะมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงทำให้ไม่เป็นไขหรือตกตะกอนที่อุณหภูมิห้อง

กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวในไขมันธรรมชาติ ส่วนใหญ่มีโครงสร้าง (Configuration) ที่พันธะคู่มีไอโซเมอร์แบบซิส (cis-) ทั้งสิ้น ซึ่งทำให้ส่วนของโมเลกุลที่เป็นสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวๆ มีลักษณะงอเมื่อเปรียบเทียบกับสายไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัวหรือสายไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่แบบทรานส์ (trans-) ดังนั้นการจัดเรียงตัวหรือการอัดตัวของโมเลกุลเป็นผลึกหรือของแข็งจะเกิด  
 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ได้ยากกว่าโมเลกุลที่มีลักษณะเป็นเส้นตรง จึงทำให้สารที่เป็นซิสไอโซเมอร์มีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าทรานส์ไอโซเมอร์ของสารชนิดเดียวกัน การเรียงตัวของพันธะคู่ของกรดไขมันที่มีพันธะคู่ตั้งแต่ 2 พันธะขึ้นไปจะมีลักษณะเฉพาะ คือ มีหมู่  $-CH_2-$  (Methylene) คั่นระหว่างคาร์บอนที่ต่อกันด้วยพันธะคู่ คือ  $-CH_2=CH-CH_2-CH=CH-$  ซึ่งทำให้ตำแหน่งของพันธะคู่อยู่ห่างกันระยะ 3 อะตอมคาร์บอนเสมอ [4]

ลักษณะเฉพาะของกรดไขมันที่เกิดตามธรรมชาติโดยทั่วไปอีกอย่างหนึ่งคือไม่ว่าจะเป็นกรดไขมันอิ่มตัวหรือไม่อิ่มตัว โมเลกุลของกรดไขมันเหล่านี้จะมีจำนวนอะตอมคาร์บอนที่ต่อกันเป็นสายยาวเป็นจำนวนคู่แทบทั้งสิ้น ที่เป็นเช่นนี้เพราะกรดไขมันเหล่านี้ถูกสังเคราะห์โดยกระบวนการทางชีวภาพจากปฏิกิริยาการรวมตัวของ Acetyl coenzyme A และ Malonyl coenzyme A ซึ่งเกิดจากกระบวนการไกลโคไลซิส (Glycolysis) ของน้ำตาลกลูโคสอีกทีหนึ่ง [4]

### กรดไขมันในธรรมชาติ

กรดไขมันในธรรมชาติ แบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ

1. กรดไขมันอิ่มตัว เป็นกรดไขมันที่มีอะตอมของไฮโดรเจนจับกับอะตอมของคาร์บอนด้วยพันธะเดี่ยว มีสูตรทั่วไปเป็น  $C_nH_{2n}O_2$  เมื่อ  $n$  แทนจำนวนอะตอมคาร์บอน เป็นเลขคู่ตั้งแต่ 4 ถึง 24 อะตอม สำหรับกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลน้อย ได้แก่ กรดแอสติก ( $CH_3COOH$ ) และกรดบิวทิริก ( $C_4H_7COOH$ ) จะละลายได้ดีในน้ำ ส่วนกรดไขมันที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนตั้งแต่ 6-10 อะตอม ละลายน้ำได้เพียงเล็กน้อย กรดไขมันที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนตั้งแต่ 12 อะตอมขึ้นไปไม่ละลายน้ำ กรดไขมันที่จำนวนอะตอมคาร์บอนต่ำกว่า 10 อะตอม จะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง กรดไขมันที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนตั้งแต่ 10 อะตอม ขึ้นไปจะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง

กรดไขมันอิ่มตัวที่พบอยู่ในไขมันทุกชนิดมากที่สุดในธรรมชาติ ได้แก่ กรดปาล์มิติก ( $CH_3-(CH_2)_{14}COOH$ ) พบประมาณ 10-50 เปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันที่มีอยู่ทั้งหมด กรดไขมันชนิดอื่นที่พบมาก ได้แก่ กรดไมริสติก ( $CH_3-(CH_2)_{12}COOH$ ) และกรดสเตียริก ( $CH_3-(CH_2)_{16}COOH$ ) กรดสเตียริกจะพบในไขมันวัวสูงถึง 25 เปอร์เซ็นต์ แต่จะไม่พบในไขมันทั่วไปเหมือนกรดปาล์มิติก

2. กรดไขมันไม่อิ่มตัว หรือกรดไขมันที่มีพันธะคู่เพียง 1 พันธะ (Monounsaturated) มีสูตรทั่วไปเป็น  $C_nH_{2n-2}O_2$  หรือ  $C_nH_{2n-1}COOH$  เช่น กรดโอเลอิก (Oleic acid) และกรดปาล์มิโตเลอิก (Palmitoleic acid) กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่พบมากที่สุดในธรรมชาติ คือ กรดโอเลอิก ไขมันส่วนใหญ่จะมีกรดโอเลอิกสูงกว่า 60 เปอร์เซ็นต์ เช่น น้ำมันมะกอก (Olive oil) และน้ำมันถั่วลิสง (Peanut oil)

3. กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่มากกว่า 1 พันธะ (Polyunsaturated fatty acid) หรือกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน แบ่งออกเป็น

3.1 กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 2 พันธะ มีสูตรทั่วไป  $C_nH_{2n-3}COOH$  ได้แก่ กรดลิโนเลอิก (Linoleic acid) มีอะตอมคาร์บอนในโมเลกุล 18 อะตอม มีพันธะคู่อยู่ที่คาร์บอนตำแหน่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ที่ 9 และ 12 กรดลิโนเลอิกพบมากในน้ำมันพืช เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันงา น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันข้าวโพด และน้ำมันเมล็ดทานตะวัน เป็นต้น

3.2 กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 3 พันธะ มีสูตรทั่วไปเป็น  $C_nH_{2n-5}COOH$  ได้แก่ กรดลิโนเลนิก (Linolenic acid) มีอะตอมคาร์บอนในโมเลกุล 18 อะตอม มีพันธะคู่อยู่ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 9, 12 และ 15 กรดลิโนเลนิกพบมากในน้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันลินสีด (Linseed oil) น้ำมันตับปลา และน้ำมันจากปลาทะเลชนิดต่างๆ

3.3 กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 4 พันธะ มีสูตรทั่วไปเป็น  $C_nH_{2n-7}COOH$  ได้แก่ กรดอะแรคคิโคนิก (Arachidonic acid) มีอะตอมคาร์บอนในโมเลกุล 20 อะตอม มีพันธะคู่อยู่ที่คาร์บอนตำแหน่งที่ 5, 8, 11 และ 14 กรดอะแรคคิโคนิกพบมากในน้ำมันตับปลา และน้ำมันจากปลาทะเลต่างๆ และพบปริมาณเล็กน้อยในน้ำมันถั่วลิสง

3.4 กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 5 และ 6 พันธะ ได้แก่ Eicosapentaenoic acid (EPA) และ Docosahexaenoic acid (DHA) กรดไขมันทั้งสองชนิดนี้พบมากในน้ำมันจากปลาทะเล

กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่พบในไขมันของสัตว์ชั้นสูง อาจแบ่งออกเป็น 4 กลุ่ม ตามชนิดของกรดไขมันต้นกำเนิด ดังนี้ คือ กลุ่ม n-3 (Linolenic acid) กลุ่ม n-6 (Linoleic acid) กลุ่ม n-7 (Palmitoleic acid) และกลุ่ม n-9 (Oleic acid) [ 5] ตารางที่ 2.2 แสดงตัวอย่างของกรดไขมันที่พบในธรรมชาติ

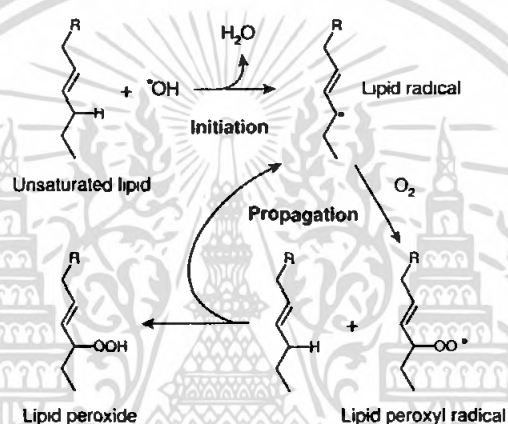
ตารางที่ 2.2 ตัวอย่างของกรดไขมันที่พบในธรรมชาติ [6]

สัญลักษณ์	ชื่อสามัญ	จุดหลอมเหลว (°C)
<b>กรดไขมันอิ่มตัว</b>		
12:0	Lauric	44.2
14:0	Myristic	53.9
16:0	Palmitic	63.1
18:0	Stearic	69.6
20:0	Arachidic	76.5
22:0	Behenic	81.0
24:0	Lignoceric	86.0
<b>กรดไขมันไม่อิ่มตัว</b>		
16:1, $\Delta^9$ ; n-7	Palmitoleic	-0.5
18:1, $\Delta^9$ ; n-9	Oleic	13.4
18:2, $\Delta^9, 12$ ; n-6	Linoleic	-5.0
18:3, $\Delta^9, 12, 15$ ; n-3	Linolenic	-11.0
20:4, $\Delta^5, 8, 11, 14$ ; n-6	Arachidonic	-49.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หมายเหตุ: 16:1,  $\Delta^9$ ; n-7 หมายถึง จำนวนอะตอมคาร์บอน 16 อะตอม : จำนวน 1 พันธะคู่ ตำแหน่งพันธะคู่ระบบ  $\Delta^9$  (ตำแหน่งพันธะคู่ที่อะตอมคาร์บอนที่ 9) และ ตำแหน่งพันธะคู่ระบบ n 7 (ตำแหน่งพันธะคู่ที่อะตอมคาร์บอนที่ 7 นับจากด้านปลายหมู่  $\text{CH}_3$ )

การมีพันธะคู่ในกรดไขมันไม่อิ่มตัวจะทำให้กรดไขมันประเภทนี้สามารถเกิดปฏิกิริยากับ สารออกซิไดส์ (Oxidizing agent) ได้ง่าย เช่น  $\text{H}_2\text{O}_2$  (Hydrogen peroxide),  $\text{O}_2$  หรือ  $\text{OH}^\cdot$  (Hydroxyl group) ปฏิกิริยานี้จะเปลี่ยนกรดไขมันให้เป็นอนุพันธ์ไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Hydroperoxide, ROOH) กระบวนการนี้เรียกว่า ลิพิดเปอร์ออกซิเดชัน (Lipid peroxidation) ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาการเกิดลิพิดเปอร์ออกซิเดชัน [6]

การเกิดลิพิดเปอร์ออกซิเดชันของกรดไขมันไม่อิ่มตัวจะได้ Linolenic hydroperoxide และสารอื่นๆ อีกประมาณ 20 ตัว ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาลูกโซ่ (Chain reaction) เนื่องจากมีสารตัวกลางเป็นอนุมูลอิสระ ซึ่งจะพยายามดึงอิเล็กตรอนจากไฮโดรเจนของชีวโมเลกุลอื่นๆ ที่อยู่ใกล้เคียง เช่น ไขมันหรือโปรตีน ทำให้เกิดผลเสียต่อโครงสร้างและการทำงานของเซลล์ เมื่อลิพิดไฮโดรเปอร์ออกไซด์ (Lipid hydroperoxide, ROOH) สะสมมากขึ้นจะสลายตัวให้อนุมูลลิพิดเปอร์ออกซิ (Lipid peroxy radical,  $\text{ROO}^\cdot$ ) ซึ่งเป็นสารออกซิไดส์ที่ไวมาก การสลายตัวนี้จะถูกเร่งโดย  $\text{Fe}^{3+}$

กลิ่นเหม็นหืน (Rancidity) ของอาหารที่มีไขมันสูงนั้น ส่วนหนึ่งเกิดจากกระบวนการลิพิดเปอร์ออกซิเดชัน หรือจากสารที่มีแก๊สไนโตรเจนทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลที่มีความไม่อิ่มตัวสูง ซึ่งสามารถเกิดได้เรื่อยๆ เมื่อไขมันสัมผัสกับอากาศ กรดไขมันที่มีพันธะคู่จะไวต่อออกซิเจนในอากาศ และยังมีพันธะคู่มากเท่าไร อัตราการถูกออกซิไดส์โดยออกซิเจนในอากาศจะยิ่งสูง ตัวอย่างเช่น กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่ 2 พันธะ จะถูกออกซิไดส์ได้เร็วกว่ากรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีพันธะคู่เพียงพันธะเดียวประมาณ 20 เท่า อัตราการถูกออกซิไดส์ด้วยออกซิเจนนี้จะยิ่งสูงเมื่อมีแสงสว่าง น้ำ ความร้อน หรือตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเกลือของโลหะ แต่การถูกออกซิไดส์สามารถถูกยับยั้งได้โดย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ใช้สารบางชนิด ซึ่งเรียกว่า สารต่อต้านการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน หรือสารแอนติออกซิแดนต์ (Antioxidant) สารดังกล่าวนี้มักเป็นสารจำพวกหมู่ฟีนอลที่ถูกบดบัง (Hindered phenol) ซึ่งสามารถคัดกอนอนุมูลอิสระที่เป็นต้นเหตุของปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดกลิ่นเหม็นหืนของกรดไขมันไม่อิ่มตัว สารระงับกลิ่นเหม็นหืนที่สำคัญที่สุด ซึ่งมีอยู่ในไขมันแทบทุกชนิด มีชื่อว่าโทโคเฟอรอล (Tocopherol) หรือวิตามินอี นอกจากนี้ยังมีสารที่สังเคราะห์ขึ้นมา เช่น BHT (Butyrate hydroxyl toluene), BHA (Butyrate hydroxyl anisole) เป็นต้น

### 2.3 เลขไอโอดีน (Iodine number) [7]

ปริมาณพันธะคู่ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว สามารถแสดงได้ด้วยเลขไอโอดีน ซึ่งหมายถึงจำนวนกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดไว้ด้วยไขมัน 100 กรัม เลขไอโอดีนเป็นค่าคงที่และเฉพาะตัวสำหรับไขมันแต่ละชนิด ไขมันที่มีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวมากจะมีเลขไอโอดีนสูง เช่น น้ำมันลินสีดมีเลขไอโอดีนในช่วง 170-185 กรดไขมันอิ่มตัวมีเลขไอโอดีนเป็นศูนย์ กรดโอเลอิกมีเลขไอโอดีนเป็น 90 กรดลิโนเลอิกเป็น 181 และกรดลิโนเลนิกเป็น 274 เป็นต้น ดังนั้นเลขไอโอดีนจึงเป็นตัวบ่งชี้ความไม่อิ่มตัวของไขมัน ตารางที่ 2.3 แสดงเลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มที่ใช้สำหรับงานแต่ละประเภท เช่น น้ำมันปาล์มที่นำไปทำมาร์การีนควรมีเลขไอโอดีนประมาณ 30-36

โดยทั่วไปไขมันที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวเป็นองค์ประกอบ จะสามารถทำปฏิกิริยากับแฮโลเจน เช่น โบรมีน คลอรีน และไอโอดีนได้ดี แต่ในการหาเลขไอโอดีนจะใช้สารประกอบไอโอดีน โมโนโบรไมด์ (IBr, Hanus iodine) หรือไอโอดีน โมโนคลอไรด์ (ICI; Wijs reagent) แทน เพราะจะทำปฏิกิริยากับไขมันได้ดีกว่าธาตุไอโอดีน

ตารางที่ 2.3 เลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มสำหรับการใช้งานแต่ละประเภท [8]

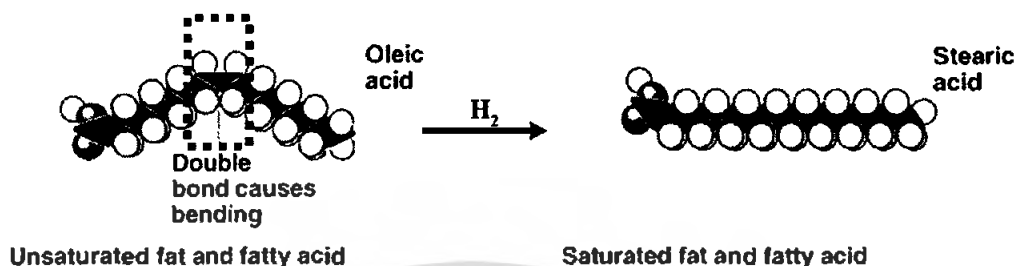
Specification 100% refined hydrogenate palm oil				
<b>Application:</b>	Light frying, baby food, biscuits	Recombined milk powder	Deep frying	Margarine
<b>Iodine Value (Wijs method) :</b>	50 - 60	40 - 48	35 - 41	30 - 36

### 2.4 ความสำคัญของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน (Hydrogenation reaction)

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันถือว่าสำคัญในอุตสาหกรรมอาหารที่มีน้ำมันเป็นองค์ประกอบเพราะทำให้น้ำมันพืชไม่เกิดกลิ่นเหม็นหืน เพราะปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันจะสามารถเปลี่ยนกรดไขมันไม่อิ่มตัวซึ่งเป็นสาเหตุของกลิ่นเหม็นหืนให้กลายเป็นกรดไขมันอิ่มตัวได้ [9] ปฏิกิริยา

ไฮโดรจิเนชันเป็นการเพิ่มอะตอมไฮโดรเจนเข้าไปยังโมเลกุลของสารประกอบอินทรีย์ที่ไม่อิ่มตัว  
เอกสารนี้  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เช่น สารประกอบอัลคีน อัลไคน์ คีโตน ไนไตรท์ เป็นต้น ตัวอย่างที่พบบ่อย คือ การเติมอะตอมของไฮโดรเจนเข้าไปยังตำแหน่งพันธะคู่ระหว่างอะตอมของคาร์บอน ทำให้พันธะของโมเลกุลเปลี่ยนจากสารประกอบอัลคีนเป็นอัลเคน ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันของกรดไขมันไม่อิ่มตัว [3]

## 2.5 อัตราเร็วของปฏิกิริยา [10]

ก่อนที่ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นจะเกิดการชนกันระหว่างอนุภาคของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ซึ่งการชนกันของไอออนหรือ โมเลกุลเหล่านั้นต้องชนกันด้วยพลังงานที่เพียงพอปฏิกิริยาจึงจะเกิดขึ้นได้ พลังงานจำนวนน้อยที่สุดที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ เรียกว่า “พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy)” ถ้าการชนกันนั้นมีพลังงานไม่สูงถึงพลังงานก่อกัมมันต์ อนุภาคที่ชนกันจะแยกออกจากกันคล้ายกับการชนกันของลูกบิลเลียดทำให้ไม่เกิดปฏิกิริยาขึ้น

### 2.5.1 อัตราเร็วของปฏิกิริยาในสารละลาย

ในวัฏภาคของของเหลว เช่น สารละลาย อนุภาคของตัวทำปฏิกิริยาและอนุภาคของตัวทำละลายจะปะปนกันอยู่ ขณะที่ตัวทำปฏิกิริยาเคลื่อนที่จะมีอนุภาคตัวทำละลายห้อมล้อมอยู่รอบๆ ดังนั้นตัวทำปฏิกิริยาจึงเคลื่อนที่ได้ไม่เร็ว อัตราเร็วของปฏิกิริยาจึงขึ้นอยู่กัตัวแปร เช่น ชนิดของตัวทำละลาย ถ้าอนุภาคของตัวทำละลายมีขนาดใหญ่และมีแรงดึงดูดมาก อนุภาคตัวทำละลายจะขัดขวางไม่ให้ตัวทำปฏิกิริยาเคลื่อนที่ได้สะดวก โอกาสเข้าชนกันจึงเกิดขึ้นน้อย นอกจากนั้นสมบัติของตัวทำปฏิกิริยา ตัวทำละลาย และสารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Activated complex) ต้องสอดคล้องกัน กล่าวคือ ถ้าตัวทำปฏิกิริยาที่ชนกันเป็นสาร ไม่มีขั้ว ตัวทำละลายต้องเป็นสาร ไม่มีขั้วด้วย ปฏิกิริยาจึงจะเกิดเร็วมากเกือบเท่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาในวัฏภาคแก๊ส ถ้าตัวทำละลายเกิดปฏิกิริยากับตัวทำปฏิกิริยาเช่นนี้ตัวทำละลายอาจมีส่วนร่วมในปฏิกิริยาบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา

ถึงแม้ว่าการมีตัวทำละลายห้อมล้อมตัวทำปฏิกิริยาจะทำให้โอกาสที่อนุภาคตัวทำปฏิกิริยาชนกันมีน้อย อันเป็นสาเหตุให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาลดลง แต่การมีอนุภาคของตัวทำละลายห้อมล้อมก็มีข้อดีอย่างหนึ่งคือ กรณีอนุภาคตัวทำปฏิกิริยาชนกันแล้ว ไม่เป็นผลสำเร็จเนื่องจาก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ทางการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

พลังงานไม่เพียงพอ หรือหันเหเข้าชนกัน ไม่ถูกทิศทาง อนุภาคที่ห้อมล้อมอยู่จะขัดขวางไม่ให้ อนุภาคตัวทำปฏิกิริยาแยกออกจากกัน ในทันที และในระหว่างที่อนุภาคตัวทำปฏิกิริยายังคงอยู่ใกล้ กันนี้ โอกาสที่จะได้รับพลังงานเพิ่มเติมจากอนุภาคตัวทำละลายที่อยู่ข้างเคียง หรือ โอกาสที่หันเหเข้า ชนกันอย่างถูกทิศทางยังมีอยู่ ดังนั้นการที่อนุภาคตัวทำปฏิกิริยาถูกห้อมล้อมด้วยตัวทำละลายเช่นนี้ ทำให้จำนวนการชนแล้วบังเกิดผลสำเร็จเพิ่มขึ้น จึงเป็นการเพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยา

### 2.5.2 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา

อัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีแต่ละชนิดไม่เท่ากัน เช่น การเกิดสนิมของเหล็กเป็นไปอย่างช้าๆ ในขณะที่การสลายตัวของระเบิด TNT (Trinitro toluene) เป็นไปอย่างรวดเร็ว ซึ่งต้องพิจารณาจาก ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics) ของปฏิกิริยาแต่ละชนิด โดยทั่วไปอัตราเร็วของ ปฏิกิริยาเคมีขึ้นกับ

- ก. ความเข้มข้นของสารตั้งต้น
- ข. อุณหภูมิ
- ค. ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### ก. ความเข้มข้น

การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายทำให้จำนวนอนุภาคต่อหน่วยปริมาตรเพิ่มขึ้น โอกาส การชนกันของอนุภาคที่เข้าทำปฏิกิริยาก็มากขึ้น ทำให้จำนวนครั้งของการชนกันของอนุภาคต่อ เวลาเพิ่มขึ้นจึงทำให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

#### ข. อุณหภูมิ

เนื่องจากอุณหภูมิต่างกันมีความสัมพันธ์โดยตรงกับพลังงานจลน์ของอนุภาค ดังนั้นการเพิ่ม อุณหภูมิจะทำให้อนุภาคมีพลังงานจลน์เพิ่มขึ้น ทำให้ความเร็วของอนุภาคและจำนวนอนุภาคที่มี พลังงานสูงพอที่จะทำให้พลังงานศักย์ของระบบมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์เพิ่มขึ้น มีผลทำให้จำนวนครั้ง ของการชนกันของอนุภาคต่อหน่วยเวลาเพิ่มขึ้น อัตราเร็วของปฏิกิริยาจึงเพิ่มขึ้น

#### ค. ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ของอัตราเร็วของปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ เร็วขึ้น แม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะเข้าไปมีส่วนร่วมในปฏิกิริยา แต่จะสามารถแยกกลับได้เมื่อสิ้นสุด ปฏิกิริยา โดยที่ยังคงสมบัติเช่นเดิม

### 2.5.3 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมี

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมี ทำโดยศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยา ในปฏิกิริยา เคมีใดๆ พบว่าขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไปนั้น ปริมาณของสารตั้งต้นจะลดลง ปริมาณของผลิตภัณฑ์ จะเพิ่มขึ้น ดังนั้นอัตราเร็วของปฏิกิริยาจึงหาได้จากการลดลงของปริมาณของสารตั้งต้นหรือการ เพิ่มขึ้นของผลิตภัณฑ์ต่อหน่วยเวลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\text{อัตราเร็วในการลดลงของสารตั้งต้น} = \frac{1}{n} \frac{\text{จำนวน โมลของสารตั้งต้นที่ใช้}}{\text{เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา}} \quad (2.1)$$

หรือ

$$\text{อัตราเร็วของการเกิดผลิตภัณฑ์} = \frac{1}{n} \frac{\text{จำนวน โมลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น}}{\text{เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา}} \quad (2.2)$$

เมื่อ  $n$  คือ สัมประสิทธิ์ปริมาณสารสัมพันธ์ของสารนั้นๆ ในปฏิกิริยาเคมีที่ดุลแล้ว

อัตราเร็วของปฏิกิริยาแสดงในหน่วยของความเข้มข้นเป็น โมล/วินาที · ลิตร ดังนั้นต้องการอัตราเร็วของการเกิดผลิตภัณฑ์ด้วยปริมาตร

$$\text{อัตราเร็วของปฏิกิริยา (โมล/วินาที · ลิตร)} = \frac{1}{n} \frac{\text{จำนวน โมลที่เกิดขึ้น}}{\text{เวลาที่ใช้}} \frac{1}{\text{ปริมาตร}} \quad (2.3)$$

$$= \frac{1}{n} \frac{\text{ความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลง}}{\text{เวลาที่ใช้}} \quad (2.4)$$

อัตราเร็วของปฏิกิริยาไม่สามารถทำนายจากสมการเคมีที่ดุลแล้วได้ เนื่องจากอันดับของปฏิกิริยาต้องหาจากการทดลองเท่านั้น ตัวอย่างเช่น



$$\text{อัตราเร็วของปฏิกิริยา} = k [A]^a [B]^b \quad (2.5)$$

เมื่อ  $[A]$  และ  $[B]$  เป็นความเข้มข้นของสารตั้งต้น  $A$  และ  $B$  (โมลต่อลิตร) ส่วน  $a$  และ  $b$  เป็นอันดับของปฏิกิริยาของสาร  $A$  และ  $B$  ซึ่งได้จากการทดลอง

$k$  เรียกว่า ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาซึ่งขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ โดยมีค่ามากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จะเห็นได้ว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่มีค่า  $k$  มาก ปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็ว

อันดับรวมของปฏิกิริยาได้จากการรวมอันดับย่อย  $a$  และ  $b$  เข้าด้วยกัน ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาที่มีกฎอัตราดังนี้ [10]

$$\text{อัตราเร็วของปฏิกิริยา} = k[\text{NO}]^2[\text{H}_2]^1 \quad (2.6)$$

อันดับของปฏิกิริยาเป็นอันดับสองในแง่ของ  $\text{NO}$  และเป็นอันดับหนึ่งในแง่ของ  $\text{H}_2$  โดยมีอันดับรวมของปฏิกิริยาเป็นสาม

ในแง่ของ  $\text{NO}$  ที่มีอันดับของปฏิกิริยาเป็นอันดับสอง คือ เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{NO}$  เพิ่มขึ้นเป็นสามเท่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น  $3^2 (= 9)$  เท่า ขณะที่ในแง่ของ  $\text{H}_2$  มีอันดับของปฏิกิริยาเป็นหนึ่ง เมื่อความเข้มข้นของ  $\text{H}_2$  เพิ่มขึ้นเป็นสามเท่า อัตราเร็วของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$3' (= 3)$  เท่า ในการทดลองสามารถหาอันดับของปฏิกิริยาของปฏิกิริยาในส่วนของสารตั้งต้นแต่ละตัวได้ โดยการเปรียบเทียบอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไป เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นนั้นมีการเปลี่ยนแปลง ในขณะที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นอื่นๆ ถูกกำหนดให้คงที่

ความสัมพันธ์ของอัตราเร็วของปฏิกิริยากับอุณหภูมิ ศึกษาจากความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส ดังสมการที่ 2.7

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.7)$$

เมื่อ  $k$  = ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา (วินาที<sup>-1</sup>)

$A$  = แฟกเตอร์อาร์เรเนียส

$e$  = 2.718 (ฐานของลอการิทึมธรรมชาติ)

$E_a$  = พลังงานก่อกัมมันต์ (กิโลจูลต่อโมล)

$R$  = ค่าคงที่ของแก๊ส (พาสคัล · ลูกบาศก์เมตรต่อโมล · เคลวิน)

$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

จากสมการที่ (2.7)

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (2.8)$$

ทำให้เป็น  $\log_{10}$

$$\log k = \frac{-E_a}{2.303 R T} + \text{const.} \quad (2.9)$$

เมื่อหาค่า  $k$  ที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วเขียนกราฟความสัมพันธ์ของ  $\log k$  กับ  $1/T$  จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ  $\frac{-E_a}{2.303 R}$  ซึ่งสามารถนำไปคำนวณพลังงานก่อกัมมันต์ได้

ถ้าทราบค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างกันสองอุณหภูมิ จะเขียนสมการได้ดังนี้

$$\log k_1 = \frac{-E_a}{2.303 R T_1} + \text{const.} \quad (2.10)$$

$$\log k_2 = \frac{-E_a}{2.303 R T_2} + \text{const.} \quad (2.11)$$

$$\log k_2 - \log k_1 = \frac{-E_a}{2.303 R} \left[ \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad (2.12)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\log \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{2.303 R} \left[ \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right] \quad (2.13)$$

ดังนั้นถ้าทราบค่า  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $T_1$  และ  $T_2$  จะสามารถนำไปคำนวณค่า  $E_a$  ได้

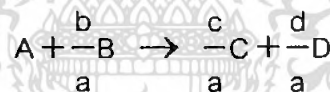
#### 2.5.4 คอนเวอร์ชัน (Conversion, x)

ในการพิจารณาคอนเวอร์ชันจะต้องเลือกสารตั้งต้นขึ้นมาหนึ่งชนิดเพื่อใช้เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณและพิจารณาสารอื่นที่เหลือ ซึ่งโดยทั่วไปควรเลือกสารตั้งต้นที่ถูกใช้หมดไปก่อนเป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา (Limiting reactant) ในการพิจารณาว่าสารตั้งต้นชนิดใดเป็นสารตั้งต้นที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยาทำโดยพิจารณาสัดส่วนของสารตั้งต้นที่ถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์เทียบกับเลขคูณของสมการ

สำหรับปฏิกิริยาเคมีทั่วไป



ถ้าเลือกสาร A เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณ จะคำนวณค่าต่างๆ เทียบกับสาร A 1 โมล ที่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นเพื่อความสะดวกจึงเขียนสมการเคมีในรูปแบบใหม่



คอนเวอร์ชันของสาร A ( $x_A$ ) เป็นค่าที่แสดงว่าปฏิกิริยาดำเนินไปได้มากน้อยเพียงใด ซึ่งนิยามได้ดังสมการที่ 2.14

$$x_A = \frac{\text{จำนวน โมลของสาร A ที่เกิดปฏิกิริยา}}{\text{จำนวน โมลของสาร A ที่เริ่มต้น}} \quad (2.14)$$

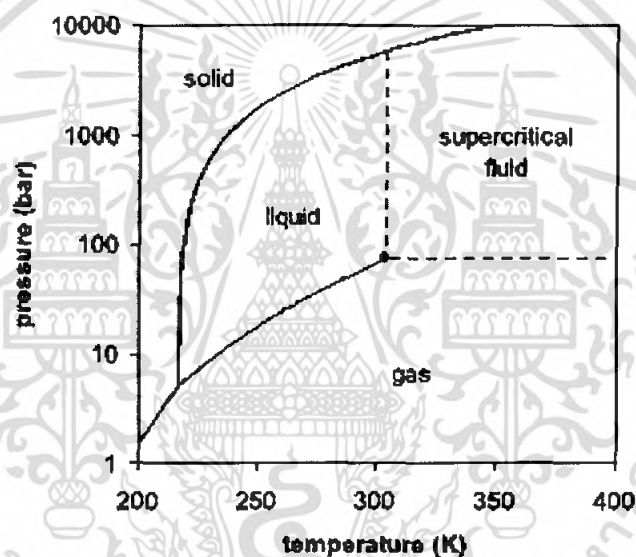
ดังที่ได้กล่าวแล้วว่าการพิจารณาคอนเวอร์ชันของสารต่างๆ และการดำเนินไปของปฏิกิริยาเทียบกับคอนเวอร์ชันของสาร A เพียงชนิดเดียวเท่านั้น โดยสามารถใช้สัญลักษณ์  $x_A$  หรือ  $x$  แทนเพื่อความสะดวกสำหรับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเพียงปฏิกิริยาเดียว

สำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้ (Irreversible reaction) ปฏิกิริยาจะหยุดลงเมื่อสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งหมดไป ดังนั้นคอนเวอร์ชันสูงสุดที่เป็นไปได้คือ 1.0

สำหรับปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (Reversible reaction) ปฏิกิริยาจะดำเนินไปจนกระทั่งเข้าสู่สมดุลของการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นคอนเวอร์ชันสูงสุดที่จะเป็นไปได้คือคอนเวอร์ชันที่สมดุล (Equilibrium conversion,  $x_{eq}$ )

## 2.6 ของไหลเหนือวิกฤติ (Supercritical fluid: SCF) [11]

ของไหลเหนือวิกฤติ คือ สารที่มีอุณหภูมิและความดันอยู่ในช่วงที่เหนือกว่าอุณหภูมิวิกฤติ (Critical temperature:  $T_c$ ) และความดันวิกฤติ (Critical pressure:  $P_c$ ) สมบัติบางประการของของไหลเหนือวิกฤตินั้นอยู่ระหว่างสมบัติของเหลวและแก๊ส ดังแผนภูมิวิภาคของของไหลเหนือวิกฤติในรูปที่ 2.3 หากเพิ่มอุณหภูมิและความดันให้สูงกว่าจุดวิกฤตินี้ จะไม่มีการเปลี่ยนแปลงลักษณะทางกายภาพของของไหล



รูปที่ 2.3 แผนภูมิวิภาคของของไหลเหนือวิกฤติ [11]

ของไหลเหนือวิกฤติมีความสามารถในการแพร่ ความหนืด และแรงตึงผิวใกล้เคียงกับแก๊ส มีความสามารถในการละลาย และความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลว ทำให้นิยมประยุกต์ใช้เป็นตัวทำละลายแทนสารละลายอินทรีย์ ตารางที่ 2.4 แสดงสมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะแก๊ส ของเหลว และของไหลเหนือวิกฤติ

ตารางที่ 2.4 สมบัติของคาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะแก๊ส ของเหลว และของไหลเหนือวิกฤติ [11]

	แก๊ส	ของไหลเหนือ วิกฤติ	ของเหลว
อุณหภูมิ	15-30 °C	$T_c = 32$ °C	15-30 °C
ความดัน	0.1 MPa	7.0 MPa	0.1 MPa
ความหนาแน่น (mg/cm <sup>3</sup> )	0.6-2.0	200-500	600-1,600
ความหนืด (Pa·s) x 10 <sup>6</sup>	10-30	10-30	200-3,000
สัมประสิทธิ์การแพร่ (cm <sup>2</sup> /s)	0.1	$0.7 \times 10^{-3}$	$0.2 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-5}$

จากตารางที่ 2.4 จะเห็นว่าคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติมีสมบัติระหว่างแก๊สและของเหลว เช่น มีความหนืดต่ำ การแพร่ของตัวถูกละลายในระบบที่มีคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติเป็นตัวทำละลายมีอัตราการแพร่เร็วกว่าการใช้ตัวทำละลายอินทรีย์ที่เป็นของเหลว

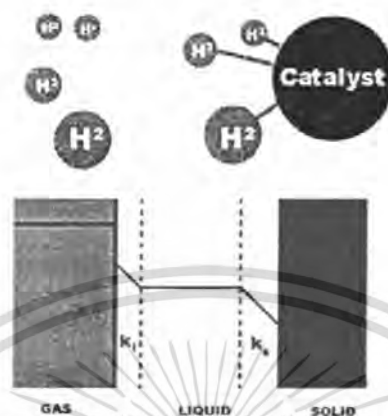
นอกจากนี้เนื่องจากความสามารถในการทำละลายขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดันภายในกระบวนการ ดังนั้นการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติซึ่งมีอุณหภูมิวิกฤติและความดันวิกฤติต่ำ ( $T_c = 32$  °C,  $P_c = 7.0$  MPa) ในกระบวนการสกัด จึงสามารถใช้งานที่ความดันและอุณหภูมิที่ไม่สูงมาก ซึ่งช่วยป้องกันไม่ให้สารที่ต้องการสกัดถูกทำลายด้วยความร้อน จึงนิยมนำคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติมาใช้เป็นสารสกัด

## 2.7 กลไกของกระบวนการไฮโดรจิเนชันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

โดยทั่วไปกระบวนการไฮโดรจิเนชันน้ำมันพืชจะใช้โลหะหนัก เช่น นิกเกิล เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยานิกเกิลจะเลือกเกิดปฏิกิริยากับกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างโมเลกุลแบบซิส (cis-fatty acid) และมีการถ่ายเทมวลของแก๊สไฮโดรเจนเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านวัฏภาคน้ำมันพืช ดังรูปที่ 2.4

การนำคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติเข้ามาใช้ในกระบวนการไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบ คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติจะเข้าแทรกอยู่ระหว่างโมเลกุลของน้ำมันปาล์มดิบ ทำให้น้ำมันปาล์มดิบเกิดการบวมตัว (Swelling) และแก๊สไฮโดรเจนสามารถแพร่เข้าสู่วัฏภาคของน้ำมันปาล์มดิบได้เร็วยิ่งขึ้น [13] คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติยังช่วยลดความหนืดของน้ำมันปาล์มดิบ ทำให้ชั้นฟิล์มของน้ำมันมีความหนาลดลง อัตราการถ่ายเทมวลของแก๊สไฮโดรเจนเข้าสู่วัฏภาคของน้ำมันปาล์มดิบจึงเพิ่มขึ้น รูปที่ 2.5 แสดงการถ่ายเทมวลของแก๊สไฮโดรเจนในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ นอกจากนั้นคาร์บอนไดออกไซด์

เหนือวิกฤติยังช่วยเพิ่มค่าการเลือกเกิดของปฏิกิริยากับกรดไขมันไม่อิ่มตัวชนิดทรานซ์ (trans-fatty acid) ทำให้ปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวชนิดนี้ลดลง [2]



รูปที่ 2.4 การถ่ายเทมวลของแก๊สไฮโดรเจนในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันทั่วไป [12]



รูปที่ 2.5 การถ่ายเทมวลของแก๊สไฮโดรเจนในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ [12]

## 2.8 สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊ส (Gas diffusivity; $D_{AB}$ ) [14-15]

วิธีการทดลองเพื่อหาสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊ส อาจใช้วิธีการระเหยของเหลวให้กลายเป็นไอและแพร่เข้าไปในตัวกลางซึ่งเป็นแก๊สอีกชนิดหนึ่ง โดยทำในหลอดทดลองที่เรียกว่า Arnold cell ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดเล็ก จากการวัดระดับขอบของเหลวที่เปลี่ยนที่ภาวะคงตัวจะสามารถคำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สคู่่นั้นได้ อีกวิธีหนึ่งคือ Two-bulb method ทำโดยผ่านแก๊สที่ต้องการหาสัมประสิทธิ์การแพร่ 2 ชนิด ในหลอดหรือกระเปาะที่แยกกันแต่มีท่อต่อกัน โดยเปิดวาล์วส่วนต่อไว้ หลังจากนั้นค่อยๆ เปิดวาล์วให้แก๊สทั้งสองชนิดแพร่เข้าหากันช่วงเวลา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หนึ่ง แล้วปีควาส้ว วิเคราะห์ส่วนประกอบของแก๊สหลังการแพร่ และคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ [14]

การคำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สผสมที่มีความหนาแน่นต่ำทางทฤษฎีใช้ทฤษฎีจลน์ของแก๊ส โดยมีสมมติฐานว่าโมเลกุลของแก๊สเป็นอนุภาคทรงกลมที่คงรูป เมื่อชนกันจะมีลักษณะยืดหยุ่นไม่สูญเสียโมเมนตัม ไม่มีผลของแรงผลึกและแรงคูระหว่างโมเลกุล สมการการคำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สที่ได้มีความถูกต้องพอประมาณและใช้กับกรณีที่แก๊สสองชนิดมีน้ำหนักโมเลกุลและเส้นผ่านศูนย์กลางใกล้เคียงกัน [14]

Hirshfelder, Bird และ Spotz [15] เสนอสมการสำหรับคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สผสมสองชนิดที่มีความหนาแน่นต่ำ ไม่มีขั้ว และไม่ทำปฏิกิริยาต่อกันจาก A ไป B โดยรวมผลของแรงดึงดูดและแรงผลักระหว่าง โมเลกุลของแก๊สคู่หนึ่ง ไว้ในฟังก์ชันพลังงานศักย์ Lennard-Jones ได้สมการดังนี้

$$D_{AB} = \frac{0.0001858}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} T^{3/2} \left[ \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad (2.15)$$

$D_{AB}$  = สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สจาก A ไป B (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

$M_A$  = น้ำหนักเชิง โมลของสาร A (กรัมต่อโมล)

$M_B$  = น้ำหนักเชิง โมลของสาร B (กรัมต่อ โมล)

P = ความดันรวมของระบบ (เมกกะพาสคัล)

$\sigma_{AB}$  = Collision diameter หรือค่าคงที่ Lennard Jones (อังสตรอม)

$\Omega_D$  = Collision integral (ตัวแปรไร้มิติ)

สมการที่ 2.15 ใช้คำนวณสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สไม่มีขั้วและความหนาแน่นต่ำ ที่อุณหภูมิ 1,000 เคลวิน มีค่าความคลาดเคลื่อนประมาณ 8% การใช้สมการที่ 2.15 จำเป็นต้องทราบค่า  $\sigma_{AB}$  และ  $\Omega_D$  ซึ่งค่า  $\Omega_D$  เป็นฟังก์ชันกับ  $K T/\epsilon_{AB}$  ดังตารางที่ 2.5 เมื่อ K คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann มีค่าเท่ากับ  $1.38 \times 10^{-16}$  (เอิร์กต่อเคลวิน) และ  $\epsilon_{AB}$  เป็นค่าพลังงานของแรงกระทำระหว่างโมเลกุล A และ B (เอิร์ก) ค่า  $\Omega_D$  แสดงอัตราส่วนกรณีที่แก๊สคู่หนึ่งเป็นทรงกลมคงรูปและมีแรงกระทำต่อกัน ในกรณีที่แก๊สไม่มีแรงกระทำต่อกันค่า  $\Omega_D$  จะมีค่าเบี่ยงเบน ไปจาก 1.0

ตารางที่ 2.6 แสดงค่า  $\epsilon_A$  และตัวแปร  $\sigma_{AB}$  ของแก๊สบางชนิดที่คำนวณจากข้อมูลความหนืดของแก๊ส

ตารางที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่า Collision integral และค่า  $K T/\epsilon_{AB}$  [15]

$K T/\epsilon_{AB}$	$\Omega_D$ (For mass diffusivity)	$K T/\epsilon_{AB}$	$\Omega_D$ (For mass diffusivity)
0.30	2.662	0.55	1.966
0.35	2.476	0.60	1.877
0.40	2.318	0.65	1.798
0.45	2.184	0.70	1.729
0.50	2.066	0.75	1.667

ตารางที่ 2.6 ค่า  $\epsilon_A$  และค่าคงที่ Lennard-Jones ที่คำนวณจากข้อมูลความหนืด [15]

สารประกอบ	สูตรโมเลกุล	$\epsilon_A/K$ [K]	$\sigma_{AB}$ [Å]
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
Water	$H_2O$	256	3.649

ในกรณีที่ไม่มีค่าข้อมูลความหนืดของแก๊ส ค่า  $\epsilon_A$  และ  $\sigma_{AB}$  สามารถคำนวณจากความสัมพันธ์ต่อไปนี้

$$\epsilon_A / K = 0.77T_c \quad (2.16)$$

$$\epsilon_A / K = 1.15T_b \quad (2.17)$$

$$\sigma_A = 1.18 (V_b)^{1/3} \quad (2.18)$$

$$\sigma_A = 0.841 (V_c)^{1/3} \quad (2.19)$$

$$\sigma_A = 2.44 \left( \frac{T_c}{P_c} \right)^{1/3} \quad (2.20)$$

เมื่อ

$V_b$  = ปริมาตรเชิง โมลที่จุดเดือดปกติ (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ โมล)

$V_c$  = ปริมาตรวิกฤติเชิง โมล (ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อ โมล)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับใช้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$T_c$  = อุณหภูมิวิกฤติ (เคลวิน)

$T_b$  = จุดเดือดปกติ (เคลวิน)

$P_c$  = ความดันวิกฤติ (เมกกะพาสคัล)

ค่า  $\sigma_{AB}$  และ  $\epsilon_{AB}$  ที่จะแทนในสมการที่ 2.15 คำนวณจาก

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} \quad (2.21)$$

$$\epsilon_{AB} = \sqrt{\epsilon_A \epsilon_B} \quad (2.22)$$

## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Jerry W. King และคณะ [2] ได้ศึกษากระบวนการไฮโดรจิเนชันน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้ของผสมคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติและแก๊สไฮโดรเจนที่ความดัน 100-2,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และอุณหภูมิ 120-140 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบ Dead-end แล้วทำการทดลองโดยเปลี่ยนปริมาณของของไหลที่ใช้ในปฏิกิริยา

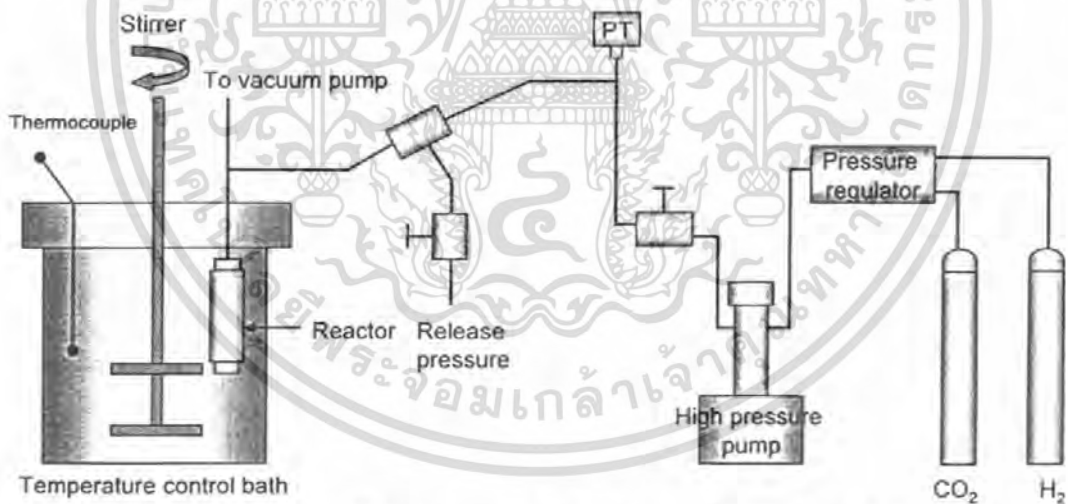
เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันไม่อิ่มตัวของน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านกระบวนการปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบทั่ว ไปพบว่าส่วนใหญ่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างโมเลกุลแบบทรานซ์ ซึ่งเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพ แต่เมื่อทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติพบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาช้าลง แต่ช่วยลดการเกิดกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่มีโครงสร้างโมเลกุลแบบทรานซ์ ทำให้ในผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่มีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวชนิดนี้ลดลง

### บทที่ 3

## อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

### 3.1 อุปกรณ์และสารเคมี

- เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ขนาด 5 มิลลิลิตร (Batch reactor)
- ปั๊มอัดแรงดันสูง (High pressure pump)
- ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump)
- หัวปรับแรงดัน (Pressure regulator)
- เครื่องปั่นกวน (Stirrer)
- อ่างควบคุมอุณหภูมิ และเทอร์โมคัปเปิล (Temperature control bath & Thermocouple)
- น้ำมันปาล์มดิบ
- แก๊สไฮโดรเจน ความบริสุทธิ์ 99.999 เปอร์เซ็นต์
- แก๊สคาร์บอน ไดออกไซด์ ความบริสุทธิ์ 99.85 เปอร์เซ็นต์
- น้ำมันซีลิกอน



รูปที่ 3.1 แบบจำลองอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบ โดยใช้คาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

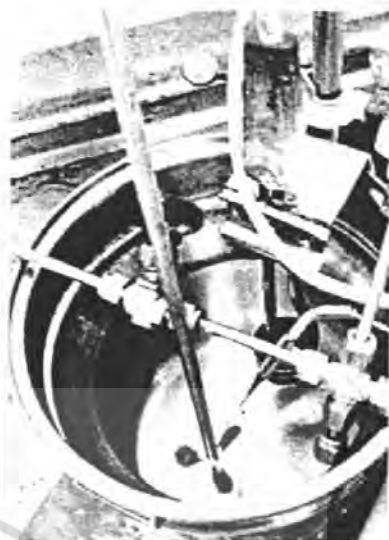
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.2 ปุ่มอัดแรงดันสูง



รูปที่ 3.3 แผงควบคุมความดัน



รูปที่ 3.4 อ่างควบคุมอุณหภูมิ

### 3.2 วิธีการทดลอง

#### 3.2.1 การวิเคราะห์หาความไม่แน่นอนตัวของน้ำมันปาล์มดิบ [7]

##### 3.2.1.1 อุปกรณ์และสารเคมี

- ขวดรูปชมพู
- กระบอกตวง
- ปีกเกอร์
- ปีเปิด
- บิวเรต
- เครื่องชั่งทศนิยม 3 ตำแหน่ง
- สารละลายฮานัส ไอโอไดน์ (IBr)
- สารละลายโพแทสเซียมไฮโอไดน์ (KI) ความเข้มข้น 10% น้ำหนักต่อปริมาตร
- สารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) ความเข้มข้น 0.2 โมลต่อลิตร
- กลอโรฟอร์มเกรดวิเคราะห์
- น้ำแข็ง

##### 3.2.1.2 ขั้นตอนการทดลอง

1) ล้างภายในขวดรูปกรวยด้วยกลอโรฟอร์มจำนวนเล็กน้อยและทิ้งให้ระเหยก่อน เพื่อให้แน่ใจว่าปราศจากน้ำ

2) ใส่น้ำมันปาล์มดิบประมาณ 0.3-1.0 กรัม ซึ่งด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 3 ตำแหน่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3) เติมคลอโรฟอร์ม 10 มิลลิลิตร แล้วบีบเปิดสารละลายชานัสไอโอดีนลงไป 20 มิลลิลิตร ปิดจุก เขย่าให้เข้ากันและตั้งไว้ในที่มีด 45 นาที (ให้ทำควบคุมเปรียบเทียบไปพร้อมกัน โดยทำเช่นกันแต่ไม่ใส่น้ำมันปาล์มดิบ)

4) เติมสารละลาย KI ลงไป 10 มิลลิลิตร แล้วเขย่าเพื่อให้ทำปฏิกิริยากับชานัสไอโอดีนที่เหลืออยู่ในชั้นของสารละลายคลอโรฟอร์ม ซึ่งจะได้อิโอดีนออกมาอยู่ในชั้นของสารละลาย KI สังเกตจากสีของสารละลายเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลเข้ม

5) ฉีดน้ำกลั่น ชะล้าง ไอโอดีนที่ติดอยู่ที่ผนังขวดและฝาให้หมด (รีบทำโดยเร็ว) แล้วรีบปิดฝามิฉะนั้นไอโอดีนบางส่วนจะระเหยไป

6) นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต จนสีของไอโอดีนจาง (เห็นเป็นสีน้ำตาลจางๆ อมเหลือง) แสดงว่าเหลือไอโอดีนอีกเพียงเล็กน้อย จึงเติมน้ำแฉ่งลงไปประมาณ 0.5-1.0 มิลลิลิตร สารละลายจะเป็นสีน้ำเงิน แล้วไทเทรตต่อจนสีน้ำเงินหายไป จดปริมาตรสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตใช้ทั้งหมด

### 3.2.2 การทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบ

1) วัดเลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบ

2) บรรจุน้ำมันปาล์มดิบ 0.6 มิลลิลิตร ในเครื่องปฏิกรณ์ และดูดอากาศออกด้วยปั๊มสุญญากาศ ประมาณ 2 นาที

3) ให้ความร้อนน้ำมันปาล์มดิบในอ่างควบคุมอุณหภูมิในช่วงที่ต้องการศึกษาคือ 100-140 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิที่ใช้โดยทั่วไปตามทฤษฎีในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน และใช้น้ำมันซิลิโคนเป็นตัวกลางในการถ่ายเทความร้อนจนได้อุณหภูมิที่ต้องการทำปฏิกิริยา

4) เปิดเครื่องปั่นกวนตลอดเวลาที่ให้ความร้อน เพื่อให้การถ่ายเทความร้อนทั่วเครื่องปฏิกรณ์

5) กรณีกระบวนการไฮโดรจิเนชันแบบทั่วไป ป้อนแก๊สไฮโดรเจนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ และปรับปริมาณของแก๊สที่ต้องการ โดยใช้หัวปรับแรงดันที่แผงควบคุมความดัน

6) กรณีกระบวนการไฮโดรจิเนชันแบบที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ ทำเช่นเดียวกับข้อ 1-4 หลังจากนั้นไล่แก๊สไฮโดรเจนที่ค้างอยู่ในท่อและปั๊มอัดแรงดันสูงออก แล้วจึงป้อนแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ด้วยปั๊มอัดแรงดันสูงจนความดันรวมของระบบเป็น 2,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (13.6 เมกกะพาสคัล) เนื่องจากต้องการให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ในสถานะของไหลเหนือวิกฤติ

7) ทำปฏิกิริยาตามระยะเวลาที่ต้องการศึกษาคือ 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง

8) วัดเลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบของตัวอย่างน้ำมันปาล์มดิบหลังการทำปฏิกิริยาตามระยะเวลาที่กำหนด

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผล

#### 4.1 การคำนวณปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

ตารางที่ 4.1 แสดงจำนวนโมลของแก๊สไฮโดรเจนที่ต้องใช้ทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันกับกรดไขมันไม่อิ่มตัวชนิดต่างๆ ในน้ำมันปาล์มดิบ การคำนวณแสดงดังภาคผนวก ข.1

ตารางที่ 4.1 ปริมาณแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันกับกรดไขมันไม่อิ่มตัวชนิดต่างๆ ในน้ำมันปาล์มดิบ

ชนิดของกรดไขมันไม่อิ่มตัว	สูตรโมเลกุล	กรดไขมัน (โมล)*	แก๊สไฮโดรเจน (โมล)
ปาล์มิโตเลอิก	C-16 : 1	$2.92 \times 10^{-6}$	$2.92 \times 10^{-6}$
โอเลอิก	C-18 : 1	$6.90 \times 10^{-4}$	$6.90 \times 10^{-4}$
ไลโนเลอิก	C-18 : 2	$1.90 \times 10^{-4}$	$3.80 \times 10^{-4}$
ไลโนเลนิก	C-18 : 3	$5.57 \times 10^{-6}$	$1.67 \times 10^{-5}$
		รวม	$1.09 \times 10^{-3}$

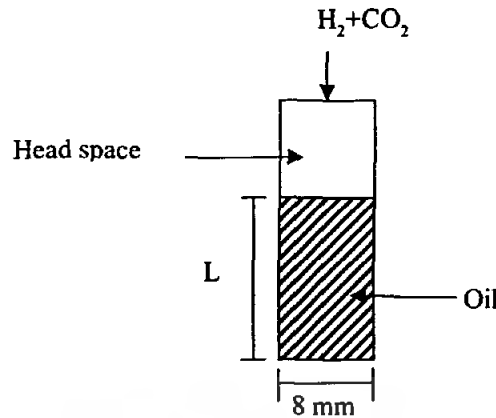
หมายเหตุ \*ค่าตามทฤษฎีจากตารางที่ 2.2 [3]

จากการคำนวณความดันของแก๊สไฮโดรเจนที่ต้องใช้โดยสมการของแก๊สอุดมคติพบว่า ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ความดันของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 0.86 เมกกะพาสคัล (ภาคผนวก ข.1) และสูงกว่าค่าความดันของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิ 100 และ 120 องศาเซลเซียส ในการทดลองเพื่อให้มีแก๊สไฮโดรเจนเกินพอจะใช้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนเท่ากับ 3.4 เมกกะพาสคัล

#### 4.2 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์และเวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติในน้ำมันปาล์มดิบ

ในการทดลองนี้ น้ำมันปาล์มดิบถูกบรรจุไว้ในเครื่องปฏิกรณ์ทรงกระบอกที่วางในแนวตั้ง ดังรูปที่ 4.1 มีปริมาตรพื้นที่ว่าง (Head space) ความดันรวมในระบบของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติเท่ากับ 13.6 เมกกะพาสคัล (2000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว) การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติจะเกิดขึ้นในระนาบเดียวผ่านพื้นที่ตั้งฉากของพื้นผิว น้ำมันปาล์มดิบ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.1 แบบจำลองการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติสู่วัฏภาคน้ำมันปาล์มดิบ

ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติคำนวณโดยใช้สมการที่ 2.15 ได้ผลดังตารางที่ 4.2 รายละเอียดการคำนวณแสดงในภาคผนวก ข.2

ตารางที่ 4.2 ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติที่ความดัน 13.6 เมกกะพาสคัล

ชนิดของของไหล	อุณหภูมิ (°ซ)	ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของของไหล x 10 <sup>3</sup> (ซม. <sup>2</sup> /วินาที)		
		100 °ซ	120 °ซ	140 °ซ
แก๊สไฮโดรเจน		2.17	2.35	2.53
คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ		0.30	0.32	0.35

พบว่าค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติในน้ำมันปาล์มดิบจากตารางที่ 4.2 แตกต่างจากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติทางทฤษฎีที่แสดงในตารางที่ 2.4 ประมาณ 5.7 %

จากค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ ที่ได้ ประมาณเวลาที่ใช้ในการแพร่ด้วยสมการที่ 4.1 [16] ผลการคำนวณแสดงในภาคผนวก ข.2 ความสัมพันธ์แสดงในรูปที่ 4.2

$$\frac{M}{M_\infty} = \frac{2}{L_0} \left( \frac{D_{AB} t_{H_2}}{\pi} \right)^{1/2} \tag{4.1}$$

- M / M<sub>∞</sub> = อัตราส่วนของค่าการละลายของของไหล\*ในน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาใดๆ ต่อ
- ค่าการละลายของของไหลในน้ำมันปาล์มดิบที่สมดุล (กำหนดให้มีค่าเท่ากับ 0.95)
- M = ค่าการละลายของของไหลในน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาใดๆ (กรัมของของไหลต่อกรัมของน้ำมันปาล์มดิบ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

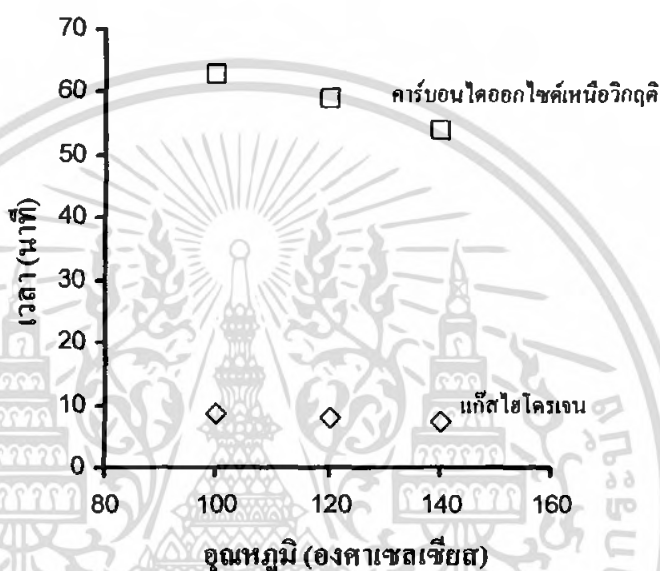
$M_{\infty}$  = ค่าการละลายของของไหลในน้ำมันปาล์มดิบที่สมดุล (กรัมของของไหลต่อกรัมของน้ำมันปาล์มดิบ)

$D_{AB}$  = สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สจาก A ไป B (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

$L_0$  = ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาเริ่มต้น (เซนติเมตร)

$t_{H_2}$  = เวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจน (ชั่วโมง)

หมายเหตุ \*แก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ



รูปที่ 4.2 เวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติในน้ำมันปาล์มดิบ

จากรูปที่ 4.2 พบว่าเวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติในน้ำมันปาล์มดิบสูงที่สุดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส คือ 9 นาที และ 1 ชั่วโมง ตามลำดับสังเกตว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าสัมประสิทธิ์การแพร่มีค่าเพิ่มขึ้น โมเลกุลของของไหลจึงแพร่ในน้ำมันปาล์มดิบได้เร็วขึ้น เวลาในการแพร่ของของไหลจึงลดลง สำหรับเวลาในการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติมากกว่าแก๊สไฮโดรเจน เนื่องจากคาร์บอนไดออกไซด์มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่าไฮโดรเจน

#### 4.3 ผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติต่อการบวมตัวของน้ำมันปาล์มดิบ

การศึกษาผลของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติต่อการบวมตัวของน้ำมันปาล์มดิบวัดจากการเปลี่ยนแปลงความสูงของน้ำมันปาล์มดิบหลังจากเติมคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติทุก 5 นาที ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ความดัน 10.2 เมกะพาสคัล โดยคำนวณด้วยสัดส่วนการบวมตัวของน้ำมันปาล์มดิบ (Swelling ratio:  $\zeta$ ) ดังสมการที่ 4.2 [17] ในภาคผนวก ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\xi(t) = \frac{v_0 + \Delta v(t)}{v_0} = \frac{L_0 + \Delta L(t)}{L_0} \quad (4.2)$$

เมื่อ

$\xi(t)$  = สัดส่วนการบวมตัวของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาใดๆ (ตัวแปรไร้หน่วย)

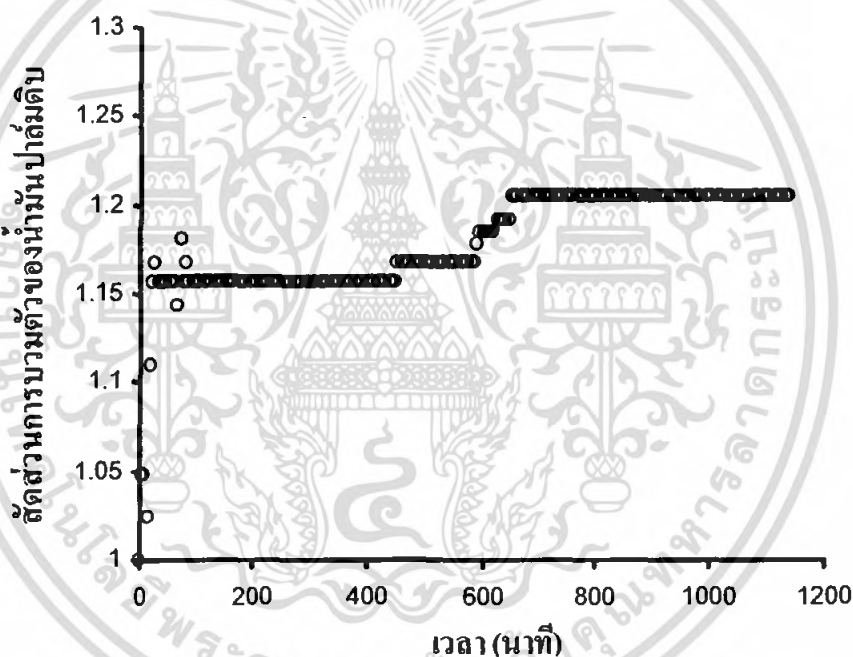
$v_0$  = ปริมาตรของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาเริ่มต้น (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

$\Delta v(t)$  = ปริมาตรของน้ำมันปาล์มดิบที่เพิ่มขึ้นที่เวลา  $t$  (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

$L_0$  = ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาเริ่มต้น (เซนติเมตร)

$\Delta L(t)$  = ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เพิ่มขึ้นที่เวลา  $t$  (เซนติเมตร)

รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนการบวมตัวของน้ำมันปาล์มดิบกับเวลา



#### 4.4 ผลการของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติต่อความไม่อึดตัวของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาต่างๆ

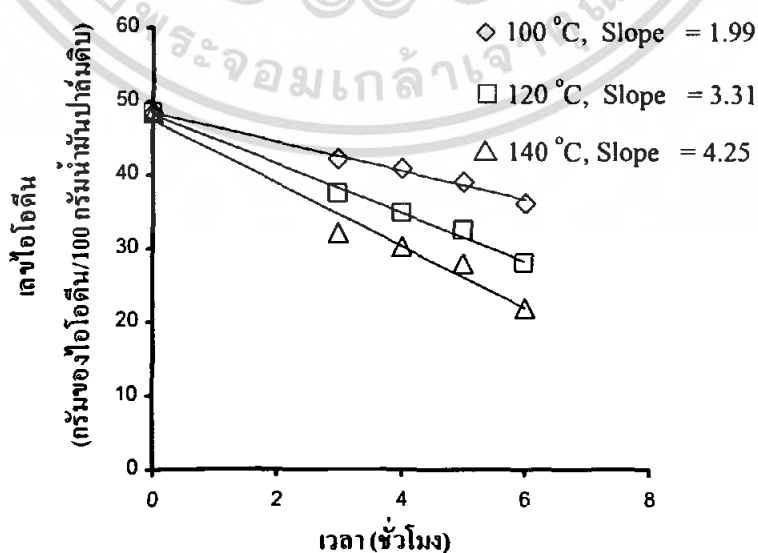
เลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบหลังการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติที่ภาวะต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 เลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบหลังการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติที่ภาวะต่างๆ

ความดันและอุณหภูมิ	เวลา (ชม.)	เลขไอโอดีน (กรัมของไอโอดีน/ 100 กรัมของน้ำมันปาล์มดิบ)				
		0 ชม.	3 ชม.	4 ชม.	5 ชม.	6 ชม.
500 psi H <sub>2</sub> , 100 °C		48.4	44.2	41.7	39.6	36.6
500 psi H <sub>2</sub> , 120 °C		48.4	41.7	38.6	36.9	27.9
500 psi H <sub>2</sub> , 140 °C		48.4	37.6	32.0	24.5	23.9
500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi SC-CO <sub>2</sub> , 100 °C		48.4	42.2	40.6	38.6	36.1
500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi SC-CO <sub>2</sub> , 120 °C		48.4	37.1	34.5	32.5	27.9
500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi SC-CO <sub>2</sub> , 140 °C		48.4	32.0	30.5	27.9	21.8

##### 4.4.1 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการลดลงเฉลี่ยของความไม่อึดตัวของน้ำมันปาล์มดิบ

เมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นพบว่าเลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านกระบวนการไฮโดรจิเนชันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติลดลง แสดงว่าความไม่อึดตัวของน้ำมันปาล์มดิบลดลง อัตราการลดลงเฉลี่ยของเลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบพิจารณาจากความชันของกราฟในรูปที่ 4.4 และดังตารางที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการลดลงเฉลี่ยของเลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบ

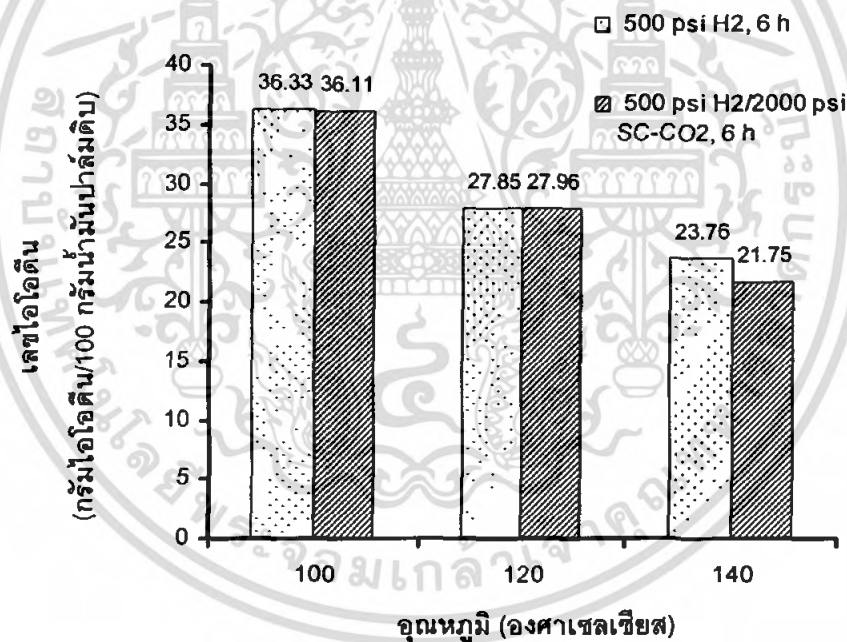
เอกสารนี้เป็นเอกสารลิขสิทธิ์สงวนไว้สำหรับกระทรวงเกษตรและสหกรณ์เพื่อใช้ประโยชน์ในการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 อัตราการลดลงเฉลี่ยของเลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราการลดลงเฉลี่ยของเลขไอโอดีน
100	1.99
120	3.31
140	4.25

ที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส อัตราการลดลงเฉลี่ยของเลขไอโอดีนสูงสุดเท่ากับ 4.25 เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงอัตราการถ่ายเทมวลจะเพิ่มขึ้น โมเลกุลของแก๊สไฮโดรเจนจึงสามารถแพร่เข้าสู่ผิวภาชนะของน้ำมันปาล์มดิบได้ดีขึ้น

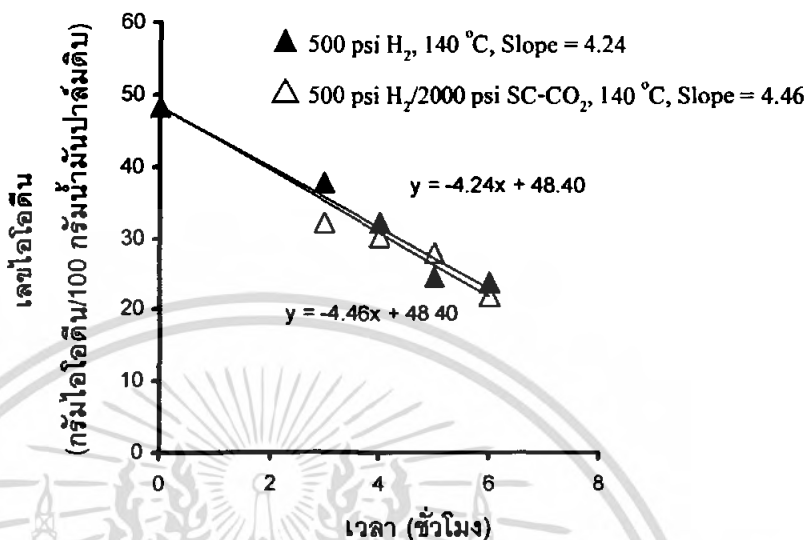
รูปที่ 4.5 เปรียบเทียบเลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบหลังการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบใช้และไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 4.5 ผลของอุณหภูมิต่อความไม่อิ่มตัวของน้ำมันปาล์มดิบหลังจากทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 6 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.5 พบว่าที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง การใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติมีผลต่อการลดลงของเลขไอโอดีนเพียงเล็กน้อย น้ำมันปาล์มดิบหลังการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ มีเลขไอโอดีนต่ำที่สุดประมาณ 22 กรัมไอโอดีนต่อ 100 กรัม น้ำมันปาล์มดิบ

4.4.2 ผลของการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบแบบใช้และไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่ออัตราการลดลงเฉลี่ยของเลขไอโอดีน



รูปที่ 4.6 ผลของการคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตต่ออัตราการลดลงเฉลี่ยของเลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบที่อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.6 พบว่าความไม่อิ่มตัวของน้ำมันปาล์มดิบหลังปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบใช้และไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤตซึ่งแสดงด้วยอัตราการลดลงเฉลี่ยของเลขไอโอดีนแตกต่างกันน้อยมาก

4.5 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบใช้และไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤต

ปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันระหว่างกรดไขมันไม่อิ่มตัว (UFA) และแก๊สไฮโดรเจนได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดไขมันอิ่มตัว (SFA) ดังสมการ



สามารถเขียนสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 4.3

$$\frac{dC_{UFA}}{dt} = -r_{UFA} = k_{UFA} C_{UFA,i}^\alpha C_{H_2,i}^\beta \quad (4.3)$$

เมื่อ  $C_{UFA,i}$  = ความเข้มข้นของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่เวลาใดๆ (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร) เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้เผยแพร่จะเอื้ออำนวยในการค้นคว้าวิจัยใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- $C_{H_2,i}$  = ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เวลาใดๆ (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)  
 $t$  = เวลาในการทำปฏิกิริยา (วินาที)  
 $r_{UFA}$  = อัตราเร็วของปฏิกิริยาของกรดไขมันไม่อิ่มตัว  
 (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร · วินาที)  
 $k_{UFA}$  = ค่าคงที่อัตราเร็วการของปฏิกิริยาของกรดไขมันไม่อิ่มตัว (วินาที<sup>-1</sup>)  
 $\alpha$  = อันดับของปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของกรดไขมันไม่อิ่มตัว  
 $\beta$  = อันดับของปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจน

เมื่อสมมติว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นไม่ซับซ้อน และอัตราเร็วของปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนเท่านั้น ( $\alpha = 0$ ) ทำให้สามารถพิจารณาแบบจำลองปฏิกิริยาเคมีเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 จึงลดรูปสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$\frac{dC_{UFA}}{dt} = -r_{UFA} = k_{UFA} C_{H_2,i} \quad (4.4)$$

จัดรูปของ  $C_{UFA}$  และ  $C_{H_2,i}$  ให้อยู่ในเทอมของคอนเวอร์ชัน จะได้

$$C_{UFA} = C_{UFA_0} (1 - x) \quad (4.5)$$

$$C_{H_2,i} = C_{UFA_0} (\Theta_{H_2} - x) \quad (4.6)$$

เมื่อ  $C_{UFA_0}$  คือ ความเข้มข้นของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่เวลาเริ่มต้น (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร) แทนสมการที่ 4.5 และ 4.6 ในสมการที่ 4.4 จะได้สมการที่ 4.7

$$\frac{dC_{UFA_0} (1-x)}{dt} = -r_{UFA} = k_{UFA} C_{UFA_0} (\Theta_{H_2} - x) \quad (4.7)$$

เนื่องจากค่า  $\Theta_{H_2}$  คือ สัดส่วนจำนวน โมลของแก๊สไฮโดรเจนเทียบกับกรดไขมันไม่อิ่มตัว ในที่นี้เท่ากับ 1 ดังนั้นจะได้ว่า

$$\frac{dC_{UFA_0} (1-x)}{dt} = -r_{UFA} = k_{UFA} C_{UFA_0} (1-x) \quad (4.8)$$

$$-\int \frac{d(1-x)}{1-x} = k_{UFA} \int dt \quad (4.9)$$

$$\ln(1-x) = -k_{UFA} t \quad (4.10)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การหาค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาในสมการที่ 4.10 จะต้องประมาณค่าความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เหลืออยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่เวลาใดๆ จากนั้นเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของคอนเวอร์ชันเพื่อนำค่าไปสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(1-x)$  กับ เวลาในการทำปฏิกิริยา ความชันของกราฟที่ได้คือ “ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา” โดยมีขั้นตอนดังนี้

#### 4.5.1 ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือระหว่างทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ

ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เวลาเริ่มต้นคำนวณได้จากสมการที่ 4.11

$$C_{H_2,0} = \frac{P_{H_2}}{RT} \quad (4.11)$$

เมื่อ  $C_{H_2,0}$  = ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เวลาเริ่มต้น (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)

$P_{H_2}$  = ความดันของแก๊สไฮโดรเจน (เมกกะพาสคัล)

$R$  = ค่าคงที่ของแก๊ส (พาสคัล·ลูกบาศก์เมตรต่อโมล·เคลวิน)

$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

จากสมการเคมีของการไทเทรตน้ำมันปาล์มดิบกับสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต ในภาคผนวก จ สามารถพิจารณาสมมูลของแก๊สไฮโดรเจนเทียบกับสมมูลของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตได้ดังนี้



ดังนั้นเมื่อทราบปริมาตรของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ลดลง จากตารางที่ ก.1 ในภาคผนวก ก จะได้จำนวน โมลของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในปฏิกิริยา และจากภาคผนวก ฉ สามารถคำนวณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือภายในเครื่องปฏิกรณ์ที่เวลาต่างๆ ได้ ดังสรุปในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่าประมาณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือหลังการทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	ความดัน	ค่าประมาณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือ (mol/dm <sup>3</sup> )				
		0 นาที	180 นาที	240 นาที	300 นาที	360 นาที
100	500 psi H <sub>2</sub>	1.11	1.07	1.05	1.03	0.94
	500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi CO <sub>2</sub>	1.11	1.05	1.04	1.02	1.00
120	500 psi H <sub>2</sub>	1.05	0.99	0.96	0.94	0.87
	500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi CO <sub>2</sub>	1.05	0.95	0.93	0.91	0.87
140	500 psi H <sub>2</sub>	1.00	0.90	0.85	0.79	0.78
	500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi CO <sub>2</sub>	1.00	0.85	0.84	0.82	0.76

#### 4.5.2 การหาคอนเวอร์ชันของกรดไขมันไม่อิ่มตัว

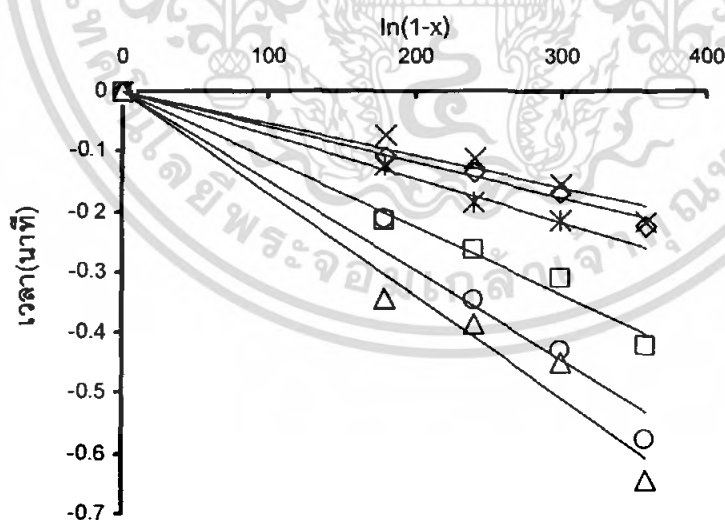
ตารางที่ 4.6 แสดงผลการคำนวณคอนเวอร์ชันของกรดไขมันไม่อิ่มตัวในน้ำมันปาล์มดิบ จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันที่ภาวะต่างๆ โดยใช้ข้อมูลจากตารางที่ 4.5 และสมการที่ 2.14

ตารางที่ 4.6 คอนเวอร์ชันของกรดไขมันไม่อิ่มตัวในน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาต่างๆ

ความดันและอุณหภูมิ	เวลา (นาที)				
	0 นาที	180 นาที	240 นาที	300 นาที	360 นาที
500 psi H <sub>2</sub> , 100 °C	0	3.40	5.45	7.08	9.54
500 psi H <sub>2</sub> , 120 °C	0	5.76	8.35	10.09	17.45
500 psi H <sub>2</sub> , 140 °C	0	9.68	14.68	21.50	21.95
500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi CO <sub>2</sub> , 100 °C	0	5.04	6.27	7.90	9.95
500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi CO <sub>2</sub> , 120 °C	0	9.65	11.82	13.55	17.45
500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi CO <sub>2</sub> , 140 °C	0	14.68	16.05	18.32	23.77

#### 4.5.3 การคำนวณค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา [10]

การคำนวณค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา สมมติว่าการเข้าทำปฏิกิริยาของไฮโดรเจนไม่ซับซ้อน กำหนดให้อัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ดังแสดงในสมการที่ 4.3 - 4.10 จากสมการที่ 4.10 สามารถคำนวณค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาจากความชันของกราฟเส้นตรงของความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(1-x)$  กับ เวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งมีค่าเท่ากับ  $-k$  ดังรูปที่ 4.7



× 500 psi H<sub>2</sub>, T= 100 C

× 500 psi H<sub>2</sub>, T= 120 C

○ 500 psi H<sub>2</sub>, T= 140 C

◇ 500 psi H<sub>2</sub>/2000 psi SC-CO<sub>2</sub>, T= 100 C

□ 500 psi H<sub>2</sub>/2000 psi SC-CO<sub>2</sub>, T= 120 C

△ H<sub>2</sub>+SC-CO<sub>2</sub>, T= 140 C

รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln(1-x)$  กับ เวลา ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

ที่อุณหภูมิต่างๆ

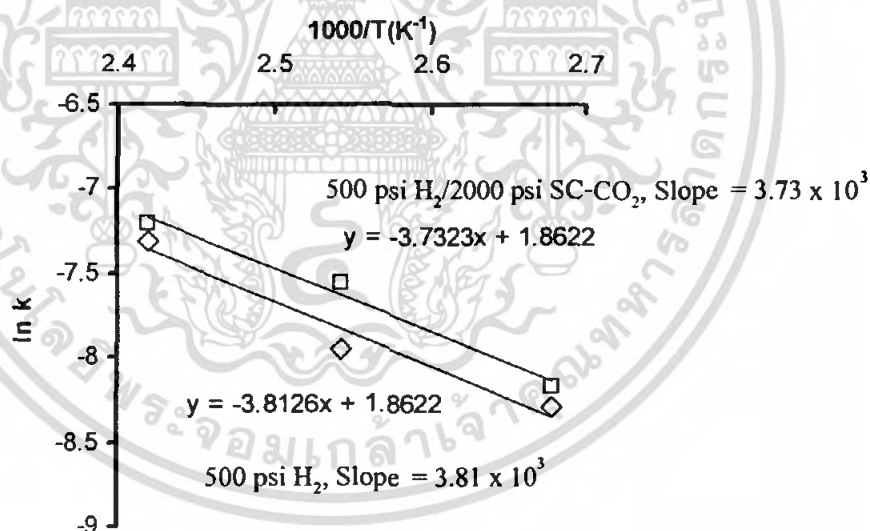
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้คัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาพิจารณาจากความชันของกราฟในรูปที่ 4.7 สรุปได้ดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ

ภาวะในการทำปฏิกิริยา	ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา $\times 10^4$ (วินาที <sup>-1</sup> )
500 psi H <sub>2</sub> , 100 °C	2.51
500 psi H <sub>2</sub> , 120 °C	3.53
500 psi H <sub>2</sub> , 140 °C	6.63
500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi SC-CO <sub>2</sub> , 100 °C	2.82
500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi SC-CO <sub>2</sub> , 120 °C	5.21
500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi SC-CO <sub>2</sub> , 140 °C	7.40

เขียนกราฟความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียสตามสมการที่ 2.8 ระหว่าง  $\ln k$  กับ  $1/T$  จากค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ได้จากตารางที่ 4.7 จะได้เส้นตรงที่มีความชันเป็นอัตราส่วนของค่าพลังงานก่อกัมมันต์ต่อค่าคงที่ของแก๊ส และคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากรูปที่ 4.8 ด้วยสมการที่ 4.12



รูปที่ 4.8 กราฟอาร์เรเนียสของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบไม่ใช้และใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

$$E_a = \text{Slope} \times R \quad (4.12)$$

$E_a$  = พลังก่อกัมมันต์ (กิโลจูลต่อ โมล)

$R$  = ค่าคงที่ของแก๊ส (พาสคัล·ลูกบาศก์เมตรต่อ โมล·เคลวิน)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ดังนั้น

ค่าพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

$$\begin{aligned} E_a &= 3.81 \times 10^3 \text{ K}^{-1} \times 8.314 \text{ J/mol K} \\ &= 31.68 \text{ กิโลจูลต่อโมล} \end{aligned}$$

ค่าพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันแบบใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

$$\begin{aligned} E_a &= 3.73 \times 10^3 \text{ K}^{-1} \times 8.314 \text{ J/mol K} \\ &= 31.01 \text{ กิโลจูลต่อโมล} \end{aligned}$$



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษากระบวนการไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ ได้ผลดังนี้

1. การใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติในปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบแบบไม่มีผลต่อคอนเวอร์ชันของกรดไขมันไม่อิ่มตัว อย่างไรก็ตามพบว่าเลขไอโอดีนของน้ำมันปาล์มดิบก่อนทำปฏิกิริยาลดลงจาก 50 เป็น 22 กรัมของไอโอดีนต่อ 100 กรัมของน้ำมันปาล์มดิบ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง อุณหภูมิ 140 องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำมันปาล์มดิบที่มีเลขไอโอดีนประมาณนี้สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอาหารได้

2. ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติเท่ากับ 31.01 กิโลจูลต่อโมล

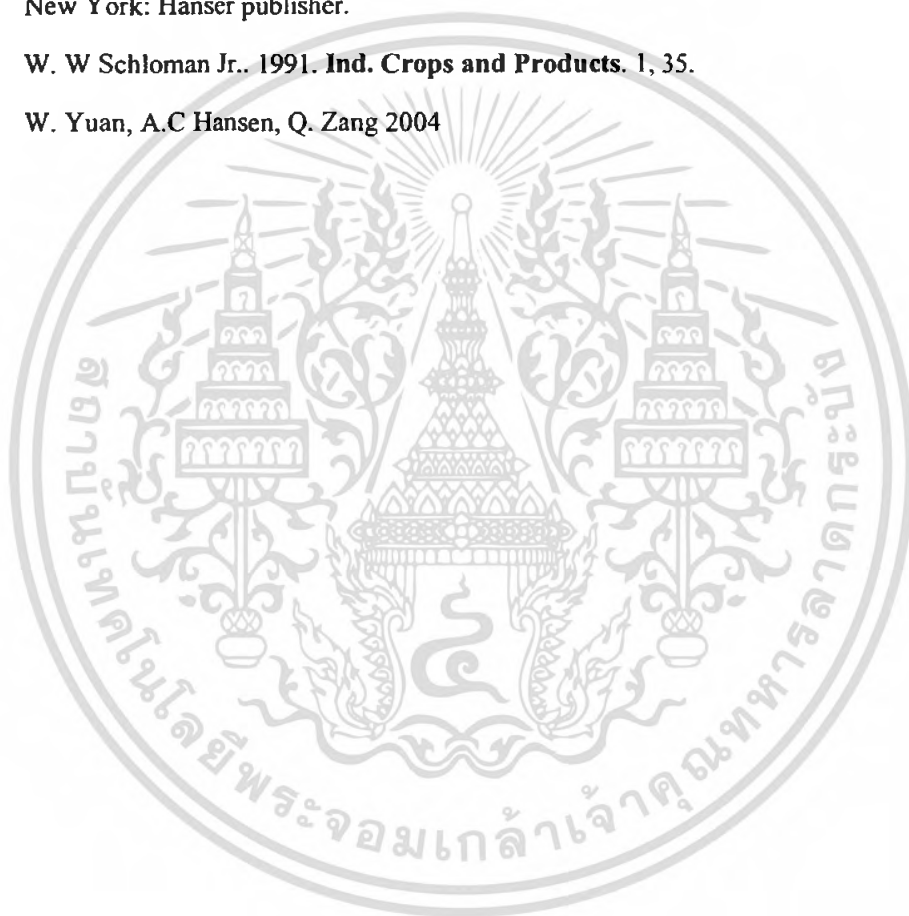
## เอกสารอ้างอิง

- [1] สำนักข่าวอินโฟเควสท์. มาเลเซียเผยผลผลิตน้ำมันปาล์มดิบเดือนมกราคมกระเตื้อง 2% หลังฟื้นวิกฤติปลายปี. [Online]. Available: <http://www.ryt9.com/> และ [www.co-opthai.com/](http://www.co-opthai.com/)
- [2] Jerry W. King, Russell L. Holliday, Garry R. List, and Janet M. Snyder. 2001. Hydrogenation of Vegetable Oils Using Mixtures of Supercritical Carbon Dioxide and Hydrogen, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 78: 107-113.
- [3] Richard D. O'Brien. 1998. **Fats and Oils: formulating and processing for applications.** Pennsylvania: Technomic Publishing Company. pp. 23-27.
- [4] กุลวดี กระจ่างลิขิต. 2537. การเพิ่มความเข้มข้นของ EPA และ DHA ในน้ำมันปลาโดยการเลือกสกัดด้วยตัวทำละลายและการตกผลึกลำดับส่วน. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิตสาขาเทคโนโลยีชีวภาพ. กรุงเทพฯ: คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [5] ด้วง พุทธศุภร์. 2534. **ไขมันและเคมีภัณฑ์จากไขมัน.** เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
- [6] ถิ่นจง สุขดำภู. 2542. ส่วนประกอบทางเคมีและการจำแนกประเภทของลิพิด. กรุงเทพฯ: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [7] คู่มือปฏิบัติการชีวเคมีเบื้องต้น 2. 2541 ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [8] Elburg Global Vegetable Oil and Fats. **Specification 100% Refined Hydrogenated Palm Oil.** [Online]. Available: [http://www.elburgglobal.nl/Elburg\\_Global\\_products.htm/](http://www.elburgglobal.nl/Elburg_Global_products.htm/)
- [9] ปัทมา ลีพหาวงศ์. 2541. **ปฏิบัติการเคมีทั่วไป.** ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [10] H. Scott Fogler. 2005. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** 4<sup>th</sup> edition. USA: Pearson Education. Prentice Hall.
- [11] Kirk-Othmer. 1991. **Encyclopedia of Chemical Technology vol. 23.** 4<sup>th</sup> Ed.. New York: John Wiley.
- [12] Maria B. Fernandez, Gabriela M. Tonetto, Guillermo H. Crapiste and Daniel E. Damiani. 2007. Revisiting the hydrogenation of sunflower oil over a nickel catalyst, **Journal of Food Engineering** 82: 199-208.
- [13] Joseph R. Royer, Joseph M. DeSimone, and Saad A. Khan. 1999. **Carbon Dioxide Induced Swelling of Poly (dimethylsiloxane) Macromolecules,** 32, 8965-8973.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [14] รัตนา จิระรัตนานนท์. การถ่ายเทมวล. กรุงเทพฯ: ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.
- [15] James R. Welty. 2001. **Fundamentals of momentum heat and mass transfer**. 4<sup>th</sup> edition. New York. John Wiley & Sons.
- [16] Wolf R. Vieth. 1991. **Diffusion In and Through Polymers: principles and applications**. New York: Hanser publisher.
- [17] W. W Schloman Jr.. 1991. **Ind. Crops and Products**. 1, 35.
- [18] W. Yuan, A.C Hansen, Q. Zang 2004



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

### ตารางผลการทดลอง

ตารางที่ ก.1 ปริมาณสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการไทเทรต

ภาวะในการทำปฏิกิริยา	ปริมาณสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต (มิลลิลิตร)			
	3 ช.ม.	4 ช.ม.	5 ช.ม.	6 ช.ม.
500 psi H <sub>2</sub> , 100 °C	13.3	13.8	14.2	14.8
500 psi H <sub>2</sub> , 120 °C	13.8	14.4	14.8	16.5
500 psi H <sub>2</sub> , 140 °C	14.6	15.7	17.2	17.3
500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi SC-CO <sub>2</sub> , 100 °C	13.7	14	14.4	14.9
500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi SC-CO <sub>2</sub> , 120 °C	14.7	15.2	15.6	16.5
500 psi H <sub>2</sub> /2000 psi SC-CO <sub>2</sub> , 140 °C	15.7	16	16.5	17.7

- หมายเหตุ: 1. ปริมาณน้ำมันปาล์มดิบที่ใช้ เท่ากับ 0.5 กรัม  
2. ปริมาณสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตกับน้ำมันปาล์มดิบก่อน  
กระบวนการไฮโดรจิเนชัน เท่ากับ 12.47 มิลลิลิตร  
3. ปริมาณสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตกับสารละลายฮานส์ไอโอดีน  
ในขวดเปรียบเทียบ (Blank) เท่ากับ 22 มิลลิลิตร

## ภาคผนวก ข

### ผลการคำนวณเบื้องต้น

#### ข.1 ปริมาณของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชัน

##### ข.1.1 ข้อมูลพื้นฐาน:

- จากการทดลองจะบรรจุน้ำมันปาล์มดิบปริมาตร 0.6 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ดังนั้นปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนบริเวณ Head Space เท่ากับ 4.4 ลูกบาศก์เซนติเมตร
- ยกตัวอย่างการคำนวณ ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 140 องศาเซลเซียส

##### ข.1.2 สมมติฐาน:

- กำหนดให้การสลายพันธะของกรดไขมันไม่อิ่มตัว 1 พันธะใช้แก๊สไฮโดรเจน 1 โมล
- แก๊สไฮโดรเจนมีพฤติกรรมคล้ายแก๊สอุดมคติ
- ความหนาแน่นและน้ำหนักเชิง โมลของกรด ไขมันไม่อิ่มตัวแต่ละชนิดคำนวณจาก HYSYS simulation programming version 3.2
- ในการทำปฏิกิริยาไฮโดรจิเนชันพิจารณาเฉพาะกรด ไขมันไม่อิ่มตัวที่มีปริมาณมาก 4 ชนิด ตามทฤษฎี คือ

#### ตารางที่ ข.1 องค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบ [3]

ชนิดของกรดไขมันไม่อิ่มตัว	% องค์ประกอบ	ความหนาแน่น (กรัมต่อลบ.ซม.)	น้ำหนักเชิงโมล (กรัมต่อโมล)
ปาล์มิโตเลอิก (C-16:1)	0.15	0.825	254
โอเลอิก (C-18:1)	38.70	0.838	282
ไลโนเลอิก (C-18:2)	10.50	0.845	280
ไลโนเลนิก (C-18: 3)	0.30	0.860	278

##### ข.1.3 การคำนวณ:

จากสมการแก๊สอุดมคติ

$$P_{H_2} V_{H_2} = nRT \quad (ข.1)$$

- เมื่อ
- $P_{H_2}$  = ความดันของแก๊สไฮโดรเจน (เมกกะพาสคัล)
  - $V_{H_2}$  = ปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจน (ลูกบาศก์เซนติเมตร)
  - $n$  = จำนวน โมลของแก๊สไฮโดรเจน (โมล)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

R = ค่าคงที่ของแก๊ส (พาสคัล·ลูกบาศก์เมตรต่อโมล·เคลวิน)

T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)

หาจำนวนโมลของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ในการสลายพันธะคู่ทั้งหมด (n) จากการเทียบสัดส่วนจำนวนพันธะคู่จะได้ว่า

$$\frac{\text{mol}_{\text{H}_2}}{6} = \frac{\text{mol}_{\text{C-16:1}}}{6} = \frac{\text{mol}_{\text{C-18:1}}}{6} = \frac{\text{mol}_{\text{C-18:2}}}{3} = \frac{\text{mol}_{\text{C-18:3}}}{2}$$

ตัวอย่างการคำนวณสำหรับ C-16:1

$$\begin{aligned} \text{mol}_{\text{C-16:1}} &= \frac{(\% \text{vol}) \times V \times \rho}{\text{MW.}} = \frac{0.0015 \times 0.6 \times 0.825}{254.} \\ &= 2.92 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{C-16:1}} \\ \text{mol}_{\text{H}_2} &= \text{mol}_{\text{C-16:1}} \\ &= 2.92 \times 10^{-6} \text{ mol}_{\text{H}_2} \end{aligned}$$

ตารางที่ ข.2 จำนวน โมลของแก๊สไฮโดรเจนที่ทำปฏิกิริยากับกรดไขมันไม่อิ่มตัวชนิดต่างๆ

สูตรโมเลกุล	กรดไขมันไม่อิ่มตัว (โมล)	แก๊สไฮโดรเจน (โมล)
C-16:1	$2.92 \times 10^{-6}$	$2.92 \times 10^{-6}$
C-18:1	$6.90 \times 10^{-4}$	$6.90 \times 10^{-4}$
C-18:2	$1.90 \times 10^{-4}$	$3.80 \times 10^{-4}$
C-18:3	$5.57 \times 10^{-6}$	$1.67 \times 10^{-5}$
	รวม	$1.09 \times 10^{-3}$

ดังนั้น

$$\begin{aligned} P_{\text{H}_2} &= \frac{nRT}{V_{\text{H}_2}} \\ &= \frac{1.09 \times 10^{-3} \text{ mol} \times 8.314 \frac{\text{Pa} \times \text{m}^3}{\text{mol} \times \text{K}} \times (140 + 273.15) \text{ K} \times \frac{10^6 \text{ cm}^3}{1 \text{ m}^3}}{4.4 \text{ cm}^3} \end{aligned}$$

$$= 0.86 \text{ MPa}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### ข.1.4 สรุป

ความดันของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ทำปฏิกิริยากับกรดไขมันไม่อิ่มตัวในน้ำมันปาล์มดิบที่นำมาทดลองต้องมีค่าไม่ต่ำกว่า 0.86 เมกกะพาสคัล หรือ 124.8 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว จึงไม่จำเป็นต้องใช้ปั๊มเนื่องจากความดันของแก๊สไฮโดรเจนในถังเท่ากับ 2,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

#### ข.2 กำหนดค่าสัมประสิทธิ์และเวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติจากบริเวณ Head space ไปยังด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์

##### ข.2.1 ข้อมูลพื้นฐาน:

- การทดลองใช้ความดันรวมของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติเท่ากับ 13.6 เมกกะพาสคัล (2,000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)
- เส้นผ่านศูนย์กลางของเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 8 มิลลิเมตร
- ปริมาตรของน้ำมันปาล์มดิบที่ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 0.6 มิลลิลิตร ถ้าความสูงของน้ำมันปาล์มดิบในเครื่องปฏิกรณ์มากจะต้องใช้เวลาในการทดสอบนาน เพราะเวลาในการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติจะนานขึ้น
- ยกตัวอย่างการคำนวณที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 100 องศาเซลเซียส

##### ข.2.2 สมมติฐาน:

- กำหนดให้ค่าการละลายของของไหลในน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาใดๆ ต่อค่าการละลายของของไหล\*ในน้ำมันปาล์มดิบที่สมดุลเท่ากับ 0.95 เนื่องจากต้องการให้น้ำมันปาล์มดิบอิ่มตัวด้วยแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ
- การแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนคำนวณแบบรูปทรงกระบอกใน 1 มิติ ตามรูปทรงของเครื่องปฏิกรณ์
- กำหนดให้น้ำมันปาล์มดิบประกอบด้วยกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว 4 ชนิด คือ ปาล์มิติก สเตอริก โอเลอิก และไลโนเลอิก เพราะปริมาณกรดไขมันชนิดอื่นน้อยมากจึงไม่จำเป็นต้องนำมาพิจารณา
- จุดเดือดปกติของน้ำมันปาล์มดิบคำนวณจาก HYSYS simulation programming มีค่าเท่ากับ 351.6 องศาเซลเซียส หรือ 624.75 เคลวิน
- ปริมาตรวิกฤติเชิงโมลของกรดไขมันแต่ละชนิดคำนวณจาก HYSYS simulation programming ดังตารางที่ ข.3

หมายเหตุ \*แก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

ตารางที่ ข.3 องค์ประกอบและสมบัติวิกฤติของกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว

ชนิดของกรดไขมัน	% องค์ประกอบ	ปริมาตรวิกฤติเชิงโมล (ลบ.ชมต่อโมล)	น้ำหนักเชิงโมล (กรัมต่อโมล)
ปาล์มิติก (C-16:0)	44.3	917	256
สเตียริก (C-18:0)	6.5	1020	284
โอเลอิก (C-18:1)	38.7	1000	282
ไลโนเลอิก (C-18:2)	10.5	990	280
	เฉลี่ย	963.5	270.4

### ข.2.3 การคำนวณ:

#### ข.2.3.1 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนในน้ำมันปาล์มดิบ จากสมการในการแพร่

$$D_{AB} = \frac{0.0001858}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} T^{3/2} \left[ \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \quad (2.15)$$

เมื่อ  $D_{AB}$  = สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สจาก A ไป B (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)  
 $T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (เคลวิน)  
 $M_A, M_B$  = น้ำหนักเชิงโมลของสาร A และ B ตามลำดับ (กรัมต่อ โมล)  
 $P$  = ความดันรวมของระบบ (เมกกะพาสคัล)  
 $\sigma_{AB}$  = Collision diameter หรือค่าคงที่ Lennard Jones (อังสตรอม)  
 $\Omega_D$  = Collision integral (ตัวแปรไร้มิติ)

หาค่า  $\sigma_{\text{palm}}$  ของน้ำมันปาล์มดิบ ใช้สมการที่ 2.19

$$\begin{aligned} \sigma_{\text{palm}} &= 0.841 \times (V_c)^{1/3} \quad (2.19) \\ &= 0.841 \times (963.5 \text{ cm}^3/\text{mol})^{1/3} \\ &= 8.31 \text{ \AA} \end{aligned}$$

จากตารางที่ 2.6 (Appendix K Table K1: Lennard and Jones Constant [15] ) อ่านค่า  $\sigma_{\text{H}_2}$   
ของแก๊สไฮโดรเจนได้ 2.968 \AA

การหาค่า  $\sigma_{\text{palm-H}_2}$  โดยใช้สมการที่ 2.21

$$\begin{aligned}\sigma_{\text{palm-H}_2} &= \frac{\sigma_{\text{palm}} + \sigma_{\text{H}_2}}{2} \\ &= \frac{8.31 + 2.968}{2} \\ &= 5.64 \text{ \AA}\end{aligned}\quad (2.21)$$

หาค่า  $\frac{\epsilon_{\text{palm}}}{\text{K}}$  ของน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้สมการที่ 2.17

$$\begin{aligned}\frac{\epsilon_{\text{palm}}}{\text{K}} &= 1.15 (T_n) \\ &= 1.15 \times 624.75 \text{ K} \\ &= 718.46 \text{ K}\end{aligned}\quad (2.17)$$

จากตารางที่ 2.5 (Appendix K Table K1: Lennard and Jones Constant [15]) อ่านค่า  $\frac{\epsilon_{\text{H}_2}}{\text{K}}$  ของแก๊สไฮโดรเจนได้ 33.3 K

การหาค่า  $\frac{\epsilon_{\text{palm-H}_2}}{\text{K}}$  ใช้สมการที่ 2.22

$$\begin{aligned}\frac{\epsilon_{\text{palm-H}_2}}{\text{K}} &= \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{palm}}}{\text{K}} \times \frac{\epsilon_{\text{H}_2}}{\text{K}}} \\ &= \sqrt{718.46 \times 33.3} \\ &= 154.68 \text{ K}\end{aligned}\quad (2.22)$$

คำนวณการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 100 °C หรือ 373.15 K

$$\begin{aligned}\frac{\epsilon_{\text{palm-H}_2}}{\text{KT}} &= \frac{154.68 \text{ K}}{373.15 \text{ K}} \\ &= 0.415\end{aligned}$$

เนื่องจากค่า  $\frac{\epsilon_{\text{palm-H}_2}}{\text{KT}}$  เท่ากับ 0.415 ดังนั้นค่า  $\frac{\text{KT}}{\epsilon_{\text{palm-H}_2}}$  มีค่าเท่ากับ  $\frac{1}{0.415}$  หรือ 2.41

อ่านค่า  $\Omega_D$  จาก Appendix K Table K1: Lennard and Jones Constant [15] ได้ 1.011

แทนค่า  $\sigma_{\text{palm-H}_2}$  และ  $\Omega_D$  ในสมการที่ 2.15 จะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\begin{aligned}
 D_{AB} &= \frac{0.0001858}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D} T^{3/2} \left[ \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \\
 &= \frac{0.0001858}{13.6 \times 5.64^2 \times 1.011} (373.15)^{3/2} \left[ \frac{1}{2} + \frac{1}{270.4} \right]^{1/2} \\
 &= 2.17 \times 10^{-3} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}}
 \end{aligned} \tag{2.15}$$

ดังนั้นสัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนในวัฏภาคน้ำมันปาล์มดิบเท่ากับ  $2.17 \times 10^{-3}$  ตารางเซนติเมตรต่อวินาที

### ข.2.3.2 การคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติในน้ำมันปาล์มดิบ

จากหัวข้อที่ ข.2.3.1 ค่า  $\sigma_{\text{palm}}$  และค่า  $\frac{\epsilon_{\text{palm}}}{K}$  ของน้ำมันปาล์มดิบเท่ากับ 8.31 Å และ 718.46 K ตามลำดับ จากตารางที่ 2.6 (Appendix K Table K1: Lennard and Jones Constant [15]) ได้ค่า  $\sigma_{\text{CO}_2}$  และค่า  $\frac{\epsilon_{\text{CO}_2}}{K}$  ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติเท่ากับ 3.996 Å และ 190 K ตามลำดับ

หาค่า  $\sigma_{\text{palm-CO}_2}$  โดยใช้สมการที่ 2.21

$$\begin{aligned}
 \sigma_{\text{palm-CO}_2} &= \frac{\sigma_{\text{palm}} + \sigma_{\text{CO}_2}}{2} \\
 &= \frac{8.31 + 3.996}{2} \\
 &= 6.15 \text{ Å}
 \end{aligned} \tag{2.21}$$

หาค่า  $\frac{\epsilon_{\text{palm-CO}_2}}{K}$  โดยใช้สมการที่ 2.22

$$\begin{aligned}
 \frac{\epsilon_{\text{palm-CO}_2}}{K} &= \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{palm}}}{K} \times \frac{\epsilon_{\text{CO}_2}}{K}} \\
 &= \sqrt{718.46 \times 190} \\
 &= 369.47 \text{ K}
 \end{aligned} \tag{2.22}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คำนวณการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  หรือ  $373.15\text{ K}$

$$\frac{\varepsilon_{\text{palm-co}_2}}{KT} = \frac{369.47\text{ K}}{373.15\text{ K}} = 0.990$$

เนื่องจากค่า  $\frac{\varepsilon_{\text{palm-co}_2}}{KT}$  เท่ากับ 0.990 ดังนั้นค่า  $\frac{KT}{\varepsilon_{\text{palm-co}_2}}$  มีค่าเท่ากับ  $\frac{1}{0.990}$  หรือ 1.01

อ่านค่า  $\Omega_D$  จาก Appendix K Table K1: Lennard and Jones Constant [15] ได้ 1.432

แทนค่า  $\sigma_{\text{palm-co}_2}$  และ  $\Omega_D$  ในสมการที่ 2.15 จะได้

$$\begin{aligned} D_{AB} &= \frac{0.0001858}{P\sigma_{AB}^2\Omega_D} T^{3/2} \left[ \frac{1}{M_A} + \frac{1}{M_B} \right]^{1/2} \\ &= \frac{0.001858}{13.6 \times 6.15^2 \times 1.432} (373.15)^{3/2} \left[ \frac{1}{44} + \frac{1}{270.4} \right]^{1/2} \\ &= 2.96 \times 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{s}} \end{aligned} \quad (2.15)$$

สัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติในน้ำมันปาล์มดิบเท่ากับ  $2.96 \times 10^{-4}$  ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อวินาที

### ข.2.3.2 คำนวณเวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

ในน้ำมันปาล์มดิบ

คำนวณพื้นที่หน้าตัดของเครื่องปฏิกรณ์ จากสมการที่ ข.2

$$a = \frac{\pi d^2}{4} \quad (\text{ข.2})$$

$a$  = พื้นที่หน้าตัดของเครื่องปฏิกรณ์ (ตารางเซนติเมตร)

$d$  = เส้นผ่านศูนย์กลางของเครื่องปฏิกรณ์ (เซนติเมตร)

แทนค่าขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในสมการที่ ข.2

$$\begin{aligned} a &= \frac{\pi d^2}{4} \\ &= \frac{3.14 \times (0.8 \text{ cm})^2}{4} \\ &= 0.5024 \text{ cm}^2 \end{aligned}$$

ดังนั้นพื้นที่หน้าตัดของเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 0.5024 ตารางเซนติเมตร

คำนวณความสูงของน้ำมันปาล์มดิบในเครื่องปฏิกรณ์ จากสมการที่ ข.3

$$L_0 = \frac{V_0}{a} \quad (\text{ข.3})$$

$a$  = พื้นที่หน้าตัดของเครื่องปฏิกรณ์ (ตารางเซนติเมตร)

$L_0$  = ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาเริ่มต้น (เซนติเมตร)

$V_0$  = ปริมาตรของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาเริ่มต้น (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

แทนปริมาตรของน้ำมันปาล์มดิบเท่ากับ 0.6 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในสมการที่ ข.3

$$\begin{aligned} L_0 &= \frac{V_0}{a} \\ &= \frac{0.6 \text{ cm}^3}{0.5024 \text{ cm}^2} \\ &= 1.2 \text{ cm.} \end{aligned}$$

ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาเริ่มต้นเท่ากับ 1.2 เซนติเมตร

คำนวณเวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอน ไดออกไซด์เหนือวิกฤติโดยแทน

ค่าความสูงของน้ำมันปาล์มดิบและสัมประสิทธิ์การแพร่ลงในสมการที่ 4.1

$$\frac{M}{M_\infty} = \frac{2}{L_0} \left( \frac{D_{AB} t_{H_2}}{\pi} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

$M / M_\infty$  = อัตราส่วนของค่าการละลายของของไหล\*ในน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาใดๆ

ต่อค่าการละลายของของไหลในน้ำมันปาล์มดิบที่สมดุล (กำหนดให้เท่ากับ 0.95)

$M$  = ค่าการละลายของของไหลในน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาใดๆ

(กรัมของของไหลต่อกรัมของน้ำมันปาล์มดิบ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$M_\infty$  = ค่าการละลายของของไหลในน้ำมันปาล์มดิบที่สมดุล  
(กรัมของของไหลต่อกรัมของน้ำมันปาล์มดิบ)

$D_{AB}$  = สัมประสิทธิ์การแพร่ของแก๊สจาก A ไป B (ตารางเซนติเมตรต่อวินาที)

$L_0$  = ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาเริ่มต้น (เซนติเมตร)

$t_{H_2}$  = เวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจน (ชั่วโมง)

หมายเหตุ \*แก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

ยกตัวอย่างการคำนวณเวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนจากสมการที่ 4.1

$$\frac{M}{M_\infty} = \frac{2}{L_0} \left( \frac{D_{AB} \times t_{H_2}}{\pi} \right)^{1/2}$$

$$0.95 = \frac{2}{1.2} \times \left( \frac{2.17 \times 10^{-3}}{3.14} \times t_{H_2} \right)^{1/2}$$

$$t_{H_2} = 0.13 \text{ h}$$

$$= 8.25 \text{ min}$$

ดังนั้นเวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนจากบริเวณ Head space ไปยังด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ใช้เวลาประมาณ 9 นาที (สำหรับเวลาในการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติเท่ากับ 60 นาที) ดังตารางที่ ข.4

ตารางที่ ข.4 เวลาในการแพร่ของแก๊สไฮโดรเจนและคาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติของน้ำมันปาล์มดิบ

ชนิดของของไหล	อุณหภูมิ (°ซ)		
	100 °ซ	120 °ซ	140 °ซ
แก๊สไฮโดรเจน	8.25	7.62	7.07
คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ	59.7	55.9	51.1

ภาคผนวก ก

ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เพิ่มขึ้นจากการใช้  
คาร์บอนไดออกไซด์เหนือวิกฤติ

ตารางที่ ก.1 ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เพิ่มขึ้นที่เวลาต่างๆ

เวลา (ชั่วโมง)	ความสูงของน้ำมัน ปาล์มดิบ (ซม.)	เวลา (ชั่วโมง)	ความสูงของน้ำมัน ปาล์มดิบ (ซม.)
0	2.93	10	3.47
1	3.39	11	3.53
2	3.39	12	3.53
3	3.39	13	3.53
4	3.39	14	3.53
5	3.39	15	3.53
6	3.39	16	3.53
7	3.39	17	3.53
8	3.42	18	3.53
9	3.42	19	3.53

หมายเหตุ: ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบเป็นความสูงเทียบเท่ากับความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่วัด  
ได้จากหน้าจอคอมพิวเตอร์ด้วยโปรแกรม Photoshop

## ภาคผนวก ง

# การคำนวณสัดส่วนการบวมตัวของน้ำมันปาล์มดิบ (Swelling Ratio) [17]

จากความสัมพันธ์ขององศาการบวมตัว (Degree of swelling) สามารถคำนวณสัดส่วนการบวมตัวของน้ำมันปาล์มดิบโดยสมการที่ 4.2

$$\begin{aligned}\xi(t) &= \frac{V_0 + \Delta V(t)}{V_0} \\ &= \frac{L_0 + \Delta L(t)}{L_0}\end{aligned}\tag{4.2}$$

$V_0$  = ปริมาตรของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาเริ่มต้น (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

$\Delta V(t)$  = ปริมาตรของน้ำมันปาล์มดิบที่เพิ่มขึ้นที่เวลา  $t$  (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

$L_0$  = ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาเริ่มต้น (เซนติเมตร)

$\Delta L(t)$  = ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เพิ่มขึ้นที่เวลา  $t$  (เซนติเมตร)

จากตารางที่ ค.1 ความสูงของน้ำมันปาล์มดิบที่เวลาเริ่มต้นเท่ากับ 2.93 เซนติเมตร ที่เวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง เท่ากับ 3.39 เซนติเมตร

$$\begin{aligned}\xi(t) &= \frac{L_0 + \Delta L(t)}{L_0} \\ &= \frac{3.39}{2.93}\end{aligned}$$

$$= 1.16$$

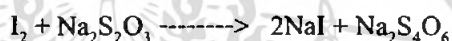
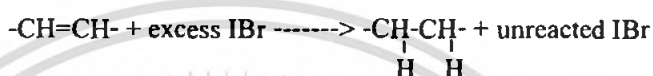
ดังนั้นสัดส่วนการบวมตัวของน้ำมันปาล์มดิบเมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง เท่ากับ 1.16 เท่า

## ภาคผนวก จ

### การคำนวณเลขไอโอดีน

#### จ.1 การคำนวณเลขไอโอดีน (Iodine number) [7]

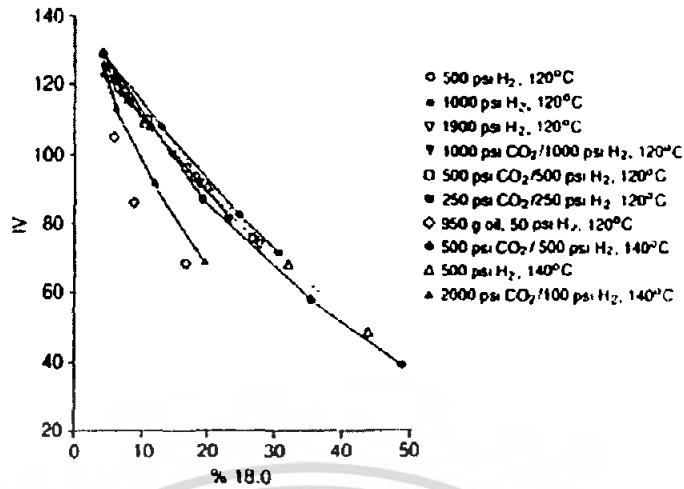
ในการทดลองจะเติมสารละลายไอโอดีนลงในไขมันที่มากเกินพอ จากนั้นเติมโพแทสเซียมไอโอไดด์ เพื่อเปลี่ยน IBr ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาให้เป็น I<sub>2</sub> แล้วนำมาไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน โซเดียมไทโอซัลเฟต โดยใช้น้ำแข็งเป็นอินดิเคเตอร์ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงได้ ดังนี้



ซึ่งเลขไอโอดีนสามารถหาจากความสัมพันธ์นี้

$$\text{IV} = 2.54 \left( \frac{B_1 - A_1}{g} \right) \quad (\text{จ.1})$$

- เมื่อ
- IV คือ เลขไอโอดีน (กรัมของไอโอดีนต่อ 100 กรัมของไขมัน)
  - A<sub>1</sub> คือ ปริมาตรสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตกับน้ำมันปาล์มดิบในขวดตัวอย่าง (มิลลิลิตร)
  - B<sub>1</sub> คือ ปริมาตรสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตกับสารละลายฮานส์ไอโอดีนในขวดเปรียบเทียบ (มิลลิลิตร)
  - g คือ ปริมาณของน้ำมันปาล์มดิบที่ใช้ (กรัม)



รูปที่ จ.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเลขไอโอดีนและปริมาณกรดสเตียริก [2]

จากรูปแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกรดสเตียริกซึ่งเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัวและเลขไอโอดีน จะเห็นว่าเมื่อปริมาณของกรดไขมันอิ่มตัวมีค่ามากขึ้น เมื่อเลขไอโอดีนลดลง

#### จ.2 ตัวอย่างการคำนวณเลขไอโอดีน

จากตารางที่ ก.1 ไฮโดรเจนความดัน 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง ปริมาตรสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ไทเทรตเท่ากับ 13.3 มิลลิลิตร จากสมการที่ จ.1 จะได้ว่า

$$IV = \frac{2.54 \frac{\text{grams of iodine}}{\text{ml}} \times (22-13.3) \text{ ml}}{0.5 \text{ grams of palm oil}}$$

$$= 44.2 \text{ กรัมไอโอดีนต่อ 100 กรัมน้ำมันปาล์มดิบ}$$

## ภาคผนวก ฉ

# การคำนวณความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เหลื่อระหว่างการทำ ปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ

การวิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์เคมีต้องทราบความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เหลื่อระหว่างการทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ ซึ่งมีขั้นตอนการคำนวณดังต่อไปนี้

### ฉ.1 ข้อมูลพื้นฐานในการคำนวณ:

- จากการคำนวณในภาคผนวกที่ ข.1 กำหนดให้ความดันของแก๊สไฮโดรเจนในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าเท่ากับ 3.4 เมกกะพาสคัล
- เนื่องจากบรรจุน้ำมันปาล์มดิบปริมาตร 0.6 ลูกบาศก์เซนติเมตร ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 5 ลูกบาศก์เซนติเมตร ดังนั้นปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจนบริเวณ Head Space เท่ากับ 4.4 ลูกบาศก์เซนติเมตร
- ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการไทเทรต เท่ากับ 0.2 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร
- ยกตัวอย่างการคำนวณที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

### ฉ.2 สมมติฐาน:

- แก๊สไฮโดรเจนมีพฤติกรรมคล้ายแก๊สอุดมคติ

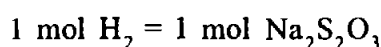
### ฉ.3 การคำนวณ:

จากสมการที่ 4.11 หาความเข้มข้นเริ่มต้นก่อนทำปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจน ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส

$$\begin{aligned} C_{H_2,0} &= \frac{P_{H_2}}{RT} & (4.11) \\ &= \frac{3.44 \times 10^6 \text{ Pa}}{8.314 \frac{\text{Pa} \cdot \text{m}^3}{\text{mol} \cdot \text{K}} \times 393.15 \text{ K}} \times \frac{1 \text{ m}^3}{1000 \text{ dm}^3} \\ &= 1.05 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \end{aligned}$$

จากสมการเคมีของการไทเทรตน้ำมันปาล์มดิบกับสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตใน  
ภาคผนวก จ สามารถพิจารณาสมมูลของแก๊สไฮโดรเจนเทียบกับสมมูลของสารละลาย  
โซเดียมไทโอซัลเฟต

ดังนั้นเมื่อทราบปริมาตรสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่เพิ่มขึ้นในแต่ละช่วงเวลา จาก  
ตารางที่ ก.1 จะทราบจำนวนโมลของแก๊สไฮโดรเจนที่ทำปฏิกิริยาไป ดังสมการที่ ฉ.1



$$C_{\text{H}_2, \text{ used}} V_{\text{H}_2} = C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \quad (\text{ฉ.1})$$

$V_{\text{H}_2}$  = ปริมาตรของแก๊สไฮโดรเจน (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

$V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  = ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

$C_{\text{H}_2, \text{ used}}$  = ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)

$C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}$  = ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)

เมื่อพิจารณาความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ ตั้งแต่เริ่มทำปฏิกิริยาถึง 3 ชั่วโมง  
สามารถคำนวณจากสมการที่ ฉ.1 ดังนี้

$$\begin{aligned} C_{\text{H}_2, \text{ used}} &= \frac{C_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} \times V_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3}}{V_{\text{H}_2}} \\ &= \frac{0.2 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \times (13.8 - 12.47) \text{ cm}^3}{4.4 \text{ cm}^3} \\ &= 6.04 \times 10^{-2} \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \end{aligned}$$

ดังนั้นความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือระหว่างทำปฏิกิริยาในช่วงเวลาต่างๆ เท่ากับ

$$C_{\text{H}_2, i} = C_{\text{H}_2, 0} - C_{\text{H}_2, \text{ used}} \quad (\text{ฉ.2})$$

$C_{\text{H}_2, i}$  = ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เวลาใดๆ (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)

$C_{\text{H}_2, 0}$  = ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เวลาเริ่มต้น (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)

$C_{\text{H}_2, \text{ used}}$  = ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่ใช้ (โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากสมการที่ ๓.2 หาความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เวลาใดๆ

$$\begin{aligned} C_{H_2,1} &= C_{H_2,0} - C_{H_2,used} \\ &= 1.05 - 6.04 \times 10^{-2} \\ &= 0.99 \frac{\text{mol}}{\text{dm}^3} \end{aligned}$$

ความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนที่เหลือหลังเกิดปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง มีค่าเท่ากับ 0.99 โมลต่อลูกบาศก์เดซิเมตร



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้