

ปฏิกิริยาเอสเตอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลโดยใช้  
เรซินแลกเปลี่ยนประจุเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ESTERIFICATION OF FREE FATTY ACID AND METHANOL USING  
AN ION-EXCHANGE RESIN CATALYST FOR BIODIESEL SYNTHESIS

กนกพร เพ็ชรสันต์  
KANOKPORN PETSUNTAD

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี  
คณะวิศวกรรมศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2552

KMITL-2009-EN-M-220-015

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลโดยใช้  
เรซินแลกเปลี่ยนประจุเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ESTERIFICATION OF FREE FATTY ACID AND METHANOL USING  
AN ION-EXCHANGE RESIN CATALYST FOR BIODIESEL SYNTHESIS



กนกพร เพชรสันทัต

KANOKPORN PETSUNTAD

เลขหมู่..... 95044  
เลขทะเบียน..... 20 พ.ศ. 2552  
วัน,เดือน,ปี.....



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2552

KMITL-2009-EN-M-220-015

**ESTERIFICATION OF FREE FATTY ACID AND METHANOL USING  
AN ION-EXCHANGE RESIN CATALYST FOR BIODIESEL SYNTHESIS**

**KANOKPORN PETSUNTAD**

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILMENT  
OF THE REQUIREMENT FOR THE DEGREE OF  
MASTER OF ENGINEERING IN CHEMICAL ENGINEERING  
FACULTY OF ENGINEERING  
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**2009**

**KMITL-2009-EN-M-220-015**

**COPYRIGHT 2009**

**FACULTY OF ENGINEERING**

**KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG**

**คณะวิศวกรรมศาสตร์**  
**สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง**  
**ใบรับรองวิทยานิพนธ์**

หัวข้อวิทยานิพนธ์ ปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุเป็น  
ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

**Thesis Title** Esterification of Free Fatty Acid and Methanol using an Ion-Exchange Resin Catalyst  
for Biodiesel Synthesis

**นักศึกษา** นางสาวกนกพร เพชรสันทัด

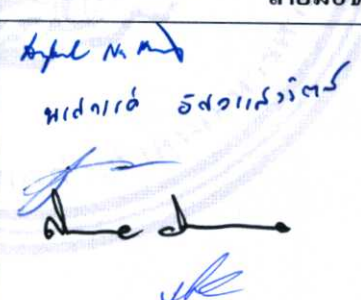
**รหัสประจำตัว** 48060103

**ปริญญา** วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

**สาขาวิชา** วิศวกรรมเคมี

**อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์** รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา

**หมายเลขวิทยานิพนธ์** KMITL-2009-EN-M-220-015

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
รศ.ดร.ดวงกมล	ณ ระนอง	
ดร.พรสวรรค์	อัสวแสงรัตน์	
รศ.ดร.ไพศาล	นาคพิพัฒน์	
ผศ.ดร.สมหมาย	ผิวสอาด	
รศ.ดร.ประกอบ	กิจไชยา	

วัน/เดือน/ปี ที่สอบ วันจันทร์ที่ 23 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2552 เวลา 09.00-11.00 น.

สถานที่สอบ ณ อาคาร A ชั้น 3 ห้องประชุม 2

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

**คณะวิศวกรรมศาสตร์ รับรองแล้ว**



(รองศาสตราจารย์ ดร.กอบชัย เดชหาญ)

คณบดี คณะวิศวกรรมศาสตร์

วันที่ 23 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2552

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอล โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล
นักศึกษา	นางสาว กนกพร เพชรสันทัด
รหัสนักศึกษา	48060103
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2552
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ.ดร. ประกอบ กิจไชยา

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการลดกรดไขมันอิสระ(FFA) ในน้ำมันปาล์ม โดยการทำให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ที่บรรจุด้วยเรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดกรด (Lewatit GF 101) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการทดลองโดยป้อนน้ำมันปาล์มที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 2.00 – 7.00 โดยน้ำหนัก เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 6.9:1 – 72.5:1, อุณหภูมิ 60, 70, 80 และ 90 องศาเซลเซียส, Space time 10.0 – 70.0 นาที และควบคุมความดันในเครื่องปฏิกรณ์ที่ 5 – 6 บาร์ พบว่าที่ความเข้มข้นกรดไขมันอิสระต่างๆ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ, อุณหภูมิ และ Space time จะส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระสูงขึ้น เมื่อป้อนกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มร้อยละ 5.04 โดยน้ำหนัก เข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ โดยมีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 43.6:1 ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส และ Space time 63.0 นาที จะได้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ 96.2 มีปริมาณกรดไขมันอิสระหลังทำปฏิกิริยาเหลือเพียงร้อยละ 0.19 โดยน้ำหนัก จากการวิเคราะห์ผลการทดลองเมื่อให้ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐานแบบผันกลับได้ ได้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

$$-r_{FFA} = k_{FFA} \left( C_{FFA} C_{MeOH} - \frac{C_{ME} C_{H_2O}}{K_C} \right) \text{ โมล/(ลิตร·นาที) เมื่อ}$$

$$k_{FFA} = 3.58 \times 10^5 \exp\left(\frac{-5,721}{T}\right) \text{ ลิตร/(โมล·นาที) และ } K_C = 2.35 \times 10^4 \exp\left(\frac{-2,633}{T}\right)$$

(ซึ่ง  $T$  เป็นอุณหภูมิในหน่วย เคลวิน)

<b>Thesis Title</b>	<b>Esterification of free fatty acid and methanol using an ion-exchange resin catalyst for biodiesel synthesis</b>
<b>Student</b>	<b>Miss Kanokporn Petsuntad</b>
<b>Student ID.</b>	<b>48060103</b>
<b>Degree</b>	<b>Master of Engineering</b>
<b>Programme</b>	<b>Chemical Engineering</b>
<b>Year</b>	<b>2009</b>
<b>Thesis Advisor</b>	<b>Assoc. Prof. Dr. Prakob Kitchaiya</b>

### ABSTRACT

This research concentrated on the reduction of free fatty acid (FFA) in palm oil by esterification. The esterification of free fatty acid and methanol to produce biodiesel was carried out using a packed bed reactor filled with an acid ion-exchange resin catalyst namely Lewatit GF 101. 2.00 – 7.00 wt% of free fatty acid in palm oil was fed into the reactor. The experiments were performed at the molar ratios of methanol/FFA in the range of 6.9:1 – 72.5:1, reaction temperatures of 60 , 70 , 80 and 90 °C, space time in the range of 10.0 – 70.0 minutes, under the pressure of 5 – 6 bars. Free fatty acid conversion was increased with the molar ratio, temperature and space time. Feed of 5.04 wt% free fatty acid in palm oil at methanol/FFA molar ratio of 43.6:1, reaction temperature at 90°C, and space time of 63.0 minutes could result in a conversion of 96.2 % with the product containing 0.19 wt% of free fatty acid. The experiment data was analyzed base on an assumption that the reaction is an elementary reversible reaction. It was found that the reaction rate of FFA could be correlated as

$$-r_{FFA} = k_{FFA} \left( C_{FFA} C_{MeOH} - \frac{C_{ME} C_{H_2O}}{K} \right) \text{ mole/(l}\cdot\text{min)} \text{ where}$$

$$k_{FFA} = 3.58 \times 10^5 \exp\left(\frac{-5,721}{T}\right) \text{ l/(mole}\cdot\text{min)} \text{ and } K_C = 2.35 \times 10^4 \exp\left(\frac{-2,633}{T}\right)$$

where  $T$  is absolute temperature(Kelvin).

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์นี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีจากคำแนะนำและการแก้ไขข้อบกพร่องของ รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์ และขอขอบพระคุณเป็นอย่างสูง

ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ไพศาล นาคพัฒน ผู้ให้คำแนะนำที่มีค่า

ขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และ บริษัท ยูไนเต็ด โกลบอล เอเยนซี(ประเทศไทย) จำกัด ที่ให้เงินทุนสนับสนุนการวิจัยนี้ บริษัท ไบเออร์ไทย จำกัด ที่ให้เรซินแลกเปลี่ยนประจุ และเงินทุนสนับสนุนการวิจัย และ บริษัท โพลีเคมี มาร์เก็ตติ้ง จำกัด ที่ให้เรซินแลกเปลี่ยนประจุเพื่อทำการวิจัย

ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ ผู้ซึ่งให้กำเนิด ให้ความรัก ความดูแล เป็นกำลังใจ และให้การสนับสนุนทุนการศึกษา

ขอขอบคุณ คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ และ คุณพิมพ์ใจ ภูษนะกิจ เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชา วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำแนะนำต่าง ๆ

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือด้านต่าง ๆ

สุดท้ายนี้ คุณค่าและคุณประโยชน์ใดๆ จากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอบแต่ผู้มีพระคุณทุกท่าน หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขอน้อมรับ ณ ที่นี้

กนกพร เพชรสันทัต

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 ทฤษฎี .....	5
2.1.1 กรดไขมัน.....	5
2.1.2 ไขมันและน้ำมัน.....	6
2.1.3 ปฏิกริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ.....	7
2.1.4 สมการดุลโมล.....	8
2.1.5 จลนพลศาสตร์เคมี.....	11
2.1.6 การหาค่าคงที่อัตราของปฏิกริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน.....	17
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	20
บทที่ 3 อุปกรณ์และการทดลอง.....	24
3.1 การทดลอง.....	24
3.1.1 อุปกรณ์และสารเคมีในการทดลอง.....	24
3.1.2 วิธีการทดลอง.....	25
3.2 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ.....	27

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.1 อุปกรณ์และสารเคมีในการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ.....	27
3.2.2 วิธีวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ.....	28
บทที่ 4 ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	29
4.1 ผลการทดลองของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันที่สภาวะการทดลองต่างๆ.....	29
4.2 ผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ ในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน.....	31
4.3 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน ของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล.....	34
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง.....	39
เอกสารอ้างอิง.....	40
ภาคผนวก ก เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ.....	42
ภาคผนวก ข การหาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม.....	43
ภาคผนวก ค ค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระที่สภาวะสมดุลของงานวิจัยนี้.....	47
ภาคผนวก ง การตรวจสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่างใช้ทดลองในงานวิจัย.....	49
ภาคผนวก จ การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรด โอเลอิก.....	50
ภาคผนวก ฉ การคำนวณ Space time และ อัตราส่วน โดย โมลของเมทานอล ต่อกรดไขมันอิสระ.....	54
ภาคผนวก ช ผลงานที่ตีพิมพ์ในเอกสารการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์ แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 18 พ.ศ. 2551.....	56
ประวัติผู้เขียน.....	61

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
1.1 ปริมาณน้ำมันพืชที่ใช้และน้ำมันพืชเหลือใช้ปี พ.ศ. 2548.....	2
2.1 ตัวอย่างกรดไขมันที่พบในธรรมชาติ.....	6
3.1 คุณสมบัติเรซิน Lewatit GF 101.....	25
3.2 น้ำหนักน้ำมันปาล์มตัวอย่าง ปริมาตรแอลกอฮอล์ และความเข้มข้นของสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้กับปริมาณกรดไขมันอิสระในช่วงๆ.....	28
4.1 ผลการทดลองของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่สภาวะการทดลองต่างๆ.....	30
4.2 ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาไปข้างหน้า ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาผันกลับ และค่าคงที่สมดุลของ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ.....	35
4.3 ค่าคงที่ของสมการอาร์เรเนียส และค่าพลังงานกระตุ้น จากค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและผันกลับ.....	35
4.4 การเปรียบเทียบค่าสมดุลของงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	37
ข.1 น้ำหนักน้ำมันตัวอย่าง ปริมาตรแอลกอฮอล์ และความเข้มข้นของสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้กับปริมาณกรดไขมันอิสระในช่วงต่างๆ.....	43
ข.2 น้ำหนักน้ำมันตัวอย่าง ปริมาตรแอลกอฮอล์ และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียม- ไฮดรอกไซด์ที่ใช้กับปริมาณกรดไขมันอิสระในช่วงต่างๆ หลังปรับค่า.....	45
ข.3 ร้อยละ โดยน้ำหนักของกรดไขมันในน้ำมันปาล์มดิบและมวลโมเลกุลของกรดไขมัน.....	46
ค.1 ผลการคำนวณค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระที่สภาวะสมดุล ( $X_{eq}$ ) จากค่าคงที่สมดุล ( $K_C$ ) ที่ได้จากงานวิจัย ที่อุณหภูมิและ $\theta_{MeOH}$ ต่างๆ.....	48
ง.1 ผลการทดลองซ้ำสภาวะที่ 9 เมื่อผ่านไปทุก 10 การทดลอง.....	49
จ.1 ค่าเอนทัลปีของการเกิดสารของกรดโอเลอิก เมทานอล เมทิลโอเลเอท และน้ำ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส สถานะของเหลว.....	50
จ.2 ค่าความจุความร้อนจำเพาะของกรดโอเลอิก เมทานอล เมทิลโอเลเอท และน้ำ ในสถานะของเหลว.....	51
จ.3 ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดโอเลอิก ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	53

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส.....	7
2.2 ปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ.....	7
2.3 การคูณโมลของระบบที่มีปริมาตรควบคุม( $V$ ).....	9
2.4 การคูณโมลของ PFR.....	10
2.5 การหาค่าพลังงานกระตุ้นและความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกริยา ที่ขึ้นกับอุณหภูมิ.....	13
2.6 กราฟอาร์เรเนียสและแวนท์ฮอฟจากงานวิจัยของ Tensser และคณะ.....	22
3.1 ภาพถ่ายชุดอุปกรณ์การทดลอง.....	26
3.2 ชุดอุปกรณ์การทดลอง.....	27
4.1 ปริมาณFFA หลังทำปฏิกริยา ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อปริมาณFFA เริ่มต้นร้อยละ 3.50 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 48.3:1, Space time 30.0 นาที.....	31
4.2 ร้อยละการเปลี่ยนของFFA ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อปริมาณFFA เริ่มต้นร้อยละ 3.50 โดยน้ำหนัก, อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 48.3:1, Space time 30.0 นาที.....	32
4.3 ปริมาณFFA หลังทำปฏิกริยาเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อFFA ต่างๆ ที่ปริมาณ FFA เริ่มต้นร้อยละ 3.50 และ 7.00 โดยน้ำหนัก, ที่อุณหภูมิ 80 °C, Space time 30.0 นาที.....	32
4.4 ร้อยละการเปลี่ยนของFFA เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อFFA ต่างๆ ที่ปริมาณ FFA เริ่มต้นร้อยละ 3.50 และ 7.00 โดยน้ำหนัก, ที่อุณหภูมิ 80 °C, Space time 30.0 นาที.....	33
4.5 ปริมาณFFA หลังทำปฏิกริยาเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อFFA ต่างๆ ที่ปริมาณ FFA เริ่มต้นร้อยละ 7.00 โดยน้ำหนัก, ที่อุณหภูมิ 80 °C, Space time 30.0 และ 60.0 นาที.....	34
4.6 ร้อยละการเปลี่ยนของFFA เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อFFA ต่างๆ ที่ปริมาณ FFA เริ่มต้นร้อยละ 7.00 โดยน้ำหนัก, ที่อุณหภูมิ 80 °C, Space time 30.0และ 60.0 นาที.....	34
4.7 กราฟอาร์เรเนียสของปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล.....	36
4.8 กราฟแวนท์ฮอฟของปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล.....	36
4.9 กราฟเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระจากการทดลองกับ ค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระจากการคำนวณ.....	38
ก.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ.....	42

## สัญลักษณ์

$a_i$	ค่าแอกทิวิตีของสาร $i$
$A$	ค่าคงที่ของสมการอาร์เรเนียส
$C_i$	ความเข้มข้นของสาร $i$ ที่เวลาใดๆ , โมล/ลิตร
$C_{i0}$	ความเข้มข้นของสาร $i$ ที่เวลาเริ่มต้น , โมล/ลิตร
$C_p$	ค่าความจุความร้อนจำเพาะ, จูล/(โมล·เคลวิน)
$\hat{C}_p$	ค่าความจุความร้อนจำเพาะเฉลี่ย, จูล/(โมล·เคลวิน)
$E$	พลังงานกระตุ้น, กิโลจูล/โมล
$F_{FFA}$	อัตราการไหลเชิงโมลของกรดไขมันอิสระที่เวลาใดๆ, โมล/นาที่
$F_{FFA0}$	อัตราการไหลเชิงโมลของกรดไขมันอิสระที่เวลาเริ่มต้น, โมล/นาที่
$k$	ค่าคงที่อัตรา
$k_{FFA}$	ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาไปข้างหน้าของกรดไขมันอิสระ, ลิตร/(โมล·นาที่)
$k_{-FFA}$	ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาย้อนกลับของกรดไขมันอิสระ, ลิตร/(โมล·นาที่)
$K$	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับได้ หรือหน่วยของอุณหภูมิตั้งเป็นเคลวิน
$K_C$	ค่าคงที่สมดุลความเข้มข้น
$n$	อันดับปฏิกิริยารวม
$r_A$	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร A
$r_{FFA}$	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของกรดไขมันอิสระ, โมล/(ลิตร·นาที่)
$R$	ค่าคงที่ของก๊าซ, 8.314 จูล/โมล·เคลวิน
$R^2$	ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ
$T$	อุณหภูมิสัมบูรณ์, เคลวิน
$v$	อัตราการไหลเชิงปริมาตร, ลิตร/นาที่
$v_i$	สัมประสิทธิ์มวลสารสัมพันธ์
$V$	ปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ หรือปริมาตรบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา, ลิตร
$x_i$	สัดส่วนโดยโมลของสาร $i$
$X$	ค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ
$\gamma_i$	สัมประสิทธิ์แอกทิวิตี
$\alpha$	อันดับปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร A
$\beta$	อันดับปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร B
$\gamma$	อันดับปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร C

## สัญลักษณ์ (ต่อ)

$\theta$	อันดับปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร D
$\tau$	Space time, นาที
$\Delta G^0$	ค่าพลังงานอิสระของกิบส์ของปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐาน, จูล/โมล
$\Delta H^0$	ค่าเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐาน, จูล/โมล
$\Delta H_f^0$	ค่าเอนทัลปีของการเกิดสารที่สภาวะมาตรฐาน, จูล/โมล
$\Delta H_{RX}$	ค่าเอนทัลปีของการเกิดปฏิกิริยา, จูล/โมล

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเกิดได้อย่างสมบูรณ์มากขึ้น ด้ร้อยละการเกิดผลผลิตสูง ได้น้ำมันไบโอดีเซลที่มีคุณภาพดี แต่หากน้ำมันวัตถุดิบมีสิ่งเจือปนในปริมาณที่มากขึ้นจะส่งผลให้ร้อยละการเกิดผลผลิตต่ำลง สิ่งเจือปนที่มีอยู่ในน้ำมัน ได้แก่ น้ำ, กรดไขมันอิสระ, เศษตะกอน, ยางเหนียวจากพืช เป็นต้น โดยน้ำมันวัตถุดิบที่ต่างกันก็จะมีสิ่งเจือปนในชนิดและปริมาณแตกต่างกันไปซึ่งจำเป็นต้องมีการบำบัดน้ำมันขั้นต้นก่อนเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนเหล่านี้ให้เหลือปริมาณน้อยที่สุด ก่อนนำไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

กรดไขมันอิสระเป็นสิ่งเจือปนตัวหนึ่งที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นอย่างมาก น้ำมันวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลที่ดีควรมีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก [5,6] โดยหากมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงจะทำให้เกิดปัญหาต่างๆ ได้แก่ การเกิดปฏิกิริยาสaponification (การเกิดสบู่), กรดไขมันอิสระทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง เมื่อปริมาณต่ำลงลงทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์, ประสิทธิภาพการแยกชั้นของไบโอดีเซลกับกลีเซอรินลดลงเนื่องจากสบู่ที่เกิดขึ้นจะเป็นสารอิมัลซิไฟเออร์ เป็นต้น

### 1.1.1 ตัวอย่างน้ำมันวัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง

#### 1.1.1.1 น้ำมันพืชใช้แล้ว

น้ำมันพืชใช้แล้วสามารถแบ่งแหล่งที่มาได้ 4 แหล่ง คือ บ้านเรือน สถานประกอบการ โรงงานอุตสาหกรรมอาหารและจำหน่ายของทอดในตลาด ซึ่งจากการสำรวจปริมาณน้ำมันพืชใช้แล้วในประเทศไทย (สถานจัดการและอนุรักษ์พลังงาน, 2548) พบว่าปริมาณน้ำมันพืชที่เหลือทั้งหมดของทุกกลุ่ม เท่ากับ 74.5 ล้านลิตร รายละเอียดตามตารางที่ 1 [7]

ตารางที่ 1.1 ปริมาณน้ำมันพืชที่ใช้และน้ำมันพืชเหลือใช้ปี พ.ศ. 2548

กลุ่ม	น้ำมันพืชที่ใช้		น้ำมันพืชที่เหลือ	
	ล้านลิตรต่อปี	ร้อยละ	ล้านลิตรต่อปี	ร้อยละ
ครัวเรือน	429.2	74.8	47.2	63.4
สถานประกอบการ	83.8	14.6	22.5	30.3
โรงงานอุตสาหกรรม	51.7	9.0	3.4	4.6
ผู้จำหน่ายของทอดในตลาด	9.2	1.6	1.3	1.7
รวม	573.9	100	74.5	100

ในน้ำมันพืชที่ใช้แล้วจะมีสารเจือปนต่างๆ เช่น กรดไขมันอิสระ, น้ำ, เศษตะกอนจากการประกอบอาหาร เป็นต้น ส่วนปริมาณจะมากหรือน้อยเท่าใดนั้นขึ้นอยู่กับสภาพการใช้งานที่ผ่านมา

โดยทั่วไปแล้วปริมาณกรดไขมันอิสระมีค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 0.5 - 7 โดยน้ำหนัก กรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสทำให้ไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันอยู่ 3 หมู่ อาจแตกตัวออกมาบางส่วนหรือทั้งหมดเป็นกรดไขมันอิสระ

#### 1.1.1.2 น้ำมันปาล์มดิบ

ในน้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil:CPO) จะมีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ประมาณร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก (มีข้อกำหนดคุณภาพน้ำมันปาล์มดิบให้มีกรดไขมันอิสระไม่เกินร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก) [8,9] หากไม่ต้องกำจัดกรดไขมันอิสระในส่วนนี้ออกแล้วนำมาเข้ากระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน จะเป็นการช่วยเพิ่มค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันหรือเปอร์เซ็นต์การเกิดผลผลิตไบโอดีเซล ได้ด้วย

Van Gerpen [10] พบว่าร้อยละการเกิดผลผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันที่ยังไม่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ (unrefined oil) ที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 6.66 โดยน้ำหนัก จะทำให้อัตราการเกิดผลผลิต ลดลงจากร้อยละ 93 - 98 เหลือเป็นร้อยละ 86 - 87 โดยอธิบายว่าอาจเกิดจากกรดไขมันอิสระไปทำปฏิกิริยากับด่างที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นสบู่ และทำให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

การลดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลแบบที่ใช้อยู่ในปัจจุบัน ส่วนมากจะเป็นกระบวนการแบบกะ และใช้กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [9] ซึ่งหลังจากทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแล้วยังมีตัวเร่งปฏิกิริยากรดตกค้างอยู่ในน้ำมันวัตถุดิบที่ต้องมีการกำจัดในขั้นตอนต่อไป กรดซัลฟิวริกอาจทำให้เกิดการกัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์และอุปกรณ์ต่างๆในระบบการผลิต การหลีกเลี่ยงการให้กรดซัลฟิวริกโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ชนิดที่เป็นกรด (Heterogeneous Acid Catalyst) จึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่เหมาะสม

งานวิจัยนี้จะทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ซึ่งมีข้อดีคือ ออกแบบให้เป็นกระบวนการแบบต่อเนื่อง และเรซินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทของแข็ง เมื่อทำปฏิกิริยาแล้วจะไม่ตกค้างไปกับน้ำมันวัตถุดิบ

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

1.2.2 เก็บรวบรวมผลการทดลอง เพื่อเป็นข้อมูลในการร่วมวิเคราะห์หาสภาวะที่เหมาะสมของการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันวัตถุดิบการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

1.2.3 นำผลการทดลองที่ได้ใช้เป็นข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา

กิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอล โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1.3.1 ศึกษาการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุซึ่งใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3.2 ทำการทดลองและศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอล เช่น อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันเริ่มต้น อุณหภูมิ และSpace time

1.3.3 นำผลการทดลองที่เป็นข้อมูลทางจลนพลศาสตร์มาคำนวณสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอล

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

1.4.1 ก่อให้เกิดความรู้ความเข้าใจในเรื่อง การลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม โดยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุซึ่งใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.4.2 สามารถสร้างสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอล โดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

1.4.3 ผลการทดลองและข้อมูลต่างๆ ของงานวิจัยนี้สามารถใช้เป็นข้อมูลพื้นฐาน ในการประยุกต์นำไปใช้ลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันวัตถุดิบเพื่อการผลิตไบโอดีเซลได้ ซึ่งจะช่วยให้ใช้น้ำมันวัตถุดิบได้อย่างคุ้มค่า และเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตไบโอดีเซล

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ทฤษฎี

#### 2.1.1 กรดไขมัน (Fatty acid) [11]

กรดไขมันเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีคาร์บอนอะตอมเกาะกันเป็นเส้นตรง โดยทั่วไปไม่ค่อยพบกรดไขมันเป็นอิสระส่วนใหญ่พบเป็นส่วนประกอบของน้ำมันและไขมัน เช่น ไตรกลีเซอไรด์ในธรรมชาติมักมีอะตอมของคาร์บอนเป็นจำนวนคู่ ระหว่าง 4 - 24 อะตอม ที่พบบ่อยคือ 16 และ 18 อะตอม มีสูตรทั่วไป คือ  $\text{RCO OH}$  มี 2 ประเภทดังนี้

##### 1. กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid)

กรดไขมันอิ่มตัว มีหมู่คาร์บอกซิลิก ( $-\text{COOH}$ ) 1 หมู่ต่ออยู่กับไฮโดรคาร์บอนที่เป็นสายยาว ซึ่งเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีแต่พันธะเดี่ยวอย่างเดียว เช่น กรดปาล์มมิก มีคาร์บอน 16 ตัว เป็นกรดไขมันอิ่มตัวที่มีมากในธรรมชาติและพบในร่างกาย

##### 2. กรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid)

กรดไขมันไม่อิ่มตัวมีทั้งพันธะเดี่ยวและพันธะคู่ ในสายไฮโดรคาร์บอน มีหมู่คาร์บอกซิลิก ( $-\text{COOH}$ ) 1 หมู่ต่ออยู่กับไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่รวมอยู่ด้วย อาจมีตั้งแต่ 1 พันธะคู่ มีชื่อเรียกว่า กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงเดี่ยว และ 2 พันธะคู่ขึ้นไป เรียกว่ากรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน ซึ่งพันธะคู่ในกรดไขมันต้องอยู่ห่างกัน 3 คาร์บอน ดังนี้  $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}-$  เสมอ

ไขมันและน้ำมันที่ได้จากสัตว์และพืชประกอบด้วยของผสมของกรดไขมันหลายชนิด ของผสมที่มีร้อยละของกรดไขมันอิ่มตัวสูงจะเป็นของแข็ง คือเป็นไขมัน เช่น ไขวัว แต่ถ้ามีร้อยละของกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงก็จะเป็นน้ำมัน เช่น น้ำมันพืช ตัวอย่างกรดไขมันที่พบในธรรมชาติแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างกรดไขมันที่พบในธรรมชาติ

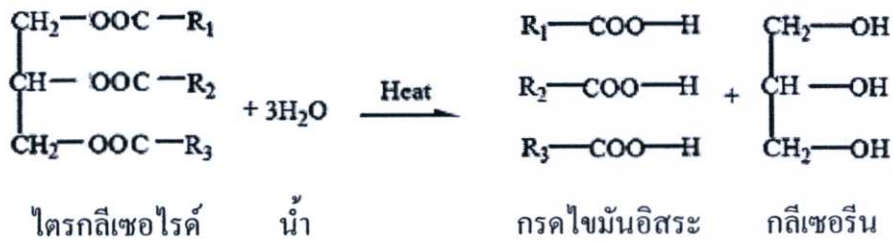
ชื่อสามัญ	ชื่อตามระบบ	จำนวนคาร์บอน และพันธะคู่	สูตร	แหล่งที่พบ
<b>กรดไขมันอิ่มตัว</b>				
Capric	n-Decanoic	10:0	$C_{10}H_{20}O_2$	เนยเหลว น้ำมันมะพร้าว และน้ำมันปาล์ม
<b>กรดไขมันอิ่มตัว</b>				
Lauric	n-Dodecanoic	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$	น้ำมันมะพร้าวและ น้ำมันปาล์ม
Myristic	n-Tetradecanoic	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$	น้ำมันมะพร้าวและ น้ำมันหมู
Palmitic	n-Hexadecanoic	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	ไขพืชและสัตว์
Stearic	n-Octadecanoic	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	ไขพืชและสัตว์
Arachidic	n-Eicosanoic	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$	น้ำมันถั่วลิสง
Lignoceric	n-Tetracosanoic	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$	น้ำมันถั่วลิสง
<b>กรดไขมันไม่อิ่มตัว</b>				
Palmitoleic	Hexadecenoic	16:1	$C_{16}H_{30}O_2$	น้ำมันปาล์ม
Oleic	Octadecenoic	18:1	$C_{18}H_{32}O_2$	ไขมัน น้ำมันส่วนใหญ่
Linoleic	Octadecadienoic	18:2	$C_{18}H_{30}O_2$	น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันดอกทานตะวัน
Linolenic	Octadecatrienoic	18:3	$C_{18}H_{28}O_2$	น้ำมันลินสีด
Arachidonic	Eicosatetraenoic	20:4	$C_{20}H_{26}O_2$	เนื้อเยื่อของสัตว์ น้ำมันข้าวโพด

### 2.1.2 ไขมันและน้ำมัน (Fat & Oil) [12]

องค์ประกอบหลักของไขมันและน้ำมัน คือ ไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งประกอบด้วยเอสเทอร์ของกลีเซอรินและกรดไขมัน โดยกรดไขมันในไตรกลีเซอไรด์แบ่งออกเป็น 2 กลุ่มใหญ่ คือ กรดไขมันอิ่มตัว และกรดไขมันไม่อิ่มตัว ในปริมาณที่แตกต่างกันทำให้คุณสมบัติของน้ำมันพืชแต่ละชนิด มี

ความแตกต่างกัน ซึ่งกรดไขมันที่พบในน้ำมันพืชส่วนใหญ่จะเป็นกรดไขมันไม่อิ่มตัว โดยทั่วไปกรดไขมันจะมีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลเป็นเลขคู่เสมอ ซึ่งมีความยาวตั้งแต่ 12 ถึง 24 โมเลกุล แต่ที่พบเป็นจำนวนมากจะมีจำนวนคาร์บอน 16 และ 18

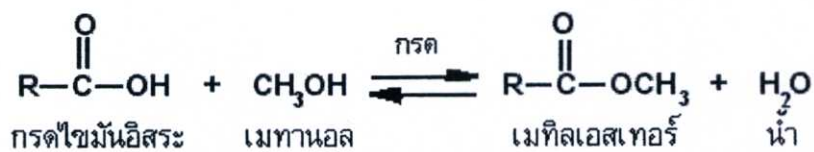
ไขมันและน้ำมันเมื่อแตกตัวเป็นกรดไขมันอิสระจะมีสมบัติเป็นกรด ซึ่งทำให้น้ำมันพืชที่ใช้แล้วมีความเป็นกรดมากกว่าน้ำมันพืชที่ยังไม่ได้ใช้ เพราะน้ำมันพืชที่ใช้แล้วหรือผ่านการให้ความร้อนจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระขึ้น ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

### 2.1.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ [13-15]

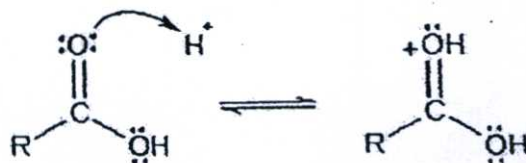
ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระซึ่งจัดเป็นกรดคาร์บอกซิลิกชนิดหนึ่ง เป็นปฏิกิริยาเคมีระหว่างกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์โดยงานวิจัยนี้จะใช้เมทานอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์(ซึ่งก็คือไบโอดีเซล) และมีน้ำเกิดขึ้น ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วภายใต้สภาวะที่มีความร้อนและมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังสมการเคมีต่อไปนี้



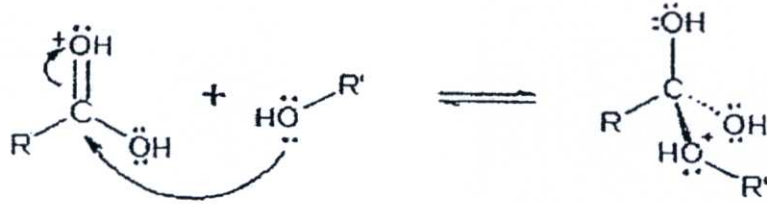
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์ที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีขั้นตอนดังนี้

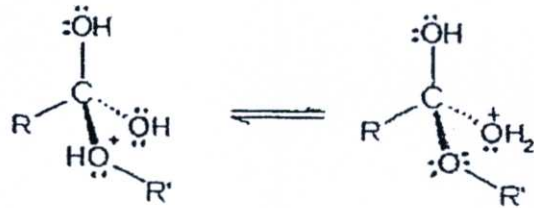
ขั้นที่ 1



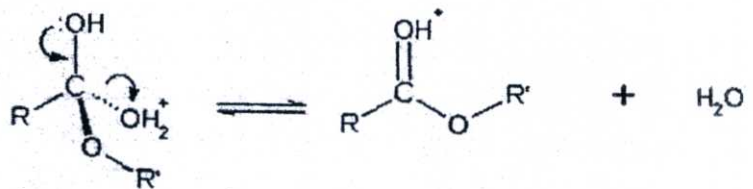
ขั้นที่ 2



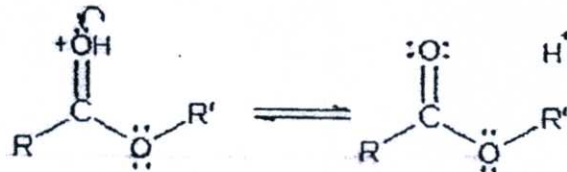
ขั้นที่ 3



ขั้นที่ 4



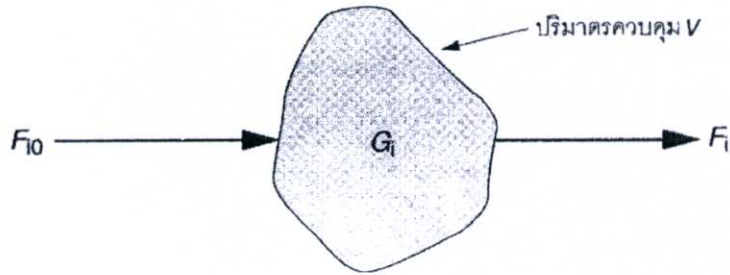
ขั้นที่ 5



## 2.1.4 สมการดุลโมล [16-18]

### 2.1.4.1 สมการดุลโมลรูปทั่วไป (General Mole Balance)

การดุลโมลของระบบใดๆ สิ่งหนึ่งที่ต้องกำหนดให้ชัดเจนคือขอบเขตของระบบ ปริมาตรที่อยู่ภายใต้ขอบเขตเรียกว่า ปริมาตรระบบหรือปริมาตรควบคุม (system volume หรือ controlled volume) จากนั้นอาจเลือกสารขึ้นมาเพียงชนิดเดียวเพื่อพิจารณา เช่น สมการดุลโมลของสาร  $i$  ที่เข้าออกปริมาตรระบบที่เวลาใดๆ เป็นดังนี้



รูปที่ 2.3 การดุลโมลของระบบที่มีปริมาณควบคุม  $V$

อัตราการไหลเชิงโมล ของสาร  $i$  เข้าสู่ระบบ - อัตราการไหลเชิงโมล ของสาร  $i$  ออกจากระบบ + อัตราการเกิดขึ้นหรือทำปฏิกิริยา ของสาร  $i$  ภายในระบบ = อัตราการสะสม ของสาร  $i$  ภายในระบบ  
(moles/time) (moles/time) (moles/time) (moles/time)

$$F_{i0} - F_i + G_i = \frac{dn_i}{dt} \quad (2.1)$$

โดย  $G_i$  นี้เกี่ยวข้องกับ การเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระบบ และจะหาได้จากผลคูณของ “อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร  $i$  ( $r_i$ )” กับ “ปริมาตรของระบบ ( $V$ )” ดังนี้

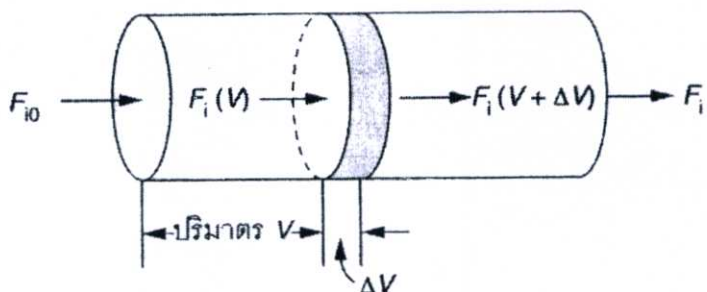
$$G_i = r_i V \quad (2.2)$$

เมื่อแทนค่า  $G_i$  ลงในสมการ (2.1) ได้สมการดุลโมลทั่วไป คือ

$$F_{i0} - F_i + r_i V = \frac{dn_i}{dt} \quad (2.3)$$

#### 2.1.4.2 สมการดุลโมลของเครื่องปฏิกรณ์แบบปลั๊กโฟล (plug flow or tubular reactor, PFR)

ตามลักษณะการทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่อง มีการป้อนสารทำปฏิกิริยาเข้ามาและไหลออกไปอย่างต่อเนื่อง ความเข้มข้นของสารองค์ประกอบเปลี่ยนแปลงไปตามแนวแกนท่อเนื่องจากมีปฏิกิริยาเกิดขึ้น ในขณะเดียวกันจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งขึ้นกับความเข้มข้นของสารมีการเปลี่ยนแปลงตามตำแหน่งต่างๆ ตามแนวแกนท่อ ในขณะที่ไม่มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้น และอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามแนวรัศมี ณ ตำแหน่งใดๆ ดังนั้น สมการดุลโมลจึงต้องคิดจากปริมาตรเล็กๆ  $\Delta V$  ตามรูปที่ 2.4 ที่สภาวะคงตัวสมการดุลโมลทั่วไปของ PFR จึงเขียนได้เป็น



รูปที่ 2.4 การคูณโมลของ PFR

$$F_i(z) - F_i(z + \Delta z) - r_i \Delta V = 0 \quad (2.4)$$

หรือ

$$r_i = \frac{F_i(z + \Delta z) - F_i(z)}{\Delta V} \quad (2.5)$$

ถ้าให้  $\Delta V = A \Delta z$   
โดยที่  $A$  หมายถึง พื้นที่หน้าตัดของท่อ ซึ่งอาจมีค่าคงที่ หรือเปลี่ยนแปลงไป

ตามความยาวของท่อ  
ได้

$$A r_i = \frac{F_i(z + \Delta z) - F_i(z)}{\Delta z} \quad (2.6)$$

จากนิยามของอนุพันธ์

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{[f(x + \Delta x) - f(x)]}{\Delta x} = \frac{df}{dx} \quad (2.7)$$

สมการ (2.7) เขียนใหม่ได้เป็น

$$A r_i = \frac{dF_i}{dz} \quad (2.8)$$

เมื่อแทน  $A dz = dV$  ในกรณีที่พื้นที่หน้าตัดของท่อคงที่จะได้สมการการออกแบบ PFR เป็น

$$r_i = \frac{dF_i}{dV} \quad (2.9)$$

### 2.1.5 จลนพลศาสตร์เคมี ( Chemical kinetics ) [17-20]

จลนพลศาสตร์เคมีเป็นสาขาหนึ่งของวิชาเคมีที่ว่าด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยา และกลไกของการเกิดปฏิกิริยาเคมี อัตราการเกิดปฏิกิริยาบอกให้ทราบว่าสารตั้งต้นของปฏิกิริยาถูกใช้ไป และมีสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นแล้วมากน้อยเพียงใด การวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยานั้น โดยมากวัดจากความเข้มข้นของสารใดสารหนึ่งที่เปลี่ยนแปลงไปในช่วงระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งถ้าสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่ทำปฏิกิริยากันเป็นแก๊สอาจวัดเป็นความดันย่อยของสารที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหน่วยเวลา จลนพลศาสตร์เคมีอธิบายให้ทราบถึงอิทธิพลปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งได้แก่ สมบัติของสารตั้งต้น ปริมาณของสารตั้งต้น อุณหภูมิและความดันของระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยา และจำนวนวัฏภาคของระบบ เป็นต้น

ปฏิกิริยาเคมีสามารถจำแนกตามลักษณะต่างๆ ได้ดังนี้

#### 1. จำนวนวัฏภาคที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยา

1.1 ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction) เกิดขึ้นภายในระบบที่มีหนึ่งวัฏภาค

1.2 ปฏิกิริยาวិวิพันธ์ (Heterogeneous reaction) เกิดขึ้นภายในระบบที่มีหลาย

วัฏภาค โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจะดำเนิน ณ รอยต่อของวัฏภาคหรือบริเวณใกล้เคียง

#### 2. การดำเนินไปของปฏิกิริยา

2.1 ปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (Irreversible reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในทิศทางเดียวและดำเนินต่อเรื่อยๆ จนกระทั่งสารตัวใดตัวหนึ่งหมดไป

2.2 ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทั้งในทิศทางไปข้างหน้าและย้อนกลับ โดยทิศทางที่ดำเนินของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่มีอยู่ภายในระบบและค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา

#### 2.1.5.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยา ( Rate of Reaction )

ในการพิจารณาปฏิกิริยาเคมี จะทำการเลือกสารตั้งต้นที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา (Limiting reactant) มาเป็นบรรทัดฐานในการคำนวณและพิจารณาสารอื่นที่เหลือโดยโครงสร้างความสัมพันธ์เทียบกับสารดังกล่าว เพื่อความสะดวกจะทำการเลือกสาร A เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณและกำหนดให้อัตราการหายไปของสาร A (rate of disappearance of A) เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ  $-r_A$  เช่น ปฏิกิริยาเคมีที่มีสมการเคมีดังต่อไปนี้



อัตราการหายไปของสาร A ( $-r_A$ ) มีค่าขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและสัดส่วนขององค์ประกอบของสารภายในระบบ โดยทั่วไปจะเขียนได้ในรูปของผลคูณของ ค่าคงที่อัตรา (Reaction rate

constant,  $k$ ) กับความเข้มข้น (หรือ activity) ของสารต่างๆที่เกี่ยวข้องกับการทำปฏิกิริยาดังสมการที่ (2.11)

$$-r_A = [k_A(T)][f^n(C_A, C_B, \dots)] \quad (2.11)$$

สมการพีชคณิตที่แสดงความสัมพันธ์ของ  $-r_A$  กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นนี้เรียกว่า กฎอัตรา (Rate Law) นอกจากนี้โดยทั่วไปค่าคงที่อัตราที่ปรากฏอยู่ในสมการจะต้องเป็นค่าที่คิดเทียบกับสารใดสารหนึ่งของระบบเสมอ เช่น  $k_A$  คือค่าคงที่อัตราที่คิดเทียบกับสาร A

ความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของสารที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยาจะหาได้จากการทดลองเท่านั้น แม้บางครั้งอาจใช้ทฤษฎีมาทำนายแต่ยังไม่มีทฤษฎีใดที่สามารถยืนยันได้ว่าความสัมพันธ์ที่ได้ถูกต้องเสมอ ดังนั้นการทำนายโดยใช้ทฤษฎีจำเป็นต้องทำการทดลองเพื่อยืนยันก่อนนำความสัมพันธ์ที่ได้ไปใช้งานเสมอ

อัตราการเกิดปฏิกิริยามักแสดงด้วยสมการของผลคูณระหว่างความเข้มข้นของสารทำปฏิกิริยาซึ่งยกกำลัง ตัวอย่างเช่น ปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลวอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามสมการ (2.10) เขียนในรูปทั่วไปได้ดังนี้

$$-r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (2.12)$$

โดยที่  $\alpha$  เป็นอันดับของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสาร A และ  $\beta$  เป็นอันดับของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับสาร B และค่า  $k_A$  เป็นค่าคงที่อัตรา ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารที่เข้าทำปฏิกิริยาแต่ขึ้นกับอุณหภูมิ

ผลรวม  $n = \alpha + \beta$  เป็นอันดับรวมของปฏิกิริยา

#### 2.1.5.2 ค่าคงที่อัตรา (Reaction Rate Constant)

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารองค์ประกอบ และแปรผันตามค่าคงที่อัตราซึ่งมีอุณหภูมิเป็นตัวแปรที่สำคัญที่สุด

โดยทั่วไปอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีส่วนมากขึ้นกับอุณหภูมิ สำหรับปฏิกิริยาโมเลกุลค่าคงที่อัตราเขียนในรูปของฟังก์ชันอุณหภูมิ ตามสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius's equation) ดังสมการที่ (2.13)

$$k_A = A e^{-E/RT} \quad (2.13)$$

เมื่อค่าพลังงานกระตุ้น ( $E$ ) คือระดับพลังงานขั้นต่ำซึ่งโมเลกุลของสารตั้งต้นจะต้องมีเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้

เมื่อแทนค่า  $k_A$  จากสมการ (2.13) ในสมการ (2.12) ได้ผลดังนี้

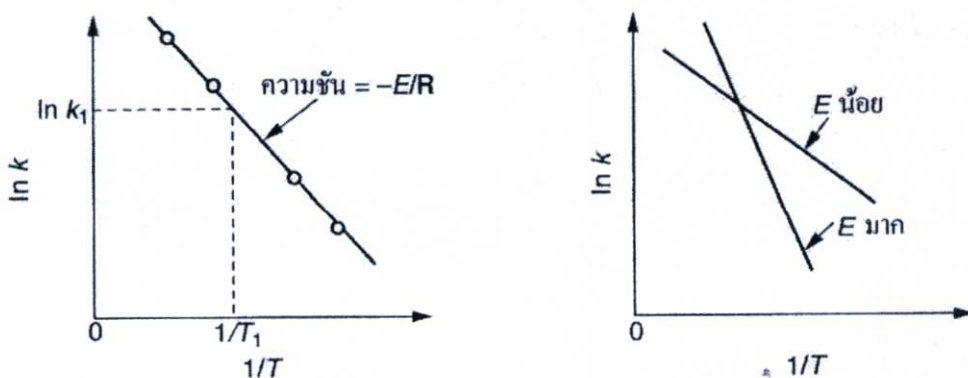
$$-r_A = Ae^{-E/RT} C_A^\alpha C_B^\beta \quad (2.14)$$

จากสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะพบว่าตัวแปรที่สามารถวัดได้คือ อุณหภูมิและความเข้มข้นของสารองค์ประกอบ อย่างไรก็ตามสมการนี้ใช้ได้ดีโดยเฉพาะปฏิกิริยามูลฐาน เนื่องจากข้อจำกัดของสมการอาร์เรเนียสในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาเชิงซ้อน สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเชิงซ้อนมีรูปแบบที่ซับซ้อนจนค่าคงที่อัตราอาจไม่เปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิดังที่ปรากฏในสมการอาร์เรเนียสก็ได้

ค่าพลังงานกระตุ้น  $E$  นั้นคำนวณได้โดยการเปลี่ยนรูปสมการ ให้เป็นสมการเชิงเส้นตรงดังสมการที่ (2.15)

$$\ln k_A = \ln A - \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T} \right) \quad (2.15)$$

ถ้าทำการทดลองตรวจวัดค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิต่าง ๆ แล้วนำค่าที่ได้เขียนกราฟระหว่าง  $\ln k_A$  กับ  $1/T$  ได้กราฟเส้นตรงตามรูปที่ 2.5 ซึ่งมีความชัน (slope) เท่ากับ  $-E/R$  จากความชันนี้ก็นำไปหาค่าพลังงานกระตุ้น  $E$  ได้ ส่วนค่า  $A$  คำนวณได้จากสมการที่ (2.15) จากสมการ (2.15) พบว่า ถ้าพลังงานกระตุ้นสูงขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับอุณหภูมิมากขึ้น หรือค่า  $k$  เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 2.5 การหาค่าพลังงานกระตุ้นและความสัมพันธ์ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ขึ้นกับอุณหภูมิ

ในกรณีที่ทราบค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิหนึ่ง ( $T_1$ ) และต้องการหาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเดียวกันที่อุณหภูมิใดๆ ( $T_2$ ) สามารถทำได้โดยการเขียนสมการที่ (2.15) สำหรับอุณหภูมิ  $T_1$  และ  $T_2$  จากนั้นนำสมการทั้งสองมาลบกันและจัดให้อยู่ในรูปสมการที่ (2.16)

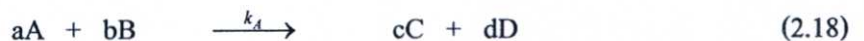
$$\begin{aligned} \text{ที่อุณหภูมิที่ } T_1 \quad \ln k_{A,T_1} &= \ln A - \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} \right) \\ \text{ที่อุณหภูมิที่ } T_2 \quad \ln k_{A,T_2} &= \ln A - \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_2} \right) \\ \ln \frac{k_{A,T_2}}{k_{A,T_1}} &= \frac{E}{R} \left( \frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \end{aligned} \quad (2.16)$$

### 2.1.5.3 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาผันกลับได้

ในกรณีที่ปฏิกิริยาเคมีเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ สมการเคมีจะเขียนได้ดังนี้



อัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาผันกลับได้ของสาร A คิดจากปฏิกิริยาไปข้างหน้าที่ทำให้สาร A ลดลง



และปฏิกิริยาผันกลับที่ทำให้สาร A เพิ่มขึ้น



โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของสาร A เป็น

$$-r_{A,forward} = k_A C_A^\alpha C_B^\beta \quad (2.20)$$

และอัตราการเกิดปฏิกิริยาผันกลับของสาร A เป็น

$$r_{A,reverse} = k_{-A} C_C^{\gamma} C_D^{\theta} \quad (2.21)$$

อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร A คือ ผลรวมของอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของสาร A และอัตราการเกิดปฏิกิริยาผันกลับของสาร A

$$-r_A = k_A C_A^{\alpha} C_B^{\beta} - k_{-A} C_C^{\gamma} C_D^{\theta} \quad (2.22)$$

หรือ

$$-r_A = k_A \left[ C_A^{\alpha} C_B^{\beta} - \frac{C_C^{\gamma} C_D^{\theta}}{K} \right] \quad (2.23)$$

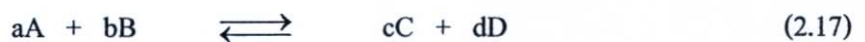
เมื่อ  $K = \frac{k_A}{k_{-A}}$  คือค่าคงที่สมดุล

และหากสมการเคมีที่ (2.17) เป็นปฏิกิริยามูลฐาน สมการ(2.23) จะเขียนได้ดังนี้

$$-r_A = k_A \left[ C_A^a C_B^b - \frac{C_C^c C_D^d}{K} \right] \quad (2.24)$$

#### 2.1.5.4 ค่าคงที่สมดุล

ถ้าปฏิกิริยาเคมีที่มีสมดุลเคมีเกิดขึ้นเป็นไปดังสมการเคมีที่ (2.17)



ค่าคงที่สมดุล ( $K$ ) ที่กำหนดโดยสมดุลแอกทिवิตี (equilibrium activities) ซึ่งเป็นสภาวะสมดุลของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในของผสม เขียนได้ดังนี้

$$K = \prod_{i=1}^n a_i^{\nu_i} = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b} \quad (2.25)$$

เมื่อแอกทिवิตีของสาร  $i$  ในวัฏภาคของเหลว ( $a_i = \gamma_i x_i$ ) คำนวณได้จากผลคูณของสัมประสิทธิ์แอกทिवิตี ( $\gamma_i$ ) และสัดส่วนโดยโมล ( $x_i$ ) ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับได้ในวัฏภาคของเหลวจึงแสดงได้ในรูปของความสัมพันธ์ทางอุณหพลศาสตร์ระหว่างค่าคงที่ของสัมประสิทธิ์แอกทिवิตี (activity coefficient) ที่สมดุลของปฏิกิริยา และค่าคงที่ของสัดส่วนโมลที่สมดุลของปฏิกิริยาได้เป็น

$$K = \left( \prod_{i=1}^n \gamma_i^{v_i} \right) \left( \prod_{i=1}^n x_i^{v_i} \right) = K_\gamma K_x \quad (2.26)$$

สำหรับของเหลวอุดมคติค่าคงที่ของสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับได้มีค่าเท่ากับ 1 จะได้ว่า

$$K = K_x = \frac{x_A^a x_B^b}{x_C^c x_D^d} \quad (2.27)$$

สมการอัตราของปฏิกิริยาผันกลับได้ส่วนใหญ่จะถูกเขียนให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของสารต่างๆที่เกี่ยวข้อง ณ จุดสมดุลของการเกิดปฏิกิริยา โดยใช้ค่าคงที่สมดุลของการเกิดปฏิกิริยา ดังสมการอัตราที่ (2.24)

$$-r_A = k_A \left[ C_A^a C_B^b - \frac{C_C^c C_D^d}{K_C} \right] \quad (2.24)$$

เมื่อการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะสมดุล อัตราการเกิดปฏิกิริยาสุทธิของสารต่างๆ มีค่าเป็น 0 ดังนั้น

$$-r_A \equiv 0 = k_A \left[ C_{A,e}^a C_{B,e}^b - \frac{C_{C,e}^c C_{D,e}^d}{K_C} \right] \quad (2.28)$$

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

(2.29)

เมื่อ  $K_C$  คือ ค่าคงที่สมดุลความเข้มข้น (concentration equilibrium constant) ของการเกิดปฏิกิริยา มีค่าเท่ากับ  $\frac{k_A}{k_{-A}}$  ซึ่งรูปแบบสมการ  $K_C$  ที่ได้จะมีลักษณะคล้ายคลึงกับสมการที่ (2.27)

ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิใดๆ สามารถหาได้จากการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระของกิบส์ (Gibbs free energy) ของปฏิกิริยานั้น โดยเมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นถึงจุดสมดุล อุณหภูมิและความดันของระบบคงที่ และพลังงานอิสระ ( $\Delta G$ ) ไม่เปลี่ยนแปลงหรือเท่ากับศูนย์ ภายใต้สภาวะ

เช่นนี้สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน กับค่าคงที่สมดุล ได้ดังนี้

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_C \quad (2.30)$$

จากสมการของแวนท์ฮอฟฟ์ (Van't Hoff's equation) พบว่าค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาผันกลับเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิเพียงอย่างเดียว แสดงได้ดังสมการที่ (2.31)

$$\frac{d \ln K_C}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (2.31)$$

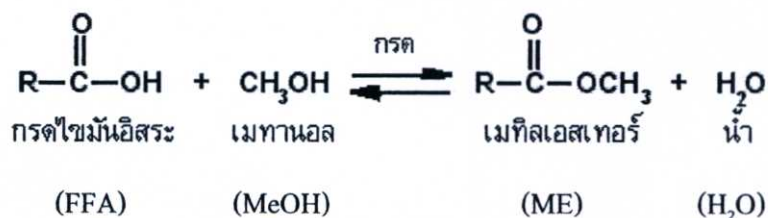
อินทิเกรตสมการที่ (2.31) จะได้

$$\frac{\ln K_{C,T_2}}{\ln K_{C,T_1}} = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \left( \frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right) \quad (2.32)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง  $\ln K_C$  กับ  $1/T$  จะได้เส้นตรงที่ความชันเป็นสัดส่วนกับการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยา และหากทำการทดลองหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ก็จะสามารถหาการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาได้เช่นกัน

### 2.1.6 การหาค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน [16,18,20]

จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระ (FFA) และเมทานอล (MeOH) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ (ME) และน้ำ (H<sub>2</sub>O) ดังสมการ



สมการการออกแบบ (Design Equation) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อเมื่อปริมาตรของของผสมคงที่เป็นดังนี้

$$-r_{FFA} = -\frac{dF_{FFA}}{dV} = -\frac{dC_{FFA}}{d\tau} \quad (2.33)$$

เมื่อ  $F_{FFA} = C_{FFA}v$  ;  $F_{FFA}$  คือ อัตราการไหลเชิงโมลของกรดไขมันอิสระ(โมล/นาที)  
 $C_{FFA}$  คือ ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ(โมล/ลิตร)  
 $v$  คือ อัตราการไหลเชิงปริมาตร (ลิตร/นาที)

$\tau = \frac{V}{v}$  ;  $\tau$  คือ Space time (นาที)  
 $V$  คือ ปริมาตรบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา (ลิตร)

ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ และสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเขียนในรูป

$$-r_{FFA} = k_{FFA}C_{FFA}^{\alpha}C_{MeOH}^{\beta} - k_{-FFA}C_{ME}^{\gamma}C_{H_2O}^{\theta} \quad (2.34)$$

เมื่อพิจารณาให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอลเป็นปฏิกิริยามูลฐาน(elementary reaction) แบบจำลองปฏิกิริยาเคมีมีอันดับปฏิกิริยาย่อยเป็น 1 เมื่อเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์แต่ละชนิด จากสมการ (2.33) และสมการ(2.34) จึงเขียนรูปสมการการออกแบบได้ดังนี้

$$-\frac{dC_{FFA}}{d\tau} = k_{FFA}C_{FFA}C_{MeOH} - k_{-FFA}C_{ME}C_{H_2O} \quad (2.35)$$

$$-\frac{dC_{FFA}}{d\tau} = k_{FFA}\left(C_{FFA}C_{MeOH} - \frac{1}{K_C}C_{ME}C_{H_2O}\right) \quad ; \quad K_C = \frac{k_{FFA}}{k_{-FFA}} \quad (2.36)$$

จากมวลสารสัมพันธ์จะได้ว่า

$$C_{ME} = C_{H_2O}$$

$$C_{ME} = C_{FFA0}X$$

$$C_{FFA} = C_{FFA0} - C_{ME}$$

$$C_{MeOH} = C_{MeOH0} - C_{ME}$$

สมการ (2.36) จึงจัดรูปสมการใหม่ได้ดังนี้

$$-\frac{d(C_{FFA0} - C_{ME})}{d\tau} = k_{FFA}[(C_{FFA0} - C_{ME})(C_{MeOH0} - C_{ME}) - \frac{1}{K_C}C_{ME}^2] \quad (2.37)$$

$$\frac{1}{k_{FFA}} \frac{dC_{ME}}{d\tau} = C_{FFA0}C_{MeOH0} - (C_{FFA0} + C_{MeOH0})C_{ME} + (1 - \frac{1}{K_C})C_{ME}^2 \quad (2.38)$$

สามารถเขียนลดรูปสมการได้ดังนี้

$$\frac{1}{k_{FFA}} \frac{dC_{ME}}{d\tau} = \alpha + \beta C_{ME} + \gamma C_{ME}^2 \quad (2.39)$$

เมื่อกำหนดให้  $\alpha = C_{FFA0}C_{MeOH0}$

$$\beta = -(C_{FFA0} + C_{MeOH0})$$

$$\gamma = 1 - \frac{1}{K_C}$$

เมื่อทำการอินทิเกรตสมการ (2.39) จะได้ว่า

$$\frac{1}{q^{1/2}} \ln \frac{[2\gamma C_{ME} / (\beta - q^{1/2})] + 1}{[2\gamma C_{ME} / (\beta + q^{1/2})] + 1} = \tau k_{FFA} \quad (2.40)$$

$$\text{เมื่อ } q = \beta^2 - 4\alpha\gamma$$

จากสมการ (2.40) เมื่อจัดรูปสมการใหม่อาจเขียนความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์ที่เป็นฟังก์ชันกับ Space time ได้ดังนี้

$$\ln \frac{[2\gamma C_{ME} / (\beta - q^{1/2})] + 1}{[2\gamma C_{ME} / (\beta + q^{1/2})] + 1} = \tau k_{FFA} q^{1/2} \quad (2.41)$$

$$\frac{[2\gamma C_{ME} / (\beta - q^{1/2})] + 1}{[2\gamma C_{ME} / (\beta + q^{1/2})] + 1} = e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}} \quad (2.42)$$

$$\frac{2\gamma C_{ME}}{\beta - q^{1/2}} = \left[ \left( \frac{2\gamma C_{ME}}{\beta + q^{1/2}} \right) + 1 \right] e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}} - 1 \quad (2.43)$$

$$C_{ME} = \frac{(\beta - q^{1/2})}{2\gamma} \left[ \frac{2\gamma C_{ME} e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}}}{\beta + q^{1/2}} + e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}} - 1 \right] \quad (2.44)$$

$$C_{ME} = \frac{(\beta - q^{1/2}) C_{ME} e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}}}{\beta + q^{1/2}} + \frac{(\beta - q^{1/2})(e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}} - 1)}{2\gamma} \quad (2.45)$$

$$C_{ME} - C_{ME} \left[ \frac{(\beta - q^{1/2}) e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}}}{\beta + q^{1/2}} \right] = \frac{(\beta - q^{1/2})(e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}} - 1)}{2\gamma} \quad (2.46)$$

$$C_{ME} \left[ 1 - \frac{(\beta - q^{1/2}) e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}}}{\beta + q^{1/2}} \right] = \frac{(\beta - q^{1/2})(e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}} - 1)}{2\gamma} \quad (2.47)$$

$$C_{ME} = \frac{(\beta - q^{1/2})(e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}} - 1)}{2\gamma \left[ 1 - \frac{(\beta - q^{1/2}) e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}}}{\beta + q^{1/2}} \right]} \quad (2.48)$$

โดยที่ค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระอาจคำนวณได้จากสมการ (2.48) ดังนี้

$$C_{FFA0} X = \frac{(\beta - q^{1/2})(e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}} - 1)}{2\gamma \left[ 1 - \frac{(\beta - q^{1/2}) e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}}}{\beta + q^{1/2}} \right]} \quad (2.49)$$

$$X = \frac{(\beta^2 - q)(e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}} - 1)}{2\gamma C_{FFA0} \left[ \beta + q^{1/2} - (\beta - q^{1/2}) e^{\tau k_{FFA} q^{1/2}} \right]} \quad (2.50)$$

ในการคำนวณหาค่าคงที่อัตราปฏิกิริยา  $k_{FFA}$  และ  $k_{-FFA}$  ที่อุณหภูมิต่างๆ จากผลการทดลอง โดยจะทำการแปรค่าคงที่ดังกล่าวที่ทำให้ค่าผลบวกกำลังสองของผลต่างระหว่างค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระที่ได้จากการทดลองและที่ได้จากการคำนวณตามสมการ (2.50) ของทุกสภาวะการทดลอง (ค่าความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อน) มีค่าน้อยที่สุด (Least Square Method) โดยใช้เครื่องมือหาผลเฉลย (Solver) ในโปรแกรม Excel เป็นเครื่องมือหาค่าคงที่ดังกล่าว

## 2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Berrios และคณะ [5] ศึกษาข้อมูลพื้นฐานทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิ-

เคชันระหว่างกรดไขมันอิสระในน้ำมันดอกทานตะวันกับเมทานอลโดยใช้กรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนักของปริมาณกรดไขมันอิสระเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิกที่ศึกษาตั้งแต่ 10:1 ถึง 80:1 อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาคือ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ใช้ความเร็วรอบในการปั่นกววนสูงถึง 600 รอบต่อนาที และตั้งสมมติฐานให้ระบบเป็นแบบเนื้อเดียวกัน(pseudo-homogeneous) จากผลการทดลองพบว่าอันดับปฏิกิริยาของปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับ คือ 1 และ 2 ตามลำดับ (อันดับปฏิกิริยาย่อยของเมทานอลเป็น 0 อันดับปฏิกิริยาย่อยของกรดไขมันอิสระเมทิลเอสเทอร์และน้ำ เป็น 1) ความสัมพันธ์ของอุณหภูมิต่อค่าคงที่อัตราหาได้จากกราฟความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส โดยค่าคงที่อัตราเกิดการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาผันกลับเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น พลังงานกระตุ้นปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาไปข้างหน้าที่คำนวณได้ลดลงจาก 50.75 เป็น 44.56 กิโลจูล/โมล เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจากร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลและกรดโอเลอิกที่ 60:1 ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ผลลัพธ์ที่ได้มีค่าความเป็นกรด (Acid value) ต่ำกว่า 1 mg KOH/g oil (จากน้ำมันเริ่มต้นมีค่าความเป็นกรดในช่วง 5 – 7 mgKOH/g oil) การลดลงของกรดไขมันอิสระนี้ช่วยให้การแยกชั้นระหว่างน้ำมันไบโอดีเซลและกลีเซอรินดีขึ้นในขั้นตอนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน และได้สมการเพื่อหาค่าความเป็นกรดที่ลดลงไป ( $E$  หน่วย mg KOH/g oil) จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน ได้ดังนี้

$$E = \frac{A_0(e^{2k_2\alpha t} - 1)}{\beta(1 + e^{2k_2\alpha t}) + 0.5(e^{2k_2\alpha t} - 1)} \quad (2.51)$$

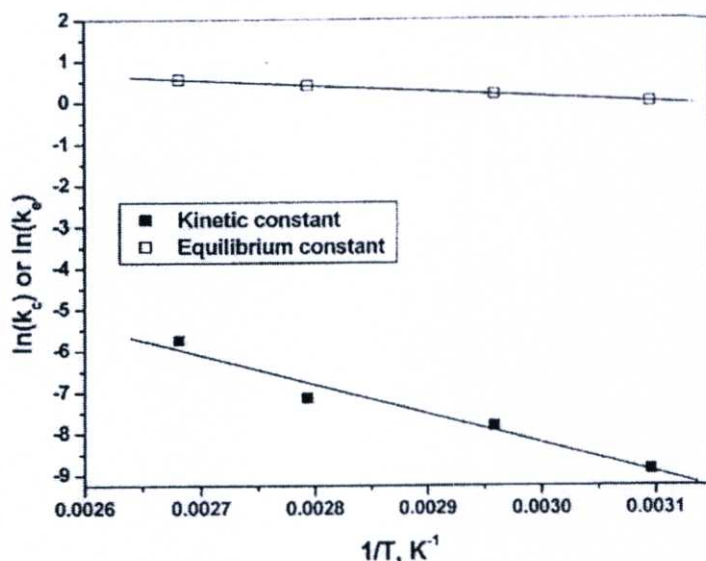
เมื่อ  $A_0$  คือ ค่าความเป็นกรดเริ่มต้น หน่วย mg KOH/g oil

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{K_C^2}{4}\right) + K_C \cdot A_0} \quad \text{และ} \quad \beta = \frac{\alpha}{K_C}$$

$$K_C = \frac{k_1}{k_2} \quad ; \quad k_1 \text{ คือ ค่าคงที่อัตราไปข้างหน้า, } k_2 \text{ คือ ค่าคงที่อัตราย้อนกลับ}$$

Tesser และคณะ [6] ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน(heterogeneous catalyst) คือ เรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดกรด (Relite CFS) ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 5 – 8.5 โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาคือ 50 65 85 และ 100 องศาเซลเซียส ปริมาณกรด

โอเลอิกในน้ำมัน ถั่วเหลืองก่อนทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วงร้อยละ 47 – 59 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิกเป็น 8.3 :1 ถึง 10.7:1 ทำการทดลองด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ด้วยความเร็วรอบการปั่นกววนสูงถึง 1,500 รอบต่อนาที จนสมมติว่าเป็นเนื้อเดียวกัน(pseudo-homogeneous) แล้วทำการเก็บข้อมูลจากการทดลองเพื่อหาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ จากการวิเคราะห์ผลการทดลองพบว่าแบบจำลองของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีแบบผันกลับได้ มีอันดับปฏิกิริยาเป็น 2 ทั้งปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับ ค่าตัวแปรที่ได้จากแต่ละอุณหภูมินำมาเปรียบเทียบและเขียนกราฟตามสมการของอาร์เรเนียสและแวนท์ฮอฟฟ์ได้ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 กราฟอาร์เรเนียสและแวนท์ฮอฟฟ์จากงานวิจัยของ Tensser และคณะ

ค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิระหว่าง 50 – 100 องศาเซลเซียส มีค่าประมาณอยู่ที่ระหว่าง 1 - 1.65 โดยมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จากสมการของอาร์เรเนียสได้ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเท่ากับ 58.58 กิโลจูล/โมล จากสมการของแวนท์ฮอฟฟ์ได้ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยา 11.21 กิโลจูล/โมล ซึ่งแสดงว่าผลจากงานวิจัยนี้เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน

จิระนุช สืบสุข และ นรา สวนแก้ว [21] ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วกับเมทานอลในสถานะที่มีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์และน้ำ ในงานวิจัยนี้เปลี่ยนแปลงค่าตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ อัตราส่วน โดย โมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 1:1, 3:1, 6:1 และ 10:1 ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วร้อยละ 10, 30, 50 และ 80 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 40, 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส และอัตราส่วน โดย โมลของกรดซัลฟิวริกต่อกรดไขมันอิสระ 0.016:1, 0.032:1, 0.064:1 และ 0.128:1 จากผลการทดลองพบว่าเมื่อให้อัตราการ

เกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐานและเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ จะได้สมการอัตราการ

$$\text{เกิดปฏิกิริยาดังนี้} \quad -r_{FFA} = k \times C_{H_2SO_4}^{0.223} \left( C_{FFA} C_{MeOH} - \frac{C_{ME} C_{H_2O}}{K_C} \right) \text{ โมล/(ลิตร·นาท)}$$

$$\text{และมีค่าคงที่อัตรา } k = 4.62 \times 10^3 \exp \left[ 5107 \left( \frac{1}{313} - \frac{1}{T} \right) \right]$$

$$\text{และ } K_C = 6.154 \exp \left[ -743 \left( \frac{1}{313} - \frac{1}{T} \right) \right] \text{ ค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิระหว่าง 40 - 70 องศา}$$

เซลเซียส มีค่าประมาณอยู่ที่ระหว่าง 6.15 - 5.00 โดยมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้และนำเสนอในที่นี้ไม่ถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวลซึ่งพิจารณาได้จากค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าเท่ากับ 42.46 กิโลจูล/โมล และจากการคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่หาได้ในงานวิจัยนี้มีค่าเท่ากับ -6.18 กิโลจูล/โมล ซึ่งแสดงว่าเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน

บุญญพัฒน์ ธนพัฒน์รุ่งเรือง และ ธนรัช ทองแทน [22] ได้ศึกษาการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มและข้อมูลพื้นฐานของจลนพลศาสตร์ โดยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล ด้วยการใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันปาล์มมีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ใช้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มและเมทานอล 10:1, 10:2, และ 10:3 อุณหภูมิ 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 และ 60 นาที เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยมวลระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยาจะได้ค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระมีค่าสูงขึ้น จากสถานะการทดลองที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล 10:3 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ได้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเป็น 97 และเหลือกรดไขมันอิสระร้อยละ 0.16 โดยน้ำหนัก เมื่อนำน้ำมันปาล์มที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันจะได้น้ำมันไบโอดีเซลปริมาณสูงกว่าน้ำมันปาล์มที่ยังไม่ได้ลดกรดไขมันอิสระ จากการวิเคราะห์ผลการทดลองเมื่อให้ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐานและพิจารณาว่ามีการเติมเมทานอลที่มากเกินไป จึงไม่คิดว่าปฏิกิริยาย้อนกลับของเมทิลเอสเทอร์ทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดขึ้นมากนักจึงเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่มีผลจากปฏิกิริยาคำเนินไปข้างหน้าเพียงอย่างเดียว ได้ดังนี้

$$-r_{FFA} = k_{FFA} C_{FFA} C_{MeOH} \text{ มิลลิโมล/(ลิตร·นาท)} \text{ จะได้ค่าคงที่อัตรา}$$

$$k_{FFA} = 2.16 \times 10^5 \exp \left( \frac{-6,144}{T} \right) \text{ มิลลิลิตร/(โมล·นาท)} \text{ ได้ค่าพลังงานกระตุ้น 51.08 กิโลจูล/โมล}$$

## บทที่ 3

### อุปกรณ์และการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงอุปกรณ์และวิธีการทดลองในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ตลอดจนถึงการวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่จากการทำปฏิกิริยาเพื่อนำมาคำนวณหาค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเพื่อใช้ในการคำนวณหาค่าพารามิเตอร์ต่างๆ ในอัตราการเกิดปฏิกิริยา

#### 3.1 การทดลอง

##### 3.1.1 อุปกรณ์ และสารเคมีในการทดลอง

###### 3.1.1.1 อุปกรณ์การทดลอง

1. ชุดเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ
2. ตู้ควบคุมอุณหภูมิ
3. เครื่องวัดอุณหภูมิ
4. ป้อนปรับอัตราไหลได้
5. บีกเกอร์
6. กระจกตวง
7. นาฬิกาจับเวลา
8. เครื่องชั่ง
9. ขวดรูปชมพู่
10. สอดเพลท

###### 3.1.1.2 สารเคมีการทดลอง

1. น้ำมันปาล์มโอเลอิน
2. กรดไขมันอิสระของน้ำมันปาล์ม ( Palm Fatty Acid Distillate : PFAD ซึ่งมีองค์ประกอบของกรดไขมันอิสระที่สมมุติให้เท่ากับของน้ำมันปาล์มดิบแสดงไว้มีคุณสมบัติเป็นไปตามตาราง ข.3)
3. เมทานอล 99.9 %
4. เรซินแลกเปลี่ยนประจุ Lewatit GF 101

ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติเรซิน Lewatit GF 101 [23]

Matrix	Crosslinked Polystyrene
Ionic form	H <sup>+</sup>
Functional group	Sulfonic acid
Structure	macroporous
Bead size	0.4 – 1.25 mm
Surface area	35 m <sup>2</sup> /g
Porosity	0.7 ml/g
Average pore size	850 Angstroms

### 3.1.2 วิธีการทดลอง

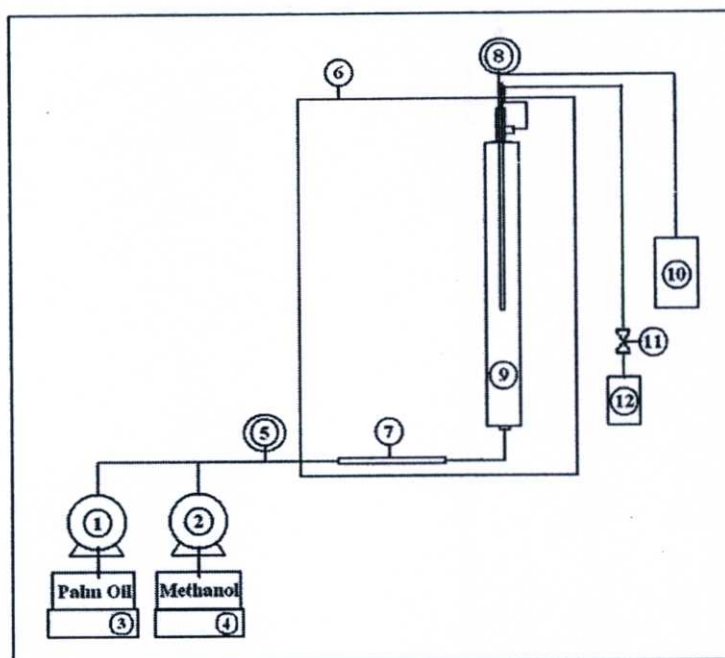
1. ติดตั้งอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3.1 และ 3.2
2. ล้างเรซินด้วยเมทานอลแล้วทำการบรรจุเรซินจำนวน 300 มิลลิลิตร ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ
3. ผสม PFAD ในน้ำมันปาล์มโอเลอิน ให้ได้ปริมาณกรดไขมันอิสระประมาณร้อยละ 5.00 โดยน้ำหนัก
4. ปรับอุณหภูมิในตู้ควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ 70 องศาเซลเซียส
5. ป้อนเมทานอลและน้ำมันที่ผสมไว้ตามข้อ 3 เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ด้วยอัตราส่วนโดยมวลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 0.3:1 โดยประมาณ และเมื่อคำนวณเป็นอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระได้เท่ากับ 50.7:1 และปรับอัตราการไหลของของผสมสารตั้งต้นให้มี Space time เท่ากับ 27.0 นาที ทำการควบคุมความดันของระบบอยู่ที่ 5 – 6 บาร์ โดยปรับที่วาล์วเก็บตัวอย่าง (การคำนวณค่าอัตราการไหลเชิงมวลของสารเพื่อให้ได้ Space time และ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระตามที่กำหนดสามารถคำนวณได้จากภาคผนวก ฉ)
6. บันทึกน้ำหนักน้ำมันและเมทานอลที่ป้อนไปทุกๆ 10.0 นาที เพื่อตรวจสอบความคงที่ของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ และอัตราการไหลของของผสมสารตั้งต้น
7. หลังจากผ่านไป 27.0 นาที (เท่ากับ Space time ที่ใช้) ทำการเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ทุกๆ 27.0 นาที (เท่ากับ Space time ที่ใช้) เป็นจำนวน 6 ตัวอย่าง ตัวอย่างละ 150 มิลลิลิตร
8. ตั้งตัวอย่างผลิตภัณฑ์ทิ้งไว้ประมาณ 2 ชั่วโมงขึ้นไป เพื่อให้เมทานอลแยกชั้นจากน้ำมัน หลังจากนั้นรินเมทานอลที่อยู่ส่วนบนออก และนำน้ำมันส่วนล่างไปให้ความร้อนเพื่อระเหยเมทานอลและน้ำส่วนที่เหลือออก
9. เก็บน้ำมันตัวอย่างที่ได้จากข้อ 8 นำไปวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระต่อไป
10. ทำการทดลองจากข้อ 3 ถึง 9 ซ้ำ แต่ทำการเปลี่ยนปัจจัยต่างๆ ในการทดลองให้

เป็นไปตามสถานะที่ทำการศึกษา คือ ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันเริ่มต้นในช่วงร้อยละ 2.00 – 7.00 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระตั้งแต่ 6.9:1 ถึง 72.5:1 อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่ 60, 70, 80 องศาเซลเซียส และ Space time 10.0 – 70.0 นาที

11. เมื่อทำการทดลองผ่านไปทุกๆ 10 การทดลอง จะทำการทดลองซ้ำสถานะแรกตามข้อ 3 ถึง 9 เพื่อตรวจสอบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังผ่านการใช้งาน



รูปที่ 3.1 ภาพถ่ายชุดอุปกรณ์การทดลอง



รูปที่ 3.2 ชุดอุปกรณ์การทดลอง 1,2) ปั๊มปรับอัตราการไหลได้ 3,4) เครื่องชั่ง 5,8) เครื่องวัดความดัน 6) ตู้ควบคุมอุณหภูมิ 7) เครื่องกวนในเส้นท่อ 9) เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ 10) เครื่องวัดอุณหภูมิ 11) วาล์ว 12) อุปกรณ์เก็บตัวอย่าง

### 3.2 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ

#### 3.2.1 อุปกรณ์ และสารเคมีในการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ

##### 3.2.1.1 อุปกรณ์

1. บิวเรต
2. ขาดังพร้อมที่จับ
3. ขวดรูปชมพู่
4. หลอดหยด
5. บีกเกอร์
6. ปีเปต
7. เครื่องชั่ง
8. ขวดวัดปริมาตร
9. สอตเพลท

##### 3.2.1.2 สารเคมีในการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ

1. เอทานอล 95 %

2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.10, 0.25 นอร์มอล

3. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน

### 3.2.2 วิธีวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ [24]

1. ชั่งน้ำมันตัวอย่างให้ได้น้ำหนัก 20.0 – 56.4 กรัม ในขวดรูปชมพู่ โดยใช้น้ำหนักน้ำมันตัวอย่างเท่าใดพิจารณาจากตารางที่ 3.2 โดยทำการประมาณปริมาณกรดไขมันอิสระที่จะไทเทรตคร่าวๆ ก่อน

2. นำเอทานอลมาไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จนถึงจุดยุติ โดยการใช้ฟีนอล์ฟทาลีน 5 หยด เป็น indicator แล้วค่อยๆ เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.10 นอร์มอลลงไปเรื่อยๆ พร้อมเขย่าจนสีของสารละลายเริ่มเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อน

3. เติมเอทานอลที่ผ่านการไทเทรตแล้วลงในน้ำมันตัวอย่าง (ใช้ปริมาณตามตารางที่ 3.2) แล้วนำไปอุ่นจนถึงอุณหภูมิ 60 - 65 องศาเซลเซียส

4. เติมฟีนอล์ฟทาลีน 5 หยดในสารละลายตัวอย่าง ทำการไทเทรตสารละลายตัวอย่างด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ใช้ความเข้มข้นตามตารางที่ 3.2) ขณะไทเทรตให้ทำการเขย่าอย่างแรงจนกระทั่งสารละลายเป็นสีชมพูจางๆ หลังจากนั้นเขย่าเบาๆ และให้สีชมพูคงอยู่ประมาณ 30 วินาที บันทึกปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไป

5. กำหนดหาปริมาณกรดไขมันอิสระตามสมการ (ข.4)

ตารางที่ 3.2 น้ำหนักน้ำมันปาล์มตัวอย่าง ปริมาตรแอลกอฮอล์ และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้กับปริมาณกรดไขมันอิสระในช่วงต่างๆ

ปริมาณกรดไขมันอิสระ (เปอร์เซ็นต์)	น้ำหนักของน้ำมันตัวอย่าง (กรัม)	ปริมาตรของแอลกอฮอล์ (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (นอร์มอล)
0.0 - 0.5	56.4	50	0.10
0.5 - 2.0	28.2	50	0.10
2.0 - 10.0	20.0	50	0.25

## บทที่ 4

### ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ในบทนี้จะกล่าวถึงผลการทดลองการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุด้วยเรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดกรด หลังจากนั้นจะนำผลการทดลองที่ได้มาวิเคราะห์ผลเพื่อคำนวณหาพารามิเตอร์ต่างๆ ในอัตราการเกิดปฏิกิริยา

#### 4.1 ผลการทดลองของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันที่สภาวะการทดลองต่างๆ

ผลที่ได้จากการทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุด้วยเรซินแลกเปลี่ยนประจุ ที่สภาวะการทดลองต่างๆ ได้แสดงดังตารางที่ 4.1 โดยร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ[FFA conversion(%)] คำนวณจากสมการที่ (4.1) ดังนี้

$$\text{FFA conversion (\%)} = \frac{F_{FFA0} - F_{FFA}}{F_{FFA0}} \times 100 \quad (4.1)$$

ตารางที่ 4.1 ผลการทดลองของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีไฟเคชันที่สภาวะการทดลองต่างๆ

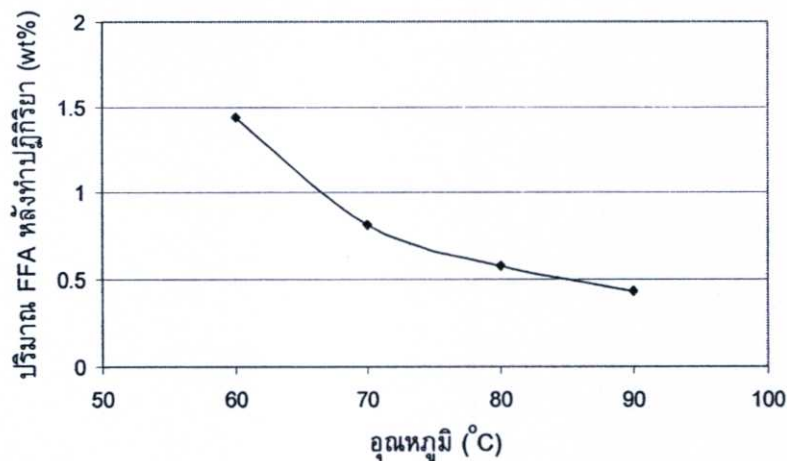
สภาวะ	อุณหภูมิ (°C)	Space time (นาที)	สัดส่วน โดยมวล เมทานอล : น้ำมันปาล์ม	สัดส่วนโดยโมล เมทานอล : กรด ไขมันอิสระ	FFA เริ่มต้น (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	FFA หลังทำ ปฏิกิริยา (ร้อยละโดย น้ำหนัก)	FFA conversion (%)
1	60	11.5	0.055 : 1	6.9 : 1	6.70	5.28	21.2
2	60	16.5	0.110 : 1	43.1 : 1	2.16	1.25	42.1
3	60	19.0	0.170 : 1	33.3 : 1	4.32	2.49	42.4
4	60	30.0	0.200 : 1	48.3 : 1	3.50	1.44	58.9
5	60	45.0	0.200 : 1	35.3 : 1	4.79	1.44	67.0
6	60	52.0	0.330 : 1	43.9 : 1	6.36	1.20	81.1
7	70	19.0	0.110 : 1	43.1 : 1	2.16	0.96	55.6
8	70	25.0	0.100 : 1	19.8 : 1	4.32	1.92	55.6
9	70	27.0	0.300 : 1	50.7 : 1	5.00	1.00	80.0
10	70	30.0	0.100 : 1	12.1 : 1	7.00	2.67	61.9
11	70	30.0	0.200 : 1	47.0 : 1	3.60	0.86	76.1
12	70	30.0	0.200 : 1	48.3 : 1	3.50	0.82	76.6
13	80	16.0	0.086 : 1	16.8 : 1	4.32	1.54	64.4
14	80	30.0	0.100 : 1	24.2 : 1	3.50	0.86	75.4
15	80	30.0	0.200 : 1	48.3 : 1	3.50	0.58	83.4
16	80	30.0	0.300 : 1	72.5 : 1	3.50	0.48	86.3
17	80	30.0	0.100 : 1	12.1 : 1	7.00	1.90	72.9
18	80	30.0	0.300 : 1	36.2 : 1	7.00	1.20	82.9
19	80	30.0	0.200 : 1	24.2 : 1	7.00	1.35	80.0
20	80	60.0	0.100 : 1	12.1 : 1	7.00	0.96	86.3
21	80	60.0	0.200 : 1	24.2 : 1	7.00	0.77	89.0
22	80	60.0	0.300 : 1	36.2 : 1	7.00	0.62	91.1
23	80	70.0	0.200 : 1	62.6 : 1	2.70	0.12	95.7
24	90	12.0	0.070 : 1	8.8 : 1	6.70	2.40	64.2
25	90	16.0	0.100 : 1	19.6 : 1	4.32	1.34	69.0
26	90	22.5	0.175 : 1	48.5 : 1	3.05	0.67	78.0
27	90	30.0	0.200 : 1	48.3 : 1	3.50	0.43	87.7
28	90	35.0	0.200 : 1	62.6 : 1	2.70	0.27	90.0
29	90	63.0	0.260 : 1	43.6 : 1	5.04	0.19	96.2

## 4.2 ผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน

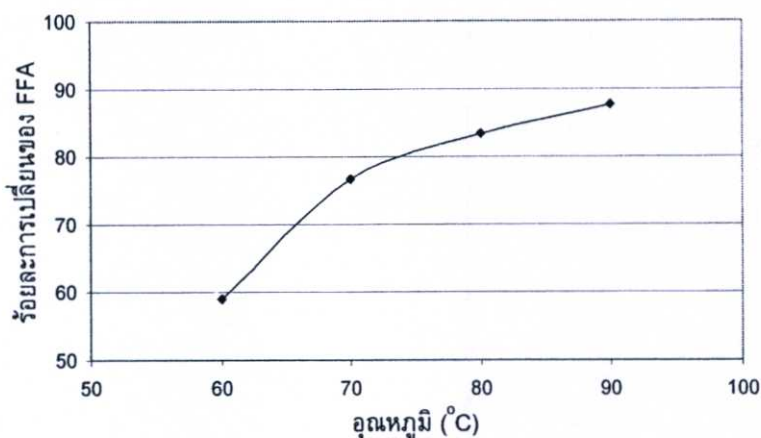
จากผลการทดลองพบว่าที่ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นต่างๆ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ, อุณหภูมิ และ Space time จะส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระสูงขึ้น ดังข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 4.1

เมื่อนำชุดข้อมูลที่ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นร้อยละ 3.50 และ 7.00 โดยน้ำหนัก ตามตารางที่ 4.1 มาสร้างกราฟเพื่อพิจารณาถึงอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ ในสถานะการทดลองพบว่า

เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (จาก 60 ถึง 90 °C) จะส่งผลให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันเกิดเพิ่มขึ้น โดยที่ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่จะลดลง และร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระมีค่าสูงขึ้น ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.1 และรูปที่ 4.2 เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันเกิดได้ดีขึ้นเป็นไปตามสมการของอาร์เรเนียส

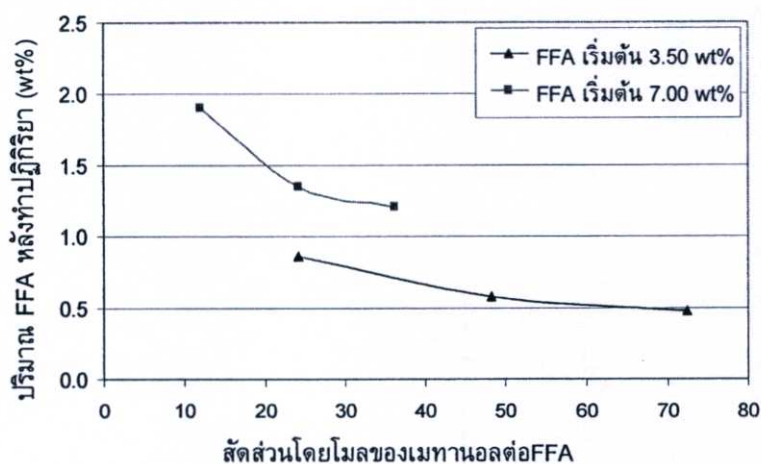


รูปที่ 4.1 ปริมาณ FFA หลังทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อปริมาณ FFA เริ่มต้นร้อยละ 3.50 โดยน้ำหนัก, อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 48.3:1, Space time 30.0 นาที

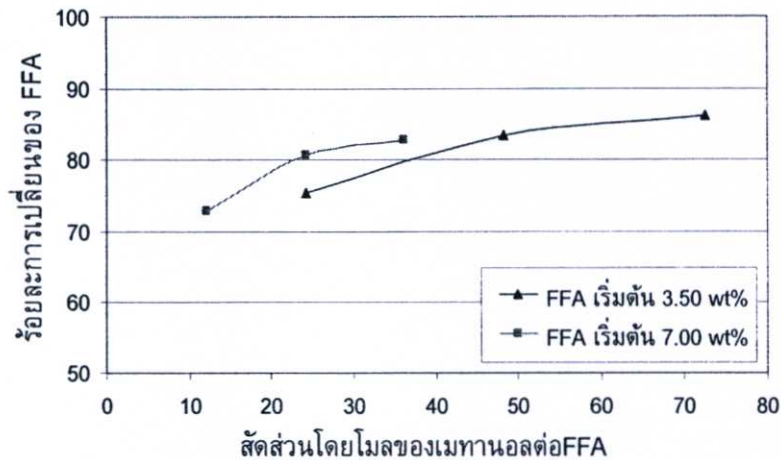


รูปที่ 4.2 ร้อยละการเปลี่ยนของ FFA ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อปริมาณ FFA เริ่มต้นร้อยละ 3.50 โดยน้ำหนัก, อัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อ FFA 48.3:1, Space time 30.0 นาที

ในกรณีผลของอัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระต่อการเกิดปฏิกิริยา พบว่าเมื่ออัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้การลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้เพิ่มขึ้น ทั้งปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นร้อยละ 3.50 และ 7.00 โดยน้ำหนัก ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.3 และร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระสูงขึ้น ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4.4 ซึ่งมีผลมาจากเมื่อเพิ่มอัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระในขณะที่ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เป็นสารตั้งต้นที่มีปริมาณจำกัดมีค่าคงที่ จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นดังสมการที่ 2.34 หรือพิจารณาได้ว่ากรดไขมันอิสระที่ถูกโปรโทเนตบนหมู่ซัลโฟนิคของเรซินจะถูกชนด้วยโมเลกุลของเมทานอลที่ล้อมรอบได้มากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงขึ้น



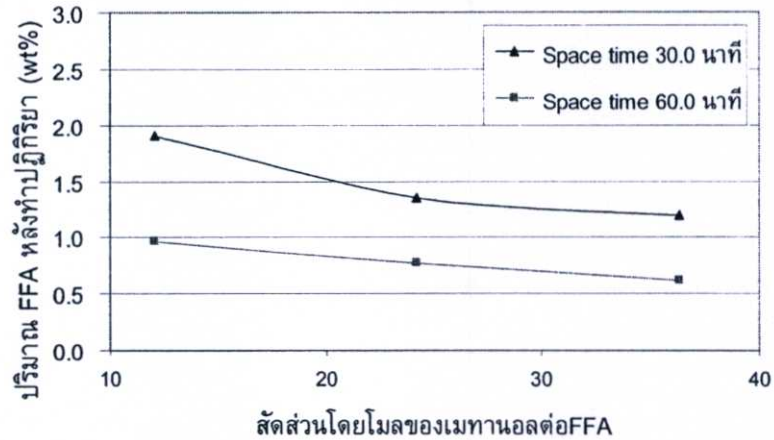
รูปที่ 4.3 ปริมาณ FFA หลังทำปฏิกิริยาเมื่อใช้อัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อ FFA ต่างๆ ที่ปริมาณ FFA เริ่มต้นร้อยละ 3.50 และ 7.00 โดยน้ำหนัก, อุณหภูมิ 80 °C, Space time 30.0 นาที



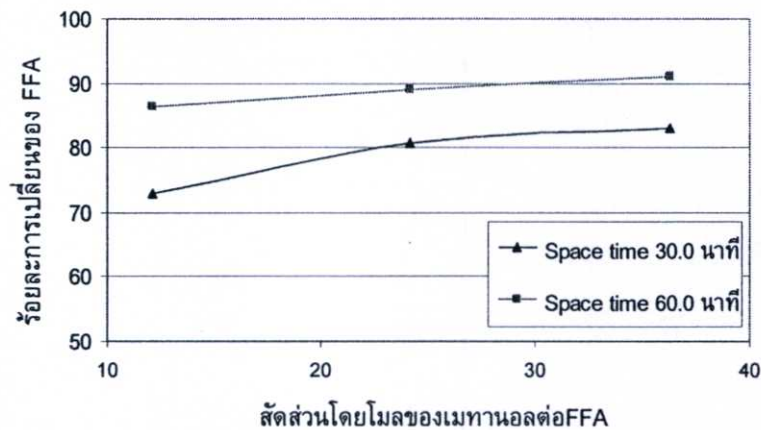
**รูปที่ 4.4** ร้อยละการเปลี่ยนของ FFA เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อ FFA ต่างๆ ที่ ปริมาณ FFA เริ่มต้นร้อยละ 3.50 และ 7.00 โดยน้ำหนัก, อุณหภูมิ 80 °C, Space time 30.0 นาที

จากกราฟรูปที่ 4.3 ที่ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นร้อยละ 3.50 โดยน้ำหนัก หลังจากผ่าน เครื่องปฏิกรณ์ตามสภาวะการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้น พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล ต่อกรดไขมันอิสระที่ 24.2:1, 48.3:1 และ 72.5:1 จะทำให้ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือต่ำกว่า ร้อยละ 1.00 โดยน้ำหนัก (อยู่ในเกณฑ์แนะนำก่อนนำไปผลิตไบโอดีเซล) ทั้ง 3 อัตราส่วน ซึ่งผล การลดกรดไขมันอิสระได้มากที่สุดคือที่อัตราส่วน 72.5:1 ทำให้ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือเป็น ร้อยละ 0.48 โดยน้ำหนัก ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเป็น 82.9 ส่วนที่ปริมาณกรด ไขมันอิสระเริ่มต้นร้อยละ 7.00 โดยน้ำหนัก ก็ให้ผลในแนวเดียวกัน แต่ปริมาณกรดไขมันอิสระที่ เหลือยังมากกว่าร้อยละ 1.00 โดยน้ำหนัก ทั้ง 3 อัตราส่วน (12.1:1, 24.2:1, 36.2:1)

เมื่อทำการทดลองที่ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นร้อยละ 7.00 โดยน้ำหนัก, ที่สภาวะการ ทดลองเดิม แต่ทำการเพิ่ม Space time จากเดิม 30.0 นาที เป็น 60.0 นาที โดยเมื่อ Space time เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระสูงขึ้นด้วย แสดงผลเปรียบเทียบดังกราฟ รูปที่ 4.5 และ รูปที่ 4.6 ซึ่งพบว่าทั้ง 3 อัตราส่วน ให้ผลปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือหลังจากทำ ปฏิกิริยาดังกล่าวต่ำกว่าร้อยละ 1.00 โดยน้ำหนัก ให้ผลดีที่สุดที่อัตราส่วน 36.2:1 เหลือปริมาณกรดไขมัน อิสระร้อยละ 0.62 โดยน้ำหนัก ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระเป็น 91.1 เนื่องจากว่าที่ Space time ที่สูงขึ้นนั้นหมายถึงสารตั้งต้นจะอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์นานขึ้น และจะมีเวลาในการทำ ปฏิกิริยาที่นานกว่าจึงส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระสูงขึ้นด้วย



รูปที่ 4.5 ปริมาณ FFA หลังทำปฏิกิริยาเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อ FFA ต่างๆ ที่ ปริมาณ FFA เริ่มต้นร้อยละ 7.00 โดยน้ำหนัก, อุณหภูมิ 80 °C, Space time 30.0 และ 60.0 นาที



รูปที่ 4.6 ร้อยละการเปลี่ยนของ FFA เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อ FFA ต่างๆ ที่ ปริมาณ FFA เริ่มต้นร้อยละ 7.00 โดยน้ำหนัก, อุณหภูมิ 80 °C, Space time 30.0 และ 60.0 นาที

#### 4.3 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล

ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยา  $k_{FFA}$  และ  $k_{-FFA}$  ที่ได้จากการทดลองสุ่มค่าตัวแปรที่เหมาะสมโดยการลองผิดลองถูก (Trial and error) โดยใช้ Excel Solver ทำให้ได้ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาไปข้างหน้า ( $k_{FFA}$ ) ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาผันกลับ ( $k_{-FFA}$ ) และค่าคงที่สมดุล ( $K_C$ ) ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล ที่อุณหภูมิต่างๆ ดังตารางที่ 4.2

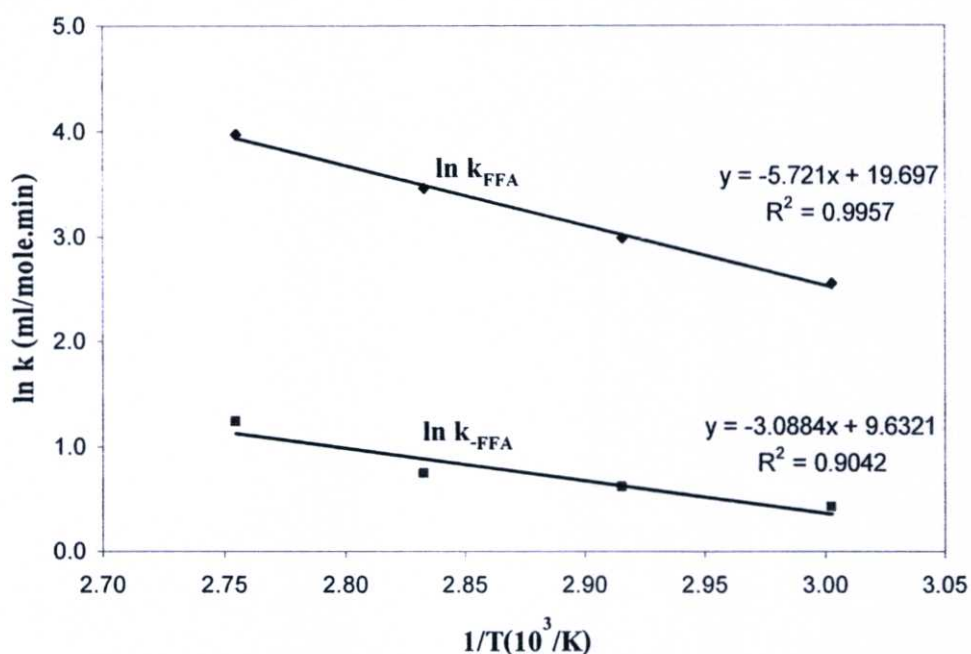
ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่อัตราของปฏิกิริยาไปข้างหน้า ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาผันกลับ และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าคงที่อัตรา ปฏิกิริยาไปข้างหน้า ( $10^3$ ) [ลิตร/(โมล·นาที)]	ค่าคงที่อัตรา ปฏิกิริยาผันกลับ ( $10^3$ ) [ลิตร/(โมล·นาที)]	ค่าคงที่สมดุล
60	12.81	1.52	8.43
70	19.74	1.82	10.82
80	31.68	2.10	15.05
90	53.14	3.42	15.55

เมื่อนำค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาไปข้างหน้าและผันกลับที่ได้จากการทดลองในตารางที่ 4.2 มาเขียนกราฟของอาร์เรเนียสในสมการที่ (2.15) ระหว่าง  $\ln k$  กับ  $\frac{1}{T}$  แสดงในรูปที่ 4.7 จะได้เส้นตรงที่มีความชันคือค่าลบของอัตราส่วนของค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาต่อค่าคงที่ของแก๊ส และสามารถนำสมการเส้นตรงนั้นมาคำนวณหาค่าคงที่ของสมการอาร์เรเนียส ( $A$ ) และค่าพลังงานกระตุ้น ( $E$ ) ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันไปข้างหน้า และผันกลับได้ค่าดังตารางที่ 4.3

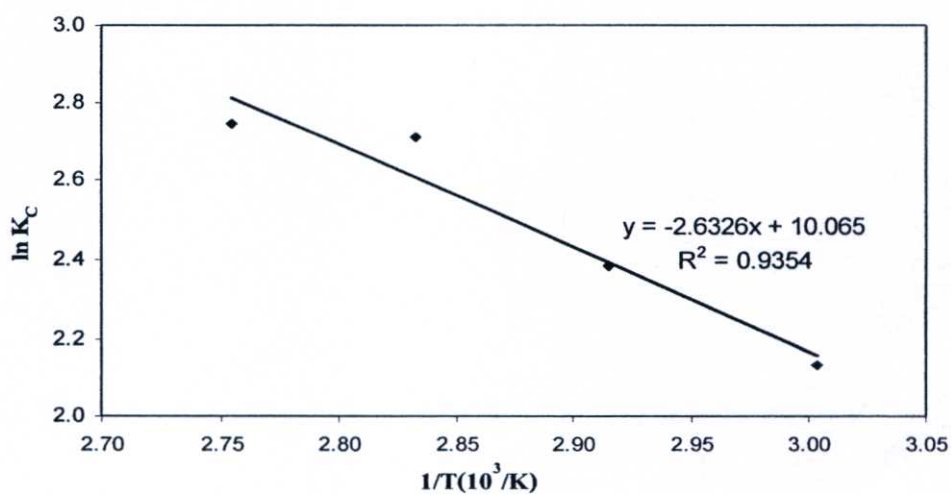
ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่ของสมการอาร์เรเนียส และค่าพลังงานกระตุ้น จากค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาผันกลับ

ค่าคงที่อัตราปฏิกิริยา	ค่าคงที่ของสมการอาร์เรเนียส ( $A$ ) [ลิตร/(โมล·นาที)]	ค่าพลังงานกระตุ้น ( $E$ ) (กิโลจูล/โมล)
$k_{FFA}$	$3.58 \times 10^5$	47.57
$k_{-FFA}$	15.25	25.68



รูปที่ 4.7 กราฟอาร์เรเนียสของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล

จากค่าคงที่สมดุลที่ได้จากการทดลองในตารางที่ 4.2 เมื่อนำมาเขียนกราฟตามความสัมพันธ์ของแวนท์ฮอฟในสมการที่ (2.32) ระหว่าง  $\ln K_C$  กับ  $\frac{1}{T}$  แสดงในรูปที่ 4.8 จะได้เส้นตรงที่มีความชันเป็นค่าลบของอัตราส่วนของการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาคู่ค่าคงที่ของแก๊ส และสามารถคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระได้ซึ่งมีค่าเท่ากับ 21.89 กิโลจูล/โมล



รูปที่ 4.8 กราฟแวนท์ฮอฟของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล

อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้และนำเสนอในการวิจัยนี้อาจกล่าวได้ว่าไม่ถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวลภายในเม็ดเรซิน โดยพิจารณาจากค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาไปข้างหน้าเป็น 47.57 กิโลจูล/โมล ซึ่ง Fogler H.S. [16] ได้อธิบายไว้ว่าหากการเกิดปฏิกิริยาถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวล อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะมีค่าเปลี่ยนแปลงไปเนื่องจากอิทธิพลของอุณหภูมิไม่มากนักและจะมีค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาน้อยกว่า 24 กิโลจูล/โมล ในขณะที่อัตราการถ่ายเทมวลภายนอกเม็ดจะไม่ถูกจำกัดในงานวิจัยนี้โดยพิจารณาจากผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่อัตราในรูปความสัมพันธ์แบบเอ็กซ์โพเนนเชียล

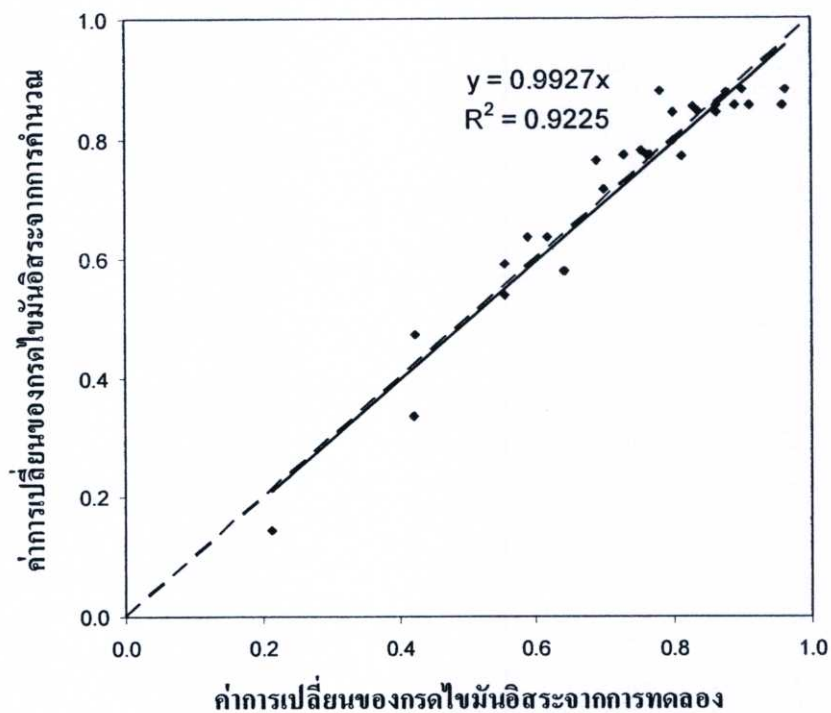
ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของการเกิดปฏิกิริยาที่หาได้จากการวิจัยนี้มีค่า 21.89 กิโลจูล/โมล ซึ่งแสดงว่าเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน และเป็นไปในแนวทางเดียวกันและใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากการคำนวณการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดโอเลอิกที่คำนวณจากค่าเอนทัลปีของการเกิดสารและค่าความจุความร้อนจำเพาะของสารในวิภาคของเหลว ดังแสดงในภาคผนวก จ พบว่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีที่สมดุลที่อุณหภูมิระหว่าง 60 และ 90 องศาเซลเซียส มีค่าอยู่ระหว่าง 37.37 และ 35.97 กิโลจูล/โมล

เมื่อนำค่าคงที่สมดุลจากงานวิจัยนี้มาเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังตารางที่ 4.4 พบว่า ค่าคงที่สมดุลมีค่าไม่แตกต่างกันมากนัก

ตารางที่ 4.4 การเปรียบเทียบค่าสมดุลของงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยของ	ช่วงอุณหภูมิ (°C)	ค่าคงที่สมดุล
งานวิจัยนี้	60 - 90	8.43 - 15.55
Tesser และ คณะ[6]	50 - 100	1.00 - 1.65
จิระนุช สืบสุข และ นรา สวนแก้ว [21]	40 - 70	6.15 - 5.00

ในการทดสอบความแม่นยำของแบบจำลองอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราปฏิกิริยาที่ได้ข้างต้น จึงได้นำค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระจากการทดลองทั้งหมดมาเขียนกราฟเพื่อเปรียบเทียบกับค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระที่คำนวณได้จากสมการ (2.50) ซึ่งใช้ตัวแปรทางจลนพลศาสตร์จากผลการทดลองและคำนวณได้ข้างต้น ได้ผลแสดงดังกราฟรูปที่ 4.9 จะเห็นว่าค่าที่คำนวณได้เมื่อเปรียบเทียบกับค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระจากผลการทดลองจะมีการกระจายค่าตามเส้นแนวทแยงมุม (-----  $y = x$ ) อย่างไม่มีรูปแบบที่แสดงถึงการเอนเอียง (Bias) ของข้อมูลตลอดทุกช่วงของผลการทดลอง และมีความแม่นยำในการทำนายผลที่ดีโดยเส้น Trendline ของชุดข้อมูล ซึ่งมีค่า  $R^2 = 0.9225$  มีค่าใกล้เคียงกับเส้นตรง  $y = x$  เป็นอย่างดี



**รูปที่ 4.9** กราฟเปรียบเทียบค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระจากการทดลองกับค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระจากการคำนวณ

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ด้วยเรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดกรด(Lewatit GF 101) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้ดี โดยในงานวิจัยนี้มีสภาวะการทดลองที่น้ำมันปาล์มมีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 2.00 – 7.00 โดยน้ำหนัก ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระเป็น 6.9:1 - 72.5:1 อุณหภูมิ 60, 70, 80 และ 90 องศาเซลเซียส Space time 10.0–70.0 นาที และควบคุมความดันในเครื่องปฏิกรณ์ที่ 5 – 6 บาร์ พบว่าที่ความเข้มข้นกรดไขมันอิสระต่างๆ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน อุณหภูมิ และ Space time จะส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระสูงขึ้น

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล จากผลการทดลองของงานวิจัยนี้ในเครื่องปฏิกรณ์ข้างต้น โดยใช้แบบจำลองแบบ PFR สามารถหาค่าตัวแปรทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาจากสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาแบบผันกลับได้และเป็นปฏิกิริยามูลฐานได้สมการดังนี้

$$-r_{FFA} = k_{FFA} \left( C_{FFA} C_{MeOH} - \frac{C_{ME} C_{H_2O}}{K_C} \right) \text{ โมล/(ลิตร·นาที) เมื่อ}$$

$$k_{FFA} = 3.58 \times 10^5 \exp\left(\frac{-5,721}{T}\right) \text{ ลิตร/(โมล·นาที) และ } K_C = 2.35 \times 10^4 \exp\left(\frac{-2,633}{T}\right)$$

(ซึ่ง  $T$  เป็นอุณหภูมิในหน่วย เคลวิน)

โดยมี ค่าคงที่สมดุล ( $K_C$ ) อยู่ในช่วง 8.43 – 15.55

ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับเป็น 47.57 และ 25.68 กิโลจูล/โมล และ ค่าเอนทัลปีของปฏิกิริยาซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนเท่ากับ 21.89 กิโลจูลต่อโมล

อัตราการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถทำนายผลการทดลองในช่วงที่ทำการทดลองได้อย่างแม่นยำโดยไม่มีการเอนเอียงของข้อมูลที่คำนวณได้เมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลอง

## เอกสารอ้างอิง

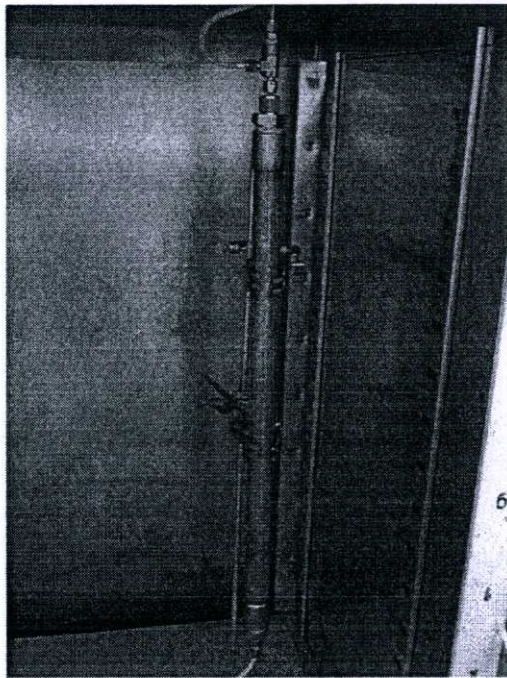
- [1] Pasiak S., Barakos N., Alexopoulos C. and Papayannakos N., "Heterogeneously catalyzed esterification of FFAs in vegetable oils", *Chemical Engineering & Technology*, Vol.29, 2006, pp.1365–1371.
- [2] สภาผู้แทนราษฎร, คณะกรรมาธิการการพลังงาน, "พลังงานทดแทน : เอทานอลและไบโอดีเซล", จัดทำโดยคณะกรรมาธิการการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร, 2545.
- [3] Ozbay N., Oktar N., Tapan N.A., "Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins", *Fuel*, Vol. 87, 2008, pp. 1789-1798.
- [4] พิศมัย เจนวนิชปัญญกุล, ลลิตา อัดนโธ, "รอบรู้-เรื่องราวไบโอดีเซล", สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2549.
- [5] Berrios M., Siles J., Martin M.A., Martin A., "A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil", *Fuel*, Vol. 86, 2007, pp. 2383 - 2388.
- [6] Tesser R., Di Serio M., Guida M., Nastasi M. and Santacesaria E., "Kinetics of oleic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides", *Industrial & Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, 2005, pp. 7978-7982.
- [7] เอกสารคู่มือการอบรมเชิงปฏิบัติการ, "เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลอย่างมีคุณภาพ", จัดโดยคณะกรรมการวิชาการสาขาวิศวกรรมเครื่องกล, วิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทยในพระบรมราชูปถัมภ์, 29-30 พฤศจิกายน 2550.
- [8] พรชัย เหลืองอากาศ, "คัมภีร์ปาล์มน้ำมันพืชเศรษฐกิจเพื่อบริโภคและอุปโภค", กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์มติชน, 2549.
- [9] เอกชัย พฤษอำไพ, "คู่มือปาล์มน้ำมัน", กรุงเทพฯ: เพ็ท-แพล้น พับลิชชิง, 2548.
- [10] Van Gerpen J., "Biodiesel processing and production", *Fuel Processing Technology*, Vol. 86, 2005, pp. 1097-1107.
- [11] ดาวลัย ฉิมภู, "ชีวเคมีเล่ม 1 โมเลกุลชีวภาพ", พิมพ์ครั้งที่ 1, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ประกาน-พริก, 2538.
- [12] O'Brien R.D., "Fats and Oils : Formulating and Processing for Applications", America : Technomic Publishing Company, Inc., 1998.
- [13] Mittelbach M. and Remschmidt C., "Biodiesel : The Comprehensive Handbook", Vienna: Boersedruck Ges.m.b.H., 2004.
- [14] นิพนธ์ วงศ์วิเศษศิริกุล, "เคมีอินทรีย์ 1 : เล่ม 2", กรุงเทพฯ: โครงการตำรา คณะวิทยาศาสตร์

- สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2548.
- [15] Solomons T.W.G. and Fryhle C.B., "Organic Chemistry", 7<sup>th</sup> ed., New York : John Wiley, 2000.
- [16] Fogler H.S., "Elements of Chemical Reaction Engineering", 3<sup>rd</sup> ed., New Jersey : Prentice Hall, 1999.
- [17] ดวงมถ ฌ ระนอง, "พื้นฐานวิศวกรรมปฏิกิริยาและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี", กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์ อักษรสยามการพิมพ์.
- [18] วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา, "จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี", กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์ ส.ส.ท.สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2544.
- [19] Smith J.M., Van Ness H.C. and Abbott M.M., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 7<sup>th</sup> ed., Singapore : McGraw-Hill, 2005.
- [20] SMITH J.M., "Chemical Engineering Kinetics", 3<sup>rd</sup> ed., Singapore: McGraw-Hill, 1981.
- [21] จิระนุช สืบสุข และ นรา สวนแก้ว, "การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว", วิทยานิพนธ์หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปีการศึกษา 2548.
- [22] ปุญญพัฒน์ ธนพัฒน์รุ่งเรือง และ ธนรัช ทองแทน, "ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอล", วิทยานิพนธ์หลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, ปีการศึกษา 2550.
- [23] เอกสารคุณสมบัติและคู่มือการใช้งานเรซิน, "Tailor-made Solutions for Green Fuels (Biodiesel)", บริษัท ไบเออร์ไทย จำกัด. 2550.
- [24] AOCS Official Method Ca 5a-40, "Free Fatty Acids, Sampling and analysis of commercial fats and oils", 1997.
- [25] National Institute of Standards and Technology, "NIST Chemical WebBook", [Online] Available: <http://webbook.nist.gov/chemistry>.
- [26] Yaws C.L., "Chemical Properties Handbook", New York : McGraw-Hill, 1999.

## ภาคผนวก ก

## เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิถีพ่นธู ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 1 นิ้ว ยาว 2 ฟุต ติดตั้งในตู้ควบคุมอุณหภูมิด้วยขาตั้งพร้อมที่จับ ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ต่อกับ static mixer เพื่อผสมเมทานอลและน้ำมันที่ถูกป้อนเข้ามาโดยปั๊มให้เข้ากันได้ดีก่อนป้อนสารทั้งสองเข้าด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ ดังรูปที่ ก.1



รูปที่ ก.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ

## ภาคผนวก ข

## การหาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปลาล้ม

ตามมาตรฐาน AOCS Official Method Ca 5a-40 [24] ได้กล่าวถึงการหาปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในตัวอย่าง เช่น น้ำมันพืชทั้งที่บริสุทธิ์และไม่บริสุทธิ์ น้ำมันปลา ไขมันสัตว์ดังนี้

## การเตรียมสารเคมี

1. การเตรียมสารฟีนอล์ฟทาลีน ความเข้มข้น 1 % ในเอทานอล 95 %
2. นำเอทานอลมาไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์จนถึงจุดยุติ โดยการใช้ฟีนอล์ฟทาลีน 2 มิลลิลิตร เป็น indicator แล้วค่อยๆ เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปเรื่อยๆ จนสีของสารละลายเริ่มเปลี่ยนเป็นสีชมพู
3. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นตามตารางที่ ข.1
4. นำน้ำมันตัวอย่างมาชั่งให้ได้น้ำหนักตามตารางที่ ข.1

ตารางที่ ข.1 น้ำหนักน้ำมันตัวอย่าง ปริมาตรแอลกอฮอล์ และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้กับปริมาณกรดไขมันอิสระในช่วงต่างๆ [24]

ปริมาณกรดไขมันอิสระ (เปอร์เซ็นต์)	น้ำหนักของน้ำมันตัวอย่าง (กรัม)	ปริมาตรของแอลกอฮอล์ (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (นอร์มอล)
0.0 - 0.2	56.4 ± 0.2	50	0.10
0.2 - 1.0	28.2 ± 0.2	50	0.10
1.0 - 30.0	7.05 ± 0.05	75	0.25
30.0 - 50.0	7.05 ± 0.05	100	0.25 หรือ 1.00
50.0 - 100	3.525 ± 0.001	100	1.00

## ขั้นตอนการทดสอบ

1. ผสมเอทานอลที่ผ่านการไทเทรตแล้วกับน้ำมันปลาล้มตัวอย่าง แล้วเติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน 2 มิลลิลิตร ซึ่งเป็น indicator แล้วเขย่าให้เข้ากัน
2. นำมาไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จนกลายเป็นสีชมพูโดยสีจะต้องไม่เปลี่ยนแปลงเป็นเวลา 30 วินาที บันทึกปริมาตรสารละลายของสารโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการ

ไทเทรท

### การคำนวณ

1. ร้อยละของกรดไขมันอิสระ (% Free fatty acid) ที่อยู่ในไขมันและน้ำมันส่วนใหญ่ จะอยู่ในรูปของกรดโอเลอิก กรดลอริก และกรดปาล์มมิติก

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

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

$$1.3 \text{ กรดไขมันอิสระในรูปของกรดปาล์มมิติก (ร้อยละโดยน้ำหนัก)} = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times 25.6}{W_{oil}} \quad (\text{ข.3})$$

โดยที่  $V_{NaOH}$  คือ ปริมาณของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, มิลลิลิตร

$C_{NaOH}$  คือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, นอร์มอล

$W_{oil}$  คือ น้ำหนักของน้ำมันปาล์ม, กรัม

2. กรดไขมันอิสระสามารถแสดงในรูปของค่าความเป็นกรด(acid value) แทนเปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันอิสระ ค่าความเป็นกรดคือ ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นมิลลิกรัมที่ใช้ในการทำตัวอย่าง 1 กรัม ให้เป็นกลาง การจะเปลี่ยนเปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันอิสระให้อยู่ในรูปของค่าความเป็นกรดให้คูณด้วย 1.99

### การนำมาตรฐาน AOCS Official Method Ca 5a-40 มาประยุกต์ใช้ในงานวิจัยนี้

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้วิธีการหาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันตัวอย่าง ตามหลักการของมาตรฐาน AOCS Official Method Ca 5a-40 แต่มีการปรับเปลี่ยนใน 2 จุด เพื่อให้เหมาะสมกับงานวิจัยนี้มากขึ้น

**จุดที่ 1** การใช้น้ำหนักน้ำมันตัวอย่าง ปริมาตรแอลกอฮอล์ และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในการไทเทรต จากตารางที่ ข.1 ปรับมาใช้ดังตารางที่ ข.2

ตารางที่ ข.2 น้ำหนักน้ำมันตัวอย่าง ปริมาตรแอลกอฮอล์ และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้กับปริมาณกรดไขมันอิสระในช่วงต่างๆ หลังปรับค่า

ปริมาณกรดไขมันอิสระ (เปอร์เซ็นต์)	น้ำหนักของน้ำมันตัวอย่าง (กรัม)	ปริมาตรของแอลกอฮอล์ (มิลลิลิตร)	ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (นอร์มอล)
0.0 - 0.5	56.4	50	0.10
0.5 - 2.0	28.2	50	0.10
2.0 - 10.0	20.0	50	0.25

สาเหตุที่ปรับในจุดนี้เนื่องจากหากไทเทรตโดยใช้ปริมาณสารตามตารางที่ ข.1 เช่นถ้าในน้ำมันตัวอย่างมีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 1.10 โดยน้ำหนัก โดยคำนวณจากสูตร ข.1 จะใช้ปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.25 นอร์มอล เพียง 1.1 มิลลิลิตร ซึ่งเป็นปริมาณที่น้อยมากในการไทเทรต

จุดที่ 2 สมการคำนวณหาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันใช้ตามสมการ (ข.4) ดังนี้

$$\text{ปริมาณกรดไขมันอิสระ (ร้อยละ โดยน้ำหนัก)} = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times 27.0}{W_{oil}} \quad (\text{ข.4})$$

สาเหตุที่ปรับในจุดนี้เนื่องจากกรดไขมันอิสระที่ผสมในน้ำมันที่ใช้ในการทดลอง เป็นกรดไขมันอิสระที่ได้มาจากน้ำมันปาล์มดิบซึ่งมีกรดไขมันหลายชนิดปนกัน สมการ ข.4 จึงคิดมาจากค่าเฉลี่ยของมวลโมเลกุลกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มตามตารางที่ ข.3

ตารางที่ ข.3 ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันในน้ำมันปาล์มดิบและมวลโมเลกุลของกรดไขมัน

[12]

ชนิดของกรดไขมัน	ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมัน	มวลโมเลกุลของกรดไขมัน
Lauric (C-12:0)	0.1	200.32
Myristic (C-14:0)	1.0	228.38
Palmitic (C-16:0)	44.3	256.43
Palmitoleic (C-16:1)	0.15	254.42
Stearic (C-18:0)	4.6	284.48
Oleic (C-18:1)	38.7	282.47
Linoleic (C-18:2)	10.5	280.45
Linolenic (C-18:3)	0.3	278.44
Arachidic (C-20:0)	0.3	312.54
มวลโมเลกุลของกรดไขมัน โดยเฉลี่ย		269.91

## ภาคผนวก ค

## ค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระที่สภาวะสมดุลของงานวิจัยนี้

จากการนำค่าคงที่สมดุล  $K$  ที่ได้จากงานวิจัยนี้ มาคำนวณหาค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระที่สภาวะสมดุล ( $X_{eq}$ ) จากสมการ ค.1 ได้ดังนี้

$$K_C = \frac{C_{ME_{eq}} C_{H_2O_{eq}}}{C_{FFA_{eq}} C_{MeOH_{eq}}} \quad \text{ค.1}$$

จากมวลสารสัมพันธ์

$$C_{ME_{eq}} = C_{FFA0} X_{eq}$$

$$C_{H_2O_{eq}} = C_{FFA0} X_{eq}$$

$$C_{FFA_{eq}} = C_{FFA0} (1 - X_{eq})$$

$$C_{MeOH_{eq}} = C_{FFA0} (\theta_{MeOH0} - X_{eq}) \quad ; \quad \theta_{MeOH0} = \frac{C_{MeOH0}}{C_{FFA0}}$$

สมการ ค.1 จะเขียนได้ว่า

$$K_C = \frac{X_{eq}^2}{(1 - X_{eq})(\theta_{MeOH0} - X_{eq})} \quad \text{ค.2}$$

ทำการคำนวณหาค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระที่สภาวะสมดุล ( $X_{eq}$ ) จากสมการ ค.2 โดยใช้ค่าคงที่สมดุล ( $K_C$ ) จากตารางที่ 4.2 ได้ผลตามตารางที่ ค.1 ดังนี้

ตารางที่ ค.1 ผลการคำนวณค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระที่สภาวะสมดุล ( $X_{eq}$ ) จากค่าคงที่ สมดุล ( $K_C$ ) ที่ได้จากงานวิจัย ที่อุณหภูมิและ  $\theta_{MeOH_0}$  ต่างๆ

อุณหภูมิ ( $^{\circ}C$ )	ค่าคงที่สมดุล ( $K_C$ )	$\theta_{MeOH_0}$	$X_{eq}$
60	8.43	5	0.9722
		20	0.9938
		45	0.9973
		75	0.9984
70	10.82	5	0.9780
		20	0.9952
		45	0.9979
		75	0.9988
80	15.05	5	0.9840
		20	0.9965
		45	0.9985
		75	0.9991
90	15.55	5	0.9845
		20	0.9966
		45	0.9985
		75	0.9991

## ภาคผนวก ง

## การตรวจสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ระหว่างใช้ทดลองในงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการตรวจสอบความสามารถการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทำการทดลองซ้ำสภาวะการทดลองที่ทำในครั้งแรก (คือสภาวะการทดลองที่ 9 จากตารางที่ ข.1 เมื่อทำการทดลองในสภาวะอื่นๆ ผ่านไป 10 การทดลอง ดังแสดงผลการทดลองทำซ้ำดังตารางที่ ง.1

ตารางที่ ง.1 ผลการทดลองซ้ำสภาวะที่ 9 เมื่อผ่านไปทุก 10 การทดลอง

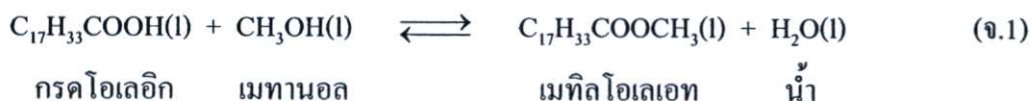
ลำดับการทดลอง	FFA เริ่มต้น (wt%)	FFA หลัง ทำปฏิกิริยา(wt%)	FFA conversion(%)
การทดลองครั้งแรก	5.00	1.00	80.0
เมื่อผ่านไป 10 การทดลอง	5.00	0.92	81.6
เมื่อผ่านไป 20 การทดลอง	5.00	1.04	79.2
เมื่อผ่านไป 29 การทดลอง	5.00	0.96	80.8

จากตารางที่ ง.1 เมื่อสังเกตร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระ พบว่าผลของการทดลองครั้งแรกจนถึงผลการทดลองที่ทำซ้ำเมื่อผ่านไป 29 การทดลอง มีค่าใกล้เคียงกันซึ่งเป็นข้อบ่งชี้ได้ว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงกันตลอดทุกการทดลองของงานวิจัยนี้ และยังไม่เกิดการเสื่อมสภาพที่ส่งผลต่อการทดลอง

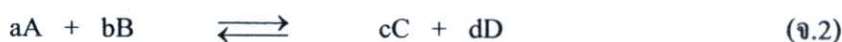
ภาคผนวก จ

**การเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของ**  
**ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดโอเลอิก**

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับเมทานอลเป็นดังสมการที่ (จ.1)



การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยา หากรูปแบบสมการเคมีทั่วไปเป็นดังนี้



สมการค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเป็นดังสมการ (จ.3)

$$\Delta H_{RX}^{\circ} = \frac{c}{a} \Delta H_{f,C}^{\circ} + \frac{d}{a} \Delta H_{f,D}^{\circ} - \Delta H_{f,A}^{\circ} - \frac{b}{a} \Delta H_{f,B}^{\circ} \quad \text{(จ.3)}$$

ค่าเอนทัลปีของการเกิดสารของกรดโอเลอิก เมทานอล เมทิลโอเลเอท และน้ำ ที่ต้องใช้สำหรับการคำนวณแสดงดังตารางที่ จ.1

**ตารางที่ จ.1** ค่าเอนทัลปีของการเกิดสารของกรดโอเลอิก เมทานอล เมทิลโอเลเอท และ น้ำ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส สถานะของเหลว [25]

ชนิดของสาร	$\Delta H_{f,298}^{\circ}$ (จูล/โมล)
กรดโอเลอิก	-815,210
เมทานอล	-238,400
เมทิลโอเลเอท	-727,640
น้ำ	-285,830

ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส ที่หาได้จากสมการที่ (จ.3) โดยใช้ข้อมูลจากตารางที่ จ.1 ได้ดังนี้

$$\Delta H_{RX,298}^{\circ} = 40,140 \text{ จูล/โมล}$$

ส่วนการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิอื่นๆ จะหาค่าได้จากค่าเอนทัลปีของการเกิดสารของสารแต่ละชนิดที่อุณหภูมินั้นๆ ซึ่งหาได้เมื่อทราบค่าความจุความร้อนจำเพาะเฉลี่ยของสารแต่ละชนิดในปฏิกิริยา ดังสมการ

$$\Delta H_T = \Delta H_{298}^{\circ} + \dot{C}_p(T - 298) \quad (\text{จ.4})$$

ค่าความจุความร้อนจำเพาะของกรดโอเลอิก เมทานอล เมทิลโอเลเอท และน้ำ ที่ต้องใช้สำหรับการคำนวณ แสดงดังตารางที่ จ.2

ตารางที่ จ.2 ค่าความจุความร้อนจำเพาะของกรดโอเลอิก เมทานอล เมทิลโอเลเอท และน้ำ ในสถานะของเหลว [26]

ชนิดของสาร	$C_{P,298}$ (จูล/โมล·เคลวิน)	$C_{P,T} = A + BT + CT^2 + DT^3$ (จูล/โมล·เคลวิน)			
		A	B (10 <sup>2</sup> )	C (10 <sup>4</sup> )	D (10 <sup>7</sup> )
กรด โอเลอิก	684.48	278.686	254.34	-54.355	49.240
เมทานอล	79.93	40.152	30.146	-10.291	14.598
เมทิลโอเลเอท	643.39	183.562	290.140	-62.576	56.990
น้ำ	75.55	92.053	-3.9953	-2.1103	5.3469

การหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

ค่าความจุความร้อนจำเพาะของสารแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส หาได้จากการนำแฟกเตอร์ในตารางที่ จ.2 แทนค่าในสมการ

$$C_{P,T} = A + BT + CT^2 + DT^3 \quad (\text{จ.5})$$

จะได้ค่าความจุความร้อนจำเพาะของสารแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ดังนี้

กรดโอเลอิก  $C_{P,373} = 726.670 \text{ จูล/โมล·เคลวิน}$

เมทานอล	$C_{P,373} = 85.175$ จูล/โมล·เคลวิน
เมทิลโอเลเอท	$C_{P,373} = 690.921$ จูล/โมล·เคลวิน
น้ำ	$C_{P,373} = 75.548$ จูล/โมล·เคลวิน

จากนั้นหาค่าความจุความร้อนจำเพาะเฉลี่ยจากการเฉลี่ยค่าความจุความร้อนจำเพาะของสารแต่ละตัวที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส กับที่ 100 องศาเซลเซียส ดังสมการ

$$\hat{C}_p = \frac{C_{P,298} + C_{P,T}}{2} \quad (จ.6)$$

จะได้ค่าความจุความร้อนจำเพาะเฉลี่ยของสารแต่ละชนิดดังนี้

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

จากค่าความจุความร้อนจำเพาะเฉลี่ยของสารแต่ละชนิดนำไปแทนค่าในสมการที่ (จ.4) จะได้เอนทัลปีของสารแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสดังนี้

กรดโอเลอิก	$\Delta H_{373} = -762,292$ จูล/โมล
เมทานอล	$\Delta H_{373} = -232,209$ จูล/โมล
เมทิลโอเลเอท	$\Delta H_{373} = -677,603$ จูล/โมล
น้ำ	$\Delta H_{373} = -280,164$ จูล/โมล

และจากค่าเอนทัลปีของสารแต่ละชนิดที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส นำมาหาค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่ 100 องศาเซลเซียส ได้เป็น

$$\Delta H_{RX,373} = 35,523 \text{ จูล/โมล}$$

ส่วนการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิอื่นๆ ก็สามารถหาได้ด้วยวิธีเดียวกัน รวมถึงการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิที่ใช่ของการทำปฏิกิริยาในการทดลอง สำหรับงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ จ.3

ตารางที่ ๑.3 ค่าการเปลี่ยนแปลงเอนทัลปีของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดโอเลอิกที่อุณหภูมิ  
ต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	$\Delta H_{RX}$ (กิโลจูล/โมล)
25	38.93
40	38.25
60	37.34
70	36.88
80	36.43
90	35.97
100	35.52

## ภาคผนวก ฉ

## การคำนวณอัตราการไหลเชิงมวลของสาร อัตราการไหลเชิงโมลของสาร และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ

ตัวอย่างการคำนวณจากสภาวะการทดลองที่ 9 ในตารางที่ 4.1

การคำนวณอัตราการไหลเชิงมวลของสารตั้งต้นเพื่อให้ได้ Space time ที่ต้องการ

หากต้องการกำหนดอัตราการไหลของสารตั้งต้นให้มีอัตราส่วนโดยมวลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเป็น 0.300:1 และ Space time ( $\tau$ ) เป็น 27.0 นาที สามารถคำนวณหาอัตราการไหลเชิงมวลของสารตั้งต้นแต่ละตัวได้ดังนี้

เมื่อ  $v$  คือ อัตราการไหลเชิงปริมาตร (ลิตร/นาที)

$V$  คือ ปริมาตรบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา (ลิตร) งานวิจัยนี้บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยา 0.3 ลิตร

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{V}{v} & (\text{ฉ.1}) \\ 27.0 &= \frac{0.3}{v} \\ v &= \frac{0.3}{27.0} \text{ ลิตร/นาที} \\ &= \frac{0.3 \times 1,000}{27.0} \text{ ลบ.ซม./นาที} \\ &= 11.11 \text{ ลบ.ซม./นาที} \end{aligned}$$

กำหนดให้  $x$  คือ อัตราการไหลเชิงมวลของน้ำมันปาล์ม (กรัม/นาที)

$y$  คือ อัตราการไหลเชิงมวลของเมทานอล (กรัม/นาที)

เมื่ออัตราส่วนโดยมวลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเป็น 0.300:1 จึงได้สมการ (ฉ.2)

$$\frac{y}{x} = \frac{0.300}{1} \quad (\text{ฉ.2})$$

$$y = 0.300x \quad (\text{ฉ.3})$$

เมื่อสมมติให้ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์มและเมทานอลมีค่าคงที่เป็น 0.90 และ 0.78 กรัม/ลบ.ซม. ตามลำดับ ในช่วงอุณหภูมิที่ทำการทดลอง [12,26]

ดังนั้นอัตราการไหลเชิงปริมาตรของน้ำมันปาล์มเท่ากับ  $x/0.90$  ลบ.ซม./นาที

และอัตราการไหลเชิงปริมาตรของเมทานอลเท่ากับ  $y/0.78$  ลบ.ชม./นาทิจ  
จากอัตราการไหลเชิงปริมาตรของสารตั้งต้นรวมเท่ากับ 11.11 ลบ.ชม./นาทิจ เมื่อสมมติให้ไม่มีการ  
เปลี่ยนแปลงปริมาตรเนื่องจากการผสมจึงได้สมการ (จ.4)

$$(x/0.90) + (y/0.78) = 11.11 \quad (\text{จ.4})$$

แทนค่า  $y$  จากสมการ (จ.3) ในสมการ (จ.4) ได้สมการ (จ.5) ดังนี้

$$(x/0.90) + (0.3x/0.78) = 11.11 \quad (\text{จ.5})$$

$$0.78x + (0.90 \times 0.30x) = 11.11 \times 0.90 \times 0.78$$

$$1.05x = 7.80$$

$$x = 7.42 \text{ กรัม/นาทิจ}$$

$$y = 2.23 \text{ กรัม/นาทิจ}$$

เมื่อได้อัตราการไหลเชิงมวลของน้ำมันปาล์มและอัตราไหลเชิงมวลของเมทานอลแล้ว จึง  
ทำการปรับป้อนให้ป้อนสารตามค่าดังกล่าวโดยสังเกตจากน้ำหนักของสารที่ถูกป้อนเข้าไปในระบบ  
เทียบกับเวลา

#### การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น

จากสถานะการทดลองที่ 9 ในน้ำมันปาล์มจะมีปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นร้อยละ 5.00  
โดยน้ำหนัก

จากอัตราการไหลเชิงมวลของน้ำมันปาล์ม 7.42 กรัม/นาทิจ

ดังนั้นอัตราการไหลเชิงมวลของกรดไขมันอิสระเท่ากับ  $7.42 \times 0.05 = 0.37$  กรัม/นาทิจ

และอัตราไหลเชิงมวลของเมทานอลเท่ากับ 2.23 กรัม/นาทิจ

มวลโมเลกุลของกรดไขมันอิสระเท่ากับ 270 กรัม/โมล

มวลโมเลกุลของเมทานอลเท่ากับ 32 กรัม/โมล

ดังนั้นอัตราการไหลเชิงโมลของกรดไขมันอิสระเท่ากับ  $0.37/270 = 1.37 \times 10^{-3}$  โมล/นาทิจ

และอัตราการไหลเชิงโมลของเมทานอลเท่ากับ  $2.23/32 = 6.97 \times 10^{-2}$  โมล/นาทิจ

#### การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ

$$\begin{aligned} \text{อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ} &= \frac{\text{อัตราการไหลเชิงโมลของเมทานอล}}{\text{อัตราการไหลเชิงโมลของกรดไขมันอิสระ}} \\ &= 6.97 \times 10^{-2} / 1.37 \times 10^{-3} = 50.7:1 \end{aligned}$$

ภาคผนวก ข

ผลงานที่ตีพิมพ์ในเอกสารการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมี  
และเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 18 พ.ศ. 2551

## ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อการผลิตไบโอดีเซล

### Esterification of free fatty acid and methanol using an ion-exchange resin catalyst for biodiesel production

กนกพร เพชรสันทัต<sup>1\*</sup>, ปุญญพัฒน์ ธนพัฒน์รุ่งเรือง<sup>1</sup>, ธนรัช ทองแทน<sup>1</sup>, ไพศาล นาคพิพัฒน์<sup>1</sup>, และ ประกอบ กิจไชยา<sup>1\*\*</sup>

1) ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง กทม. 10520

**บทคัดย่อ** งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการลดกรดไขมันอิสระ (FFA) ในน้ำมันปาล์ม โดยการทำให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ด้วยการใส่เรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดกรด (Lewatit GF 101) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยป้อนน้ำมันปาล์มที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระ 2 wt% - 7 wt% ใช้อัตราส่วนโดยมวลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 1:10, 2:10, 3:10, อุณหภูมิ 60, 70, 80 และ 90 °C, เวลาในการทำปฏิกิริยา (space time) 25 - 70 นาที ควบคุมความดันในเครื่องปฏิกรณ์ที่ 5 - 6 บาร์ พบว่าที่ความเข้มข้นกรดไขมันอิสระต่างๆ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยมวลของเมทานอลต่อน้ำมัน, อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยา จะส่งผลให้ค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันสูงขึ้น ตัวอย่างการทดลองที่สภาวะ กรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม 2.7 wt%, อัตราส่วนโดยมวลเมทานอลต่อน้ำมัน 2:10, อุณหภูมิ 80 °C, เวลาในการทำปฏิกิริยา 70 นาที ให้ผลเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระ 95.7% เหลือปริมาณกรดไขมันอิสระหลังทำปฏิกิริยา 0.12 wt% (น้ำมันวัตถุดิบที่ดี ที่จะนำไปผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ควรมีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่า 1 wt%)

#### 1. บทนำ

ในปัจจุบันมีการคิดค้น และนำพลังงานทดแทนขึ้นมาใช้ร่วมกับพลังงานเชื้อเพลิงปิโตรเลียมจากซากพืชซากสัตว์ (Fossil fuel) ที่นับวันจะลดปริมาณลงอย่างรวดเร็ว และต้องใช้เวลายาวนานกว่าจะเกิดเพิ่มขึ้นได้ใหม่ พลังงานเชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuel) เป็นพลังงานทดแทนอีกประเภทหนึ่งที่เป็นความหวังในการจะพัฒนาเพื่อนำมาใช้ งาน แต่การจะผลิตพลังงานชีวภาพเพื่อนำมาใช้ได้นั้นจำเป็นต้องมีเทคโนโลยีที่เหมาะสมในการผลิต โดยมีความสามารถในการแข่งขันเชิงเศรษฐศาสตร์ และคิดควบคู่ไปกับคุณค่าในการรักษาสิ่งแวดล้อม [1,2]

ในประเทศไทย น้ำมันไบโอดีเซล (Biodiesel) ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพอีกชนิดหนึ่ง ได้ถูกเลือกมาผลิตเพื่อใช้งานแม้ในขณะนี้ไบโอดีเซลในส่วนที่ผลิตจากน้ำมันพืชและสัตว์ที่ยังไม่ผ่านการใช้จะมีราคาแพงกว่าน้ำมันดีเซลปิโตรเลียม แต่ก็ยังได้รับการสนับสนุนและผลักดันอย่างต่อเนื่องจากภาครัฐบาล เพื่อให้ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนที่มีความสามารถแข่งขันเชิงเศรษฐศาสตร์ แล้วคุ่มค่าในการผลิตในอนาคต [1,3] โดยในปัจจุบันมีการใช้ไบโอดีเซลผสมในน้ำมันดีเซล 5% หรือ B5 และในแผนยุทธศาสตร์พลังงานทดแทนของกระทรวงพลังงานมีเป้าหมายการใช้ไบโอดีเซล B10 ทั่วประเทศภายในปี พ.ศ. 2555 [3]

น้ำมันวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลที่ดีควรมีสิ่งเจือปนต่ำ กรดไขมันอิสระเป็นสิ่งเจือปนตัวหนึ่ง ที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นอย่างมาก น้ำมันวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลที่ดีควรมีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่า 1 wt% [4,5] โดยหากมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงจะทำให้เกิดปัญหาต่างๆ ได้แก่ การเกิดปฏิกิริยาสaponification (การเกิดสบู่), กรดไขมันอิสระทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง เมื่อปริมาณต่างลดลงทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์, ประสิทธิภาพการแยกชั้นของไบโอดีเซลกับกลีเซอรินลดลง เนื่องจากสบู่ที่เกิดขึ้นจะเป็นสารอิมัลชัน เป็นต้น ปัญหาต่างๆ เหล่านี้จะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์การเกิดผลผลิตไบโอดีเซลลดลง

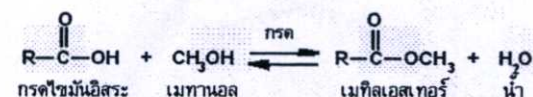
Van Gerpen [6] พบว่าเปอร์เซ็นต์การเกิดผลผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่ยังไม่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ (unrefined oil) ที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระ 6.66 wt% จะทำให้อัตราการเกิดผลผลิตลดลงจาก 93 - 98 % เหลือเป็น 86 - 87 % โดยอธิบายว่าเกิดจากกรดไขมันอิสระไปทำปฏิกิริยากับด่างที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

Meher et al [7] รายงานว่ากรดไขมันอิสระ และความชื้นเป็น 2 ตัวแปร ที่สำคัญในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันพืช ที่จะส่งผลถึงเปอร์เซ็นต์การเกิดผลผลิต หากมีกรดไขมันอิสระ และความชื้นในน้ำมันวัตถุดิบจะทำให้เปอร์เซ็นต์การเกิดผลผลิตต่ำลง

น้ำมันวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ได้แก่ น้ำมันพืชใช้แล้วโดยทั่วไปแล้วมีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในช่วง 0.5 wt% - 7 wt% (ค่าขึ้นอยู่กับสภาพการใช้งานที่ผ่านมา), น้ำมันปาล์มดิบ (crude palm oil) มีปริมาณกรดไขมันอิสระโดยประมาณ 4 wt% (ตามข้อกำหนดคุณภาพน้ำมันปาล์มดิบให้มีกรดไขมันอิสระไม่เกิน 5 wt%) [8] หากทำการบำบัดน้ำมันขั้นต้นเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนอื่นออกก่อน เช่น เศษตะกอนจากการประกอบอาหาร ยางเหนียวจากพืชและไม่ต้องกำจัดกรดไขมันอิสระในส่วนนี้ออกแล้ว นำมาผ่านกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันจะช่วยให้ได้ผลผลิตไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น

#### ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาของกรดกับแอลกอฮอล์ให้กลายเป็นเอสเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด ดังรูปที่ 1



\* Corresponding author; petsuntad@yahoo.com

\*\* Corresponding author; kkprakob@kmitl.ac.th

**รูปที่ 1** ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

โดยในงานวิจัยนี้ เป็นการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มกับเมทานอลเกิดเป็น ฟัดดีแอสติเมทิลเอสเทอร์ (Fatty Acid Methyl Esters : FAME ซึ่งก็คือ Biodiesel) ในปัจจุบันการผลิตส่วนใหญ่แล้วจะใช้กรดซัลฟิวริก(H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งอยู่ในรูปของเหลว [4,5] แต่ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุชนิดกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ข้อดีคือเป็นกระบวนการแบบต่อเนื่อง และเรซินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดของแข็ง จึงไม่ตกค้างออกไปกับน้ำมันหลังจากการทำปฏิกิริยา

**2. อุปกรณ์และวิธีการทดลอง**

นำน้ำมันปาล์มโอเลอินมาผสมกับกรดไขมันอิสระ(Palm Fatty Acid Distillate : PFAD) เพื่อเพิ่มปริมาณกรดไขมันอิสระให้มีความเข้มข้นต่างๆ ตามการทดลองในช่วง 2 wt% - 7 wt% และเมทานอลความบริสุทธิ์ 99.9 wt% บีมเข้าสู่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ ซึ่งภายในบรรจุเรซิน Lewatit GF 101 จำนวน 300 ml คุณสมบัติของเรซินแสดงดังตารางที่ 1 (โดยใช้เรซินชุดเดิมทำซ้ำตลอดทุกสภาวะการทดลอง)

**ตารางที่ 1** คุณสมบัติเรซิน Lewatit GF 101

รูปแบบไอออน	H <sup>+</sup>
หมู่ฟังก์ชัน	กรดซัลโฟนิก
โครงสร้าง	มาโครพอร์ัส
ขนาดของเม็ด	0.4 – 1.25 มิลลิเมตร

บีมที่อัตราส่วนโดยมวลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 1:10, 2:10 และ 3:10 ซึ่งในระหว่างที่ส่งสารก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์สารจะผ่านเครื่องกวนในเส้นท่อ(static mixer) เพื่อให้ไขมันและเมทานอลผสมกันได้ดี ทำการควบคุมอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ที่ 60, 70, 80 และ 90°C, ควบคุมความดันที่ 5 - 6 บาร์, เวลาในการทำปฏิกิริยา(space time) 25 - 70 นาที ชุดอุปกรณ์ในการทดลองแสดงดังรูปที่ 2 และ รูปที่ 3 ทำการเก็บตัวอย่างที่ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจากเครื่องปฏิกรณ์ โดยเก็บทุกๆ ครบรอบช่วงเวลา Space time ที่ทำการ

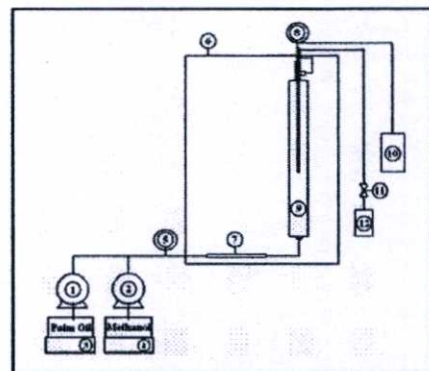
**ตารางที่ 2** แสดงผลการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะการทดลองต่างๆ

สภาวะ	FFA เริ่มต้น(wt%)	Temp(°C)	Mass Ratio Methanol : Oil	Space time (นาที)	FFA หลังทำปฏิกิริยา(wt%)	Conversion(%)
1	2.7	80	2 : 10	70	0.12	95.7
2	2.7	90	2 : 10	35	0.27	90.0
3	3.5	60	2 : 10	30	1.44	58.9
4	3.5	70	2 : 10	30	0.82	76.7
5	3.5	80	1 : 10	30	0.86	75.4
6	3.5	80	2 : 10	30	0.58	83.4
7	3.5	80	3 : 10	30	0.48	86.3
8	3.5	90	2 : 10	30	0.43	87.7
9	5.0	70	3 : 10	27	1.00	80.0
10	7.0	80	1 : 10	30	1.90	72.9
11	7.0	80	2 : 10	30	1.35	80.7
12	7.0	80	3 : 10	30	1.20	82.9
13	7.0	80	1 : 10	60	0.96	86.3
14	7.0	80	2 : 10	60	0.77	89.0
15	7.0	80	3 : 10	60	0.62	91.1

ทดลองติดต่อกันเป็นจำนวน 6 ตัวอย่าง ทำการแยกน้ำและเมทานอลออกจากน้ำมัน เพื่อนำน้ำมันตัวอย่างมาวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือ(ตามวิธีวิเคราะห์ของ AOCS Official Method Ca 5a-40) [9]



**รูปที่ 2** ภาพถ่ายชุดอุปกรณ์



**รูปที่ 3** ชุดอุปกรณ์ในการทดลอง 1,2) บีมปรับอัตราการไหลได้ 3,4) เครื่องชั่ง, 5,8) เครื่องวัดความดัน, 6) ตู้ควบคุมอุณหภูมิ, 7) เครื่องกวนในเส้นท่อ, 9) เครื่องปฏิกรณ์, 10) เครื่องวัดอุณหภูมิ, 11) วาล์ว, 12) อุปกรณ์เก็บตัวอย่าง

**3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผล**

ผลการทดลองที่สภาวะต่างๆ แสดงตามตารางที่ 2

ค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระ จำนวนจากสมการที่ (1)

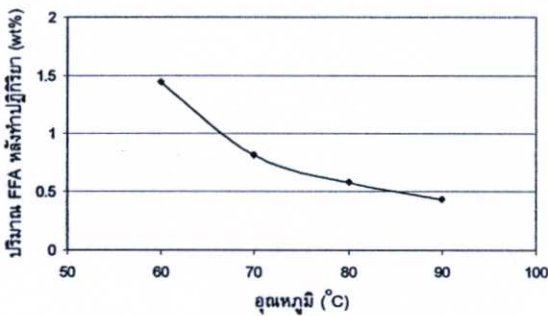
$$\text{FFA conversion (\%)} = \frac{F_{\text{FFA0}} - F_{\text{FFA}}}{F_{\text{FFA0}}} \times 100 \quad (1)$$

โดยที่  $F_{\text{FFA0}}$  คือ อัตราการไหลเชิงโมลของ FFA ขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ [mol/hr]

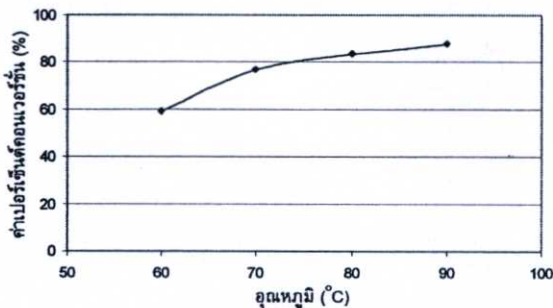
$F_{\text{FFA}}$  คือ อัตราการไหลเชิงโมลของ FFA ขาออกจากเครื่องปฏิกรณ์ [mol/hr]

เมื่อนำชุดข้อมูลที่ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 3.5 wt% และ 7 wt% จากตารางที่ 2 มาสร้างกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์กับสภาวะการทดลองจึงพบว่า

ความสัมพันธ์การเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิ เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น (60, 70, 80 และ 90 °C) ในสภาวะการทดลองที่ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 3.5 wt%, อัตราส่วนโดยมวลเมทานอลต่อน้ำมัน 2:10, ความดัน 5-6 บาร์, เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที จะส่งผลให้กรดไขมันอิสระเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพิ่มขึ้น โดยดูจากผลของปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ลดลง และค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันสูงขึ้น ดังแสดงในกราฟรูปที่ 4 และรูปที่ 5



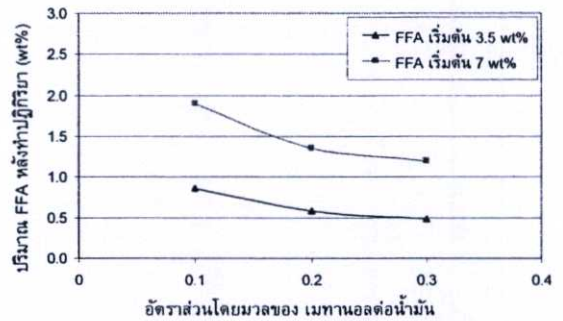
รูปที่ 4 ปริมาณ FFA หลังทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อปริมาณ FFA เริ่มต้น 3.5 wt%, อัตราส่วนโดยมวลเมทานอลต่อน้ำมัน 2:10, ความดัน 5-6 บาร์, เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที



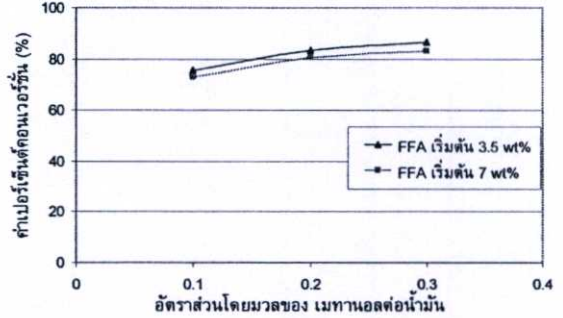
รูปที่ 5 ค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชัน FFA ที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อปริมาณ FFA เริ่มต้น 3.5 wt%, อัตราส่วนโดยมวลเมทานอลต่อน้ำมัน 2:10, ความดัน 5-6 บาร์, เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที

ความสัมพันธ์การเกิดปฏิกิริยากับอัตราส่วนโดยมวลของเมทานอลต่อน้ำมัน เมื่ออัตราส่วนโดยมวลของเมทานอลต่อน้ำมันเพิ่มขึ้น (1:10, 2:10, 3:10) จะส่งผลให้ลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้เพิ่มขึ้น

ทั้งปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 3.5 wt% และ 7 wt% ที่ในสภาวะการทดลองอุณหภูมิ 80 °C, ความดัน 5-6 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ดังแสดงในกราฟรูปที่ 6 และค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันสูงขึ้น ดังแสดงในกราฟรูปที่ 7



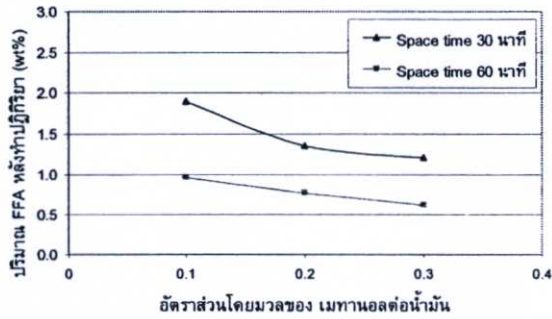
รูปที่ 6 ปริมาณ FFA หลังทำปฏิกิริยาเมื่อใช้อัตราส่วนโดยมวลเมทานอลต่อน้ำมัน ที่ปริมาณ FFA เริ่มต้น 3.5 wt% และ 7 wt%, อุณหภูมิ 80 °C ความดัน 5-6 บาร์, เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที



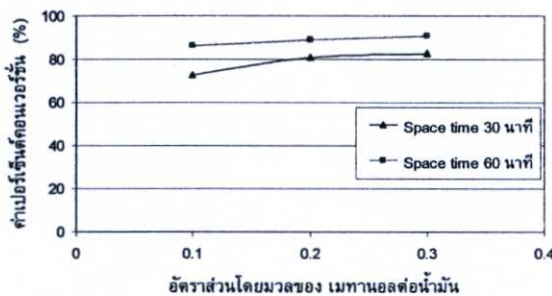
รูปที่ 7 ค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชัน FFA เมื่อใช้อัตราส่วนโดยมวลเมทานอลต่อน้ำมัน ที่ปริมาณ FFA เริ่มต้น 3.5 wt% และ 7 wt%, อุณหภูมิ 80 °C, ความดัน 5-6 บาร์, เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที

จากกราฟรูปที่ 6 ที่ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 3.5 wt% หลังจากผ่านเครื่องปฏิกรณ์ตามสภาวะการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้น พบว่าอัตราส่วนโดยมวลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ 1:10, 2:10 และ 3:10 จะทำให้ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือต่ำกว่า 1 wt% ทั้ง 3 อัตราส่วน ซึ่งผลการลดกรดไขมันอิสระได้มากที่สุดคือที่อัตราส่วน 3:10 ทำให้ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือเป็น 0.48 wt% ค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชัน 82.9 % ส่วนที่ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 7 wt% ก็ให้ผลในแนวเดียวกัน แต่ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือยังมากกว่า 1 wt% ทั้ง 3 อัตราส่วน

จึงทำการทดลองที่ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 7 wt%, ที่สภาวะการทดลองเดิม แต่ทำการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจากเดิม 30 นาที เป็น 60 นาที แสดงผลเปรียบเทียบกับกราฟรูปที่ 8 และรูปที่ 9 ซึ่งพบว่าทั้ง 3 อัตราส่วน ให้ผลปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือหลังจากทำปฏิกิริยาดังกล่าว 1 wt% ให้ผลดีที่สุดที่อัตราส่วน 3:10 เหลือปริมาณกรดไขมันอิสระ 0.62 wt% ค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชัน 91.1 wt%



รูปที่ 8 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยมวลเมทานอลต่อน้ำมัน กับปริมาณ FFA หลังทำปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที กับ 60 นาที ที่ปริมาณ FFA เริ่มต้น 7 wt%, อุณหภูมิ 80 °C, ความดัน 5-6 บาร์



รูปที่ 9 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยมวลเมทานอลต่อน้ำมัน กับค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชัน FFA และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที กับ 60 นาที ที่ปริมาณ FFA เริ่มต้น 7 wt%, อุณหภูมิ 80 °C ความดัน 5-6 บาร์

#### 4. สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้นกรดไขมันอิสระต่างๆ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยมวลของเมทานอลต่อน้ำมัน, อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยา จะส่งผลให้ค่าเปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันของกรดไขมันอิสระสูงขึ้น

ที่สภาวะอุณหภูมิ 80 °C, ความดัน 5 - 6 บาร์, เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที, ที่ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 3.5 wt% อัตราส่วนโดยมวลของเมทานอลต่อน้ำมันทั้ง 3 อัตราส่วน (1:10, 2:10, 3:10) จะทำให้ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือต่ำกว่า 1 wt% (อยู่ในช่วง 0.48 wt%–0.86 wt%) ซึ่งอยู่ในเกณฑ์ที่ดีต่อการนำไปผลิตเป็นไบโอดีเซล ที่ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 7 wt% ที่ทั้ง 3 อัตราส่วน ทำให้ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือมีค่าอยู่ในช่วง 1.2 wt%–1.9 wt% ซึ่งเป็นค่าที่สูงกว่าเกณฑ์ที่แนะนำ

เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 30 นาที เป็น 60 นาที ทำให้ลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้มากขึ้น จนเหลือปริมาณต่ำกว่า 1 wt% (อยู่ในช่วง 0.62 wt% - 0.96 wt%)

ตัวแปรต่างๆในการทำการทดลองนี้มีความสัมพันธ์กันทางอุณหพลศาสตร์ และจลนพลศาสตร์ ซึ่งผลในตารางผลการทดลองจะเป็นข้อมูลพื้นฐานในการเลือกสภาวะที่เหมาะสม กับปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นต่างๆ ที่จะทำการลดเหลือในปริมาณตามต้องการ

การนำแนวทางงานวิจัยนี้ไปประยุกต์ใช้งาน หากในน้ำมันวัตถุดิบมีปริมาณสิ่งเจือปนอื่นที่นอกเหนือจากกรดไขมันอิสระ อยู่ในปริมาณมากควรทำการบำบัดน้ำมันขั้นต้นก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์ และหลังจากทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแล้ว ต้องทำการแยกน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาและเมทานอลที่เหลือออกก่อนนำน้ำมันไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซลต่อไป

ผู้วิจัยหวังเป็นอย่างยิ่งว่า งานวิจัยนี้จะเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระของน้ำมันวัตถุดิบ ในการผลิตไบโอดีเซล ที่จะเกิดประโยชน์และสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลในระดับชุมชน และระดับอุตสาหกรรมได้ต่อไป

#### 5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และ บริษัท ยูไนเต็ท โกลเบิล เอเยนซี (ประเทศไทย) จำกัด ได้รับตัวอย่างเรซินเพื่อใช้ในการงานวิจัยจาก บริษัท โพลีเคมีมารเก็ตติ้ง จำกัด

และขอขอบคุณ นาวาเอก ดร. สมัย ใจอินทร์, กรมอุทกหารเรือ สำหรับคำแนะนำที่มีค่าและการเข้าดูงานในโรงงานผลิตไบโอดีเซล รวมถึงงานผลิตไบโอดีเซลตามโครงการในพระราชดำริ

#### 6. เอกสารอ้างอิง

- [1] พลังงานทดแทน : เอทานอลและไบโอดีเซล, จัดทำโดย คณะกรรมการการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร, 2545.
- [2] Nalan Ozbay, Nuray Oktar, N. Alper Tapan, Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins, *Fuel* 87, 2008, 1789-1798.
- [3] พิศมัย เจนวนิชปัญจกุล, ลลิตา อัดโนโต, รوبرู-เรื่องราว ไบโอดีเซล, สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2549.
- [4] เอกสารคู่มือการอบรมเชิงปฏิบัติการ, เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลอย่างมีคุณภาพ, จัดโดยคณะกรรมการวิชาการ สาขาวิศวกรรมเครื่องกล, วิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทย ในพระบรมราชูปถัมภ์, 29-30 พฤศจิกายน 2550.
- [5] M. Berrios, J. Siles, M.A. Martin, A. Martin, A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil, *Fuel* 86, 2007, 2383-2388.
- [6] Van Gerpen J., Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology* 86, 2005, 1097-1107.
- [7] Meher LC, Vidya Sagar D, Naik SN., Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 10, 2006, 248-68.
- [8] รศ.ดร. พรชัย เหลืองอากาศพงศ์, คัมภีร์ปาล์มน้ำมันพืช เศรษฐกิจเพื่อบริโภคและอุปโภค, บริษัท มติชน จำกัด (มหาชน), สำนักพิมพ์มติชน, 2549.
- [9] AOCS Official Method Ca 5a-40 : Free Fatty Acids, Sampling and analysis of commercial fats and oils, 1997.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อผู้เขียน	นางสาว กนกพร เพชรสันทัด
วันเดือนปีเกิด	27 เมษายน 2522
วุฒิการศึกษาระดับปริญญาตรี	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)
สถานที่สำเร็จการศึกษา	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง
ปีที่สำเร็จการศึกษา	พ.ศ. 2544
ผลงานทางวิชาการ	“ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเม- ทานอลโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนประจุเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อการผลิตไบโอดีเซล” การประชุมวิชาการวิศวกรรม เคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย, ครั้งที่ 18, 2551 “การออกแบบสร้างประตูลมสำหรับเครื่องอบแห้ง พลังงานความร้อนจากแสงอาทิตย์” การประชุมวิชาการ วิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย, ครั้งที่ 11, 2544
ประสบการณ์การทำงาน	พ.ศ.2546 – 2551 ตำแหน่ง Technical Sales Engineer และ วิศวกรเคมี บริษัท โพลีเคมี มาร์เก็ตติ้ง จำกัด พ.ศ.2545 – 2546 ตำแหน่ง วิศวกรเคมี โรงงานน้ำตาลมิตรภูเวียง พ.ศ.2545 ตำแหน่ง Technical Sales Engineer บริษัท โพลีเคมี มาร์เก็ตติ้ง จำกัด