

แบบจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลเชิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่อง  
แบบอนุกรมที่มีการนำเมทานอลไปรีไซเคิล

A Model of Biodiesel Synthesis in CSTRs in Series with Methanol Recycle

ชัชดา บุญนางค์

CHOLADA BOONNANGK

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาของหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2552

KMUTS-2002-EN-M-020-044

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

แบบจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวต่อเนื่อง  
แบบอนุกรมที่มีการป้อนกลับเมทานอล

A Model of Biodiesel Synthesis in CSTRs in Series with Methanol Recycle



ชอลดา บุญธนาวงศ์

CHOLADA BOONTHANAWONG

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน 105325  
วัน,เดือน,ปี 1 8 พ.ย. 2552



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2552

KMITL-2009-EN-M-220-044

**A Model of Biodiesel Synthesis in CSTRs in Series with Methanol Recycle**

**CHOLADA BOONTHANAWONG**

**A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT  
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-220-044**

**COPYRIGHT 2009**

**FACULTY OF ENGINEERING**

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

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

**หัวข้อวิทยานิพนธ์** แบบจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวต่อเนื่องแบบอนุกรมที่มีการป้อนกลับเมทานอล

**Thesis Title** A Model of Biodiesel Synthesis in CSTRs in Series with Methanol Recycle

**นักศึกษา** นางสาวช่อลดา บุญชนาวงศ์

**รหัสประจำตัว** 47060702

**ปริญญา** วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

**สาขาวิชา** วิศวกรรมเคมี

**อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์** รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา

**หมายเลขวิทยานิพนธ์** KMITL-2009-EN-M-220-044

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
ผศ.ดร.อภิวัฒน์	นัมคณิศรณัฏ	
ดร.วัลย์รัตน์	สุขสมชัย	วัลย์รัตน์ สุขสมชัย
ดร.นริศรา	ทองบุญชู	
ผศ.ดร.สมหมาย	พิวสอาด	
รศ.ดร.ประกอบ	กิจไชยา	

วัน / เดือน / ปี ที่สอบ วันพฤหัสบดีที่ 14 พฤษภาคม พ.ศ. 2552 เวลา 12.00 – 14.00 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 14 พฤษภาคม พ.ศ. 2552

หัวข้อวิทยานิพนธ์	แบบจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์ ถึงกวนต่อเนื่องแบบอนุกรมที่มีการป้อนกลับเมทานอล
นักศึกษา	นางสาวช่อลดา บุญชนาวงศ์
รหัสประจำตัว	47060702
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2552
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้จำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบถึงกวน 2 ถึงต่อแบบอนุกรมที่มีการป้อนเมทานอลกลับ โดยสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในรูปตัวแปรไร้หน่วยนำมาใช้คำนวณหาผลของปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อผลผลิตในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ เพื่อเป็นแนวทางเบื้องต้นในการสร้างโรงงานผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพแบบต่อเนื่องโดยปัจจัยที่ทำการศึกษาคืออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลทั้งหมดต่อน้ำมันปาล์ม 1 โมล 3 ค่าคือ 5, 5.5 และ 6 และเลขแควมโคเลอร์ในช่วง 1 ถึง 10 ซึ่งจะสอดคล้องกับเวลาในการทำปฏิกิริยาประมาณ 10 ถึง 90 นาที จากผลการคำนวณพบว่า การป้อนกลับเมทานอลมาใช้ใหม่สามารถลดจำนวนโมลเมทานอลที่ใช้ป้อนเข้าทำปฏิกิริยาลงได้ 0.5 โมลต่อ 1 โมลของน้ำมันปาล์มที่ใช้ เพื่อให้ได้ความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพตามมาตรฐานในการทำปฏิกิริยาไม่เกิน 60 นาทีเมื่อความเข้มข้นขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ของน้ำมันปาล์มจะเท่ากับ 0.82 โมลต่อลิตรอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 60 องศาเซลเซียส ไม่ควรลดเมทานอลที่ใช้น้อยกว่า 5.5 โมลต่อโมลของน้ำมันในสารป้อนและเพื่อไม่ให้ใช้เวลานานในการแยกชั้นของกลีเซอรินกับน้ำมันดีเซลชีวภาพควรเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 1 โมลในถึงที่ 1 และ 2 คือ 4 และ 2 และ 3.5 และ 2 เมื่อเลขแควมโคเลอร์เท่ากับ 5 และ 6 หรือเวลาในการทำปฏิกิริยา 46 และ 55 นาที ตามลำดับ

<b>Thesis Title</b>	A Model of Biodiesel Synthesis in CSTRs in Series with Methanol Recycle
<b>Student</b>	Miss Cholada Boonthanawong
<b>Student ID.</b>	47060702
<b>Degree</b>	Master of Engineering
<b>Program</b>	Chemical Engineering
<b>Year</b>	2009
<b>Thesis Advisor</b>	Assoc. Prof. Dr. Prakob Kitchaiya

## ABSTRACT

This research presented a model of biodiesel synthesis in 2 CSTR in series with methanol recycle from heavy glycerine phase. The model had algebraic mass balance equations of molar flow rate of each species in dimensionless form for finding effect of reaction parameters on the biodiesel yield that could benefit the design of production plant in the future. It was found that recycle process could reduce the amount of methanol feed 0.5 mol: 1 mol of palm oil. In order to meet the biodiesel standard for the space time of 60 minutes, the amount of methanol should not be less than 5.5 mol for each mole of oil feed. To reduce time of glycerine and biodiesel phase separation, the number of moles of methanol added to first and second reactor per 1 mol of palm oil should be 4 and 2 and 3.5 and 2 at  $Da = 5$  and  $Da = 6$  respectively, where palm oil feed concentration was 0.82 mol/L at reaction temperature of 60°C. The above  $Da$  were respect to 46 and 55 minutes of space time.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ รศ.ดร. ประกอบ กิจไชยา ที่ได้คอยช่วยเหลือให้คำปรึกษา ช่วยแก้ปัญหาลดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงลงได้

ขอขอบคุณบิดามารดา น้องสาว คุณยาย คุณป้า คุณน้า เพื่อนๆ พี่ๆ และน้องๆ ทุกคนที่คอยให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจให้ตลอดมา สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้กับบิดามารดา ซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง ตลอดจนครูอาจารย์ที่เคารพทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ข้าพเจ้า

ชอลดา บุญธนาวงศ์

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
รายการสัญลักษณ์.....	X
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 ขั้นตอนการทำวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากการวิจัย.....	3
บทที่ 2 หลักการและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 น้ำมันดีเซลชีวภาพ.....	4
2.1.1 คุณสมบัติของน้ำมันปาล์ม.....	5
2.1.2 มาตรฐานของน้ำมันดีเซลชีวภาพ.....	6
2.2 การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพแบบต่อเนื่อง.....	9
บทที่ 3 ทฤษฎี.....	13
3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนผสมต่อเนื่อง.....	13
3.1.1 การต่ออนุกรมเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน.....	15
3.2 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	17
3.2.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	18
3.2.2 ตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	24
3.2.3 ปฏิกิริยาที่เกิดข้างเคียง.....	26
3.3 สมดุลของสารในแต่ละวัฏภาค.....	27

3.3.1 สมการของวิลสัน .....	30
3.4 วิธีการหารากของสมการโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ .....	31
3.4.1 สมการไม่เป็นเชิงเส้นสมการเดียว .....	31
3.4.2 ระบบสมการไม่เป็นเชิงเส้น .....	32
บทที่ 4 การสร้างแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่องต่อแบบอนุกรม	
แบบมีการป้อนกลับเมทานอล .....	34
4.1 สมมติฐาน .....	35
4.2 ตัวแปรไร้หน่วย .....	35
4.3 ช่วงที่ใช้ในการคำนวณ .....	38
4.4 แผนภูมิความคิด .....	39
บทที่ 5 ผลการคำนวณและการวิเคราะห์ผล .....	43
5.1 การเปรียบเทียบผลคำนวณกับผลการทดลอง .....	43
5.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ .....	45
5.3 ผลของปริมาณเมทานอลที่ป้อนในเครื่องปฏิกรณ์ถังกวนแต่ละถังเมื่อ $Da_{R1} = Da_R$ .....	50
5.4 ผลของปริมาณเมทานอลที่ใช้ทั้งหมด .....	53
5.5 ผลของอุณหภูมิ .....	55
บทที่ 6 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ .....	57
6.1 สรุปผลการทดลอง .....	57
6.2 ข้อจำกัดของแบบจำลอง .....	58
6.3 ข้อเสนอแนะ .....	58
เอกสารอ้างอิง .....	59
ภาคผนวก ก. มวลโมเลกุลและความหนาแน่นของสาร .....	62
ภาคผนวก ข. การคำนวณค่า $Da$ .....	63
ภาคผนวก ค. วิธีคำนวณหารากสมการ .....	64

ภาคผนวก ง. ผลงานทางวิชาการ.....66

ประวัติผู้เขียน.....74

# สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซลชีวภาพตามชนิดของน้ำมันที่ใช้ผลิต .....	5
2.2 คุณสมบัติของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์.....	6
2.3 ปริมาณกรดไขมันในสายโซ่ของน้ำมันปาล์ม .....	6
2.4 ลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซลชีวภาพ .....	6
3.1 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	19
3.2 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส.....	21
3.3 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	22
3.4 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	23
ก.1 มวลโมเลกุลและความหนาแน่นของสาร .....	61
ข.1 ค่า $Da$ ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ .....	62

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1 รูปจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนแบบต่อเนื่อง ที่มีการป้อนกลับเมทานอล.....	2
2.1 CD process.....	9
2.2 กระบวนการผลิตของบริษัท Lurgi.....	10
2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องแบบถังกวนเชิงกล 6 ชั้น.....	11
2.4 เครื่องปฏิกรณ์ถังกวนต่อเนื่องของ Darnoko และ Cheryan.....	12
3.1 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่างๆ.....	14
3.2 การเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารใน CSTR ที่ต่อแบบอนุกรมกับ PFR.....	15
3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคอนเวอร์ชันและจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ถังกวน สำหรับปฏิกิริยาอันดับ 1 แบบไม่ผันกลับ.....	17
3.4 อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับน้ำมันถั่วเหลือง.....	20
3.5 อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอล.....	22
3.6 ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
3.7 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	26
4.1 รูปจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนแบบต่อเนื่อง ที่มีการป้อนกลับเมทานอล.....	34
4.2 ขั้นตอนการหาค่า $\Psi_{ij}$ .....	40
4.3 ขั้นตอนย่อย 1 การหาค่า $\Psi_{iR_j}$ ใน CSTR ใดๆ.....	41
4.4 ขั้นตอนย่อย 2 การคำนวณหา $\gamma'_M$ , $K_{x_M}$ , $\Psi_{iS_j}$ และ $\Psi_{iP_j}$ ในเครื่องแยกสารใดๆ.....	42
5.1 การเปรียบเทียบผลการคำนวณปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพกับผลการทดลอง ในเครื่องปฏิกรณ์ถังกวน 1 ถัง.....	44
5.2 ผลของค่า $Da$ ต่อ $\Psi_{iR_1}$ ในแบบจำลอง CSTR 1 ถัง.....	45
5.3 ผลของค่า $Da$ ต่อ $\Psi_{iR_2}$ ในแบบจำลอง CSTR 2 ถังแบบไม่มีการป้อนกลับเมทานอล.....	47
5.4 ผลของค่า $Da$ ต่อ $\Psi_{iR_2}$ ในแบบจำลอง CSTR 2 ถังแบบมีการป้อนกลับเมทานอล.....	47
5.5 ผลของค่า $Da$ ต่อ $\Psi_{iR_1}$ ในแบบจำลอง CSTR 2 ถังแบบไม่มีการป้อนกลับเมทานอล.....	48
5.6 ผลของค่า $Da$ ต่อ $\Psi_{iR_1}$ ในแบบจำลอง CSTR 2 ถังแบบมีการป้อนกลับเมทานอล.....	48

5.7 การเปรียบเทียบค่า $\Psi_{B_R}$ ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์จากแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ถึงกวนแบบ ต่าง ๆ.....	49
5.8 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากแบบจำลอง 2R ที่ $\Psi_{M_0} = 1$ .....	51
5.9 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากแบบจำลอง 2R' ที่ $\Psi_{M_0} = 1$ .....	52
5.10 การเปรียบเทียบเมทานอลทั้งหมดที่เข้าสู่ CSTR ถึงที่ 2 ของแบบจำลอง 2R'.....	53
5.11 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากแบบจำลอง 2R' ที่ $\Psi_{M_0}$ ต่างๆ.....	54
5.12 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากแบบจำลอง 2R ที่ $\Psi_{M_0}$ ต่างๆ.....	54
5.13 การเปรียบเทียบค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากแบบจำลอง 2R และ 2R' เมื่อใช้ปริมาณเมทานอลต่างกัน.....	55
5.14 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์น้ำมันดีเซลชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆเมื่อ $(\Psi_{M_{0R1}}, \Psi_{M_{0R2}}) = (4/6, 2/6)$ .....	56
5.15 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ทั้งหมดที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อ $Da$ เท่ากันและความ เข้มข้นขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ของน้ำมันปาล์มคงที่เท่ากับ 0.82 โมลต่อลิตร.....	56

## รายการสัญลักษณ์

$a_i$	แอดคิตวิตีของสาร $i$
$C_{i0}$	ความเข้มข้นของสาร $i$ ที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์, โมล/ลิตร
$C_i$	ความเข้มข้นของสาร $i$ ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์, โมล/ลิตร
$Da$	เลขแดม โคลเลอร์รวม
$Da_j$	เลขแดม โคลเลอร์ในอุปกรณ์ $j$
$E_a$	พลังงานก่อกัมมันต์, กิโลแคลอรี/โมล
$f_i$	ฟิวลาชิตีของสาร $i$
$F_{i0}$	อัตราการไหลเชิงโมลของสาร $i$ ที่เข้าเครื่องปฏิกรณ์, โมล/นาที่
$F_i$	อัตราการไหลเชิงโมลของสาร $i$ ที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์, โมล/นาที่
$G$	พลังงานเสรี
$G^E$	พลังงานเสรีส่วนเกิน
$j$	ลำดับของอุปกรณ์
$k_l$	ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่ปฏิกิริยา $l$
$K_l$	ตัวแปรไร้หน่วยของค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่ $l$
$K_{xy}$	สัมประสิทธิ์การกระจายตัวของสาร $i$ ในอุปกรณ์ $j$
$n$	จำนวนเครื่องปฏิกรณ์ที่ต่ออนุกรม
$N_i$	โมลของสาร $i$
$N_{Re}$	เลขเรย์โนลด์
$r_i$	อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร $i$ , ปริมาตร/(โมล.เวลา)
$\hat{R}$	ค่าคงที่ของแก๊ส, แคลอรี/(โมล.เคลวิน)
$t$	เวลา, วินาที
$T$	อุณหภูมิ, เคลวิน
$V$	ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์, ลิตร
$V_i^L$	ปริมาตรเชิงโมลของสาร $i$ , ลูกบาศก์เซนติเมตร/โมล
$x_i$	อัตราส่วนโดยโมลของสาร $i$
$x_M^i$	อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลในวัฏภาคสาร $i$
$X$	ค่าคอนเวอร์ชัน

### ตัวอักษรกรีก

$\theta$	เวลาที่สารอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์, นาที
$\gamma$	สัมประสิทธิ์แอกติวิตี
$\gamma'_M$	สัมประสิทธิ์แอกติวิตีเมทานอลในวัฏภาคสาร $i$
$\lambda$	ตัวแปรของสมการวิลสัน
$\mu_i$	ศักย์เคมีของสาร $i$
$\nu$	อัตราการไหลเชิงปริมาตร, ลิตร/นาที
$\rho$	ความหนาแน่นของสาร $i$ , กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร
$\tau$	เวลาที่สารใช้ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์, นาที
$\Theta_i$	ตัวหารสมการขึ้นอยู่กับชนิดของสาร $i$
$\Lambda$	ตัวแปรของสมการวิลสัน
$\Psi_{i,j}$	อัตราการไหลเชิงโมล ไร่หน่วยหรือผลผลิตไร่หน่วยของสาร $i$ ในอุปกรณ์ $j$
$\Psi_{iRjold}$	ผลผลิตไร่หน่วยของสาร $i$ ในเครื่องปฏิกรณ์ $j$ ค่าเก่า
$\Psi_{iRjnew}$	ผลผลิตไร่หน่วยของสาร $i$ ในเครื่องปฏิกรณ์ $j$ ค่าใหม่

### ตัวห้อย

$\circ$	สภาวะมาตรฐาน
$0$	เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์
$B$	น้ำมันดีเซลชีวภาพ
$DG$	ไดกลีเซอไรด์
$GL$	กลีเซอริน
$M$	เมทานอล
$M0$	เมทานอลที่เดิมเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์
$MG$	โมโนกลีเซอไรด์
$Pj$	ผลิตภัณฑ์ที่ออกจากเครื่องแยกสารเครื่องที่ $j$
$Re$	ปฏิกิริยาย้อนกลับ
$Rj$	ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ถึงที่ $j$
$Sj$	ออกจากเครื่องแยกสารเครื่องที่ $j$
$TG$	ไตรกลีเซอไรด์
$TG0$	ไตรกลีเซอไรด์ที่เดิมเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์
$\beta$	วัฏภาค
$\alpha$	วัฏภาค

# บทที่ 1

## บทนำ

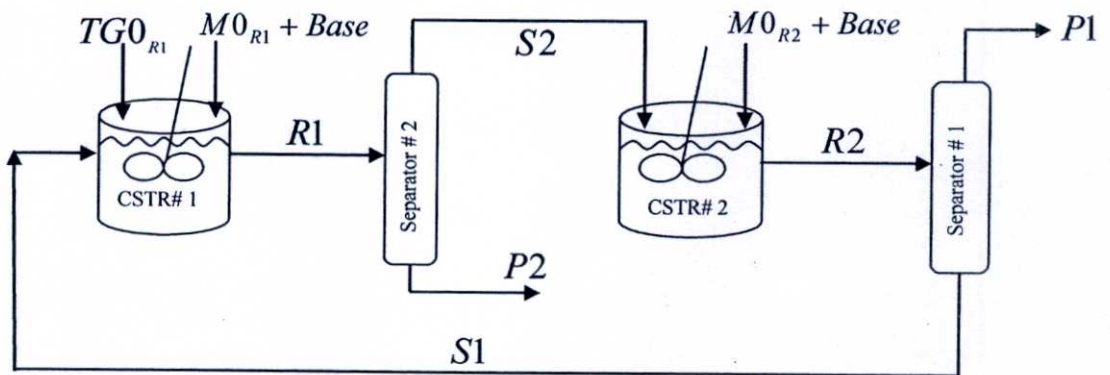
### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในปี ค.ศ. 1900 รูดอล์ฟ ดีเซล คิดค้นเครื่องยนต์ดีเซลที่ใช้น้ำมันถั่วลิสงเป็นเชื้อเพลิง[1] แต่ในขณะนั้นน้ำมันดีเซลยังมีราคาสูง การใช้น้ำมันถั่วเหลืองเป็นเชื้อเพลิงจึงไม่เป็นที่นิยม ในขณะที่ปัจจุบันจากปัญหาราคาน้ำมันดีเซลที่เพิ่มสูง การหาพลังงานทดแทนที่มีราคาถูกและผลิตได้จากแหล่งพลังงานที่ยั่งยืนจึงเป็นทางเลือกที่จำเป็น ประเทศไทยมีสัดส่วนการใช้น้ำมันดีเซลมากกว่าน้ำมันเบนซินกว่าเท่าตัว เพราะรถยนต์เครื่องยนต์ดีเซลเป็นรถยนต์ที่ประชากรส่วนใหญ่ของประเทศไทยใช้ในการประกอบอาชีพและคมนาคมขนส่ง การหาพลังงานทดแทนน้ำมันดีเซลจึงเป็นปัญหาที่สำคัญของประเทศ ถึงแม้ว่าในอดีตการออกแบบเครื่องยนต์ดีเซลจะออกแบบให้ใช้ด้วยน้ำมันพืช แต่เนื่องจากน้ำมันพืชมีความหนืดสูงเนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ ทำให้การเผาไหม้ที่เกิดขึ้นเป็นการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ การนำน้ำมันพืชมาผ่านกระบวนการทางเคมีแล้วเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันเป็นทางเลือกที่แก้ปัญหาเรื่องความหนืดได้เพราะเอสเทอร์ของกรดไขมันมีค่าความหนืดน้อยกว่าน้ำมันพืชประมาณ 10 เท่า [2] ดังนั้นคำว่าไบโอดีเซล (Biodiesel) หรือน้ำมันดีเซลชีวภาพในปัจจุบันจึงหมายถึงเอสเทอร์ของกรดไขมัน สำหรับประเทศไทยน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ประกาศใช้คือน้ำมันดีเซลชีวภาพชนิดเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Methyl Ester) โดยมีกระทรวงพลังงานเป็นหน่วยงานที่ควบคุมคุณภาพของน้ำมันดีเซลชีวภาพ น้ำมันดีเซลชีวภาพเป็นพลังงานทดแทนที่รัฐบาลให้การสนับสนุนเป็นอย่างมากเพราะมีข้อดีคือเป็นพลังงานสะอาดและผลิตจากวัตถุดิบที่มาจากธรรมชาติ สำหรับประเทศไทยน้ำมันที่นิยมนำมาผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพคือน้ำมันปาล์มเพราะเป็นพืชที่เพาะปลูกจำนวนมากในภาคใต้ของประเทศ

สำหรับการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพของไทยในปัจจุบันมักจะใช้กระบวนการแบบกะ (Batch) มากกว่ากระบวนการต่อเนื่อง เนื่องจากสามารถควบคุมกระบวนการผลิตได้ง่ายกว่า แต่กระบวนการผลิตแบบกะใช้เวลานานในการผลิตในแต่ละกะ และคุณภาพน้ำมันที่ได้ไม่สม่ำเสมอ การผลิตแบบต่อเนื่องจะให้น้ำมันที่มีคุณภาพสม่ำเสมอ ประหยัดพลังงานและแรงงาน ได้น้ำมันปริมาณมากกว่าในเวลาเท่ากัน ซึ่งจากเป้าหมายของรัฐบาลที่ตั้งเป้าหมายไว้ว่าในปี พ.ศ.2555 จะผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพให้ได้ 8.5 ล้านลิตรต่อวัน [3] กระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องจะสามารถตอบสนองความต้องการได้ดีกว่าการผลิตแบบกะ มีงานวิจัยหลายฉบับที่การออกแบบกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนผสมต่อเนื่อง(Continuous-Stirred Tank Reactor, CSTR) และเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Plug Flow Reactor, PFR) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อจะไม่มีกวนผสมกันภายในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งไม่

เหมาะกับการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพเพราะสารตั้งต้นไม่ละลายซึ่งกันและกัน สำหรับ CSTR มีกระบวนการผลิตที่น่าสนใจเป็นอย่างมากคือของบริษัท Lurgi [4] ซึ่งเป็นกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพโดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) ด้วย CSTR ที่ต่อแบบอนุกรมและมีการแยกกลีเซอรินออกระหว่างถัง CSTR การต่ออนุกรมของ CSTR จะทำให้กระบวนการผลิตมีประสิทธิภาพดีกว่า CSTR แบบถังเดียวเมื่อมีขนาดรวมของ CSTR เท่ากัน การแยกกลีเซอรินออกระหว่างปฏิกิริยาจะทำให้ได้ปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพมากขึ้น ดังนั้นจึงมีความสนใจในการศึกษาถึงตัวแปรต่างๆ ในกระบวนการผลิตแบบนี้

งานวิจัยนี้นำเสนอแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มโดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันใน CSTR ที่ต่อกันแบบอนุกรม 2 ถังดังแสดงในรูปที่ 1.1 แบบจำลองในรูปจะถูกนำเสนอด้วยตัวแปรไร้มิติและนำมาใช้คำนวณเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ งานวิจัยนี้เป็นแนวทางเบื้องต้นในการสร้างโรงงานผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพแบบต่อเนื่องในอนาคตสำหรับประเทศไทย



รูปที่ 1.1 รูปจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพใน CSTR ที่มีการป้อนกลับเมทานอล

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพใน CSTR แบบอนุกรมที่มีการป้อนกลับเมทานอล
- 1.2.2 สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในเครื่องปฏิกรณ์และเครื่องแยกสาร
- 1.2.3 ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์คำนวณหาค่าตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อค่าผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพ

### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

- 1.3.1 สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันใน CSTR ที่ต่อแบบอนุกรม
- 1.3.2 สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในเครื่องแยกสาร
- 1.3.3 สร้างโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อใช้คำนวณหาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพ

### 1.4 ขั้นตอนการทำวิจัย

- 1.4.1 ค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลกระบวนการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพแบบต่อเนื่อง
- 1.4.2 ออกแบบกระบวนการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพแบบต่อเนื่อง
- 1.4.3 เลือกสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันและสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในการคำนวณภายใน CSTR
- 1.4.4 เลือกสมการเซมิเอมไพริคัล (Semi-Empirical Equation) เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์แอคติวิตีในเครื่องแยกสารและสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์
- 1.4.5 สร้างโปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อคำนวณผลของตัวแปรที่ต้องการทราบค่าต่อผลผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับการวิจัย

- 1.5.1 เข้าใจทฤษฎีที่ใช้ในกระบวนการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพแบบต่อเนื่อง
- 1.5.2 ทราบถึงตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อกระบวนการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพแบบต่อเนื่อง
- 1.5.3 มีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์
- 1.5.4 มีความรู้ความเข้าใจเกี่ยวกับการเขียน โปรแกรมคอมพิวเตอร์เพื่อใช้คำนวณหาค่าตัวแปรต่างๆ
- 1.5.5 เป็นแนวทางเบื้องต้นในการสร้างโรงงานผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพในอนาคต

## บทที่ 2

# หลักการและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 น้ำมันดีเซลชีวภาพ

แนวคิดเรื่องน้ำมันดีเซลชีวภาพเกิดขึ้นเนื่องจากปัญหาเรื่องความหนืดของน้ำมันพืช นักวิทยาศาสตร์จึงคิดค้นวิธีลดความหนืดของน้ำมันพืชลง โดยนำน้ำมันพืชมาผ่านกระบวนการเคมี เพื่อเปลี่ยนแปลงโครงสร้างให้คุณสมบัติของน้ำมันเหมาะสมกับการใช้งานกับเครื่องยนต์ น้ำมันที่ผ่านกระบวนการทางเคมีแล้วจะมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมาก

น้ำมันดีเซลชีวภาพจึงหมายถึงน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่ผ่านกระบวนการทางเคมีแล้ว เปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน น้ำมันดีเซลชีวภาพมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลแต่มีข้อดีกว่าคือ เป็นพลังงานสะอาด การเผาไหม้เป็นการเผาไหม้ที่สมบูรณ์มีคาร์บอนมอนอกไซด์น้อย ลดการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ซึ่งเป็นสาเหตุของปัญหาสภาวะโลกร้อน ลดการปล่อยซัลเฟอร์ไดออกไซด์และสารไฮโดรคาร์บอน การนำไปใช้ไม่ต้องดัดแปลงเครื่องยนต์ มีคุณสมบัติเป็นสารหล่อลื่น ลดการนำเข้าน้ำมันจากต่างประเทศและเป็นช่องทางระบายสินค้าทางการเกษตรทำให้พืชผลมีราคาสูงขึ้น [5-7] กระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพมี 3 วิธีคือ

1. ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันและแอลกอฮอล์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันและแอลกอฮอล์ที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
3. ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและแอลกอฮอล์

การเลือกใช้น้ำมันในการผลิตต้องคำนึงถึงปริมาณการเพาะปลูกในแต่ละประเทศ เช่น ประเทศอเมริกาเพาะปลูกถั่วเหลืองมากจึงใช้ถั่วเหลืองเป็นวัตถุดิบในการผลิต ประเทศในกลุ่มทวีปยุโรปใช้น้ำมันจากเมล็ดเรพเป็นวัตถุดิบ [8] สำหรับประเทศไทยเพาะปลูกพืชน้ำมัน 6 ชนิด น้ำมันปาล์มเป็นชนิดที่มีปริมาณผลผลิตสูงสุด รองลงมาคือน้ำมันมะพร้าว ดังนั้นในไทยจึงเลือกใช้น้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ น้ำมันที่ใช้จะเป็นตัวแปรที่สำคัญในการกำหนดคุณสมบัติของน้ำมันดีเซลชีวภาพ ตารางที่ 2.1 แสดงคุณสมบัติของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันหลายชนิด

ค่าไอโอดีนเป็นค่าที่แสดงถึงความอิ่มตัวของน้ำมัน ถ้ามีค่าต่ำแสดงว่ามีพันธะคู่หรือพันธะสามน้อยหรือมีความอิ่มตัวมาก ถ้าค่าสูงแสดงว่ามีพันธะคู่หรือพันธะสามมาก การมีพันธะที่ไม่อิ่มตัวมาก โมเลกุลที่ไม่อิ่มตัวจะทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้เป็นสารโพลีเมอร์ที่มีคุณสมบัติคล้ายพลาสติกซึ่งจะทำให้เครื่องยนต์ขัดข้องได้ ค่าเปอร์ออกไซด์เป็นค่าที่แสดงถึงความสามารถในการถูกออกซิเดชัน (Oxidation) ของน้ำมัน ค่าสปอนนิฟิเคชันคือค่าที่แสดงถึงปริมาณโฟเทสซีเอ็มไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาพอกติดกับน้ำมัน 1 กรัม เป็นค่าที่แสดงถึงความยาวของสายโซ่

คาร์บอนในโมเลกุลของน้ำมันดีเซลชีวภาพ ถ้าค่าสปอนนิฟิเคชันมีค่ามากแสดงว่าสายโซ่สั้น ความยาวของสายโซ่แสดงถึงพลังงาน สายโซ่ยาวมากพลังงานมากสายโซ่สั้นพลังงานน้อย เลขซีเทนคือความสามารถในการจุดระเบิดของละอองน้ำมันที่ถูกฉีดออกมา น้ำมันดีเซลชีวภาพที่ดีจะมีค่าซีเทนมาก [9]

ตารางที่ 2.1 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซลชีวภาพตามชนิดของน้ำมันที่ใช้ผลิต [9]

Oil	AV	SV	IV	PV	Moisture content (wt%)	HHVs (kJ/g)	CN
Pongamia	0.5	194	84	15.78	0.16	40.2	55.53
Neem	0.6	189	99	16.08	0.35	40.2	52.9
Palm	0.2	201	57	11.31	0.19	40.3	60.62
Cotton seed	0.3	199	76	12.52	0.52	40.1	56.63
Rice bran	0.4	188	100	15.02	0.45	40.2	52.83
Gingelly	0.1	188	113	14.66	0.72	40.0	49.905
Groundnut	0.2	187	111	19.21	0.24	39.0	50.51
Coconut	0.1	259	9	1.52	0.82	38.7	65.34

AV คือค่าความเป็นกรด (Acid Value)

SV คือค่าสปอนนิฟิเคชัน (Saponification Value)

IV คือค่าไอโอดีน (Iodine Value)

PV คือค่าเปอร์ออกไซด์ (Peroxide Value)

HHVs คือค่าความร้อนสูงสุด (Higher Heating Values)

CN คือเลขซีเทน (Cetane Number) ของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ผลิตได้

### 2.1.1 คุณสมบัติของน้ำมันปาล์ม

องค์ประกอบของน้ำมันเป็นตัวกำหนดคุณภาพของน้ำมันดีเซลชีวภาพ ถ้าน้ำมันที่ใช้เป็นน้ำมันที่มีกรดไขมันอิ่มตัวเป็นองค์ประกอบมาก น้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้ก็จะเป็นไขได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ แต่ถูกออกซิไดซ์และเกิดเป็นสารโพลีเมอร์ได้ยาก [9] คุณสมบัติของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์มีคุณสมบัติตามตารางที่ 2.2 และ 2.3

ตารางที่ 2.2 คุณสมบัติของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ [1]

Kinematic Viscosity at 38°C [mm <sup>2</sup> /s]	39.6
Cetane Number	42.0
Cloud Point [°C]	31.0
Flash Point [°C]	267
Density [kg/L]	0.918

ตารางที่ 2.3 ปริมาณกรดไขมันในสายโซ่ของน้ำมันปาล์ม [10]

ชนิดของกรดไขมันอิสระ	ปริมาณกรดไขมัน (ร้อยละ)
Lauric	0.1
Myristic	1.0
Palmitic	42.8
Stearic	4.5
Oleic	40.5
Linoleic	10.1
Linolenic	0.2

จากตาราง 2.3 จะเห็นว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่ของน้ำมันปาล์มเป็นกรดไขมันชนิดอิ่มตัวคือกรดปาล์มมิติก (Palmitic, C16:0) และเกือบอิ่มตัวคือกรดโอเลอิก (Oleic, C18:1) ทำให้น้ำมันดีเซลชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มไม่เหมาะกับการใช้ในประเทศที่มีอากาศหนาว เพราะความอิ่มตัวของกรดไขมันจะทำให้น้ำมันดีเซลชีวภาพเป็นไขที่อุณหภูมิต่ำ

### 2.1.2 มาตรฐานของน้ำมันดีเซลชีวภาพ

น้ำมันดีเซลชีวภาพที่ผลิตได้ในแต่ละแห่งจะมีองค์ประกอบและคุณภาพไม่เหมือนกัน ขึ้นอยู่กับความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นและกระบวนการผลิต ดังนั้นเพื่อให้เป็นมาตรฐานสำหรับน้ำมันดีเซลชีวภาพเพื่อการจำหน่าย กรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงานได้ออกประกาศเรื่องการกำหนดลักษณะและคุณภาพน้ำมันดีเซลชีวภาพสำหรับจำหน่ายต้องมีคุณสมบัติดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซลชีวภาพ [11]

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงสุด		วิธีทดสอบ	
1	เมทิลเอสเทอร์ (Methyl Ester, % wt.)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่ต่ำกว่า	96.5	EN 14103

ตารางที่ 2.4 (ต่อ)

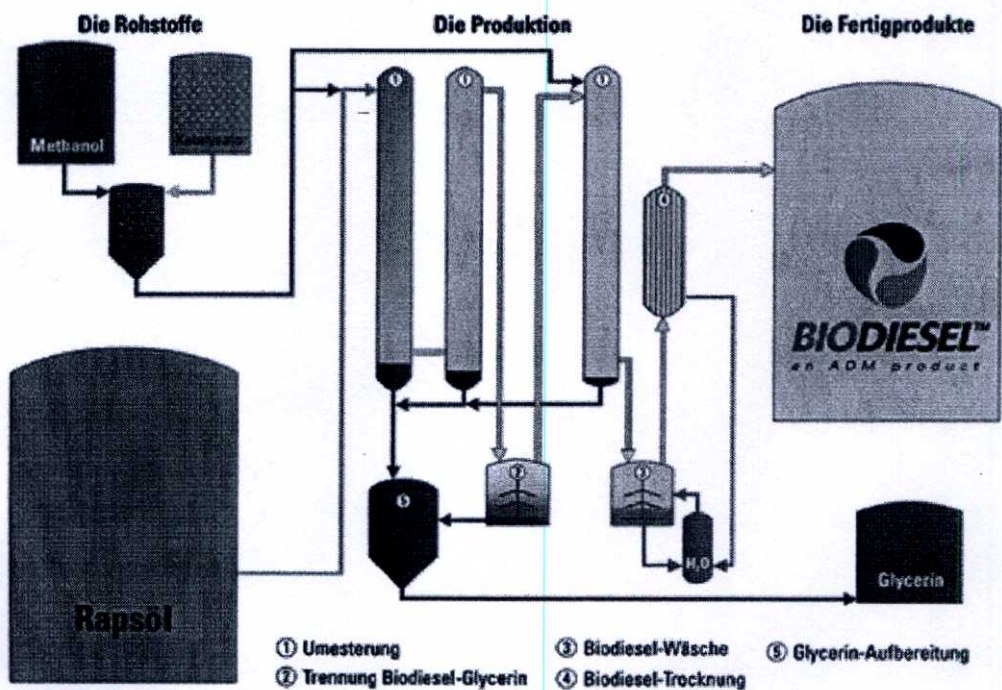
14	ค่าไอโอดีน (Iodine Value,	กรัมไอโอดีน/100 กรัม <i>g Iodine/100g</i> )	ไม่สูงกว่า	120	EN 14111
15	กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ (Linolenic Acid Methyl Ester,	ร้อยละ โดยน้ำหนัก %wt.)	ไม่สูงกว่า	12.0	EN 14103
16	เมทานอล (Methanol,	ร้อยละ โดยน้ำหนัก %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14110
17	โมนอกลิเซอไรด์ (Monoglyceride,	ร้อยละ โดยน้ำหนัก %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.80	EN 14105
18	ไดกลิเซอไรด์ (Diglyceride,	ร้อยละ โดยน้ำหนัก %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
19	ไตรกลิเซอไรด์ (Triglyceride,	ร้อยละ โดยน้ำหนัก %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
20	กลีเซอรินอิสระ (Free glycerin,	ร้อยละ โดยน้ำหนัก %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.02	EN 14105
21	กลีเซอรินทั้งหมด (Total glycerin,	ร้อยละ โดยน้ำหนัก %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.25	EN 14105
22	โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียมและ โพแทสเซียม) (Group I metals (Na+K),	มิลลิกรัม/กิโลกรัม <i>mg/kg</i> )	ไม่สูงกว่า	5.0	EN 14108 และ EN 14109
	โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม) (Group I metals (Ca+Mg),	มิลลิกรัม/กิโลกรัม <i>mg/kg</i> )	ไม่สูงกว่า	5.0	Pr EN 14538
23	ฟอสฟอรัส (Phosphorus,	ร้อยละ โดยน้ำหนัก %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 4951
24	สารเติมแต่ง (ถ้ามี) (Additive)		จากอธิบดีกรมธุรกิจพลังงานให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบ		

ณ. ปัจจุบัน พ.ศ. 2552 มีโรงงานที่กรมธุรกิจพลังงานอนุญาตให้สามารถจัดจำหน่ายน้ำมันดีเซลชีวภาพร้อยละ 100 ที่ได้ตามมาตรฐานอยู่ 12 แห่ง กำลังการผลิตรวมต่อวันคือ 4,405,800 ลิตรต่อวัน

ซึ่งยังไม่เพียงพอสำหรับความต้องการตามที่รัฐบาลตั้งเป้าไว้ในปี 2555 กระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องสามารถผลิตน้ำมันได้ตลอด 24 ชั่วโมง จะเป็นกระบวนการที่จะสามารถตอบสนองความต้องการใช้งานได้ดีกว่าแบบกะ

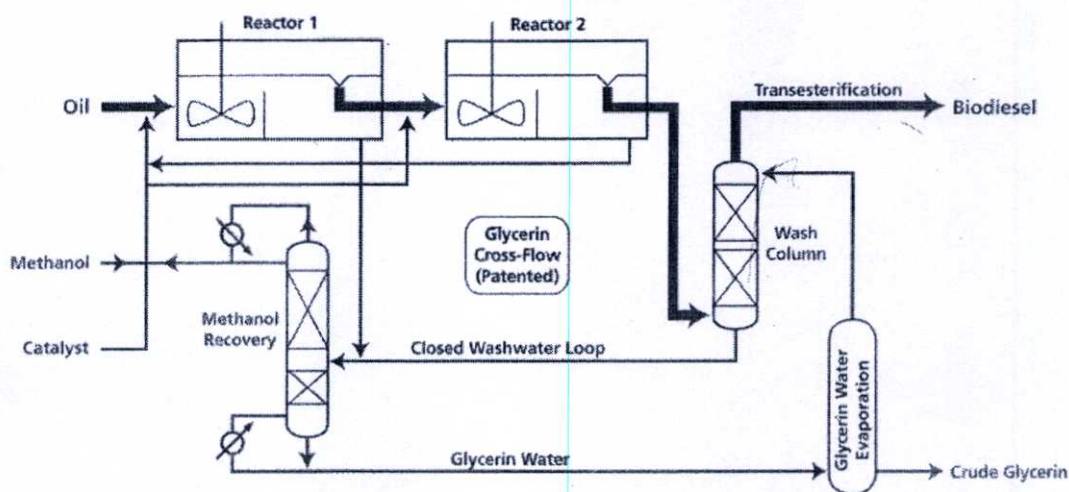
## 2.2 การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพแบบต่อเนื่อง

กระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพในไทยส่วนใหญ่จะเป็นแบบกะ เพราะสามารถควบคุมการผลิตได้ง่ายกว่าแบบต่อเนื่อง แต่คุณภาพน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้ออกมาจะไม่สามารถผลิตแบบต่อเนื่องจะให้น้ำมันที่มีคุณภาพสม่ำเสมอมากกว่า และยังประหยัดพลังงานและแรงงาน ในต่างประเทศมีบริษัทที่ใช้กระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องคือ บริษัท Henkel เป็นการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพด้วยกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อดีคือได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์สูง แต่มีข้อเสียคือต้นทุนสูงเนื่องจากต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูง บริษัท Olemuhle Leer Conneman ประเทศเยอรมันออกแบบกระบวนการผลิตที่เรียกว่า CD process (Continuous Deglycerolization process) ตามรูปที่ 2.1 เป็นกระบวนการผลิตที่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 65-70 องศาเซลเซียส ความดันต่ำ ดังนั้นต้นทุนจึงถูก แต่มีข้อเสียคือน้ำมันที่ใช้ต้องมีกรดไขมันอิสระน้อยกว่าร้อยละ 2 [8]



รูปที่ 2.1 CD process [12]

บริษัท Lurgi เป็นบริษัทที่ออกแบบกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพมากกว่า 15 ปีได้ออกแบบกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพคังรูปที่ 2.2 โดยใช้น้ำมันที่รับประทานได้หรือไขมันทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์ถึงกวนต่อเนื่อง 2 ถัง โดยมีขั้นตอนแยกกลีเซอรินออกระหว่างเครื่องปฏิกรณ์และนำชั้นกลีเซอรินในถังที่สองกลับมาใช้ใหม่ กลีเซอรินที่แยกออกมาในถังแรกได้นำไปแยกเมทานอลออกเพื่อให้ได้กลีเซอรินบริสุทธิ์ ผลิตภัณฑ์น้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ถึงที่สองจะเข้าสู่ขั้นตอนการล้างทำความสะอาดในหอล้างแล้วผ่านการทำให้แห้งจะได้น้ำมันดีเซลชีวภาพที่พร้อมใช้ กระบวนการผลิตแบบนี้ก่อนที่จะทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันถ้าน้ำมันที่ใช้มีกรดไขมันอิสระน้อยกว่าร้อยละ 0.1 ไม่จำเป็นต้องทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระออกก่อน กระบวนการดังกล่าวถ้าใช้น้ำมันจากเมล็ดศพ 1,000 กิโลกรัมและเมทานอลประมาณ 96 กิโลกรัมจะให้น้ำมันดีเซลชีวภาพประมาณ 1,000 กิโลกรัมและกลีเซอรินประมาณ 125 กิโลกรัม คุณภาพน้ำมันดีเซลชีวภาพตามมาตรฐาน E DIN 51606/EN 14214 ซึ่งเป็นปริมาณและคุณภาพของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่น่าพอใจ [4] ดังนั้นกระบวนการผลิตแบบนี้มีความน่าสนใจที่จะนำมาวิเคราะห์ถึงตัวแปรที่ใช้ในการผลิตต่างๆ

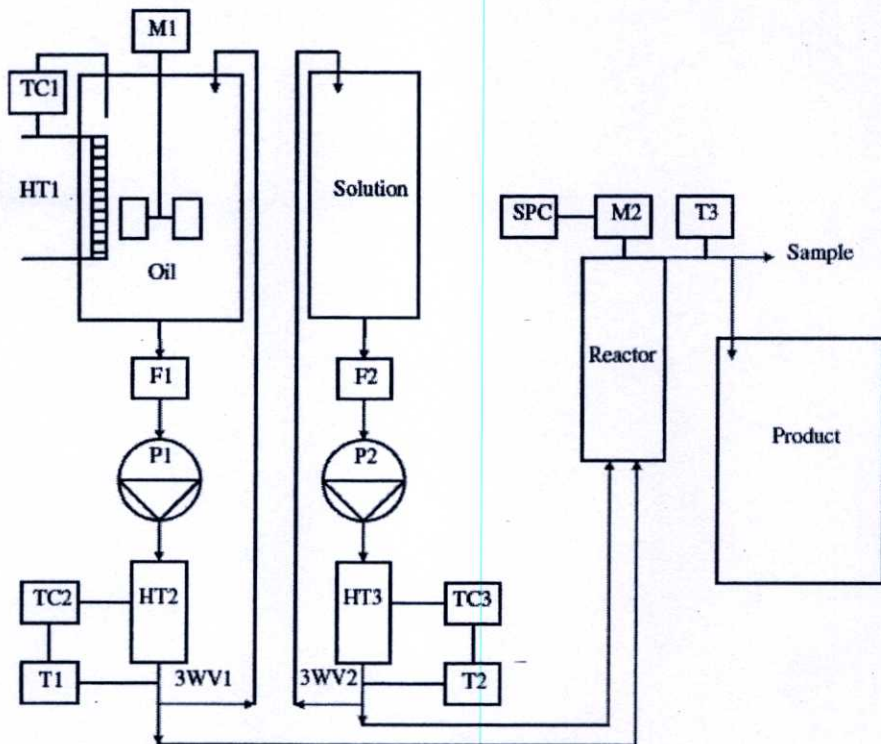


รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตของบริษัท Lurgi [4]

มีงานวิจัยหลายงานที่ออกแบบกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องเพื่อเป็นแนวทางในการพัฒนาเพื่อการผลิตจริง เครื่องปฏิกรณ์ที่นิยมใช้กันในการออกแบบกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องคือ CSTR

Leevijit และคณะ [3] ออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องแบบถังกวนเชิงกล 6 ชั้นคังรูปที่ 2.3 สำหรับผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพเพื่อจำหน่าย ด้วยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอลที่อัตราส่วน 1 : 6 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาถึงผลของเวลาใน

การทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ (Residence time,  $\theta$ ) และความเร็วในการกวนผสม พบว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องแบบถังกวนเชิงกล 6 ชั้นสามารถลดเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาลงเหลือ 3-12 นาทีที่ความเร็วในการกวนผสมต่างๆ พบว่าเมื่อใช้เวลาทำปฏิกิริยา 6-12 นาทีความเร็วในการกวนผสม 200 รอบต่อนาที จะให้ความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพร้อยละ 97.5-99.2 ซึ่งเป็นไปตามมาตรฐานสำหรับการจัดจำหน่าย นอกจากนี้ยังพบว่าถ้าเพิ่มความเร็วในการกวนผสมมากเกินไปจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง

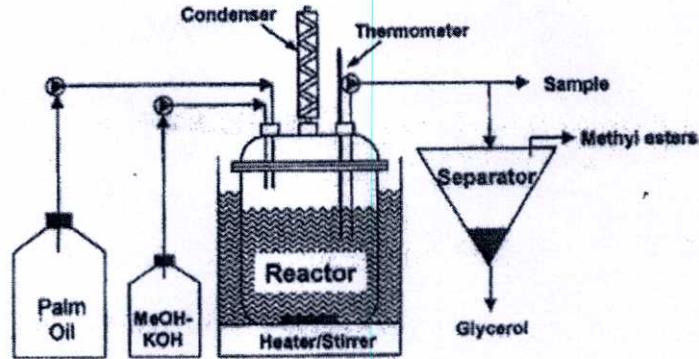


รูปที่ 2.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องแบบถังกวนเชิงกล 6 ชั้น [3]

Van Gerpen [5] เสนอการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพโดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันใน CSTR 2 ถังอนุกรม ในถังแรกเติมแอลกอฮอล์ประมาณร้อยละ 80 โดยมวล ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากถังแรกทำการแยกกลีเซอรินออกก่อนเข้าสู่ CSTR ต่อเนื่องถังที่ 2 แล้วจึงเติมแอลกอฮอล์อีกร้อยละ 20 โดยมวลลงใน CSTR ต่อเนื่องถังที่สองเพื่อทำปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์น้ำมันจากถังแรก กระบวนการผลิตแบบนี้จะใช้ปริมาณแอลกอฮอล์เพื่อเข้าสู่ปฏิกิริยาที่สมบูรณ์น้อยกว่ากระบวนการผลิตที่มี CSTR ถังเดียว

Darnoko และ Cheryan [13] ทำการทดลองผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มใน CSTR ต่อเนื่องขนาด 1 ลิตรตามรูปที่ 2.4 เพื่อหาเวลาในการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ที่ให้ความเข้มข้น

ของน้ำมันดีเซลชีวภาพมากที่สุด พบว่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ให้ปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพมากที่สุดคือ 60 นาทีมีค่าความเข้มข้นของน้ำมันดีเซลชีวภาพร้อยละ 78.26 รองลงมาคือ 70 นาที และ 40 นาทีตามลำดับ



รูปที่ 2.4 เครื่องปฏิกรณ์ถังกวนต่อเนื่องของ Damoko และ Cheryan [13]

สำหรับ CSTR แบบถังเดียวจะมีข้อเสียคือความเข้มข้นของสารตั้งต้นจะลดลงอย่างรวดเร็ว ทำให้ค่าคอนเวอร์ชัน (Conversion, X) มีค่าต่ำ การนำ CSTR ขนาดเล็กลงมาต่อกันแบบอนุกรม (เมื่อขนาดรวมเท่ากับถังเดียว) จะทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นใน CSTR แต่ละถังค่อยๆลดลง จะทำให้ค่าคอนเวอร์ชันมีค่าสูงขึ้น

จากกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องที่กล่าวมา การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพของบริษัท Lurgi มีความน่าสนใจเพราะการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่องสองถังทำให้ค่าคอนเวอร์ชันมากขึ้น การนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่เป็นการลดต้นทุนการผลิตและการแยกกลีเซอรินออก ระหว่างกระบวนการทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นได้น้ำมันดีเซลชีวภาพปริมาณสูงขึ้น ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้สร้างแบบจำลองกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพแบบต่อเนื่องลักษณะคล้ายของบริษัท Lurgi คือใช้ CSTR 2 ถังต่ออนุกรมกัน โดยระหว่างถังมีการแยกกลีเซอรินออกโดยเครื่องแยกสารและมีการป้อนเมทานอลที่อยู่ในชั้นกลีเซอรินที่เป็นผลิตภัณฑ์จาก CSTR ถังที่ 2 กลับมาใช้ใหม่ตามรูปที่ 1.1 แล้วใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์แก้แบบจำลองคณิตศาสตร์ที่สร้างขึ้นเพื่อหาว่าตัวแปรตัวใดที่มีผลต่อปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพ เพื่อจะเป็นแนวทางเบื้องต้นสำหรับการพัฒนาไปสู่การสร้างกระบวนการผลิตที่มีขนาดใหญ่ขึ้น

### บทที่ 3 ทฤษฎี

#### 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนผสมต่อเนื่อง [14-17]

การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์มีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับวิศวกรเคมี เพื่อให้เครื่องปฏิกรณ์มีขนาดที่เหมาะสมกับความต้องการและเหมาะสมกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์จึงต้องคำนึงถึงวัฏภาคของสาร ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา โรงงานอุตสาหกรรมที่ต้องการกำลังผลิตจำนวนมากจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่อง เพราะทำงานในสถานะคงตัว (Steady State) ควบคุมได้ง่าย ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพสม่ำเสมอ ลดขั้นตอนการเทสารเข้าออกจากเครื่องปฏิกรณ์ สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องมีอยู่หลายชนิดเช่น CSTR, PFR และเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดบรรจุ (Packed Bed Reactor, PBR) ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์จะคำนวณโดยเริ่มจากการดุลโมลของเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่องคือ

$$F_{i0} - F_i + \int_V r_i dV = \frac{dN_i}{dt} \quad (3.1)$$

เมื่อ  $F_{i0}$  และ  $F_i$  คืออัตราการไหลเชิงโมลของสารที่เข้าและออกจากเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

$V$  คือปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์

$r_i$  คืออัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร  $i$  ในเครื่องปฏิกรณ์

$N_i$  คือโมลของสาร  $i$  ที่อยู่ในระบบที่เวลา  $t$

สำหรับ CSTR ทำงานในสถานะคงตัว จำนวนโมลของสาร  $i$  ที่อยู่ในระบบจะไม่เปลี่ยนแปลงตามเวลาดังนั้นจะได้ว่า

$$\frac{dN_i}{dt} = 0 \quad (3.2)$$

และเนื่องจากการผสมที่สมบูรณ์แบบใน CSTR อุณหภูมิและความเข้มข้นของสารในทุกตำแหน่งใน CSTR จะเท่ากันและเท่ากับที่ทางออกของ CSTR จึงอาจกล่าวได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาทุกตำแหน่งใน CSTR เท่ากัน

$$\int_V r_i dV = Vr_i \quad (3.3)$$

ดังนั้นการคูณโมลของสาร  $i$  ใน CSTR คือ

$$F_{i0} - F_i = -r_i V \quad (3.4)$$

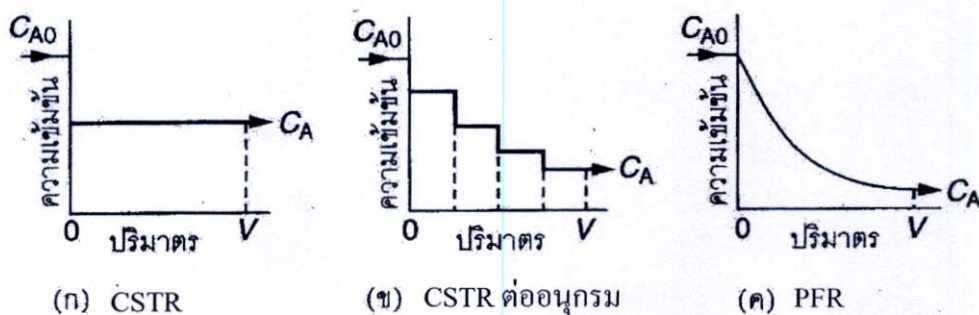
สมการการออกแบบ CSTR กำหนดขนาดของเครื่องปฏิกรณ์โดยดูจากค่าคอนเวอร์ชันได้ดังนี้

$$V = \frac{F_{i0} X}{(-r_i)_{exit}} \quad (3.5)$$

เมื่อ  $X$  คือค่าคอนเวอร์ชันของสาร  $i$

จากสมการจะเห็นว่าถ้าต้องการค่าคอนเวอร์ชันมากจำเป็นต้องเพิ่มปริมาตรขึ้น จุดนี้คือข้อเสียของ CSTR เพราะความเข้มข้นของสารป้อนจะลดลงอย่างฉับพลันเมื่อเข้าสู่ CSTR และมีค่าต่ำทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นมีค่าต่ำมาก ในกรณีที่ต้องการให้ค่าคอนเวอร์ชันมีค่าสูงจำเป็นต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดใหญ่ โดยเมื่อนำมาเทียบกับสมการการออกแบบของ PFR สมการที่ (3.6) PFR จะมีปริมาตรเล็กกว่า CSTR เมื่อค่าคอนเวอร์ชันเท่ากัน

$$V = F_{i0} \int_0^X \frac{dX}{(-r_i)} \quad (3.6)$$



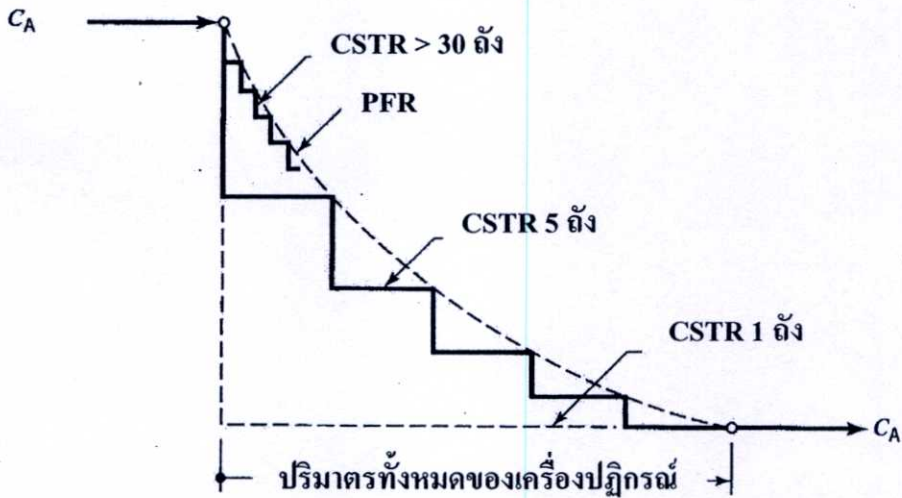
รูปที่ 3.1 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่างๆ [16]

จากรูปที่ 3.1 แสดงให้เห็นว่า CSTR ถึงเดียวความเข้มข้นจะลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเข้าสู่ CSTR (รูป ก) แต่สำหรับ PFR ความเข้มข้นจะค่อยๆลดลงตามความยาวของท่อ (รูป ค) แต่เมื่อต่อ CSTR

แบบอนุกรม (CSTR in series) จะทำให้ความเข้มข้นของสารค่อยๆ ลดลง เมื่อเข้าสู่ CSTR แต่ละเครื่องที่ต่ออนุกรมกัน

3.1.1 การต่ออนุกรมเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน

เพื่อแก้ปัญหาเรื่องความเข้มข้นที่ลดลงอย่างรวดเร็วทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละถังมีค่าต่ำ การต่ออนุกรม CSTR จำนวนมากทำให้รูปแบบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารจะเหมือน PFR ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 การเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารใน CSTR ที่ต่อแบบอนุกรมกับ PFR [17]

การต่ออนุกรม CSTR เมื่ออัตราการไหลเชิงปริมาตรคงที่ ( $V = V_0$ ) จากสมการที่ 3.5

$$\tau = \frac{V}{V_0} = \frac{C_{i0} - C_i}{(-r_i)_{exit}} \tag{3.7}$$

เมื่อ  $C_{i0}$  และ  $C_i$  คือความเข้มข้นของสาร  $i$  ที่เข้าและออกจาก CSTR

$\tau$  คือเวลาที่สาร  $i$  ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์

ถ้ากำหนดให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นคือ



และให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยเขียนรูปสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$-r_A = kC_A \quad (3.9)$$

เมื่อรวมสมการที่ (3.7) และ (3.9) แล้วจัดรูปใหม่จะได้

$$C_A = \frac{C_{A0}}{1 + \tau k} \quad (3.10)$$

จากนิยามของค่าคอนเวอร์ชัน ความเข้มข้นของสารในวัฏภาคของเหลวจะเขียนได้เป็น

$$C_A = C_{A0}(1 - X) \quad (3.11)$$

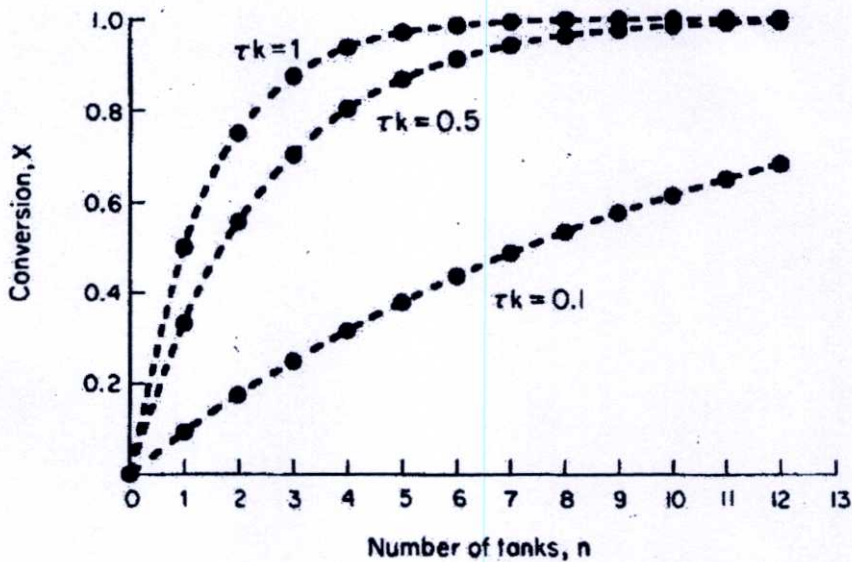
แทนลงในสมการที่ (3.10) จะได้ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคอนเวอร์ชันกับเวลาที่สารทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เป็น

$$X_A = \frac{\tau k}{1 + \tau k} \quad (3.12)$$

สำหรับปฏิกิริยาอันดับ 1  $\tau k$  จะเรียกว่าเลขแดมโคเลอร์ (Damköhler numbers,  $Da$ ) ค่า  $Da$  เป็นตัวแปรไร้มิติที่ช่วยในการประมาณค่าคอนเวอร์ชันอย่างรวดเร็ว ใน CSTR ( $Da = \frac{V_k}{V_0}$ )  $Da$  เป็นค่าที่แสดงถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นเทียบกับอัตราเร็วการเคลื่อนที่ของสารตั้งต้น ณ จุดเข้าเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อค่า  $Da$  น้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.1 จะทำให้ค่าคอนเวอร์ชันน้อยกว่าร้อยละ 10 แต่ถ้าค่า  $Da$  มากกว่าหรือเท่ากับ 10 ค่าคอนเวอร์ชันจะมีค่ามากกว่าร้อยละ 90 เมื่อ CSTR ต่ออนุกรม  $n$  ถึงและไม่มี การแยกสารใดๆ ออกระหว่างเครื่องปฏิกรณ์และเครื่องปฏิกรณ์ แต่ละถังมีขนาดเท่ากันจะได้ค่าคอนเวอร์ชันของปฏิกิริยาอันดับ 1 แบบไม่ผันกลับคือ

$$X_A = 1 - \frac{\tau k}{(1 + \tau k)^n} \quad (3.13)$$

เมื่อวาดกราฟระหว่างค่าคอนเวอร์ชันและจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ที่ต่อกันแบบอนุกรมสำหรับปฏิกิริยาอันดับ 1 จะได้ตามรูปที่ 3.3



รูปที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคอนเวอร์ชันและจำนวนเครื่องปฏิกรณ์ถึงกวนสำหรับปฏิกิริยาอันดับ 1 แบบไม่ผันกลับ [14]

จากรูปจะพบว่าเมื่อค่า  $Da$  มากกว่า 1 การต่ออนุกรม CSTR เพียงสองถึงสามถังก็จะให้ค่าคอนเวอร์ชันเกินร้อยละ 90 แล้วดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องต่อเครื่องปฏิกรณ์มากเกินไป การต่อเครื่องปฏิกรณ์มากเกินไปทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นในการเพิ่มอุปกรณ์ต่างๆ

สำหรับปฏิกิริยาอันดับ 2 แบบไม่ผันกลับสมการที่ (3.12) เขียนใหม่เป็น

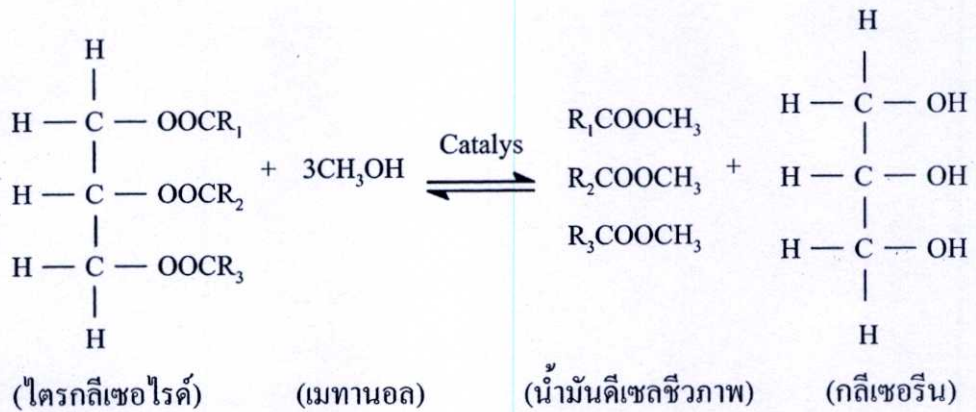
$$X = \frac{(1 + 2Da) - \sqrt{1 + 4Da}}{2Da} \quad (3.14)$$

เมื่อ  $Da = \tau k C_{A0}$  จะเห็นว่าค่า  $Da$  ของปฏิกิริยาแต่ละแบบจะมีค่าไม่เท่ากัน

### 3.2 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์หรือเรียกทั่วไปว่าน้ำมันหรือไขมันกับแอลกอฮอล์โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง กรดหรือเอนไซม์ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เรียกว่าเอสเทอร์ โดยเรียกชื่อเอสเทอร์ตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ แอลกอฮอล์ที่นิยมนำมาผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพคือ เมทานอลเพราะมีราคาถูกและมีโมเลกุลขนาดเล็กสามารถเข้าทำปฏิกิริยา

ได้ง่าย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือด่างเพราะเกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่ากรดและมีราคาถูกกว่าเอนไซม์ สมการเคมีข้างล่างแสดงปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันกับเมทานอล [10]



การเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันจะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา 3 ขั้นตอนดังสมการที่ (3.15)-(3.17)



เมื่อ TG, DG, MG, GL, M, B คือ ไตรกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, โมโนกลีเซอไรด์, กลีเซอริน, เมทานอลและน้ำมันดีเซลชีวภาพ ตามลำดับในทางทฤษฎีอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อ น้ำมันปาล์มที่ใช้เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์คือ 3 : 1 แต่ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ จำเป็นต้องใช้เมทานอลปริมาณมากเกินพอ เพื่อผลักดันให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้มากขึ้น

### 3.2.1 อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน

การสร้างแบบจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพใน CSTR แบบอนุกรมที่มีการป้อนกลับเมทานอล จำเป็นต้องทราบถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ มีนักวิจัยหลายท่านทำการทดลองเพื่อหาว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันแท้จริงที่ไม่ถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวลระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์นั้นมีค่าเป็นเท่าไร ขั้นตอนการเกิดเมทิลเอสเทอร์จะมี 2 ขั้นตอนคือการถ่ายเทมวลระหว่างเมทานอลและน้ำมันปาล์มและปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน

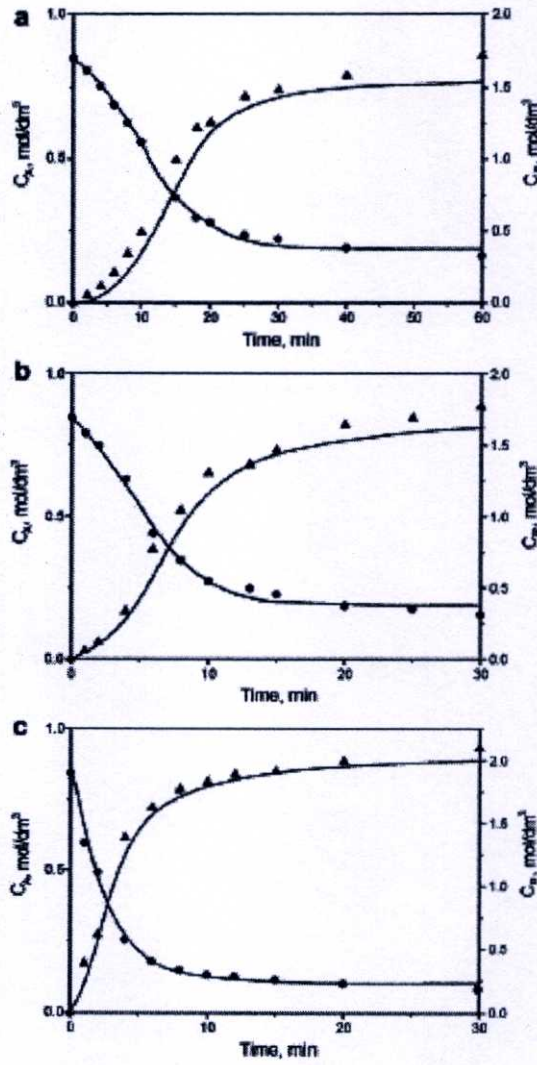
ของเมทานอลและน้ำมันปาล์ม ขั้นตอนการถ่ายเทมวลจะขึ้นอยู่กับอัตราการกวนผสมและอุณหภูมิ [18]

จักรพงษ์ [6] ทดลองหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลที่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเติมตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูรัล (THF) ลงในของผสมทำให้สารตั้งต้นเป็นเนื้อเดียวกัน เพื่อให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริง ได้ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆตามตารางที่ 3.1 มีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ ( $E_a$ ) ในช่วง 11.9-20.6 kcal/mol

ตารางที่ 3.1 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ) [6]

$k_i$	30 องศาเซลเซียส	40 องศาเซลเซียส	50 องศาเซลเซียส	60 องศาเซลเซียส
$k_1$	0.063	0.139	0.257	0.785
$k_{1Re}$	0.396	0.595	1.427	4.249
$k_2$	0.090	0.253	0.391	0.587
$k_{2Re}$	0.066	0.155	0.263	0.395
$k_3$	0.088	0.374	0.686	2.219
$k_{3Re}$	0.199	0.373	1.272	2.805

Olivera และคณะ [18] ทดลองหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลและน้ำมันถั่วเหลืองที่อุณหภูมิต่ำ จากการทดลองพบว่าในช่วงแรกอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาคของเมทานอลกับน้ำมันเนื่องจากสารทั้งสองไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ช่วงที่สองเมื่อสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันแล้วอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะถูกควบคุมด้วยปฏิกิริยาเคมี ทำให้กราฟของอัตราการเกิดปฏิกิริยามีลักษณะเป็นรูปตัวเอส (S) ตรงตามที่ Olivera และคณะตั้งสมมุติฐานไว้ นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้นการจำกัดการเกิดปฏิกิริยาด้วยการถ่ายเทมวลจะหายไปเพราะการละลายเป็นเนื้อเดียวกันของเมทานอลและน้ำมันจะดีขึ้นดังรูปที่ 3.4 ที่อุณหภูมิสูงขึ้นกราฟจะเปลี่ยนไปไม่คล้ายรูปตัวเอสเหมือนที่อุณหภูมิต่ำ



รูปที่ 3.4 อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับน้ำมันถั่วเหลือง เมื่อ a คือ อุณหภูมิ 10 องศาเซลเซียส, b คืออุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส, c คืออุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส [18]

Noureddini และ Zhu [19] แก้ปัญหาการไม่เป็นเนื้อเดียวกันของน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอล ด้วยการกวนผสม ทำการทดลองที่  $3,100 \leq N_{Re} \leq 12,400$  เมื่อ  $N_{Re} = \frac{nD^2\rho}{\mu}$  (n คือความเร็วในการหมุนของใบพัด, D คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของใบพัด,  $\rho$  คือความหนาแน่นของของไหลและ  $\mu$  คือ ความหนืดของของไหล) อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันถั่วเหลืองเท่ากับ 6: 1 ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.2 โดยมวลของน้ำมัน พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับสองมีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาตามตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส,  $N_{Rc} = 6,200$  ( $\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

[19]

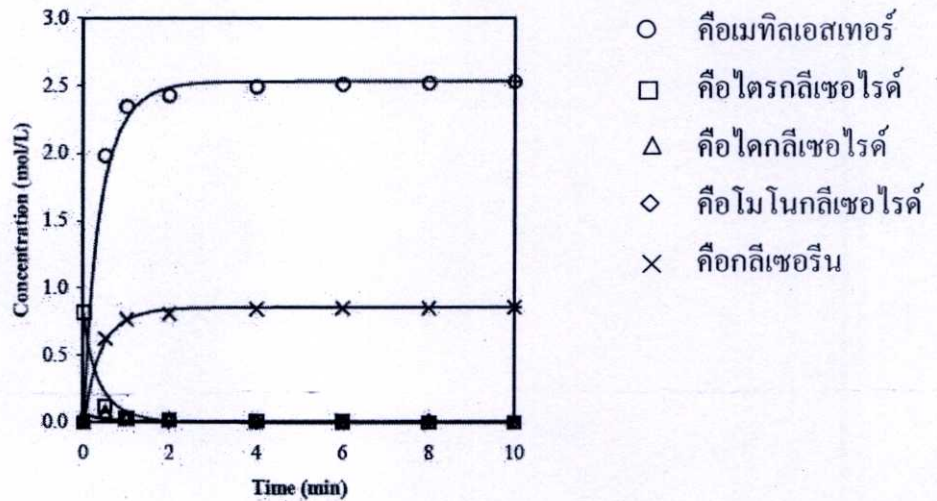
$k_i$	Without shunt reaction	With shunt reaction
$k_1$	0.05	0.049
$k_{1Re}$	0.11	0.102
$k_2$	0.215	0.218
$k_{2Re}$	1.228	1.280
$k_3$	0.242	0.239
$k_{3Re}$	0.007	0.007

Shunt reaction คือปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่ไม่เกิดขึ้น 3 ขั้นตอนตามสมการที่ (3.15)-(3.17) แต่ไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับเมทานอลแล้วได้น้ำมันดีเซลชีวภาพและกลีเซอรินในขั้นตอนเดียว เมื่อเปรียบเทียบค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาเมื่อรวมผลของ Shunt reaction และ ไม่รวมจะเห็นว่ามีความใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องคิดผลของ Shunt reaction เมื่อคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ มีค่าในช่วง 6.42-19.86 kcal/mol เมื่อ  $N_{Rc}=6,200$  และในช่วง 5.18-18.77 kcal/mol เมื่อ  $N_{Rc} = 12,400$  ดังนั้นการกวนผสมจะช่วยให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าลดลง ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น

ดังนั้นการแก้ปัญหาของเมทานอลและน้ำมันไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันสามารถทำได้โดยเติมตัวทำละลายเพิ่มอัตราส่วนผสมให้มากขึ้นและเพิ่มอุณหภูมิ สำหรับการผลิตเพื่อการจำหน่าย การเติมตัวทำละลายจะทำให้มีค่าใช้จ่ายที่เพิ่มขึ้น ต้นทุนของน้ำมันดีเซลชีวภาพสูงขึ้นต้องจำหน่ายน้ำมันแพงขึ้น การกวนผสมที่มากเกินไปทำให้ต้องใช้เวลาในขั้นตอนแยกกลีเซอรินและน้ำมันดีเซลชีวภาพนานมากขึ้นเนื่องจากสารการกระจายตัวเป็นหยดเล็กๆในแต่ละวัฏภาค ดังนั้นถ้าต้องการใช้การกวนผสมเพื่อแก้ปัญหาก็ไม่เป็นเนื้อเดียวกันของเมทานอลและน้ำมัน เมื่อใกล้สิ้นสุดปฏิกิริยาควรลดอัตราการกวนผสมลง หรือถ้าใช้เครื่องปฏิกรณ์สองถัง ถึงที่สองควรมีอัตราการกวนน้อยกว่าถึงแรก

Leevijit และคณะ [20] ทำการทดลองหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยมีโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยมวลของน้ำมันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลและน้ำมันปาล์มคือ 6: 1 แบบจำลองที่ใช้กำหนดให้เป็นปฏิกิริยาอันดับที่ 2 โดยสมมุติให้น้ำมันต้องทำปฏิกิริยา 3 ขั้นตอนตามสมการที่ (3.15)-(3.17) เมื่อทำการทดลองพบว่าการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกจะเกิดขึ้นได้ช้าเนื่องจากสารตั้งต้นทั้งสองชนิดยังไม่เป็นเนื้อเดียวกันการเกิดปฏิกิริยาจะถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวลของสารระหว่างวัฏภาคและปฏิกิริยาจะค่อยๆเร็วขึ้นเนื่องจากน้ำมันดีเซลชีวภาพที่เกิดขึ้นจะเป็นตัวทำละลายให้สารตั้งต้นทั้งสองตัวรวมเนื้อเดียวกันและจะค่อยๆคงที่เมื่อสารตั้งต้นหมดไป

เมื่อวาดกราฟระหว่างความเข้มข้นกับเวลา กราฟที่ได้จะมีลักษณะเหมือนตัวเอส Leevijit และคณะ ได้ทำการแก้ปัญหาเรื่องการไม่เป็นเนื้อเดียวกันของสารด้วยการกวนผสม โดยกวนผสมที่  $N_{Re} = 2000$  เมื่อสารเป็นเนื้อเดียวกันแล้ว อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่เกิดขึ้น จึงจะเป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริง กราฟความเข้มข้นกับเวลาจะเปลี่ยนไปไม่เป็นรูปตัวเอส ตามรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอล [20]

เมื่อนำค่าจากการทดลองมาหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาพบว่ามีความสอดคล้องตามตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ( $L \cdot mol^{-1} \cdot s^{-1}$ ) [20]

$k_1$	0.01057
$k_{1Re}$	0.000
$k_2$	0.1184
$k_{2Re}$	0.08187
$K_3$	0.131
$k_{3Re}$	0.002011

Darnoko และ Cheryan [21] ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 1 ลิตรเพื่อหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 6: 1 โดยมีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยมวลของน้ำมันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทดลองที่อุณหภูมิ 50, 55, 60 และ 65 องศาเซลเซียส โดยตั้งสมมุติฐานว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้น 3 ขั้นตอนแบบไม่ผันกลับตามสมการข้างล่าง



พบว่าในนาที่แรกของปฏิกิริยาจะมีปริมาณ ไคกลีเซอไรด์ และ โมโนกลีเซอไรด์เกิดขึ้นมากและจะลดลงเรื่อยๆจนกระทั่งที่ 60 นาที อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับที่สองดังนี้

$$-r_{TG} = k_1 c_{TG} c_M \quad (3.21)$$

$$r_{DG} = k_1 c_{TG} c_M - k_2 c_{DG} c_M \quad (3.22)$$

$$r_{MG} = k_2 c_{DG} c_M - k_3 c_{MG} c_M \quad (3.23)$$

$$r_B = k_1 c_{TG} c_M + k_2 c_{DG} c_M + k_3 c_{MG} c_M \quad (3.24)$$

เมื่อ  $V$  คืออัตราการไหลเชิงปริมาตร  $c_i$  คือความเข้มข้นของสาร  $i$   
 $k_i$  คือค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ (3.18)-(3.20) ตามลำดับ

และมีค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามตารางที่ 3.4 พบว่าค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาจากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับผลการคำนวณมากโดยมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของสมการที่ (3.18)-(3.20) เท่ากับ 14.7, 14.2 และ 6.4 kcal/mol ตามลำดับ

ตารางที่ 3.4 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ (wt%.mol)<sup>-1</sup>[21]

$k_i$	50 องศาเซลเซียส	55 องศาเซลเซียส	60 องศาเซลเซียส	65 องศาเซลเซียส
$k_1$	0.018	0.024	0.036	0.048
$k_2$	0.036	0.051	0.07	0.098
$k_3$	0.112	0.158	0.141	0.191

ในงานวิจัยนี้จะจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลที่ไม่มีตัวทำละลายมาช่วยเพื่อให้สารเป็นเนื้อเดียวกัน เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับผลการคำนวณ

ของ Damoko และ Cheryan [21] มีค่าใกล้เคียงกว่าของ Leevijit และคณะ [20] ดังนั้นจึงเลือกใช้ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาของ Damoko และ Cheryan [21] ในงานวิจัยนี้

### 3.2.2 ตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน [9-10, 22-23]

#### 3.2.2.1 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม

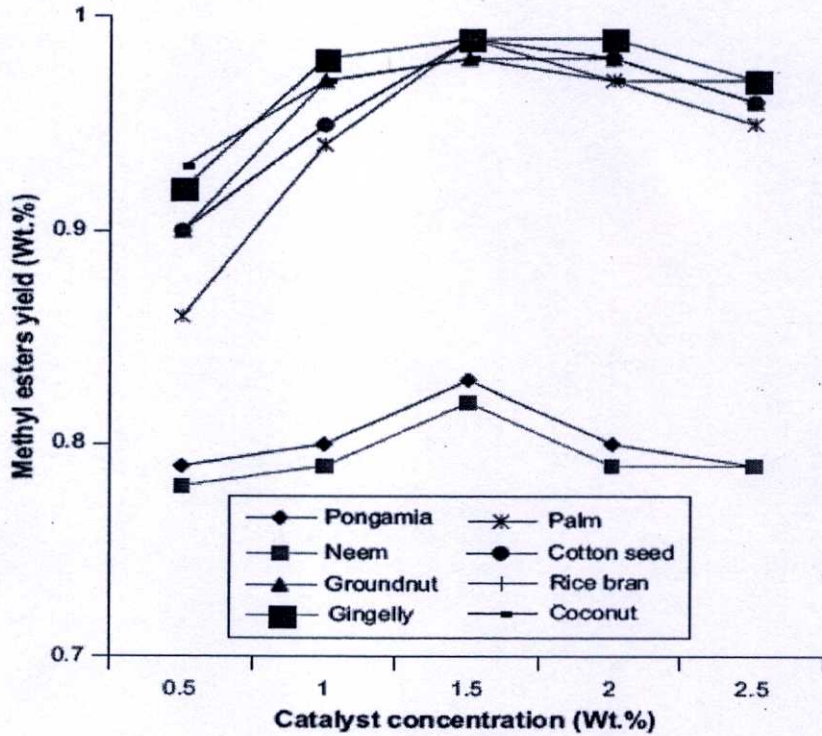
เป็นตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ผลิตได้มากที่สุด อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มมากให้ค่าคอนเวอร์ชันมาก เนื่องจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ จากผลการทดลองของ Freedman และคณะ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันดอกทานตะวันเป็น 3: 1 จะให้ค่าคอนเวอร์ชันร้อยละ 82 แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันดอกทานตะวันเป็น 6: 1 ค่าคอนเวอร์ชันเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 98 แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลมากกว่า 6: 1 ปริมาณผลิตภัณฑ์กลับไม่ได้เพิ่มขึ้นมากกว่าร้อยละ 99 แต่เมทานอลที่มากเกินไปจะขัดขวางการแยกชั้นของน้ำมันดีเซลชีวภาพและกลีเซอริน ทำให้ปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพที่แยกออกมาได้นั้นจะลดลง ดังนั้นอัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมของเมทานอลต่อน้ำมันที่ดีที่สุดคือ 6: 1

#### 3.2.2.2 กรดไขมันอิสระและความชื้น

เมื่อสารตั้งต้นที่ใช้มีสารเจือปนอยู่เช่นกรดไขมันอิสระและความชื้น สารเจือปนจะลดปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ผลิตได้ การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพด้วยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่มีค่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสารตั้งต้นจำเป็นต้องมีความบริสุทธิ์สูง คือกรดไขมันอิสระในน้ำมันควรน้อยกว่าร้อยละ 1 โดยมวล ถ้ามีกรดไขมันอิสระมากต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นและสารตั้งต้นทั้งหมดไม่ควรมีน้ำเจือปนอยู่เพราะน้ำจะทำให้เกิดสบู่ขึ้นในระบบซึ่งจะทำให้ น้ำมันดีเซลชีวภาพและกลีเซอรินแยกชั้นกันยากขึ้นและอุดตันอุปกรณ์

#### 3.2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา

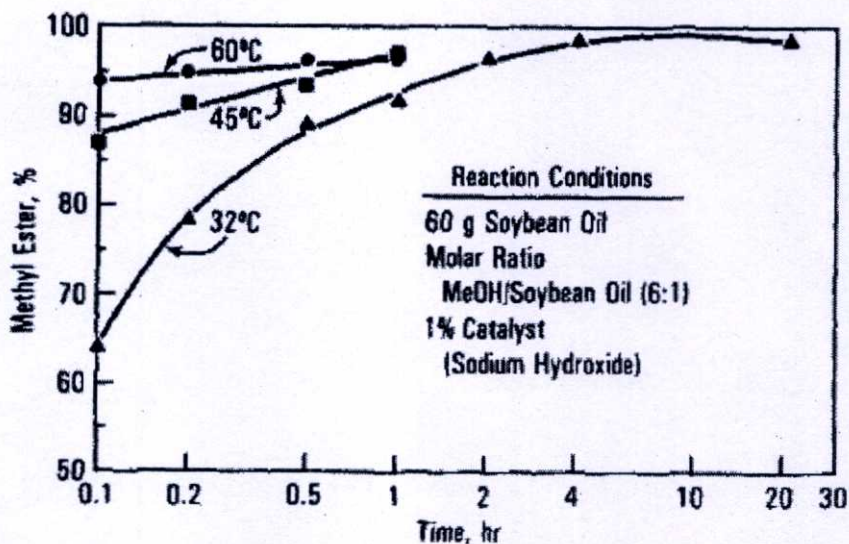
การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันต้องคำนึงถึงน้ำมันที่นำมาใช้ผลิต ถ้าในน้ำมันมีกรดไขมันอิสระมากกว่าร้อยละ 1 โดยโมลควรใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด สำหรับตัวเร่งที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมคือตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทต่างเพราะต่างใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่ากรดและมีราคาถูกกว่าเอนไซม์ ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงร้อยละ 0-1 โดยมวลของน้ำมัน ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น Eevera และคณะ [9] ศึกษาความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับน้ำมันที่เข้ารับประทานได้และไม่ได้ในช่วงร้อยละ 0.5-2.5 โดยมวลของน้ำมัน พบว่าเมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งมากกว่าร้อยละ 1.5 โดยมวลปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้จะลดลงดังรูปที่ 3.6 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Damoko และ Cheryan [21]



รูปที่ 3.6 ผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา [9]

#### 3.2.2.4 อุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นตัวแปรสำคัญอีกตัวของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ถ้าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำน้ำมันและเมทานอลจะไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานขึ้น ถ้าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเกินจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้แอลกอฮอล์จะกลายเป็นไอ อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่จะต่ำลงเพราะอัตราการเกิดปฏิกิริยาถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น ดังรูปที่ 3.7 อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาสำหรับแอลกอฮอล์ชนิดเมทานอลคือ 60 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3.7 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน [22]

### 3.2.2.5 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

การเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันในช่วงแรกอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นช้า เนื่องจากถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวลแล้วจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและสุดท้ายจะคงที่ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ ซึ่งจะอยู่ในช่วง 2-60 นาทีจะให้ค่าคอนเวอร์ชันร้อยละ 80-99 สำหรับเมทานอลใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันคือ 6:1 จะให้ค่าคอนเวอร์ชันร้อยละ 93-98 [22]

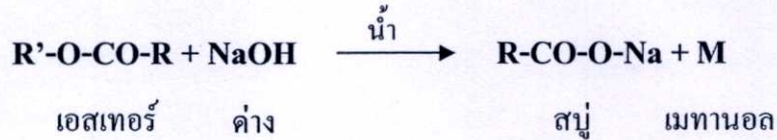
สำหรับปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ ดังกวนต่อเนื่องที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาคือด่างมีผู้ทำการวิจัยศึกษาถึงสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตคือ Darnoko และ Cheryan คืออัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคือ 6:1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาคือร้อยละ 1 ของน้ำหนักน้ำมัน เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที จะให้ปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพมากที่สุด [13]

### 3.2.3 ปฏิกิริยาที่เกิดข้างเคียง [6, 9, 24-25]

ในกระบวนการผลิตจริงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ไม่ได้มีเพียงปฏิกิริยาที่สร้างแบบจำลองไว้เท่านั้น แต่ยังมีปฏิกิริยาอื่นๆเกิดขึ้นอีกมากมาย กระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพนอกจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มที่เป็นปฏิกิริยาหลักยังมีปฏิกิริยาเคมีอื่นๆเกิดขึ้นด้วย ปฏิกิริยาเคมีอื่นๆ เป็นตัวแปรที่จะทำให้ผลการคำนวณจากแบบจำลองมีความคลาดเคลื่อนไปจากความเป็นจริง การควบคุมสภาวะให้เป็นไปตามแบบจำลองเพื่อจำกัดให้ปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นได้น้อยที่สุดจึงเป็นงานที่สำคัญ

### 3.2.3.1 ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ (Saponification)

มีการเกิดปฏิกิริยา 2 แบบ คือการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเอสเทอร์กับด่างเมื่อในระบบมีน้ำ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสบู่และเมทานอล สมการการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการข้างล่าง



และการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระกับด่างเมื่อในระบบมีความร้อน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสบู่และน้ำ สมการการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการข้างล่าง



ปฏิกิริยาการเกิดสบู่จะเกิดขึ้นเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างมากเกินไป, มีกรดไขมันอิสระอยู่มาก, อุณหภูมิสูงหรือมีน้ำในกระบวนการ สบู่ที่เกิดขึ้นจะขัดขวางการแยกชั้นของกลีเซอรินและน้ำมันดีเซลชีวภาพ และทำให้อุปกรณ์อุดตัน

### 3.2.3.2 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis)

เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดไขมันอิสระและเมทานอล สมการการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการข้างล่าง ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดขึ้นเพราะในระบบมีน้ำและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานเกินไป



## 3.3 สมดุลของสารในแต่ละวัฏภาค (Phase Equilibrium) [26-28]

แบบจำลองกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องเมื่อออกจากเครื่องปฏิกรณ์จะเข้าสู่เครื่องแยกสารเพื่อแยกชั้นของน้ำมันดีเซลชีวภาพออกจากชั้นของกลีเซอริน ขนาดของเครื่องแยกสารควรออกแบบให้มีเวลาให้น้ำมันดีเซลชีวภาพและกลีเซอรินแยกชั้นกันมากพอคือไม่น้อยกว่า 1 ชั่วโมง [5] ในเครื่องแยกสารควบคุมให้อุณหภูมิและความดันคงที่ สมดุลที่เกิดขึ้นเป็นสมดุลของเหลว-ของเหลวคั่งนั้น

จึงใช้สมการหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี (Activity coefficient) เพื่อหาว่าเมทานอลกระจายตัวอยู่ในแต่ละวัฏภาคเท่าใด

การคำนวณสมดุลระหว่างวัฏภาคที่ไม่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นเป็นการประยุกต์ใช้วิชาอุณหพลศาสตร์ที่สำคัญ การประยุกต์เกี่ยวข้องกับการคำนวณคุณสมบัติของสารผสมในแต่ละวัฏภาคที่อาจจะเบี่ยงเบนหรือไม่เบี่ยงเบนไปจากอุดมคติ สำหรับสารละลายถ้าในแต่ละวัฏภาคมีการละลายของสารบริสุทธิ์ตั้งแต่ 2 ชนิด ขนาดและโครงสร้างของโมเลกุลสารที่ละลายกันอยู่ไม่คล้ายคลึงกันจะเกิดแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของสาร ทำให้คุณสมบัติของสารผสมมีค่าเบี่ยงเบนไปจากสารผสมอุดมคติหรือเรียกว่าคุณสมบัติส่วนเกิน (Excess properties) การคำนวณหาคุณสมบัติที่เบี่ยงเบนไปของสารละลายไม่อุดมคตินิยมใช้สมการหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีซึ่งได้มาจากผลการทดลอง เพราะจะมีความถูกต้องแม่นยำกว่าการใช้สมการสถานะ (Equation of State)

ในระบบปิดใดๆ ถ้าระบบสามารถรักษาพลังงานเสรี (Gibbs Free Energy,  $G$ ) ให้เป็นศูนย์ได้ ระบบนั้นจะเรียกว่าระบบสมดุล ในสภาวะสมดุลค่าศักย์เคมี ( $\mu_i$ ) ของสาร  $i$  ในแต่ละวัฏภาค (เช่น วัฏภาค  $\alpha$  และ  $\beta$ ) จะมีค่าเท่ากัน

$$\mu_{i,\alpha} = \mu_{i,\beta} \quad (3.25)$$

เนื่องจากค่าศักย์เคมีของสาร  $i$  จะสัมพันธ์กับฟิวกาซิตีของสาร  $i$  ดังนี้

$$\mu_i = \hat{R}T \ln f_i \quad (3.26)$$

เมื่อ  $f_i$  คือฟิวกาซิตีของสาร  $i$   $\hat{R}$  คือค่าคงที่ของแก๊ส  $T$  คืออุณหภูมิในหน่วยเคลวิน ( $K$ ) ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงค่าศักย์เคมีอาจเขียนได้ดังนี้

$$d\mu_i = \hat{R}T d(\ln f_i) \quad (3.27)$$

ที่สภาวะสมดุล จากสมการ (3.25) และ (3.26) จะทำให้ฟิวกาซิตี ( $f_i$ ) ของแต่ละวัฏภาคมีค่าเท่ากันด้วย

$$f_{i,\alpha} = f_{i,\beta} \quad (3.28)$$

อัตราส่วนของฟิวกาซิตี ณ สภาวะที่สนใจเทียบกับฟิวกาซิตี ณ สภาวะมาตรฐาน ( $f_i^\circ$ ) คือแอกติวิตีของสาร  $i$  (Activity,  $a_i$ )

$$a_i = \frac{f_i}{f_i^\circ} \quad (3.29)$$

และเมื่อนิยามของสัมประสิทธิ์แอกติวิตี ( $\gamma_i$ ) คือ

$$\gamma_i = \frac{f_i}{x_i f_i^\circ} = \frac{a_i}{x_i} \quad (3.30)$$

เมื่อ  $x_i$  คือค่าอัตราส่วนโดยโมล ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเป็นค่าที่วัดการเบี่ยงเบนไปจากสารละลายอุดมคติ สำหรับสารละลายของเหลวอุดมคติที่ความดันต่ำ สัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสารจะมีค่าเท่ากับ 1 ดังนั้นค่าแอกติวิตีจะมีค่าเท่ากับค่าอัตราส่วนโดยโมล

$$a_i = x_i \quad (3.31)$$

สารละลายอุดมคติคือสารละลายที่โมเลกุลของสารที่ละลายกันอยู่มีแรงกระทำระหว่างโมเลกุลน้อยสามารถหาค่าคุณสมบัติของสารละลายโดยคิดจากคุณสมบัติของสารบริสุทธิ์ สำหรับสารละลายไม่อุดมคติจะมีพฤติกรรมเบี่ยงเบนไปจากสารละลายอุดมคติ เพราะโมเลกุลอยู่ชิดกันมีแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุล ค่าคุณสมบัติของสารละลายไม่อุดมคติจำเป็นต้องคิดรวมส่วนแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลด้วย ดังนั้นค่าแอกติวิตีจะมีค่าเบี่ยงเบนไปจาก 1

$$a_i = \gamma_i x_i \quad (3.32)$$

การคำนวณหาสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจะใช้สมการสำหรับหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีที่มีความถูกต้องแม่นยำกว่าสมการสถานะ จากสมการที่ (3.28), (3.29) และ (3.32) ที่สภาวะสมดุลของระบบของเหลว-ของเหลวแต่ละวัฏภาค  $\alpha$  และ  $\beta$  จะได้ว่า

$$\gamma_i^\alpha x_i^\alpha = \gamma_i^\beta x_i^\beta \quad (3.33)$$

การหาว่าเมทานอลกระจายตัวอยู่ในแต่ละวัฏภาคเท่าใด ได้กำหนดค่าตัวแปรขึ้นมาเรียกว่า สัมประสิทธิ์การกระจายตัว ( $K_{x_i}$ ) ตามสมการที่ (3.34)

$$K_{x_i} = \frac{x_i^\alpha}{x_i^\beta} = \frac{\gamma_i^\beta}{\gamma_i^\alpha} \quad (3.34)$$

สมการที่ใช้คำนวณหาสัมประสิทธิ์แอกติวิตีมีหลายแบบ เช่น สมการวิลสัน (Wilson's Equation), สมการ NRTL (Non-Random Two-Liquid), สมการ UNIQUC (Universal Quasi-Chemical) เป็นต้น

### 3.3.1 สมการของวิลสัน (Wilson's Equation) [29]

สมการของวิลสันเป็นสมการหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีที่เหมาะสมกับการใช้กับระบบสององค์ประกอบไม่เป็นอุดมคติเพราะมีความถูกต้องแม่นยำสูง สมการของวิลสันเหมาะกับการใช้งานกับระบบที่มีแอลกอฮอล์ผสมอยู่ วิลสันตั้งสมมุติฐานว่าแรงกระทำระหว่างโมเลกุลขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสาร โดยให้ความสำคัญไปที่เทอมของปริมาตรเชิงโมลของสาร สำหรับสารสององค์ประกอบสามารถเขียนสมการของวิลสันได้ดังนี้

$$\frac{G^E}{\hat{R}T} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \quad (3.35)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad (3.36)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left( \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right) \quad (3.37)$$

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j^L}{V_i^L} \exp \left[ -\frac{\lambda_{ij}}{\hat{R}T} \right] \quad (3.38)$$

เมื่อ  $G^E$  คือค่าพลังงานเสรีส่วนเกิน (Excess gibbs free energy)

$\Lambda_{ij}$  คือตัวแปรที่แสดงถึงแรงกระทำระหว่างโมเลกุล (Interaction parameter)

$\lambda_{ij}$  คือตัวแปรของสมการวิลสัน

$V_i^L$  คือปริมาตรเชิงโมลของสาร  $i$

Chuang-Wei และคณะ [30] ทำการทดลองเพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของเมทานอลในวัฏภาคกลีเซอรินและน้ำมันดีเซลชีวภาพตามสมการที่ (3.39)

$$K_{x_M} = \frac{x_M^{GL}}{x_M^B} = \frac{\gamma_M^B}{\gamma_M^{GL}} \quad (3.39)$$

เมื่อ  $x_M^{GL}$ ,  $x_M^B$  คืออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลในกลีเซอรินและน้ำมันดีเซลชีวภาพ ตามลำดับ  
 $\gamma_M^{GL}$ ,  $\gamma_M^B$  คือสัมประสิทธิ์แอกติวิตีเมทานอลในกลีเซอรินและน้ำมันดีเซลชีวภาพ ตามลำดับ

Chuang-Wei และคณะ [30] ใช้แบบจำลองหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของวิลสัน (Wilson activity coefficient model) สำหรับระบบของผสมเมทานอล กลีเซอริน และน้ำมันดีเซลชีวภาพในอัตราส่วนโดยโมลต่างๆ ค่าที่ได้จากแบบจำลองมีค่าใกล้เคียงกับผลการทดลอง และสามารถหาค่าตัวแปรของวิลสัน (Wilson activity coefficient model parameters,  $\lambda_{ij}$ ) ได้ดังนี้  $\lambda_{ij} = 1326.57$ ,  $\lambda_{ji} = 797.2$  เมื่อ  $i$  คือเมทานอล,  $j$  คือน้ำมันดีเซลชีวภาพและ  $\lambda_{ij} = -868.41$ ,  $\lambda_{ji} = 1106.17$  เมื่อ  $i$  คือเมทานอล,  $j$  คือกลีเซอริน

### 3.4 วิธีการหารากของสมการโดยใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ [31-35]

สมการคณิตศาสตร์ที่พบในงานวิศวกรรมเคมีอาจเป็นสมการที่ยุ่งยากซับซ้อน เพราะวิศวกรเคมีพยายามอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ที่พบอาจจะอยู่ในรูปสมการพีชคณิตและอาจแบ่งเป็น 2 ประเภทคือ สมการเชิงเส้น (Linear algebraic equation) และสมการไม่เป็นเชิงเส้น (Non-linear algebraic equation) วิธีในการหาคำตอบของสมการมีหลายวิธี การเลือกใช้สมการขึ้นอยู่กับความสะดวกของผู้ใช้ โดยต้องคำนึงถึงผลการคำนวณที่ได้ต้องมีความคลาดเคลื่อนไปจากค่าจริงไม่มากกว่าที่ผู้ใช้กำหนดไว้ สำหรับสมการไม่เป็นเส้นตรงแบ่งการหารากออกเป็น 2 แบบคือสมการเดียวและระบบสมการ

#### 3.4.1 สมการไม่เป็นเชิงเส้นสมการเดียว

สมการที่ไม่เป็นเชิงเส้นแบบสมการเดียว การหาค่ารากของสมการมีหลายวิธีคือ

- ระเบียบวิธีการใช้กราฟ (Graphical method) เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการหารากของสมการ โดยวาดกราฟของสมการลงบนแกน  $x, y$  รากของสมการคือจุดตัดแกน  $x$  ข้อจำกัดของวิธีการนี้คือ มีความแม่นยำน้อย

- ระเบียบวิธีแบ่งสองส่วน (Bisection method) พัฒนามาจากระเบียบวิธีการใช้กราฟเป็นการหารากโดยใช้การประมาณช่วงของรากว่าอยู่ช่วงใด ถ้ามีรากเกิดขึ้นในช่วง  $z_1$  ถึง  $z_2$  จะทำให้  $f(z_1) \cdot f(z_2) < 0$  แล้วหาช่วงใหม่ด้วยการแบ่งครึ่งช่วงเดิม

- ระเบียบวิธีการวางตัวผิดที่ (The false-position method) มีหลักการเหมือนระเบียบวิธีแบ่งสองส่วนแต่หารากช่วงใหม่ด้วยการใช้สมการเส้นตรงคำนวณหาราก จะมีประสิทธิภาพลู่เข้าหาคำตอบดีกว่าวิธีแบ่งสองส่วน

- ระเบียบวิธีการทำซ้ำจุดตรึง (Simple fixed-point iteration method) เป็นการหารากของสมการโดยการจัดรูปของสมการเพื่อหาค่าราก แล้วใช้ค่ารากใหม่ที่หาได้มาแทนค่ารากเก่าในสมการแล้วหาค่ารากอีกครั้งวนซ้ำไปเรื่อยๆ จนกว่าค่ารากเก่ากับค่ารากใหม่มีค่าเท่ากัน

- ระเบียบวิธีของนิวตัน-ราฟสัน (Newton-Raphson method) เป็นวิธีที่พัฒนามาจากอนุกรมเทย์เลอร์ (Taylor series) เป็นการหาค่ารากด้วยการหาอนุพันธ์ของสมการที่ต้องการหารากโดยนำค่าอนุพันธ์ของรากเก่าที่หาได้ไปบวกกับรากเก่า แล้วนำสมการของค่ารากใหม่ไปหาอนุพันธ์วนซ้ำไปเรื่อยๆ วิธีการนี้ไม่เหมาะกับการหารากจำนวนมากเพราะจะใช้เวลาในการคำนวณมาก

- ระเบียบวิธีเซแคนต์ (Secant method) คล้ายคลึงกับวิธีนิวตัน-ราฟสัน แต่จะใช้เมื่อไม่สามารถหาค่าอนุพันธ์ของสมการได้ ระเบียบวิธีเซแคนต์จะใช้เวลาชันของสมการมาใช้แทนค่าอนุพันธ์

### 3.4.2 ระบบสมการไม่เป็นเชิงเส้น

การแก้ระบบสมการแบบไม่เป็นเชิงเส้น มีความยุ่งยากกว่าการแก้สมการเดี่ยว ระเบียบวิธีการทำซ้ำจุดตรึงเป็นวิธีที่ง่ายต่อการหาค่า ไม่จำเป็นต้องรู้ความชันของกราฟ สำหรับระบบสมการแบบไม่เป็นเชิงเส้น การคำนวณหาค่าตัวแปรโดยใช้วิธีระเบียบวิธีการทำซ้ำจุดตรึงสามารถทำได้โดยจัดให้ตัวแปรที่ต้องการทราบค่าเป็นไปตามสมการ (3.40)

$$\begin{aligned}
 z_1 &= f(z_1, z_2, \dots, z_n) \\
 z_2 &= f(z_1, z_2, \dots, z_n) \\
 z_3 &= f(z_1, z_2, \dots, z_n) \\
 &\vdots \\
 z_n &= f(z_1, z_2, \dots, z_n)
 \end{aligned}
 \tag{3.40}$$

เมื่อ  $z_i$  คือ รากที่ต้องการทราบมีค่าตั้งแต่ 1-n

การจัดรูปสมการหาค่าตัวแปรเป็นตัวกำหนดว่าการหาค่ารากจะเข้าสู่คำตอบ (Convergence) หรือถูดอกจากคำตอบ (Divergence) เมื่อระบบสมการมี 2 สมการ 2 ตัวแปรคือ  $z_1$  และ  $z_2$  ที่ต้องการหาราก เมื่อจัดรูปสมการเป็น  $z_1 = f_1(z_1, z_2)$  และ  $z_2 = f_2(z_1, z_2)$  การตรวจสอบว่าค่าจะเข้าสู่หรือไม่ เป็นไปตามสมการที่ (3.41)

$$\left| \frac{\partial f_1}{\partial z_1} \right| + \left| \frac{\partial f_2}{\partial z_1} \right| < 1 \quad \text{และ} \quad \left| \frac{\partial f_1}{\partial z_2} \right| + \left| \frac{\partial f_2}{\partial z_2} \right| < 1 \quad (3.41)$$

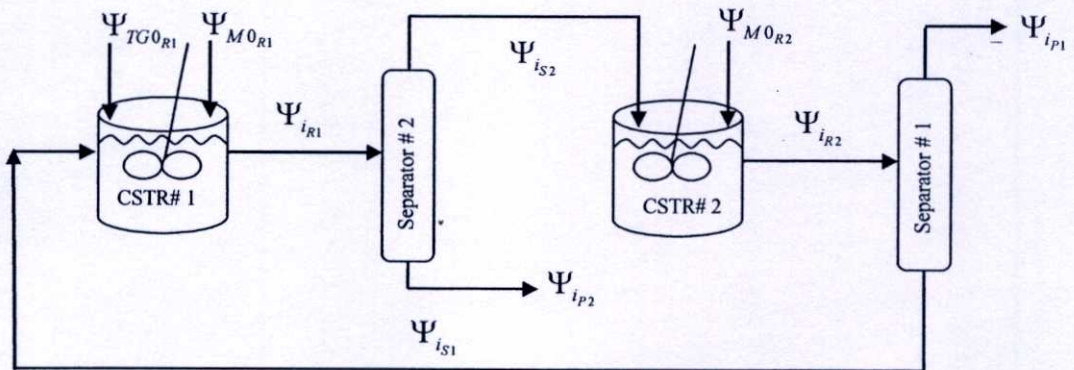
นอกจากการจัดรูปสมการแล้ว การกำหนดค่าเริ่มต้นมีความสำคัญมากสำหรับวิธีระเบียบวิธี การทำซ้ำจุดตรึงเพราะค่าเริ่มต้นจะเป็นตัวกำหนดอีกตัวหนึ่งว่าค่าที่หาจะเข้าสู่คำตอบหรือถูดอกจากคำตอบ

## บทที่ 4

# การสร้างแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง ต่อแบบอนุกรมแบบมีการป้อนกลับเมทานอล

วิศวกรเคมีสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่ออธิบายปรากฏการณ์ของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น การสร้างแบบจำลองเริ่มต้นด้วยการศึกษาข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่ต้องการจำลอง แล้วจึงเลือกใช้ข้อมูลที่มีความน่าเชื่อถือเป็นที่ยอมรับในสากลมาใช้เพื่อความถูกต้องของแบบจำลอง เมื่อสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ขึ้นแล้วจำเป็นต้องหาผลการทดลองมาเปรียบเทียบกับแบบจำลองนั้นมีความถูกต้องเพียงใด แล้วจึงปรับแก้แบบจำลองนั้นให้เหมาะสมกับการใช้งาน

ในงานวิจัยนี้เป็นการออกแบบกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพแบบต่อเนื่อง ในเครื่องปฏิกรณ์ถังกวนที่ต่ออนุกรมกัน ระหว่างเครื่องปฏิกรณ์มีการแยกกลีเซอรินออกจากน้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องแยกสารเครื่องที่ 2 และนำสารชั้นล่างที่แยกได้จากเครื่องแยกสารเครื่องที่ 1 ที่ยังมีเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทั้งหมด รูปที่ 4.1 แสดงขั้นตอนของกระบวนการผลิตแบบนี้



รูปที่ 4.1 รูปจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนแบบต่อเนื่องที่มีการป้อนกลับเมทานอล

ในการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปฏิกิริยาเคมีจำเป็นต้องตั้งสมมุติฐานว่าในระบบนั้นมีปฏิกิริยาใดเกิดขึ้นบ้าง เพื่อไม่ให้แบบจำลองมีความซับซ้อนจนเกิดความยุ่งยากเกินความจำเป็นที่จะอธิบายปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้น ในงานวิจัยนี้ได้ตั้งสมมุติฐานไว้ดังนี้

#### 4.1 สมมุติฐาน

1. มีปริมาณกรดไขมันอิสระ ไคกลีเซอไรด์และโมโนกลีเซอไรด์ในน้ำมันปาล์มที่ใช้ทำปฏิกิริยาน้อยมาก
2. เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบอุดมคติ ความเข้มข้นของสารต่างๆเท่ากันทั้งถัง
3. ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ เกิดในสถานะของเหลวและเป็นแบบปริมาตรคงที่
4. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวแบบต่อเนื่อง มีเพียงปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์เท่านั้นและเกิดขึ้น 3 ขั้นตอนแบบไม่ผันกลับ โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ (3.21)-(3.24)
5. ไม่มีปฏิกิริยาเคมีเกิดขึ้นในเครื่องแยกสาร การแยกชั้นของกลีเซอรินและน้ำมันดีเซลชีวภาพเกิดอยู่ในสถานะสมดุลที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส
6. การแยกชั้นในเครื่องแยกสาร สารชั้นบนจะประกอบด้วยน้ำมันดีเซลชีวภาพ ไตรกลีเซอไรด์ ไคกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์และเมทานอล และชั้นล่างประกอบด้วยกลีเซอรินและเมทานอล [36]
7. นำชั้นล่างของเครื่องแยกสารเครื่องที่ 1 กลับมาใช้ใหม่ทั้งหมดใน CSTR เครื่องที่ 1

#### 4.2 ตัวแปรไร้หน่วย

เพื่อความสะดวกในการขยายขนาดของเครื่องปฏิกรณ์เพื่อนำไปใช้ในการผลิตจริง การออกแบบโดยใช้ตัวแปรไร้หน่วยจะสามารถนำไปปรับใช้งานได้ง่ายกว่าการใช้ตัวแปรที่มีหน่วย ในงานวิจัยนี้การสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์จะกำหนดตัวแปรไร้หน่วยดังนี้

$$\Psi_{ij} \equiv \frac{F_{ij}}{\Theta_i F_{TG0R1}} \quad (4.1)$$

$$K_i \equiv \frac{k_i}{k_1} \quad (4.2)$$

$$Da_{Rj} \equiv \frac{k_1 F_{TG0R1} V_{Rj}}{V_{Rj}^2} \quad (4.3)$$

- เมื่อ  $\Theta_i = 1$  เมื่อ  $i$  คือ TG, TG0, DG, MG และ GL ; การคูณโมลในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน  
 $\Theta_i = 6$  เมื่อ  $i$  คือ M และ M0 ; เป็นจำนวน โมลของเมทานอลที่นิยมใช้ในการผลิต  
 $\Theta_i = 3$  เมื่อ  $i$  คือ B ; การคูณโมลในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน

- $l$  คือปฏิกิริยาที่ 1, 2 และ 3 ตามสมการที่ (3.18)-(3.20) ตามลำดับ  
 $j$  คือ CSTR (R) เครื่องที่ 1 และ 2 หรือเครื่องแยกสาร(S) ที่ 1 และ 2 ตามลำดับ  
 $v_{Rj}$  คืออัตราการไหลเชิงปริมาตรในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องที่  $j$   
 $Da_{R1}, Da_{R2}$  คือเลขแควมโคเลอร์ของ CSTR เครื่องที่ 1 และ 2 ตามลำดับ  
 และ  $Da = Da_{R1} + Da_{R2}$  เมื่อ  $Da$  คือเลขแควมโคเลอร์รวม

จึงเขียนสมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา (3.21)-(3.24) ในรูปอัตราส่วนของอัตราการไหลเชิงโมล เพื่อเตรียมจะแปลงเป็นตัวแปรไร้มิติได้ดังนี้

$$-r_{TG} = k_1 c_{TG} c_M = k_1 \frac{F_{TG}}{F_{TG0}} \frac{F_M}{F_{TG0}} \frac{F_{TG0}^2}{v^2} \quad (4.4)$$

$$r_{DG} = k_1 c_{TG} c_M - k_2 c_{DG} c_M = k_1 \frac{F_{TG}}{F_{TG0}} \frac{F_M}{F_{TG0}} \frac{F_{TG0}^2}{v^2} - k_2 \frac{F_{DG}}{F_{TG0}} \frac{F_M}{F_{TG0}} \frac{F_{TG0}^2}{v^2} \quad (4.5)$$

$$r_{MG} = k_2 c_{DG} c_M - k_3 c_{MG} c_M = k_2 \frac{F_{DG}}{F_{TG0}} \frac{F_M}{F_{TG0}} \frac{F_{TG0}^2}{v^2} - k_3 \frac{F_{MG}}{F_{TG0}} \frac{F_M}{F_{TG0}} \frac{F_{TG0}^2}{v^2} \quad (4.6)$$

$$\begin{aligned} r_B &= k_1 c_{TG} c_M + k_2 c_{DG} c_M + k_3 c_{MG} c_M \\ &= k_1 \frac{F_{TG}}{F_{TG0}} \frac{F_M}{F_{TG0}} \frac{F_{TG0}^2}{v^2} + k_2 \frac{F_{DG}}{F_{TG0}} \frac{F_M}{F_{TG0}} \frac{F_{TG0}^2}{v^2} + k_3 \frac{F_{MG}}{F_{TG0}} \frac{F_M}{F_{TG0}} \frac{F_{TG0}^2}{v^2} \end{aligned} \quad (4.7)$$

จากสมการดุลโมลของสาร  $i$  ใน CSTR (3.4) และสมการอัตราเร็ว 4 สมการข้างต้นจะเขียนสมการดุลโมลของสาร  $i$  ใน CSTR ใดๆ ได้เป็น

$$F_{TG0Rj} + F_{TGj} - F_{TGRj} = k_1 \frac{F_{TGRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{MRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{TG0R1}^2}{v_{Rj}^2} V_{Rj} \quad (4.8)$$

$$F_{DGSj} - F_{DGRj} = -(k_1 \frac{F_{TGRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{MRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{TG0R1}^2}{v_{Rj}^2} - k_2 \frac{F_{DGRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{MRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{TG0R1}^2}{v_{Rj}^2}) V_{Rj} \quad (4.9)$$

$$F_{MGSj} - F_{MGRj} = -(k_2 \frac{F_{DGRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{MRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{TG0R1}^2}{v_{Rj}^2} - k_3 \frac{F_{MGRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{MRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{TG0R1}^2}{v_{Rj}^2}) V_{Rj} \quad (4.10)$$

$$F_{GLRj} - F_{GLSj} = F_{TG0Rj} + F_{TGSj} + F_{DGSj} + F_{MGSj} - (F_{TGRj} + F_{DGRj} + F_{MGRj}) \quad (4.11)$$

$$F_{BRj} - F_{BSj} = \left( k_1 \frac{F_{TGRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{MRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{TG0R1}^2}{v_{Rj}^2} + k_2 \frac{F_{DGRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{MRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{TG0R1}^2}{v_{Rj}^2} + k_3 \frac{F_{MGRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{MRj}}{F_{TG0R1}} \frac{F_{TG0R1}^2}{v_{Rj}^2} \right) V_{Rj} \quad (4.12)$$

$$F_{MRj} = F_{BSj} - F_{BRj} + F_{MSj} + F_{M0Rj} \quad (4.13)$$

เมื่อหารสมการที่ (4.8)-(4.13) ด้วย  $F_{TG0R1}$  จะได้สมการดุลโมลใน CSTR ใดๆ ในรูปของค่าอัตราการไหลเชิงโมลไร้หน่วยของสาร  $i$  ( $\Psi_{ij}$ ) ดังนี้

$$\Psi_{TG0Rj} + \Psi_{TGSj} - \Psi_{TGRj} = 6Da_{Rj} \Psi_{MRj} \Psi_{TGRj} \quad (4.14)$$

$$\Psi_{DGSj} - \Psi_{DGRj} = 6Da_{Rj} \Psi_{MRj} (\Psi_{DGRj} K_2 - \Psi_{TGRj}) \quad (4.15)$$

$$\Psi_{MGSj} - \Psi_{MGRj} = 6Da_{Rj} \Psi_{MRj} (\Psi_{MGRj} K_3 - \Psi_{DGRj} K_2) \quad (4.16)$$

$$\Psi_{GLRj} - \Psi_{GLSj} = \Psi_{TG0Rj} + \Psi_{TGSj} + \Psi_{DGSj} + \Psi_{MGSj} - (\Psi_{TGRj} + \Psi_{DGRj} + \Psi_{MGRj}) \quad (4.17)$$

$$\Psi_{BRj} - \Psi_{BSj} = 2Da_{Rj} \Psi_{MRj} (\Psi_{TGRj} + K_2 \Psi_{DGRj} + K_3 \Psi_{MGRj}) \quad (4.18)$$

$$2\Psi_{MRj} = \Psi_{BSj} - \Psi_{BRj} + 2\Psi_{MSj} + 2\Psi_{M0Rj} \quad (4.19)$$

$$\text{เมื่อ } \Psi_{TGS1}, \Psi_{DGS1}, \Psi_{MGS1}, \Psi_{BS1}, \Psi_{GLS2}, \Psi_{TG0R2} = 0$$

และจากสมมุติฐานที่มีเพียงเมทานอลเท่านั้นที่กระจายตัวในทั้งสองวัฏภาค สามารถหาค่า  $\Psi_{Mj}$  ที่ออกจากเครื่องแยกสารใดๆ โดยใช้สมการที่ (3.39) ได้ดังนี้

$$K_{xM} = \frac{\gamma_M^B}{\gamma_M^{GL}} = \frac{x_M^{GL}}{x_M^B} \quad (3.39)$$

$$x_M^{GL} = K_{xM} \cdot x_M^B \quad (4.20)$$

ในเครื่องแยกสารเครื่องที่ 2 จะได้สมการแยกชั้นของสารดังนี้

$$\frac{\Psi_{MP2}}{6\Psi_{MP2} + 3\Psi_{BP2} + \Psi_{TGP2} + \Psi_{DGP2} + \Psi_{MGP2} + \Psi_{GLP2}} = K_{xMS2} \cdot \frac{\Psi_{MS2}}{6\Psi_{MS2} + 3\Psi_{BS2} + \Psi_{TGS2} + \Psi_{DGS2} + \Psi_{MGS2} + \Psi_{GLS2}} \quad (4.21)$$

และในเครื่องแยกสารเครื่องที่ 1 จะได้

$$\frac{\Psi_{MS1}}{6\Psi_{MS1} + 3\Psi_{BS1} + \Psi_{TGS1} + \Psi_{DGS1} + \Psi_{MGS1} + \Psi_{GLS1}} = K_{xMS1} \cdot \frac{\Psi_{MP1}}{6\Psi_{MP1} + 3\Psi_{BP1} + \Psi_{TGP1} + \Psi_{DGP1} + \Psi_{MGP1} + \Psi_{GLP1}} \quad (4.22)$$

เมื่อ  $\Psi_{BP2}, \Psi_{TGP2}, \Psi_{DGP2}, \Psi_{MGP2}, \Psi_{GLS2}, \Psi_{BS1}, \Psi_{TGS1}, \Psi_{DGS1}, \Psi_{MGS1}, \Psi_{GLP1} = 0$

เนื่องจากสมมุติฐานที่ว่าไม่มีน้ำมันดีเซลชีวภาพ ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ในกลีเซอรินและไม่มีกลีเซอรินในน้ำมันดีเซลชีวภาพและสมการดุลโมลของเมทานอลรอบเครื่องแยกสารที่ 2 และ 1 อาจเขียนเป็นอัตราการใช้โมลไร้หน่วยของเมทานอลรอบเครื่องแยกสารได้เป็น

$$\Psi_{MR1} = \Psi_{MS2} + \Psi_{MP2} \quad (4.23)$$

$$\Psi_{MR2} = \Psi_{MS1} + \Psi_{MP1} \quad (4.24)$$

จากชุดสมการพีชคณิต (4.14)-(4.24) ข้างต้น เป็นสมการพีชคณิตแบบไม่เป็นเชิงเส้น โดยมีตัวแปรอัตราการใช้โมลไร้หน่วยของสาร  $i$  เป็นตัวแปรต้น เมื่อกำหนดค่า  $Da$ ,  $\Psi_{MOR1}$  และ  $\Psi_{MOR2}$  ให้และพิจารณาเฉพาะที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จะสามารถแก้ชุดสมการดังกล่าวโดยใช้วิธีการของสมการดังที่ได้กล่าวไว้แล้วในหัวข้อที่ 3.4.2 โดยมีรายละเอียดของการจัดรูปสมการเพื่อหารากโดยวิธีทำซ้ำจุดครึ่งแสดงไว้ในภาคผนวก ก.

### 4.3 ช่วงที่ใช้ในการคำนวณ

กำหนดช่วงที่ใช้คำนวณหาค่าผลผลิตไร้หน่วย ( $\Psi_{ij}$ ) เป็นดังนี้

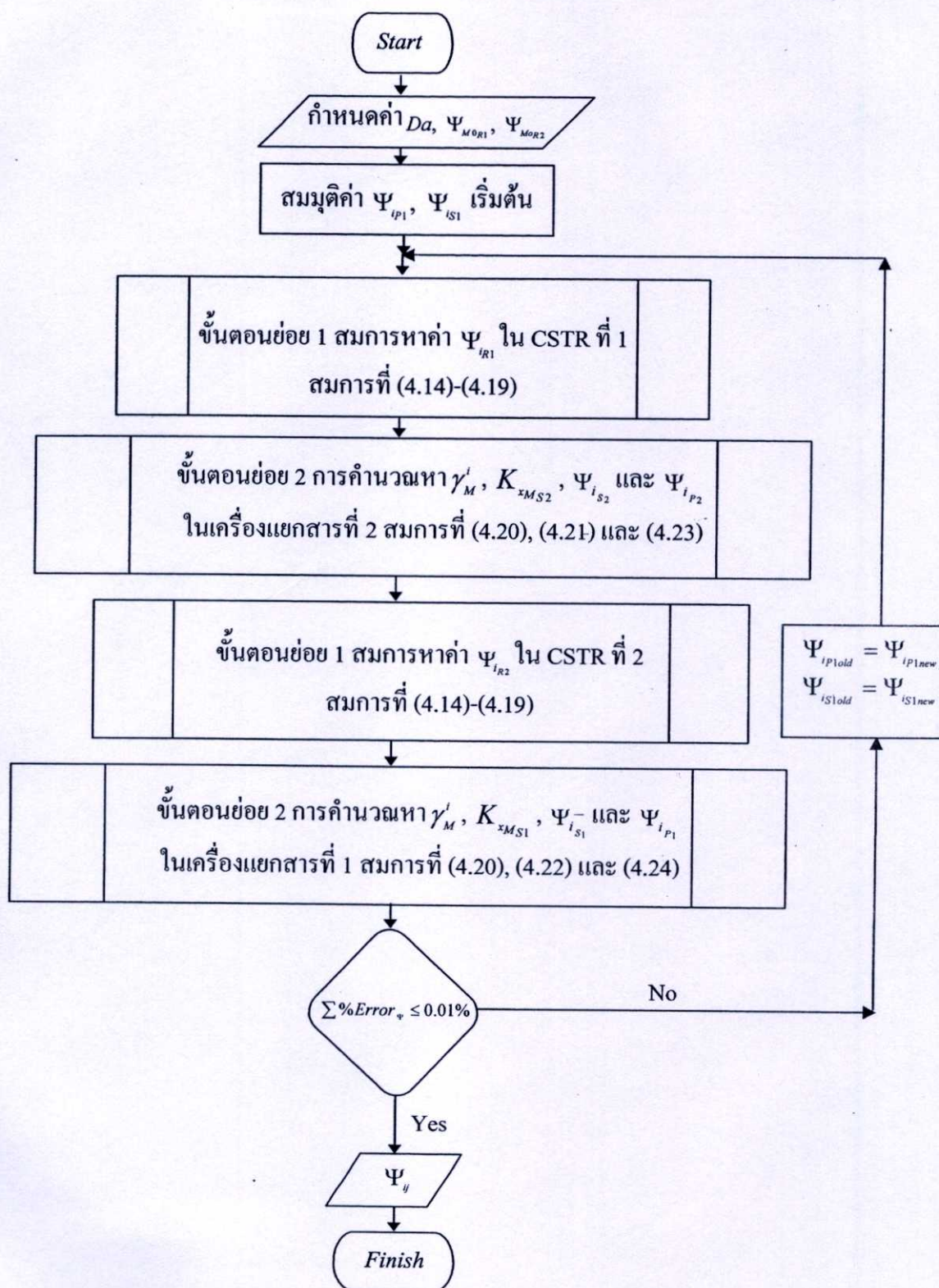
1. กำหนดให้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่นิยมใช้ในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ ที่อุณหภูมินี้  $k_f = 0.036 \text{ (wt\%.mol)}^{-1}$  ดังนั้นตัวแปรไร้หน่วย  $Da$  จะแปรผันตามเวลาที่สารอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์และความเข้มข้นของน้ำมันปาล์มในสารป้อน
2. ช่วง  $Da$  รวมที่ใช้ในการคำนวณคือ  $0 \leq Da \leq 10$  เนื่องจากความเข้มข้นของน้ำมันปาล์มในสารป้อนที่ใช้ทั่วไปในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพมีค่าเท่ากับ 0.82 โมลต่อลิตรและเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาประมาณ 60 นาทีจะคำนวณค่า  $Da$  ได้เท่ากับ 6.54
3. ค่า  $Da_{Ry}$  ในแต่ละเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ  $0.5Da$
4. อัตราส่วนของเมทานอลที่ใช้ทั้งหมดต่อน้ำมันปาล์มไร้หน่วย ( $\Psi_{M0}$ ) คือ 1, 5.5/6 และ 5/6
5. อัตราส่วนของเมทานอลที่ป้อนลงในแต่ละเครื่องปฏิกรณ์ต่อน้ำมันปาล์มไร้หน่วยมีค่าอยู่ในช่วง  $3/6 \leq \Psi_{M0R1} \leq 5/6$  และ  $1/6 \leq \Psi_{M0R2} \leq 3/6$  สำหรับ CSTR เครื่องที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

#### 4.4 แผนภูมิความคิด

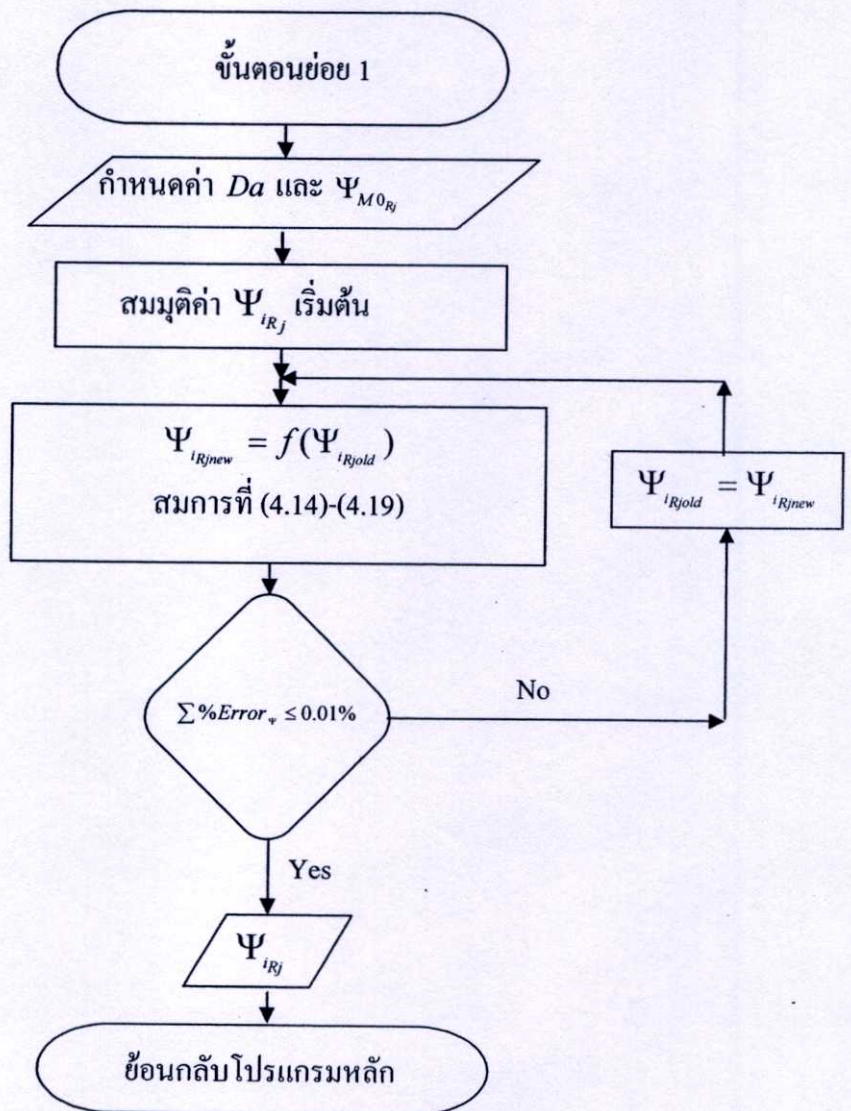
การจำลองผลโดยใช้วิธีระเบียบวิธีการทำซ้ำจุดตรงในการหาค่าผลผลิตไร้หน่วย (ซึ่งก็คืออัตราการไหลเชิงโมลไร้หน่วยของสารที่ออกจากเครื่อง CSTR และเครื่องแยกสารใดๆ) จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สมการที่ (4.14)-(4.19) มีขั้นตอนการคำนวณตามรูปที่ 4.2, 4.3 และ 4.4

รูปที่ 4.2 แสดงการคำนวณหาค่าผลผลิตของสารต่างๆที่ออกจากกระบวนการและสารที่ป้อนกลับ เริ่มต้นด้วยการกำหนดค่า  $Da$  และการไหลเชิงโมลเมทานอลไร้หน่วยที่ต้องการป้อนลงในแต่ละเครื่องปฏิกรณ์ และคาดเดาค่าผลผลิตไร้หน่วยของสารต่างๆที่ทางออกกระบวนการและที่ป้อนกลับมาใช้ใหม่ การคำนวณจะเริ่มต้นในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องที่ 1 แล้วจึงเข้าสู่ขั้นตอนการแยกสารในเครื่องแยกสารเครื่องที่ 2 แล้วทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เครื่องที่ 2 และขั้นตอนแยกสารในเครื่องแยกสารเครื่องที่ 1 ตามลำดับ แล้วนำผลรวมของผลการคำนวณค่าผลผลิตไร้หน่วยของสารใดๆ ที่ได้มาเปรียบเทียบกับค่าผลผลิตไร้หน่วยของสารนั้นที่คาดเดาไว้ว่ามีผลแตกต่างกันน้อยกว่าร้อยละ 0.01 ( $\%Error_{\Psi} \leq 0.01\%$ ) หรือไม่ ถ้ามากกว่าโปรแกรมจะกลับไปคำนวณซ้ำอีกครั้ง โดยใช้ค่าผลผลิตไร้หน่วยที่คำนวณได้ใหม่แทนค่าที่คาดเดาไว้ แต่ถ้าผลแตกต่างกันน้อยกว่าการคำนวณจะสิ้นสุดลงได้ค่าผลผลิตของสารต่างๆที่ทางออกกระบวนการและที่ป้อนกลับมาใช้ใหม่ สมการ (4.25) คือนิยามค่าร้อยละความแตกต่างของผลผลิตของสาร  $i$  ใดๆที่คำนวณได้

$$\%Error_{\Psi} \equiv \left| \frac{\Psi^{iRjold} - \Psi^{iRjnew}}{\Psi^{iRjold}} \right| \times 100 \quad (4.25)$$

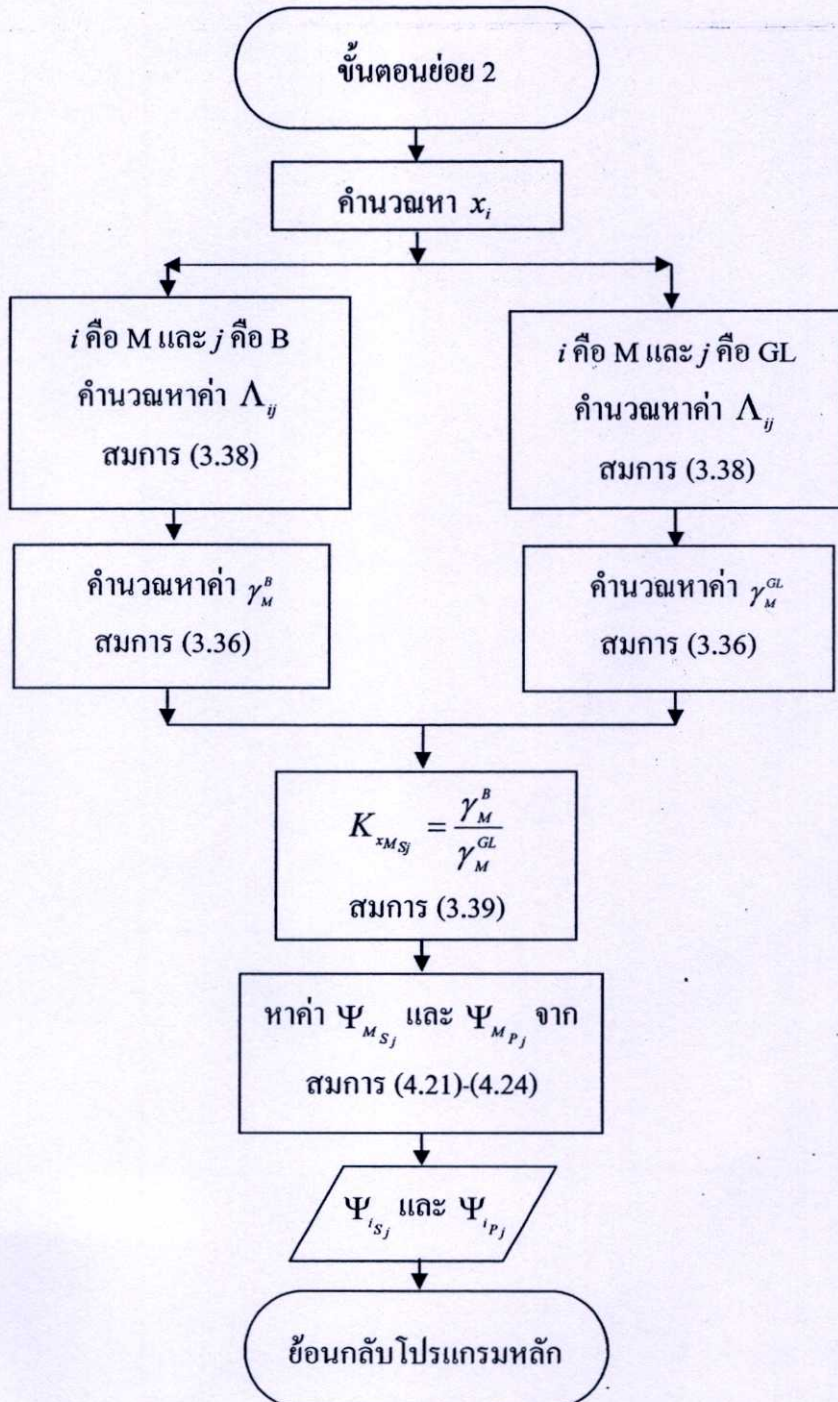
รูปที่ 4.2 ขั้นตอนการหาค่า  $\Psi_{ij}$

ในการหาค่าผลผลิตไร้หน่วยใน CSTR ดังรูปที่ 4.3 จะกำหนดค่า  $Da$  และค่าอัตราไหลเชิงโมลไร้หน่วยของเมทานอลที่ป้อนเข้า CSTR แต่ละถัง และสมมุติค่าผลผลิตไร้หน่วยของสารต่างๆ จึงเริ่มคำนวณค่าอัตราการไหลเชิงโมลไร้หน่วยของสารต่างๆตามสมการที่ (4.14)-(4.19) ตามลำดับรูปที่ 4.3 จากรูป  $f(\Psi_{iRjold})$  คือฟังก์ชันของตัวแปรไร้หน่วย  $\Psi_{iRj}$  ค่าเก่า เมื่อคำนวณครบ 1 รอบนำค่าผลผลิตไร้หน่วยที่คำนวณได้ก่อนหน้าของสารแต่ละตัวมาเปรียบเทียบกับผลการคำนวณที่ได้ใหม่ว่ามีผลรวมค่าความแตกต่างน้อยกว่าร้อยละ 0.01 หรือไม่ ถ้ามากกว่าโปรแกรมจะกลับไปเริ่มการคำนวณใหม่ตั้งแต่ต้นจนกว่าค่าผลรวมค่าร้อยละความแตกต่างผลผลิตจะน้อยกว่าร้อยละ 0.01 จึงได้ค่าผลผลิตไร้หน่วยของสารที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์



รูปที่ 4.3 ขั้นตอนย่อย 1 การหาค่า  $\Psi_{iRj}$  ใน CSTR ใดๆ

รูปที่ 4.4 เป็นการหาค่าผลผลิตในเครื่องแยกสาร การคำนวณต้องคำนวณค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของเมทานอลในวัฏภาคกลีเซอรินและน้ำมันดีเซลชีวภาพก่อน โดยใช้สมการของวิลสันในการคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีจากสมการที่ (3.36)-(3.38) และนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวสมการที่ (3.39) แล้วจึงหาอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลที่อยู่ในแต่ละวัฏภาคได้จากสมการ (4.21)-(4.24)



รูปที่ 4.4 ขั้นตอนย่อย 2 การคำนวณหา  $\gamma_M^B$ ,  $K_{xMSj}$ ,  $\Psi_{issj}$  และ  $\Psi_{ipsj}$  ในเครื่องแยกสารใดๆ

## บทที่ 5

### ผลการคำนวณและการวิเคราะห์ผล

ในบทนี้จะแสดงถึงผลการคำนวณแบบจำลองที่เสนอไว้ในบทที่ผ่านมา โดยในช่วงแรกจะมีการเปรียบเทียบกับผลการทดลองของ Damoko และ Cheryan [13] สำหรับใน CSTR 1 ถึง และของ Chuang-Wei และคณะ [30] สำหรับเครื่องแยกสาร การคำนวณจะใช้ตัวแปรไร้หน่วย 2 ตัวคือ  $Da$  และอัตราส่วนของเมทานอลที่ป้อนลงในแต่ละเครื่องปฏิกรณ์ต่อน้ำมันปาล์มไร้หน่วย ( $\Psi_{MOR}$ ) เป็นตัวแปรต้นเพื่อใช้วิเคราะห์ถึงตัวแปรตัวอื่นๆ

ค่า  $Da$  เป็นตัวแปรไร้หน่วยที่แปรผันกับอัตราการเกิดปฏิกิริยา ความเข้มข้นของน้ำมันปาล์มที่ป้อนเข้าและเวลาที่สารใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แต่ละเครื่อง การปรับค่า  $Da$  ทำได้โดยเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิความเข้มข้นของน้ำมันและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เมื่อกำหนดให้อุณหภูมิคงที่ ค่า  $Da$  จะผันแปรตามความเข้มข้นของน้ำมันปาล์มที่ป้อนเข้าและเวลาที่สารอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์

ค่า  $\Psi_{MOR}$  เป็นตัวแปรไร้หน่วยที่แปรผันกับอัตราส่วนการไหลเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ป้อนเข้า CSTR ใดๆ ปริมาณเมทานอลเป็นตัวแปรสำคัญที่กำหนดปริมาณผลผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ ในการคำนวณจะปรับค่าอัตราส่วนของเมทานอลที่ใช้ทั้งหมดต่อน้ำมันปาล์มไร้หน่วย และอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ป้อนลงในแต่ละเครื่องปฏิกรณ์ในรูปคู่อันดับ ( $\Psi_{MOR1}, \Psi_{MOR2}$ ) สำหรับ CSTR เครื่องที่ 1 และ 2 ตามลำดับ เพื่อพิจารณาว่าอัตราการป้อนเมทานอลที่แตกต่างกันจะมีผลต่อผลผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้อย่างไร

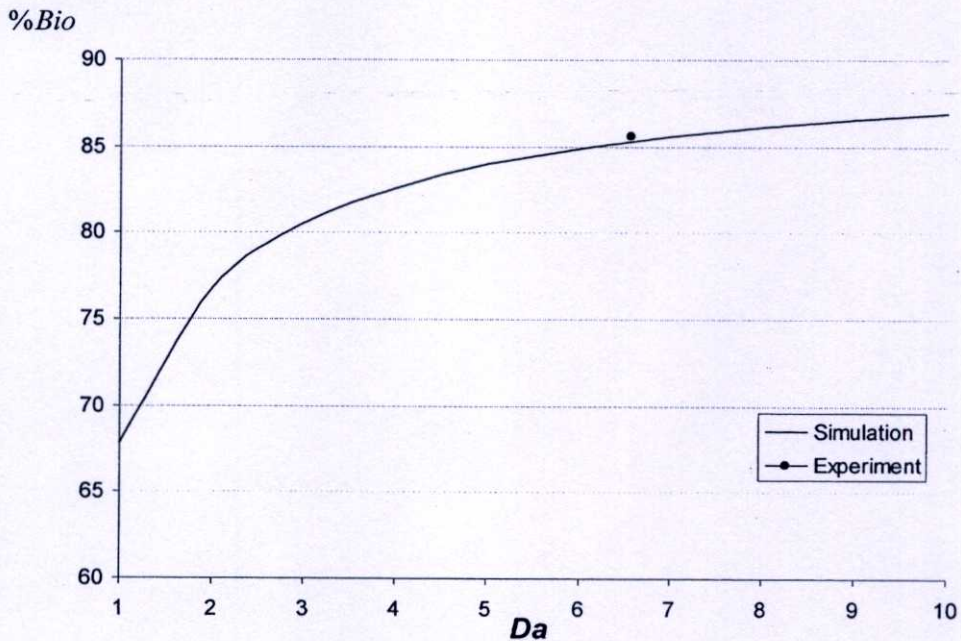
#### 5.1 การเปรียบเทียบผลคำนวณกับผลการทดลอง

เมื่อจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพใน CSTR 1 ถึงตามงานวิจัยของ Damoko และ Cheryan [13] แล้วนำผลการคำนวณมาเปรียบเทียบกับผลการทดลองจะได้ผลตามรูปที่ 5.1 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส อัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคือ 6 : 1 หรือความเข้มข้นขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ของน้ำมันปาล์มคือ 0.82 โมลต่อลิตร เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ผลการคำนวณจะให้น้ำมันดีเซลชีวภาพร้อยละ 85.3 เมื่อเทียบกับการทดลองของ Damoko และ Cheryan [13] ที่ให้น้ำมันดีเซลชีวภาพร้อยละ 85.6 เมื่อ  $Da = 6.54$  จะมีร้อยละความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ (%Error) เท่ากับ 0.35% เมื่อนิยามให้ %Error คือ

$$\%Error = \left| \frac{\%Bio_{exp} - \%Bio_{cal}}{\%Bio_{exp}} \right| \times 100 \quad (5.1)$$

เมื่อ  $\%Bio_{exp}$  คือร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากการทดลอง  
 $\%Bio_{cal}$  คือร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากการคำนวณ

เมื่อกำหนดให้ความเข้มข้นของน้ำมันปาล์มขาเข้าและอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาคงที่  $Da$  จะแปรผันตามเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เท่านั้น จากผลการคำนวณปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพที่สังเกตได้จะเพิ่มมากขึ้นเมื่อ  $1 < Da < 3$  และค่อยๆเพิ่มขึ้นในช่วง  $3 < Da < 10$  เนื่องจากในช่วงแรกมีเวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย ไคกลีเซอไรด์และโมโนกลีเซอไรด์ยังไม่เปลี่ยนเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพทำให้ได้น้ำมันดีเซลชีวภาพออกมาในปริมาณไม่มาก แต่เมื่อมีเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ไคกลีเซอไรด์และโมโนกลีเซอไรด์มีเวลาเพียงพอในการเปลี่ยนไปเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพ จึงได้น้ำมันดีเซลชีวภาพมากขึ้น

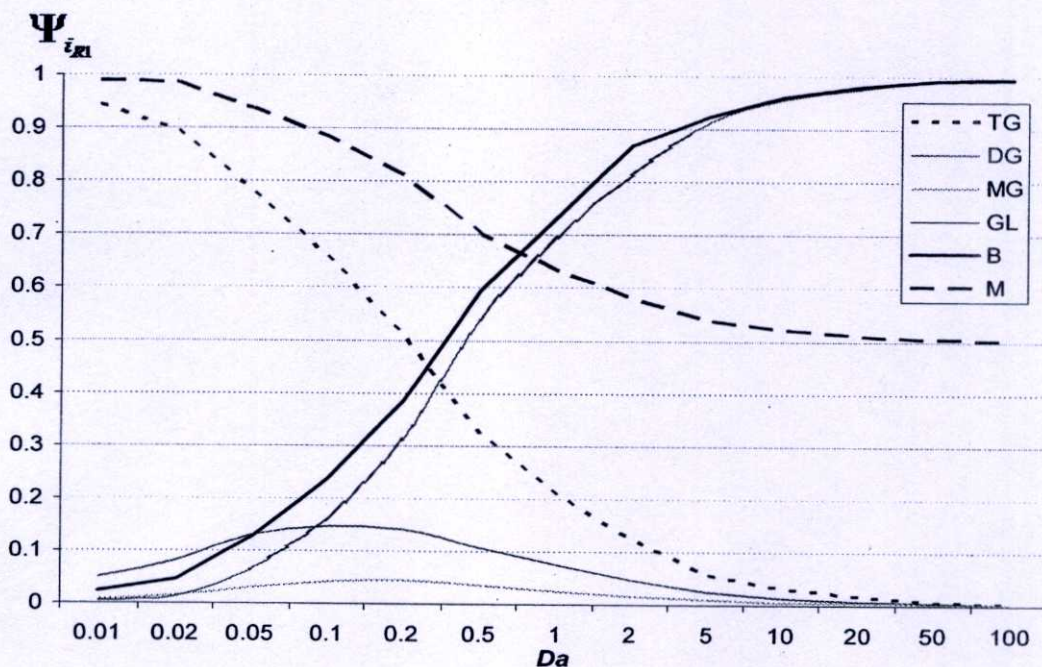


รูปที่ 5.1 การเปรียบเทียบผลการคำนวณปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพกับผลการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ถึงกวณ 1 ถึง

เมื่อทำการทดลองคำนวณการแยกสารในเครื่องแยกสารที่ 25 องศาเซลเซียสเพื่อเปรียบกับผลการทดลองของ Chuang-Wei และคณะ [30] ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกลีเซอรินต่อน้ำมันดีเซลชีวภาพเท่ากับ 3: 1: 3 จะมีค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์ของ  $K_{x_M}$  เท่ากับ 7.44 และเมื่อเปรียบกับผลการคาดเดาของ Chuang-Wei และคณะ [30] อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกลีเซอรินต่อน้ำมันดีเซลชีวภาพเท่าเดิม ค่า  $\gamma_M^{GL}$ ,  $\gamma_M^B$  และ  $K_{x_M}$  จะมีค่าร้อยละความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เท่ากับ 0.84, 0.97 และ 1.75 ตามลำดับ

## 5.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้

เพื่อศึกษาถึงผลของ  $Da$  ในแบบจำลอง กำหนดให้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคงที่คือ 60 องศาเซลเซียส อัตราการไหลเชิงโมลไร่หน่วยของเมทานอลทั้งหมดคือ 1 ( $\Psi_{M0} = \Psi_{M0R1} + \Psi_{M0R2} = 0.5 + 0.5$ ) จะได้ผลการคำนวณ  $Da$  ในช่วง 0.01-100 สำหรับกระบวนการผลิตแบบต่างๆดังนี้



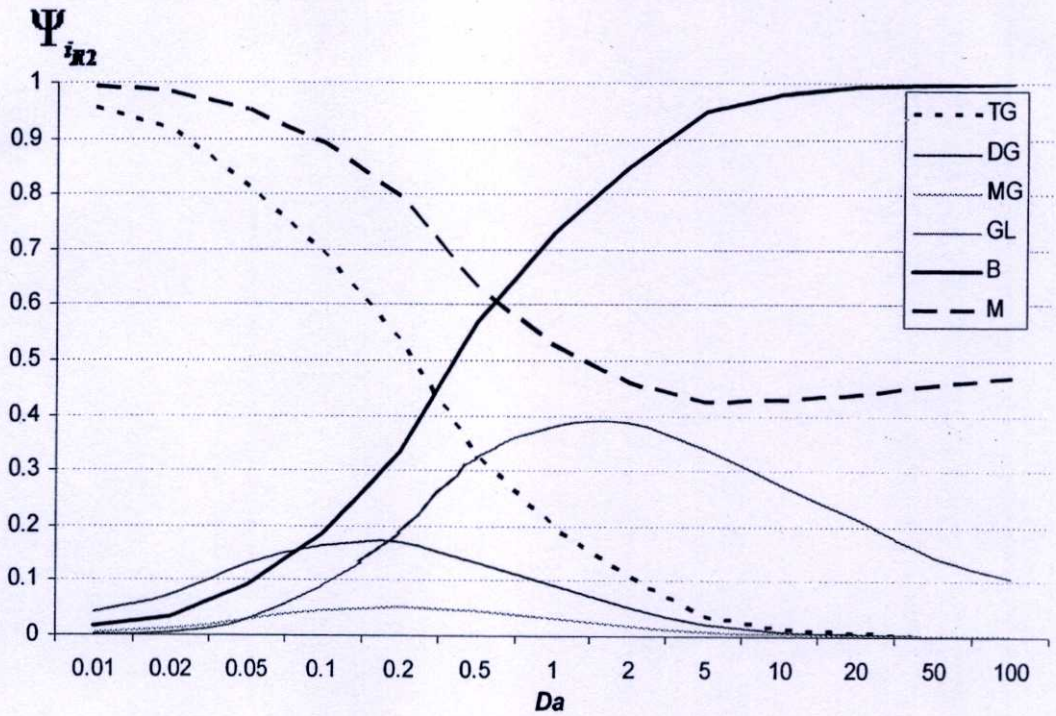
รูปที่ 5.2 ผลของค่า  $Da$  ต่อ  $\Psi_{R1}$  ในแบบจำลอง CSTR 1 ถัง

ที่อุณหภูมิคงที่ 60 องศาเซลเซียส เมื่อค่า  $Da$  มากจะได้ผลผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพมากขึ้น ซึ่งส่วนใหญ่แล้วมีผลอันเนื่องมาจากมีเวลาทำปฏิกิริยามากขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์ดังรูปที่ 5.2-5.4 รูปที่ 5.2 แสดงผลผลิตของสารต่างๆที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ของแบบจำลอง CSTR 1 ถัง สารผลิตภัณฑ์คือน้ำมันดีเซลชีวภาพและกลีเซอรินจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ในช่วง  $Da$  แรกแล้วจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและเริ่มคงที่เมื่อ  $Da \geq 100$

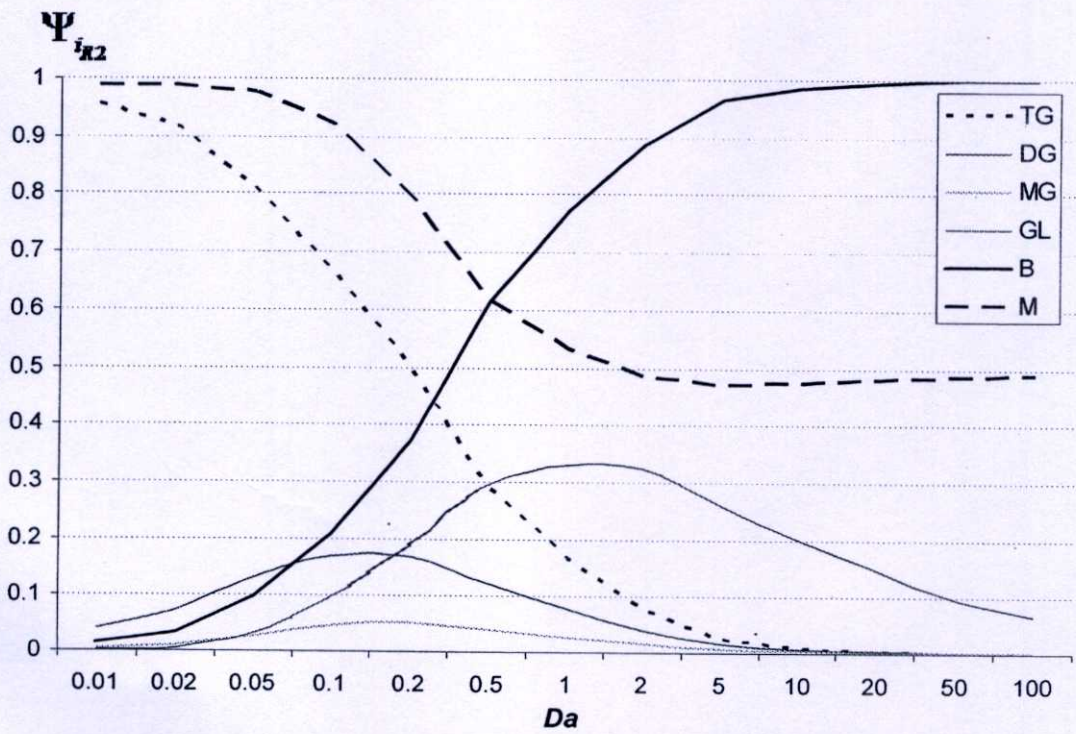
รูปที่ 5.3 และรูปที่ 5.4 มีลักษณะของกราฟเหมือนกันคือน้ำมันดีเซลชีวภาพจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ ในช่วง  $Da$  แรกแล้วจึงเพิ่มอย่างรวดเร็วในช่วง  $0.1 < Da < 10$  เพราะที่ค่า  $Da$  ต่ำ ไตรกลีเซอไรด์เปลี่ยนไปเป็นไดกลีเซอไรด์และ โมโนกลีเซอไรด์ที่เป็นสารอินเตอร์มีเดียท (Intermediate) ซึ่งมีเวลาไม่เพียงพอที่จะเปลี่ยนไปเป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพ ทำให้ค่าผลผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพยังน้อยอยู่และเมื่อ  $Da \geq 20$  ผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพจะเริ่มคงที่เนื่องจากไม่มีสารตั้งต้นเหลืออยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าว และจะเห็นว่าผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพจะเริ่มคงที่สำหรับแบบจำลองแบบเครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าว 2 ถังที่มีและไม่มี การป้อนกลับเมทานอลเร็วกว่าเครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวเดี่ยว

เพราะความเข้มข้นของสารตั้งต้นในเครื่องปฏิกรณ์ดังเดี่ยจะลดลงอย่างรวดเร็วต่างจากในเครื่องปฏิกรณ์ 2 ดังที่ต่ออนุกรมกันที่จะลดลงช้ากว่า ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของถังแรกยังสูงอยู่ การแยกสารออกระหว่างเครื่องปฏิกรณ์ทำให้ผลผลิตของกลีเซอรินกลับเพิ่มจนถึงค่า  $Da = 1$  แล้วลดลงเรื่อยๆเมื่อ  $Da$  สูงขึ้น เพราะในช่วง  $Da < 1$  เกิดปฏิกิริยาใน CSTR ถังแรกน้อยเนื่องจากถังแรกมีเวลาทำปฏิกิริยาน้อย (เมื่อ  $Da_{r1} = 0.5$  เวลาในการทำปฏิกิริยาใน CSTR ถังแรกน้อยกว่า 5 นาที) จึงมีน้ำมันเหลือเข้าสู่ถังที่สองมาก แต่เมื่อ  $Da > 1$  น้ำมันในถังแรกมีเวลาทำปฏิกิริยามากขึ้น จึงเหลือน้ำมันที่จะทำปฏิกิริยาต่อในถังที่ 2 ลดลง ทำให้ได้กลีเซอรินออกจาก CSTR ถังที่ 2 น้อยลง และเมื่อ  $Da > 10$  น้ำมันส่วนใหญ่จะเกิดปฏิกิริยาในถังแรกจนเกือบหมด เหลือน้ำมันเข้าสู่ CSTR ถังที่ 2 น้อยมาก ดังรูปที่ 5.5 และ 5.6 ทำให้มีปริมาณเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกจาก CSTR ถังที่ 2 เพิ่มขึ้น

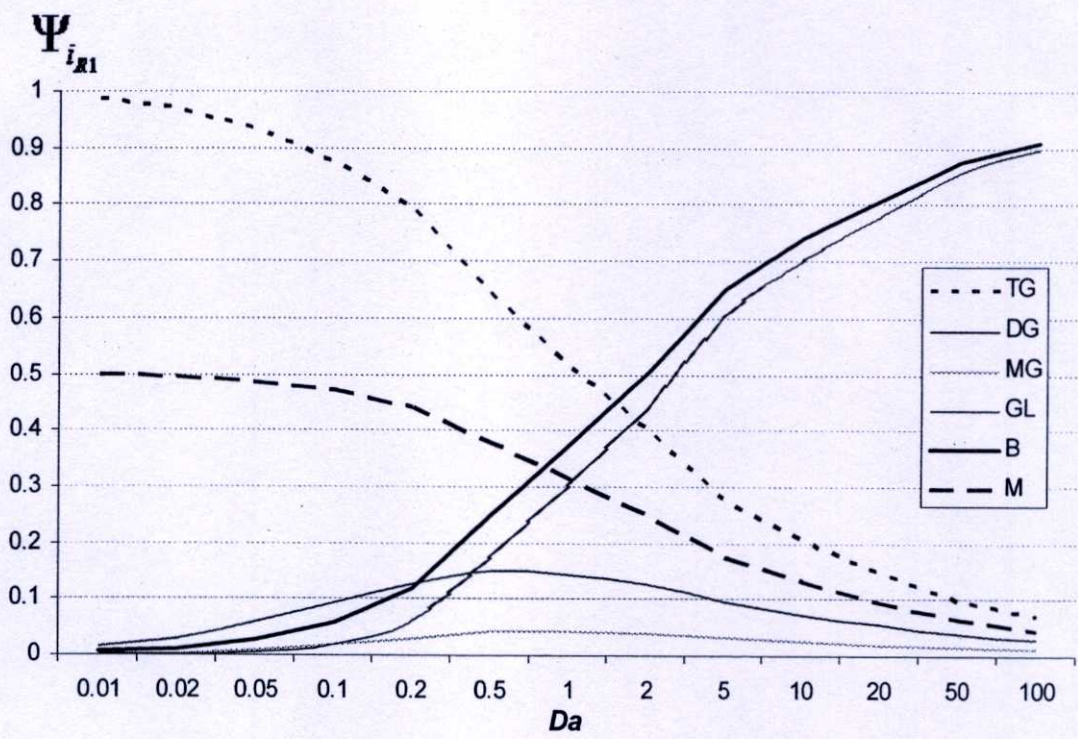
รูปที่ 5.5 และ 5.6 แสดงค่าผลผลิตของสารใดๆ ที่ออกจาก CSTR ถังที่ 1 ของแบบจำลอง CSTR 2 ดังที่ต่ออนุกรมกัน สำหรับแบบจำลองที่ไม่มีการป้อนกลับเมทานอลลักษณะของรูปจะคล้ายกับแบบจำลอง CSTR 1 ดังรูปที่ 5.2 คือสารตั้งต้นลดลงและผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แต่ในแบบจำลองที่มีการป้อนกลับเมทานอลในช่วง  $Da < 0.5$  เมทานอลมีปริมาณมากขึ้นเนื่องมาจากมีเมทานอลป้อนกลับมามากขึ้น เพราะในถังแรกยังมีเวลาเกิดปฏิกิริยาน้อยอยู่จึงเหลือน้ำมันเข้าสู่ถังที่สองมาก จึงได้กลีเซอรินจากถังที่ 2 มากขึ้น กลีเซอรินที่มากขึ้นจะทำให้มีเมทานอลที่ป้อนกลับมามากขึ้นและ CSTR ถังที่ 1 มีเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่มากจึงเหลือเมทานอลออกมามาก แต่เมื่อมีเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นปริมาณเมทานอลที่ป้อนกลับจะลดลงและถังที่ 1 มีเวลาทำปฏิกิริยามากขึ้นทำให้ปริมาณเมทานอลลดลงเมื่อ  $Da > 0.5$  ในส่วนของผลผลิตกลีเซอรินที่มีค่าสูงกว่าผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพเพราะรวมกลีเซอรินที่ได้จาก CSTR ถังที่ 2 ด้วย ดังนั้นการเลือกใช้ช่วง  $Da$  ที่ดีสำหรับแบบจำลอง CSTR 2 ดังทั้งสองแบบควรจะเลือกช่วง  $1 < Da < 10$  ซึ่งในทางปฏิบัติพบว่าเมื่อความเข้มข้นขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ของน้ำมันปาล์มคงที่เท่ากับ 0.82 โมลต่อลิตรและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 60 องศาเซลเซียสเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ให้ค่า  $Da = 6.54$  การคำนวณหาค่า  $Da$  จะแสดงในภาคผนวก ข.



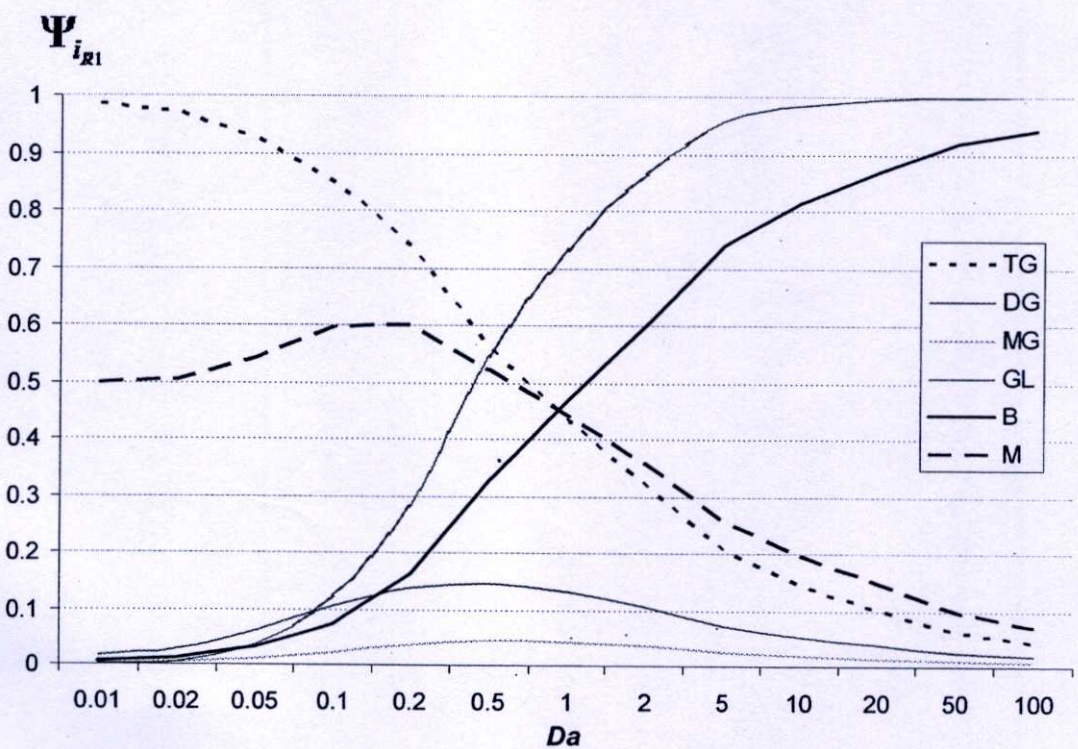
รูปที่ 5.3 ผลของค่า  $Da$  ต่อ  $\Psi_{iR2}$  ในแบบจำลอง CSTR 2 ถึงแบบไม่มีการป้อนกลับเมทานอล



รูปที่ 5.4 ผลของค่า  $Da$  ต่อ  $\Psi_{iR2}$  ในแบบจำลอง CSTR 2 ถึงแบบมีการป้อนกลับเมทานอล

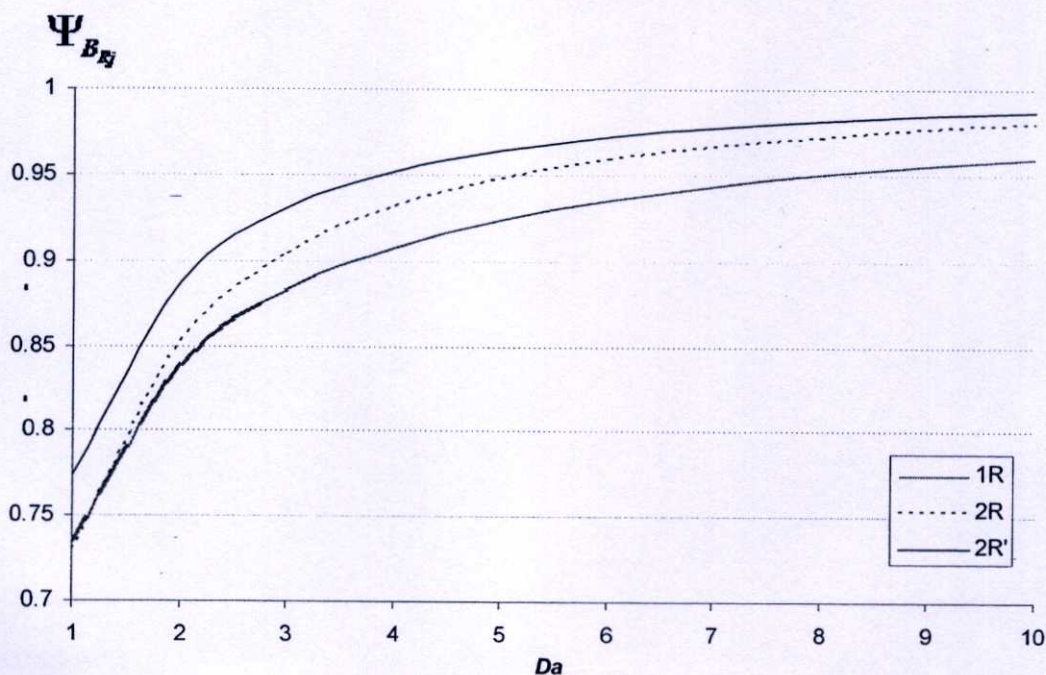


รูปที่ 5.5 ผลของค่า  $Da$  ต่อ  $\Psi_{iR1}$  ในแบบจำลอง CSTR 2 ถึงแบบไม่มีการป้อนกลับเมทานอล



รูปที่ 5.6 ผลของค่า  $Da$  ต่อ  $\Psi_{iR1}$  ในแบบจำลอง CSTR 2 ถึงแบบมีการป้อนกลับเมทานอล

เมื่อเปรียบเทียบผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ผลิตได้จาก CSTR แบบต่างๆดังรูปที่ 5.7 พบว่าเครื่องปฏิกรณ์ถังกวน 2 ถังต่ออนุกรมกันจะให้ค่าผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพมากกว่าเครื่องปฏิกรณ์ถังกวนถังเดียวเมื่อผลรวม โมลของเมทานอลที่เติมลงในปฏิกริยาเท่ากัน จะพบว่าในช่วง  $Da$  ต่ำค่าผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพของ CSTR 2 ถังแบบไม่ป้อนกลับเมทานอลจะมีค่าใกล้เคียงกับ CSTR 1 ถัง เนื่องจากมีเวลาในการเกิดปฏิกริยาไม่เพียงพอ และเมื่อพิจารณาเครื่องปฏิกรณ์ถังกวน 2 ถังที่มีและไม่มีการป้อนกลับเมทานอล พบว่าการป้อนกลับเมทานอลให้ค่าผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพมากกว่าการไม่ป้อนกลับเมทานอลเพราะในชั้นของกลีเซอรินที่ป้อนกลับจะมีเมทานอลปนอยู่ เมทานอลที่ปนอยู่จะช่วยเพิ่มความเข้มข้นของเมทานอลทั้งหมดที่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทำให้เกิดปฏิกริยาได้มากขึ้น ถึงแม้ว่าในการป้อนกลับจะมีกลีเซอรินอยู่ด้วยแต่กลีเซอรินกับน้ำมันดีเซลชีวภาพไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันทำให้ไม่เกิดปฏิกริยาย้อนกลับ [23] แต่เมื่อมีเวลาในการทำปฏิกริยามากขึ้นผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพของแบบจำลองไม่มีการป้อนกลับเมทานอลจะเข้าใกล้แบบมีการป้อนกลับเมทานอล เนื่องจากมีน้ำมันเข้าสู่ CSTR ถังที่ 2 ลดลงทำให้มีปริมาณกลีเซอรินที่ป้อนกลับลดลงดังนั้นจึงมีเมทานอลที่ป้อนกลับมาลดลงด้วยแบบจำลองทั้งสองแบบจึงมีค่าผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพใกล้เคียงกัน



รูปที่ 5.7 การเปรียบเทียบค่า  $\Psi_{Bd}$  จากแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ถังกวนแบบต่างๆ (1R: เครื่องปฏิกรณ์ถังกวน 1 ถัง, 2R: เครื่องปฏิกรณ์ถังกวน 2 ถังไม่มีการป้อนกลับเมทานอล, 2R': เครื่องปฏิกรณ์ถังกวน 2 ถังมีการป้อนกลับเมทานอล,  $\Psi_{M0R1} = \Psi_{M0R2} = 0.5$ ,  $\Psi_{M0} = 1$ ,  $Da_{R1} = Da_{R2}$ )

ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าถ้ามีเวลาในการทำปฏิกิริยามากจะได้ปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพมาก ในเครื่องปฏิกรณ์ทุกแบบที่กล่าวมา และค่าผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพจะเริ่มคงที่เมื่อ  $Da \geq 10$  สำหรับ CSTR 2 ถังที่ต่ออนุกรมกัน

### 5.3 ผลของปริมาณเมทานอลที่ป้อนในเครื่องปฏิกรณ์ถังกวนแต่ละถังเมื่อ $Da_{R1} = Da_{R2}$

จากผลการคำนวณข้างต้น CSTR ที่ต่ออนุกรมและมีการป้อนกลับเมทานอลจะให้ปริมาณผลผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพมากที่สุด และค่าผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพจะเริ่มคงที่เมื่อ  $Da \geq 10$  ดังนั้นจะคำนวณในช่วง  $1 \leq Da \leq 10$

การจะนำน้ำมันดีเซลชีวภาพไปใช้ได้ ในเครื่องยนต์ดีเซล น้ำมันต้องมีความบริสุทธิ์เป็นไปตามมาตรฐานคือร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนักตามประกาศของกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน [11] ค่าร้อยละความบริสุทธิ์โดยน้ำหนักของน้ำมันดีเซลชีวภาพ (%Bio) หาได้จากสมการข้างล่าง [3]

$$\%Bio = \frac{wt_B}{wt_B + wt_{TG} + wt_{DG} + wt_{MG}} \times 100\% \quad (5.2)$$

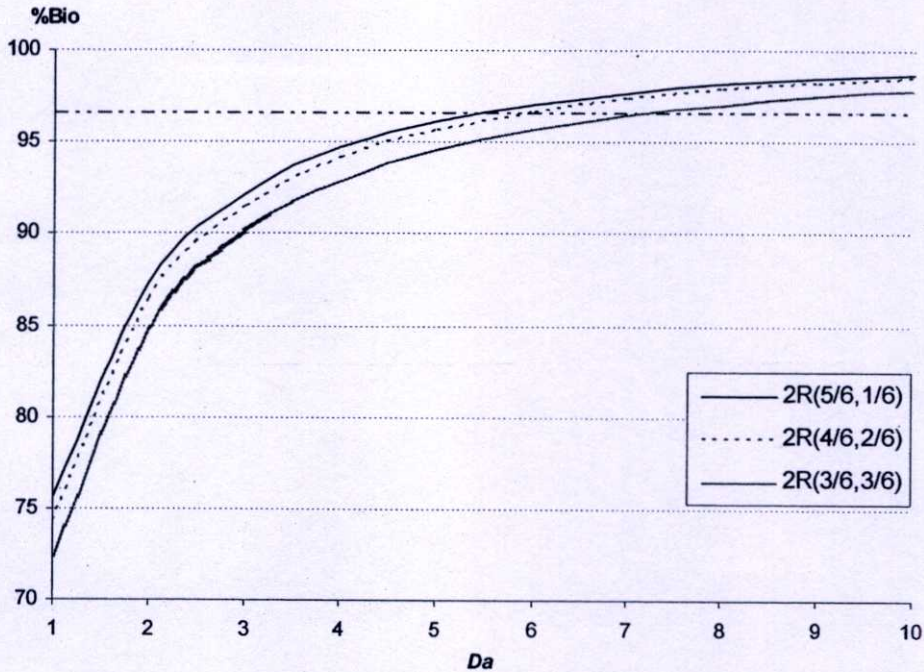
เมื่อ  $wt_i$  คือน้ำหนักของสาร  $i$ ;  $wt_i = F_i \cdot MW_i$

MW คือมวลโมเลกุลของสาร  $i$

เมื่ออัตราส่วนของเมทานอลที่ใช้ทั้งหมดต่อน้ำมันปาล์มเท่ากัน สำหรับแบบจำลอง CSTR 2 ถังที่มีการป้อนกลับเมทานอลและไม่มีการป้อนกลับเมทานอล เช่น  $\Psi_{M0} = 1$  จะได้ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ผลิตได้แตกต่างกันโดยพิจารณาได้ดังนี้

สำหรับแบบจำลอง CSTR 2 ถังที่ไม่มีการป้อนกลับเมทานอล (2R) การเติมเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ถังที่ 1 มากกว่าจะได้ร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพตามมาตรฐานที่  $Da$  ต่ำกว่าดังรูปที่ 5.8 ที่  $(\Psi_{M0R1}, \Psi_{M0R2})$  เท่ากับ (5/6, 1/6), (4/6, 2/6) และ (3/6, 3/6) ต้องใช้  $Da$  เท่ากับ 5.5, 6 และ 7 ตามลำดับ เพราะใน CSTR ความเข้มข้นของสารต่างๆจะเท่ากันทั้งถัง ในถังแรกจะมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นมากกว่าถังที่ 2 โอกาสชนกันของโมเลกุลมากกว่าทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า ผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นได้เร็วกว่า แต่ข้อเสียของการเติมเมทานอลในถังแรกมากเกินไปคือต้องใช้เวลาในการแยกชั้นของกลีเซอรินและน้ำมันดีเซลชีวภาพนานขึ้น [9, 30]

ดังนั้นสำหรับแบบจำลอง CSTR 2 ถังแบบไม่มีการป้อนกลับเมทานอลการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของเมทานอลที่เติมลงในแต่ละถังปฏิกรณ์สำหรับแบบจำลองแบบนี้จำเป็นต้องมีการปรับเปลี่ยนค่า  $Da$  ให้เหมาะสมเพื่อให้ได้คุณภาพของน้ำมันดีเซลชีวภาพเป็นไปตามมาตรฐาน



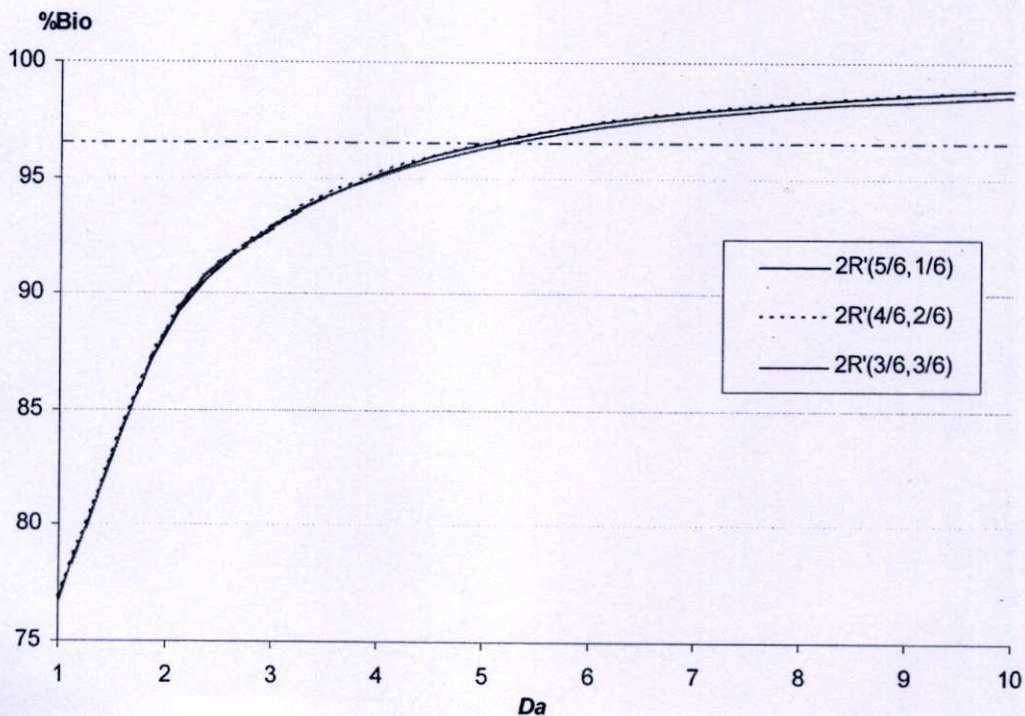
รูปที่ 5.8 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากแบบจำลอง 2R ที่  $\Psi_{M0} = 1$

\* เส้นปะคือค่าร้อยละความบริสุทธิ์โดยน้ำหนักของน้ำมันดีเซลชีวภาพตามมาตรฐานคือร้อยละ 96.5

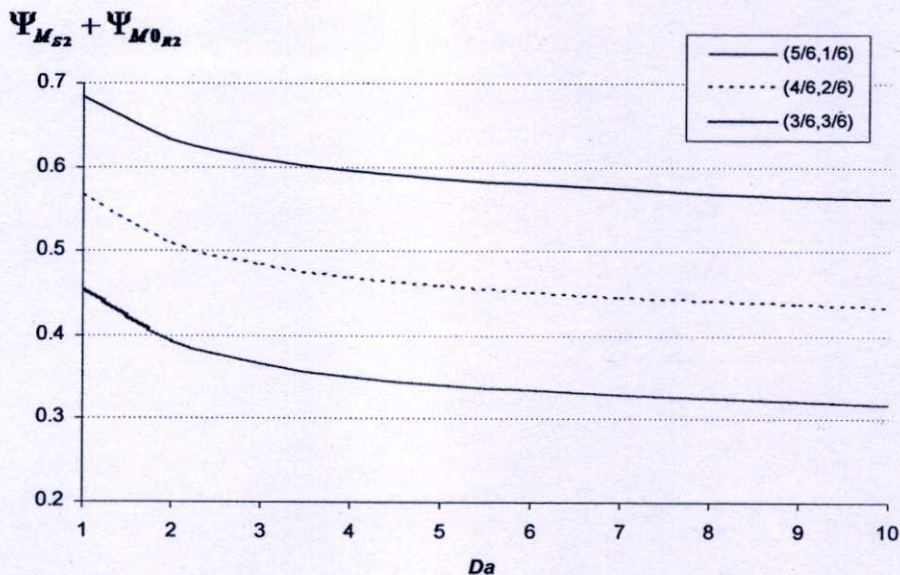
สำหรับแบบจำลอง CSTR 2 ถังที่มีการป้อนกลับเมทานอล (2R') การเปลี่ยนแปลงเมทานอลที่เติมลงในแต่ละถังมีผลต่อค่าร้อยละความบริสุทธิ์เล็กน้อยตามรูปที่ 5.9 ที่  $(\Psi_{M0R1}, \Psi_{M0R2})$  เท่ากับ (5/6, 1/6) และ (4/6, 2/6) จะให้ค่าเท่ากันและที่ (3/6, 3/6) จะให้ค่าน้อยกว่าเล็กน้อย ซึ่งแตกต่างจากการไม่ป้อนกลับเมทานอลที่ต้องปรับค่า  $Da$  ตามค่าอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ป้อนลงในแต่ละเครื่องปฏิกรณ์ เหตุผลที่ทำให้การเติมเมทานอลในแต่ละถังต่างกันแต่ได้น้ำมันดีเซลชีวภาพออกมาใกล้เคียงกันเพราะการนำสารกลับมาใช้ใหม่ทำให้ปริมาณเมทานอลทั้งหมดที่เข้าสู่ CSTR ถังที่ 1 สูงขึ้นถึงแม้ว่า  $\Psi_{M0R1}$  จะมีค่าน้อยกว่าแต่เมื่อปริมาณเมทานอลที่ใช้ทั้งหมดเท่ากันการเติมเมทานอลในถังที่ 1 น้อยลงทำให้ปริมาณเมทานอลที่เติมในถังที่ 2 เพิ่มขึ้น ทำให้ชั้นของสารที่ป้อนกลับมีปริมาณเมทานอลมากขึ้น เมทานอลทั้งหมดที่เข้าสู่ถังที่ 1 จึงมีปริมาณมากขึ้น ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาในถังที่ 1 จึงยังสูงอยู่และเมื่อพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาใน CSTR ถังที่ 2 ถึงแม้ว่าที่  $\Psi_{M0R1}$  มากจะมีการกระจายตัวของเมทานอลในชั้นน้ำมันดีเซลชีวภาพมากกว่าที่  $\Psi_{M0R1}$  ต่ำ แต่เมื่อรวมกับเมทานอลที่เติมเข้าใหม่แล้วความเข้มข้นของเมทานอลใน CSTR ถังที่ 2 จะมากกว่าดังรูปที่ 5.10 ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาในถังที่ 2 สูงกว่าทำให้ได้น้ำมันดีเซลชีวภาพออกมาเท่ากัน

แบบจำลอง CSTR 2 ถังมีการป้อนกลับเมทานอลที่  $\Psi_{M0} = 1$  และ  $Da = 5$  (ความเข้มข้นขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ของน้ำมันปาล์มเท่ากับ 0.82 โมลต่อลิตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา คือ 60 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 46 นาที) ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจะ

เท่ากับ 96.5, 96.5 และ 96.3 สำหรับที่อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ป้อนลงในแต่ละ CSTR เท่ากับ (5/6, 1/6), (4/6, 2/6) และ (3/6, 3/6) ตามลำดับ ดังนั้นควรเลือกใช้ ( $\Psi_{MOR1}, \Psi_{MOR2}$ ) เท่ากับ (5/6, 1/6) และ (4/6, 2/6) มากกว่า (3/6, 3/6) เพราะถึงแม้ว่า ( $\Psi_{MOR1}, \Psi_{MOR2}$ ) = (3/6, 3/6) จะเติมเมทานอลลงในถังที่ 2 มากกว่าแต่เมทานอลที่ป้อนกลับมาใช้ใหม่เมื่อรวมกับที่เดิมเข้าถังที่ 1 นั้นมีปริมาณน้อยกว่า (5/6, 1/6) และ (4/6, 2/6) ทำให้ได้น้ำมันดีเซลชีวภาพน้อยกว่าเพราะปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นใน CSTR ถังที่ 1 เนื่องจากความเข้มข้นของสารตั้งต้นยังสูงอยู่ สำหรับที่ ( $\Psi_{MOR1}, \Psi_{MOR2}$ ) เท่ากับ (5/6, 1/6) และ (4/6, 2/6) การเลือกใช้ควรเลือกใช้ที่ ( $\Psi_{MOR1}, \Psi_{MOR2}$ ) เท่ากับ (4/6, 2/6) มากกว่าเพราะเมื่อมีเมทานอลอยู่ในระบบมากจะทำให้การแยกชั้นของกลีเซอรินกับน้ำมันดีเซลชีวภาพเกิดขึ้นได้ยาก ต้องใช้เวลานานในการแยกสาร [9, 30] ทำให้ต้องใช้เวลาในการผลิตนานขึ้น ดังนั้นเมื่อใช้  $\Psi_{M0} = 1$  ต้องกำหนดให้ค่า  $Da \geq 5$  เพื่อให้ได้น้ำมันดีเซลชีวภาพเป็นไปตามมาตรฐานและควรเลือกใช้ ( $\Psi_{MOR1}, \Psi_{MOR2}$ ) เท่ากับ (4/6, 2/6) ที่  $Da = 5$  จะมีร้อยละโดยมวลของเมทานอลในกลีเซอรินที่เป็นผลิตภัณฑ์ร้อยละ 32.9 และร้อยละโดยมวลของเมทานอลในน้ำมันดีเซลชีวภาพที่เป็นผลิตภัณฑ์ร้อยละ 6.1



รูปที่ 5.9 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากแบบจำลอง 2R' ที่  $\Psi_{M0} = 1$

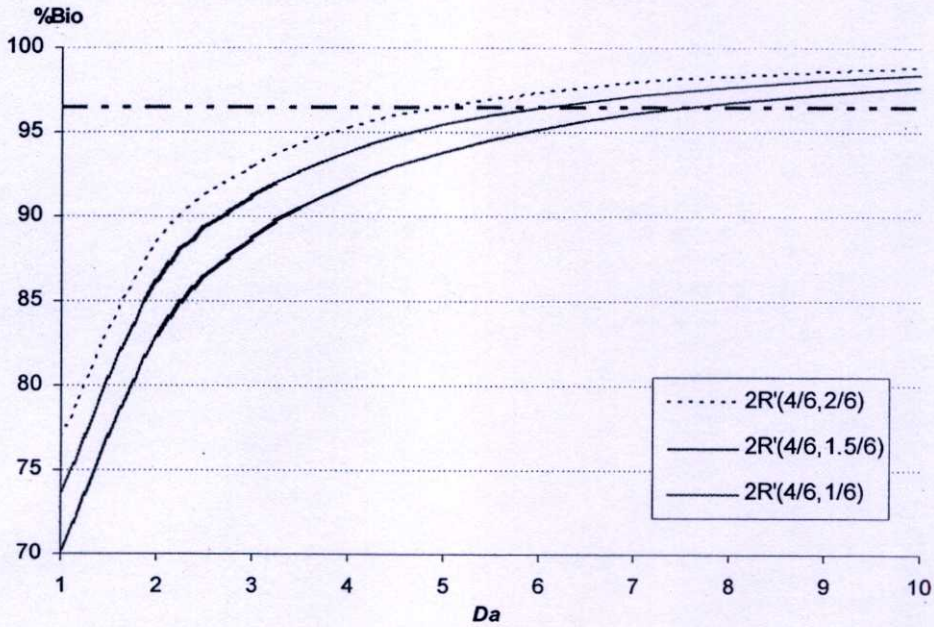


รูปที่ 5.10 การเปรียบเทียบเมทานอลทั้งหมดที่เข้าสู่ CSTR ดังที่ 2 ของแบบจำลอง 2R'

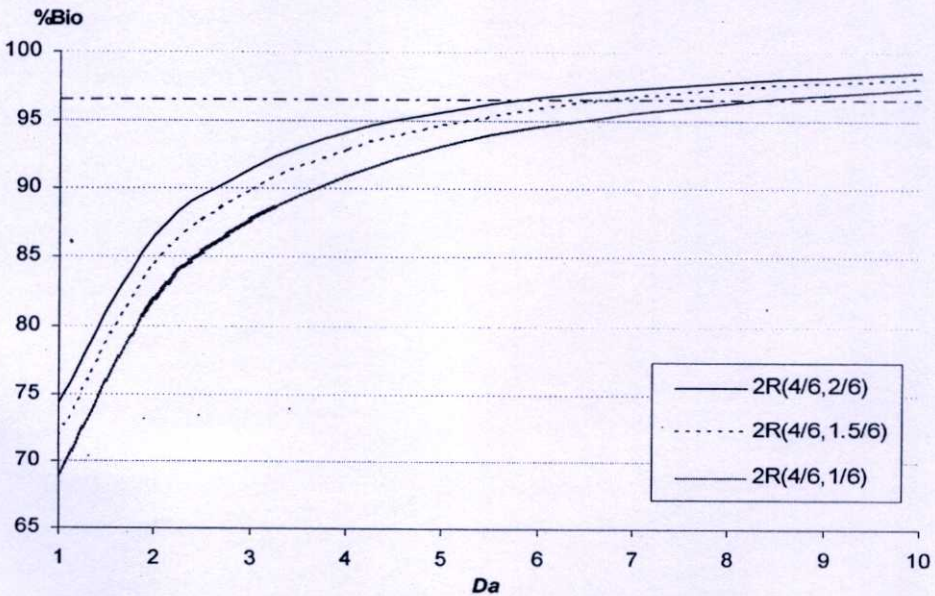
#### 5.4 ผลของปริมาณเมทานอลที่ใช้ทั้งหมด

จากหัวข้อ 5.3 ปริมาณเมทานอลที่ป้อนใน CSTR แต่ละถังมีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพเล็กน้อย เมื่อทดลองลดอัตราส่วนของเมทานอลที่ใช้ทั้งหมดต่อน้ำมันปาล์มไร้หน่วยลงเหลือ  $\Psi_{M_0} = 5.5/6$  และ  $\Psi_{M_0} = 5/6$  ตามรูปที่ 5.11 เพื่อให้ปริมาณดีเซลชีวภาพเป็นไปตามมาตรฐานต้องใช้ค่า  $Da \geq 6$  และ  $Da \geq 7.5$  แสดงให้เห็นว่าถ้าต้องการลดปริมาณเมทานอลที่เติมลงในกระบวนการผลิต จำเป็นต้องเพิ่ม  $Da$  มากขึ้นเพราะปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับ การเติมเมทานอลมากเกินไปจะช่วยผลักดันให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้เร็วขึ้น ที่อัตราส่วนของเมทานอลที่ใช้ทั้งหมดต่อน้ำมันปาล์มไร้หน่วยเท่ากับ 5/6 ต้องใช้ค่า  $Da$  มากกว่า 6.5 ซึ่งหมายถึงต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานมากกว่า 60 นาทีเพื่อให้ปริมาณดีเซลชีวภาพเป็นไปตามมาตรฐาน ดังนั้นอัตราส่วนของเมทานอลที่ใช้ทั้งหมดต่อน้ำมันปาล์มไร้หน่วยต้องไม่น้อยกว่า 5.5/6 หรืออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลที่ใช้ทั้งหมดต่อน้ำมันปาล์มไม่น้อยกว่า 5.5 : 1 เพื่อให้เวลาในการทำปฏิกิริยาไม่นานกว่า 60 นาที และสำหรับแบบจำลองแบบ CSTR 2 ถังที่ไม่มีมีการป้อนกลับเมทานอลจะได้ผลตามรูปที่ 5.12 จากรูปจะเห็นว่าต้องใช้  $Da$  มากกว่าแบบที่มีการป้อนกลับเมทานอลเมื่อใช้ เมทานอลเท่ากัน ( $\Psi_{M_0} = 5.5/6$  และ  $\Psi_{M_0} = 5/6$  ต้องใช้  $Da \geq 7$  และ  $Da > 8$ ) ดังนั้นสำหรับแบบจำลอง CSTR 2 ถังต่ออนุกรมและไม่มีมีการป้อนกลับเมทานอลเพื่อไม่ให้เวลาในการทำปฏิกิริยาเกิน 60 นาทีจำเป็นต้องใช้โมลของเมทานอลทั้งหมดต่อน้ำมันปาล์มไม่น้อยกว่า 6 : 1 รูปที่ 5.13 แสดงให้เห็นว่าเพื่อให้ได้ปริมาณดีเซลชีวภาพตามมาตรฐานและเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่เกิน 60 นาที การป้อนกลับเมทานอลมาใช้ใหม่ลดการใช้เมทานอลในถังที่สองลงได้ 0.5 โมลต่อ 1 โมลของน้ำมันปาล์มที่ใช้เมื่อเปรียบเทียบกับกรณีไม่ป้อนกลับเมทานอล ดังนั้นเมื่อใช้

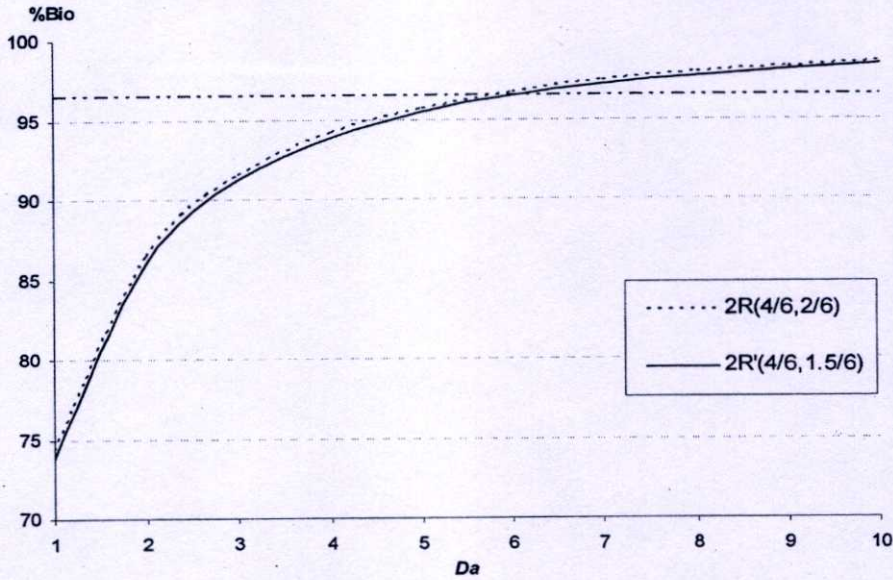
$\Psi_{M_0} = 5.5/6$  ต้องกำหนดให้ค่า  $Da \geq 6$  เพื่อให้ได้น้ำมันดีเซลชีวภาพเป็นไปตามมาตรฐานที่  $(\Psi_{M_{0R1}}, \Psi_{M_{0R2}})$  เท่ากับ  $(3.5/6, 2/6)$   $Da = 6$  จะมีร้อยละโดยมวลของเมทานอลในกลีเซอรินที่เป็นผลิตภัณฑ์ร้อยละ 28.1 และร้อยละโดยมวลของเมทานอลในน้ำมันดีเซลชีวภาพที่เป็นผลิตภัณฑ์ร้อยละ 5.4



รูปที่ 5.11 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากแบบจำลอง 2R' ที่  $\Psi_{M_0}$  ต่างๆ



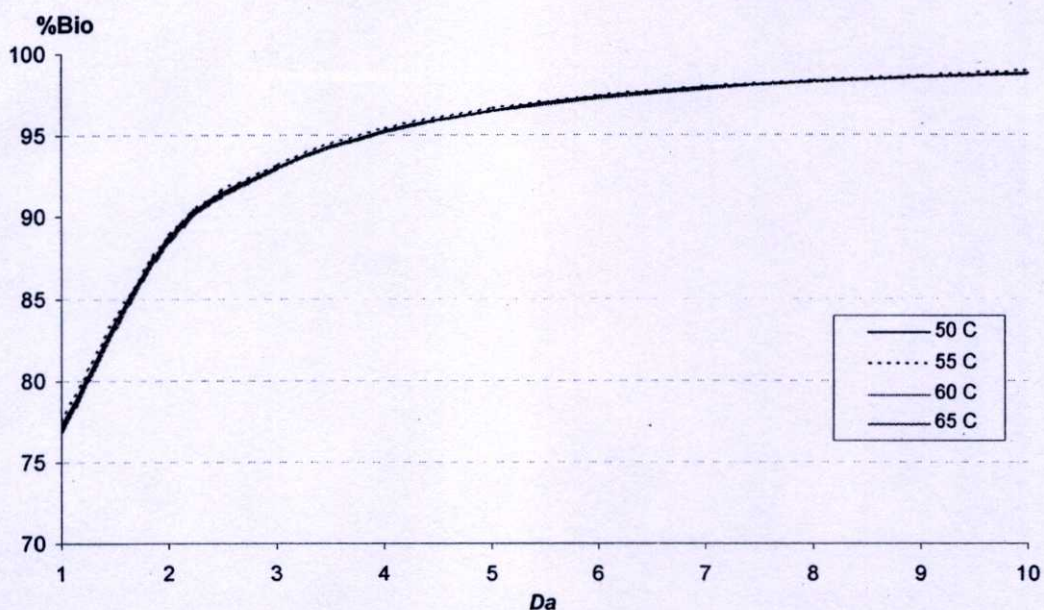
รูปที่ 5.12 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากแบบจำลอง 2R ที่  $\Psi_{M_0}$  ต่างๆ



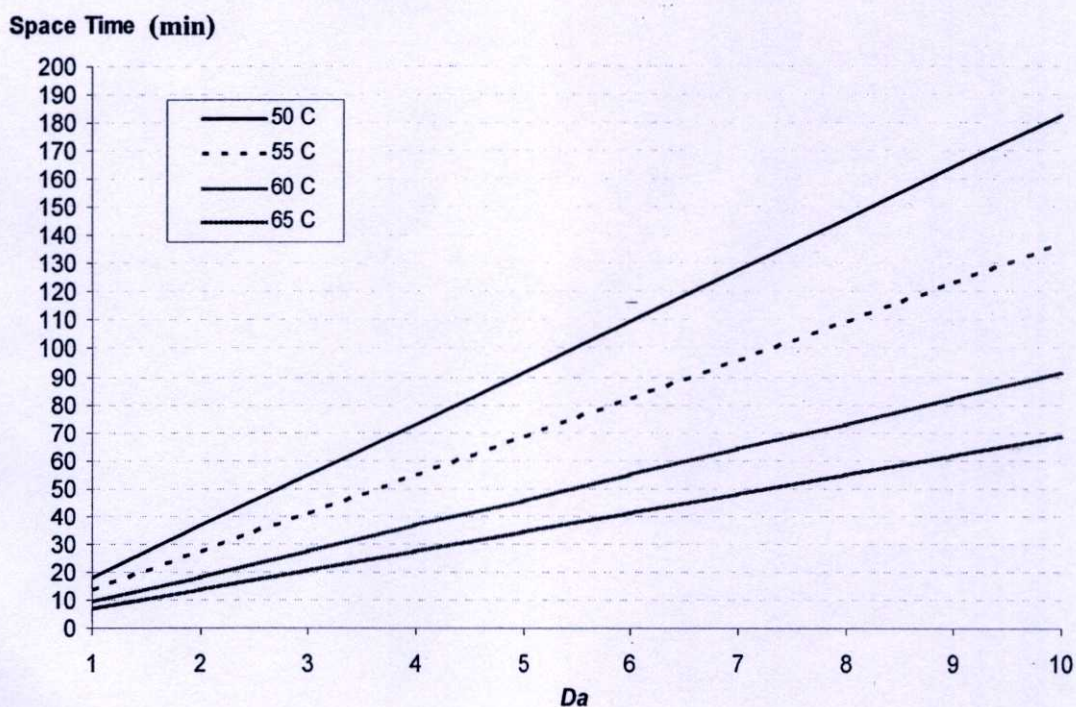
รูปที่ 5.13 การเปรียบเทียบค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากแบบจำลอง 2R และ 2R' เมื่อใช้ปริมาณเมทานอลต่างกัน

### 5.5 ผลของอุณหภูมิ

เมื่อเปลี่ยนแปลงค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่ใช้ในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์โดยการเปลี่ยนอุณหภูมิ ผลการคำนวณร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้จะมีค่าเท่ากับที่อุณหภูมิต่างๆ ดังรูปที่ 5.14 ซึ่งสะดวกในการนำไปประยุกต์ใช้ คือเมื่อต้องการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพได้ร้อยละความบริสุทธิ์เท่าใด สามารถทราบ  $Da$  ที่ต้องใช้ได้จากรูปที่ 5.14 และจะทราบเวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งหมดที่  $Da$  คำนั้นจากรูปที่ 5.15 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิสูงจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งหมดน้อยกว่าที่อุณหภูมิต่ำ



รูปที่ 5.14 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์น้ำมันดีเซลชีวภาพที่อุณหภูมิต่างๆเมื่อ  $(\Psi_{MOR1}, \Psi_{MOR2}) = (4/6, 2/6)$



รูปที่ 5.15 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ทั้งหมดที่อุณหภูมิต่างๆ เมื่อ  $Da$  เท่ากันและความเข้มข้นขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ของน้ำมันปาล์มคงที่เท่ากับ 0.82 โมลต่อลิตร

## บทที่ 6

# สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

### 6.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ออกแบบกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพแบบต่อเนื่องโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิด CSTR และได้สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ด้วยตัวแปรไร้หน่วยขึ้นเพื่อดูผลของตัวแปรต่างๆ ที่ส่งผลต่อค่าผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพ ตัวแปรไร้หน่วย  $Da$  เป็นตัวแปรไร้หน่วยที่มีผลของอุณหภูมิ ความเข้มข้นของน้ำปาล์มขาเข้าและเวลาที่สารใช้ในการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ จากผลการคำนวณของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพแบบต่อเนื่องในแบบจำลอง CSTR แบบต่างๆจากบทที่ผ่านมา พบว่าเมื่อ  $Da$  มีค่ามากขึ้นจะได้ปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพมากขึ้น หรือเมื่อความเข้มข้นของน้ำมันปาล์มที่ป้อนเข้าและอุณหภูมิคงที่ ปริมาณของน้ำมันดีเซลชีวภาพจะเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ใช้ใน CSTR ในแบบจำลองเครื่องปฏิกรณ์ทุกแบบ โดย CSTR 2 ถึงต่ออนุกรมจะให้ปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพมากกว่า CSTR 1 ถึง และ CSTR ต่ออนุกรม 2 ถึงแบบมีการป้อนกลับเมทานอลให้ผลดีกว่า CSTR ต่ออนุกรม 2 ถึงที่ไม่มีการป้อนกลับเมทานอล

สำหรับแบบจำลองกระบวนการผลิตที่ใช้ CSTR 2 ถึง แบบจำลองที่มีการป้อนกลับเมทานอลเพื่อให้ได้ร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพเป็นไปตามมาตรฐานที่โมลของเมทานอลต่อ น้ำมันปาล์มเป็น 6:1 ควรเลือกใช้ช่วง  $Da \geq 5$  หรือเวลาการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์อย่างน้อย 46 นาทีเมื่อความเข้มข้นขาเข้าเครื่องปฏิกรณ์ของน้ำมันปาล์มคงที่เท่ากับ 0.82 โมลต่อลิตรและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคือ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งคิดว่า CSTR ต่ออนุกรม 2 ถึงแบบไม่มีการป้อนกลับที่ต้องใช้  $Da$  อย่างน้อยสุดคือ 5.5 หรือ 50 นาทีโดยค่า  $Da$  ที่ต้องใช้จะขึ้นอยู่กับปริมาณเมทานอลที่เติมลงในแต่ละถังปฏิกรณ์

ปริมาณการป้อนเมทานอลลงใน CSTR แต่ละถังจะมีผลต่อค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพในแบบจำลองที่ไม่มีการป้อนกลับเมทานอลเท่านั้น ดังนั้นแบบจำลองที่มีการป้อนกลับเมทานอลจึงมีความสะดวกในการนำไปใช้จริงมากกว่าและแบบจำลองแบบนี้ยังมีข้อดีคือสามารถลดค่างานโมลเมทานอลที่ใช้ทั้งหมดลงได้ 0.5 โมลต่อ 1 โมลของน้ำมันปาล์มที่ใช้จากปกติที่จะนิยมใช้โมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเป็น 6:1 แล้วยังสามารถผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพได้ตามมาตรฐานภายใน 60 นาที (เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคือ 60 องศาเซลเซียสและความเข้มข้นของน้ำมันปาล์มคงที่เท่ากับ 0.82 โมลต่อลิตร) โดยการลดปริมาณเมทานอลที่ใช้ทั้งหมดลง 0.5 โมลต้องเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาในแต่ละถังให้มากขึ้นอย่างน้อย 5 นาทีเพื่อให้ได้น้ำมัน

ดีเซลชีวภาพตามมาตรฐานและถ้าไม่ต้องการใช้เวลาในการผลิตเกิน 60 นาทีไม่ควรใช้อัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มน้อยกว่า 5.5:1

ข้อดีของแบบจำลอง CSTR 2 ดังที่มีการป้อนกลับเมทานอลอีกข้อคือสามารถปรับใช้ได้กับการเกิดปฏิกิริยาที่หลายอุณหภูมิโดยจะให้ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพเท่ากันเมื่อ  $Da$  เท่ากัน ทำให้สะดวกต่อการไปประยุกต์ใช้เมื่อไม่ทราบค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาของอุณหภูมิที่ต้องการใช้ทำปฏิกิริยาอื่นๆ

จากงานวิจัยสามารถเลือกสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพเพื่อจัดจำหน่ายสำหรับแบบจำลอง CSTR 2 ดังที่มีการป้อนกลับเมทานอลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของน้ำมันปาล์มขาเข้าเท่ากับ 0.82 โมลต่อลิตร คืออัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 1 โมลในถังที่ 1 คือ 4 และ 3.5 โมลและถังที่ 2 คือ 2 โมลเมื่อเลขแคมโคเลอร์เท่ากับ 5 และ 6 หรือเวลาในการทำปฏิกิริยา 46 และ 55 นาทีตามลำดับ

## 6.2 ข้อจำกัดของแบบจำลอง

เนื่องจากการจัดรูปสมการไร้หน่วยเพื่อหาค่าผลผลิตของสารต่างๆในโปรแกรมย่อย CSTR ตัวหารต้องไม่เป็นศูนย์ดังนั้นจึงไม่สามารถใช้  $Da$  ในแต่ละถังเท่ากับ 0 ได้สำหรับแบบจำลองทุกแบบ และอัตราการไหลไร้หน่วยของเมทานอลที่ป้อนเข้า CSTR ถังที่ 1 ต้องไม่น้อยกว่า 0.5 และถ้าอัตราการไหลไร้หน่วยของเมทานอลที่ป้อนเข้า CSTR ถังที่ 1 เท่ากับ 0.5 ถังที่ 2 ต้องมากกว่า 0 และในเครื่องแยกสารเนื่องจากข้อมูลสมมูลที่มีอยู่อย่างจำกัด ดังนั้นในเครื่องแยกสารจึงต้องตั้งสมมุติฐานว่ามีเพียงเมทานอลเท่านั้นที่กระจายตัวอยู่ในทั้งสองวัฏภาค แต่ในความเป็นจริงอาจไม่เป็นเช่นนั้น ดังนั้นถ้าในอนาคตมีข้อมูลสมมูลของสารต่างๆมากขึ้น จึงควรนำมาปรับปรุงใช้ในแบบจำลองของเครื่องแยกสาร

## 6.3 ข้อเสนอแนะ

เพื่อความสะดวกในการนำไปใช้จริง ควรมีโปรแกรมเพื่อใช้คำนวณหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอีกโปรแกรมหนึ่ง เพื่อไม่ต้องแก้ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาทุกครั้งที่เปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และการนำไปใช้จริงอาจมีการใช้เมทานอลทั้งหมดมากขึ้น 6 โมลดังนั้นควรเพิ่มเติมส่วนของโปรแกรมในการกำหนดค่า  $\Theta$  ของเมทานอลให้มีค่าที่หลากหลายขึ้น

## เอกสารอ้างอิง

- [1] ศัลยเวช เกตุแก้ว. 2549. “การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันพืชใช้แล้วด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อที่มีสารบรรจุอยู่บางส่วน.” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [2] Nouredini H., Harkey D., and Medikonduru V. “A continuous process for the conversion of vegetable oils into methyl esters of fatty Acids.” *JAACS*. vol.75, no. 12, 1998. pp. 1775-1783
- [3] Leevijit T., Prateepchaikul G., Tongurai C., and Wisutmethangoon W. “Performance test of a 6-stage continuous reactor for palm methyl ester production.” *Bioresource Technology*. vol.99, 2008. pp. 214-221
- [4] Lurgi. “**Biodiesel**.” [Online]. Available : [www.lurgi.com](http://www.lurgi.com). 2008
- [5] Van Gerpen, J. “Biodiesel processing and production.” *Fuel Processing Technology*. vol.86, 2005. pp. 1097-1107
- [6] จักรพงษ์ ไชยบุรี. 2546. “จลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในตัวทำละลาย.” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.
- [7] Singh R. “**Literature review on biodiesel**.” [Online]. Available : [www.sopac.org/tiki/tiki-download\\_file.php?fileId=499](http://www.sopac.org/tiki/tiki-download_file.php?fileId=499). 2006.
- [8] คณะกรรมการการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร. **พลังงานทดแทน เอทานอล และไบโอดีเซล**. กรุงเทพฯ : แปลน พรินต์ติ้ง. 2545.
- [9] Eevera T., Rajendran K. and Saradha S. “Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions.” *Renewable Energy*. vol.34, 2009. pp. 762-765
- [10] Ma F., Hanna Milford A. “Biodiesel production: a review<sup>1</sup>.” *Bioresource Technology*. vol.70, 1999. pp.1-15
- [11] กรมธุรกิจพลังงาน. “**ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน การกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ.2550**.” [Online]. Available : [http://www.dede.go.th/dede/fileadmin/usr/bers/biodiesel/biodiesel\\_2007.pdf](http://www.dede.go.th/dede/fileadmin/usr/bers/biodiesel/biodiesel_2007.pdf). 2551.

- [12] Olemuhle Leer Conneman. "Patented CD-PROCESS." [Online]. Available : <http://www.oelmuehle.de/index.php3?hid=014123&spid=2>. 2009.
- [13] Darnoko D., Munir C. "Continuous production of palm methyl esters." **JAOCS**. vol.77, no. 12, 2000. pp. 1269-1272
- [14] Scott Fogler H. **Elements of chemical reaction engineering**. 3rd ED. New Jersey : Prentice-Hall. 1999.
- [15] ดวงกมล ณ.ระนอง. **พื้นฐานวิศวกรรมปฏิกิริยาและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี**. กรุงเทพฯ : อักษรสยามการพิมพ์. 2551.
- [16] วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา. **จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี**. กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี(ไทย-ญี่ปุ่น). 2544.
- [17] Octave L. **Chemical reaction engineering**. 3rd ED. USA : John Wiley&Son. 1990.
- [18] Olivera S.S., Zoran B.T., Miodrag L.L., Vlada B.V. and Dejan U.S. "Kinetics of sunflower oil methanolysis at low temperatures." **Bioresource Technology**. vol.99, 2008. pp. 1131-1140
- [19] Nouredini H., Zhu D. "Kinetics of transesterification of soybean oil." **JAOCS**. vol.74, no. 11, 1997. pp. 1457-1463
- [20] Leevijit T., Wisutmethangoon W., Prateepchaikul G., Tongurai C. and Allen M. "A second order kinetics of palm oil Transesterification." **The Join International Conference on "Sustainable Energy and Environment (SEE)"**. 2004. pp. 277-281
- [21] Darnoko D., Munir C. "Kinetic of palm oil transesterification in batch reactor." **JAOCS**. vol.77, no. 12, 2000. pp. 1263-1267
- [22] Freedman B., Pryde E.H. and Mounts T.L. "Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils." **JAOCS**. vol.61, no. 10, Oct. 1984. pp. 1638-164.
- [23] Vicente G., Martinez M. and Aracil J. "Kinetic of *brassica carinata* oil methanolysis." **Energy & Fuels**. vol.20, 2006. pp.1722-1726
- [24] จิราณูช สืบสุข, นรา สวนแก้ว. "การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว" ปรินญาณิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2548.
- [25] Solomons G., Fryhle C. **Organic chemistry**. 7th ED. USA : John Wiley&Son. 2000.
- [26] ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ. **เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี**. กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2538.

- [27] Hendrick C.V., Michael M.A. **Classical thermodynamics of nonelectrolyte solutions with application to phase equilibria.** USA : McGraw-Hill. 1982.
- [28] สมชาย ทองเต็ม, อนุชา วัชรภาสกร. “พฤติกรรมของสารละลาย นิยามของแอกทิวิตี (Activity).” [Online]. Available : <http://physics.science.cmu.ac.th/courses/210204/lecture08.pdf>. 2552.
- [29] Stanley M.W. **Phase equilibria in chemical engineering.** Boston : Butterworth. 1985.
- [30] Chuang-Wei C., Michael J.G. and Galen J. S. “Distribution of methanol and catalysts between biodiesel and glycerin phases.” **AIChE Journal** vol.51, no. 4, April 2005. pp. 1274-1278
- [31] Steven C.C., Raymond P.C. **Numerical methods for engineering with software and programming applications.** 4th ED. Singapore : McGraw-Hill. 2003.
- [32] คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น. “ระเบียบวิธีแบ่งสองส่วน (Bisection Method).” [Online]. Available : <http://www.geocities.com/mathematicity/Bisection.htm>. 2552.
- [33] คณะครุศาสตร์ อุดสาหกรรม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ. “False position method (ระเบียบวิธีการวางตัวผิดที่).” [Online]. Available : <http://ced.kmutnb.ac.th/scc/SlideNumerical/Chapter3/false.html>. 2552.
- [34] ศุภวรรณ เลิศไกร. “บทที่ 2 การหาผลเฉลยของสมการที่ไม่เป็นเชิงเส้นตรง.” [Online]. Available : [http://www.math.psu.ac.th/nuke/math/322\\_202/nonlinear.pdf](http://www.math.psu.ac.th/nuke/math/322_202/nonlinear.pdf). 2552.
- [35] Chuckpaiwong I. “Root of equations.” [Online]. Available : <http://gear.chuckpaiwong.com/files/egme206/ch2-2-root.pdf>. 2009.
- [36] Abderrahim, B. Yolanda, D. Martinez, M. Aracil, J. “Pilot plant studies of biodiesel production using brassica carinata as raw material.” **Catalyst Today**. vol.106, 2005. pp.193-196

## ภาคผนวก ก.

## มวลโมเลกุลและความหนาแน่นของสาร

ตารางที่ ก.1 มวลโมเลกุลและความหนาแน่นของสาร

ชนิดของสาร	มวลโมเลกุล (g/mol)	ความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )
ไตรกลีเซอไรด์	860	0.88
ไดกลีเซอไรด์	599	0.88
โมนอกลิเซอไรด์	348	0.88
น้ำมันดีเซลชีวภาพ	283	0.87
กลีเซอริน	92	1.26
เมทานอล	32	0.79

ภาคผนวก ข.

## การคำนวณค่า $Da$

คำนวณค่า  $Da$  จากสมการ

$$Da = \frac{k_1 F_{TG0} V}{v^2} = k_1 C_{TG0} \tau$$

เมื่อใช้อัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลและน้ำมันปาล์มเท่ากับ 6 : 1 ความเข้มข้นของน้ำมันปาล์มขาเข้าคือ

$$v = \frac{6 \times 32}{0.79} + \frac{1 \times 860}{0.88} = 1220 \frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$$

$$C_{TG0} = \frac{F_{TG0}}{v} = \frac{1}{1.22} = 0.82 \text{ mol/L}$$

ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาของ Damoko และ Cheryan [21] ที่ 60 องศาเซลเซียสเท่ากับ  $0.036 \text{ (wt\% \cdot mol)}^{-1}$  เปลี่ยนหน่วยแล้วจะมีค่าเท่ากับ  $0.133 \text{ (L \cdot mol}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$

$$Da = k_1 C_{TG0} \tau = 0.109 \tau$$

ตารางที่ ข. 1 ค่า  $Da$  ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ

$\tau$ (นาที)	$Da$
10	1.09
20	2.18
30	3.27
40	4.36
50	5.45
60	6.54

## ภาคผนวก ค.

## วิธีคำนวณหารากสมการ

จ. 1 โปรแกรมย่อยวิธีคำนวณหารากสมการใน CSTR

**Procedure Reactor** (Da, Ym0, Ydg0, Ymg0, Ytg0, Ygl0, Yb0, Ytgi, Ymi, Ydgi, Ymgi, Ybi, Ygli:real;

Var Ytgo, Ymo, Ydgo, Ymgo, Yglo, Ybo :real);

**CONST** KK= 2.5828; KKK= 7.6306;

begin

Repeat

Ytgo:=Ytg0/(1+6\*Da\*Ymi);

Etg:=abs((Ytgo-Ytgi)/Ytgo); Ytgi:=Ytgo;

Ydgo:=(Ydg0+6\*Da\*Ytgi\*Ymi)/(1+6\*KK\*Da\*Ymi);

Edg:=abs((Ydgo-Ydgi)/Ydgo); Ydgi:=Ydgo;

Ymgo:=(Ymg0+6\*KK\*Da\*Ydgi\*Ymi)/(1+6\*KKK\*Da\*Ymi);

Emg:=abs((Ymgo-Ymgi)/Ymgo); Ymgi:=Ymgo;

Yglo:=Ygl0-(Ytgi+Ydgi+Ymgi)+Ytg0+Ydg0+Ymg0;

Egl:=abs((Yglo-Ygli)/Yglo); Ygli:=Yglo;

Ybo:=Yb0+2\*Da\*Ymi\*(Ytgi+KK\*Ydgi+KKK\*Ymgi);

Ebio:=abs((Ybo-Ybi)/Ybo); Ybi:=Ybo;

Ymo:=(Yb0-Ybi+2\*Ym0)/2;

Emeoh:=abs((Ymo-Ymi)/Ymo); Ymi:=Ymo;

E:=(Etg+Edg+Emg+Egl+Eb<sub>io</sub>+E<sub>meoh</sub>)\*100;

Until E<=0.001;

end;

จ. 2 โปรแกรมย่อยวิธีคำนวณหารากสมการในเครื่องแยกสาร

**Procedure Separator**

(Ytg, Ydg, Ymg, Ym, Yb, Ygl:real; VAR Kp, Yms:real);

**CONST** Smeoh\_bio=1326.57; Sbio\_meoh=797.20;

Smeoh\_gl=-868.41; Sgl\_meoh=1106.17;

```

GasConst=1.987; Temp=298;

begin

vftg:=860/0.88; vfmeoh:=32/0.791; vfgl:=92.1/1.26;

vfdg:=599.67/0.88; vfmg:=348/0.88; vfbio:=283.475/0.87844;

Yt:=Ytg+Ymg+Ydg+3*Yb;

xtg:=Ytg/Yt; xdg:=Ydg/Yt; xmg:=Ymg/Yt; xb1:=3*Yb/Yt;

vfb:=xtg*vftg+xdg*vfdg+xmg*vfmg+xb1*vfbio;

RT:=GasConst*Temp;

xmeoh1:=6*Ym/(6*Ym+3*Yb+Ytg+Ymg+Ydg);

xmeoh2:=6*Ym/(6*Ym+Ygl);

xgl:=Ygl/(6*Ym+Ygl);

xbio:=(3*Yb+Ytg+Ymg+Ydg)/(6*Ym+3*Yb+Ytg+Ymg+Ydg);

xb:=xbio;

Tmeoh_bio:=(vfb/vfmeoh)*exp(-Smeoh_bio/RT);

Tbio_meoh:=(vfmeoh/vfb)*exp(-Sbio_meoh/RT);

Tmeoh_gl:=(vfgl/vfmeoh)*exp(-Smeoh_gl/RT);

Tgl_meoh:=(vfmeoh/vfgl)*exp(-Sgl_meoh/RT);

P1:=-ln(xmeoh1+xb*Tmeoh_bio)+xb*(Tmeoh_bio/(xmeoh1+xb*Tmeoh_bio)-
Tbio_meoh/(xb+xmeoh1*Tbio_meoh));

P2:=-ln(xmeoh2+xgl*Tmeoh_gl)+xgl*(Tmeoh_gl/(xmeoh2+xgl*Tmeoh_gl)-
Tgl_meoh/(xgl+xmeoh2*Tgl_meoh));

Ameoh_bio:=exp(P1); Ameoh_gl:=exp(P2);

Kp:=Ameoh_bio/Ameoh_gl;

A:=6*(1-Kp);

B:=Kp*(6*Ym-Ygl)-(6*Ym+3*Yb+Ytg+Ymg+Ydg);

C:=Kp*Ym*Ygl;

Yms:=(-B-sqrt(B*B-4*A*C))/(2*A);

end;

```

ภาคผนวก ง.

ผลงานทางวิชาการ

แบบจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์ตั้ง  
กวนต่อเนื่องแบบอนุกรมที่มีการป้อนสารกลับ

# แบบจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์ ถึงกวนต่อเนื่องแบบอนุกรมที่มีการป้อนสารกลับ

## A Model of Biodiesel Synthesis in CSTR in Series with Recycle

ชอลดา บุญธนาวงศ์ และ ประkob กิจไชยา

**Cholada Boonthanawong and Prakob Kitchaiya**

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้จำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบถึงกวน 2 ถึงต่อแบบอนุกรมที่มีการป้อนสารกลับ โดยสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อหาค่าอัตราส่วนอัตราการผลิตไฮโดรเจนโมลของสารต่ออัตราการผลิตไฮโดรเจน โมลของน้ำมันปาล์มที่เข้าทำปฏิกิริยา เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ จากผลการคำนวณพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพคือ  $1 < Da < 10$  และอัตราการป้อนเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ถึงที่ 1 และ 2 เป็น 4 และ 2 โมลต่อโมลของน้ำมันในถังแรก

### Abstract

This research is to model a biodiesel synthesis in 2 CSTR in series with methanol recycle from heavy glycerine phase. A model of algebraic mass balance equations of molar flow rate of each species was used to find suitable conditions of biodiesel production. It was found that at  $1 < Da < 10$  and feed molar ratio of methanol to oil at 4 and 2 in the first and second CSTR would provide the optimum biodiesel production.

### 1. บทนำ

การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพหรือไบโอดีเซลในไทย โดยทั่วไปใช้กระบวนการแบบกะ (Batch) ใช้เวลาในการผลิตในแต่ละกะนานมากกว่าเมื่อเทียบกับการผลิตแบบต่อเนื่องที่จะให้น้ำมันที่มีคุณภาพสม่ำเสมอ ประหยัดพลังงานและแรงงาน ได้น้ำมันปริมาณมาก จากเป้าหมายของรัฐบาลที่ตั้งเป้าหมายไว้ว่าในปี พ.ศ.2555 จะผลิตไบโอดีเซลให้ได้ 8.5 ล้านลิตรต่อวัน [1] ขบวนการผลิตแบบต่อเนื่องจะสามารถตอบสนองความต้องการได้ดีกว่าการผลิตแบบกะ

Darnoko และ Cheryan [2] ทำการทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์ ถึงกวนต่อเนื่อง (CSTR) ขนาด 1 ลิตรเพื่อหา Residence time,  $(\theta)$  ที่ทำให้ได้ความเข้มข้นของไบโอดีเซลมากที่สุด พบว่าค่า  $\theta$  ที่ให้ปริมาณไบโอดีเซลมากที่สุด (ร้อยละ 85.6) คือ 60 นาที รองลงมาคือ 70 นาที และ 40 นาทีตามลำดับ

Green [3] เสนอการผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชันใน CSTR 2 ถึงต่อเนื่องเป็นอนุกรมในถังแรกเติมแอลกอฮอล์ประมาณร้อยละ 80 โดยมวลผลิตภัณฑ์ที่ได้จากถังแรกทำการแยกกลีเซอรินออกก่อน

เข้าสู่ CSTR ดังที่ 2 แล้วจึงเติมแอลกอฮอล์อีกร้อยละ 20 โดยมวลลงใน CSTR ดังที่สองเพื่อทำปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์น้ำมันจากถังแรก ขบวนการผลิตแบบนี้จะใช้ปริมาณแอลกอฮอล์เพื่อเข้าสู่ปฏิกิริยาที่สมบูรณ์น้อยกว่าขบวนการผลิต CSTR ดังเดียว

Lurgi [4] เป็นบริษัทที่ออกแบบขบวนการผลิตไบโอดีเซลมากกว่า 15 ปีได้ออกแบบขบวนการผลิตไบโอดีเซลใน CSTR 2 ดังที่มีการป้อนสารกลับมาใช้ใหม่ ขบวนการดังกล่าวให้ปริมาณและคุณภาพของไบโอดีเซลเป็นที่น่าพอใจ ขบวนการผลิตแบบนี้มีความน่าสนใจที่จะนำมาวิเคราะห์ถึงตัวแปรที่ใช้ในการผลิตต่างๆ บทความนี้จะนำเสนอแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชโดยปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชันใน CSTR ที่ต่อกันแบบอนุกรม 2 ถึงและมีการป้อนสารกลับ แบบจำลองดังกล่าวในรูปแบบตัวแปรไร้หน่วยจะถูกนำมาใช้คำนวณเพื่อหาสภาวะต่างๆ ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

## 2. ทฤษฎี

### 2.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน (CSTR)

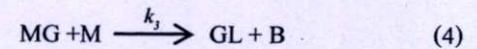
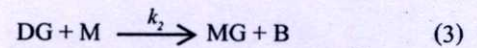
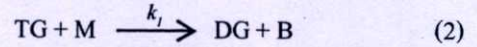
CSTR ทำงานในสภาวะคงตัว (Steady State) อุณหภูมิและความเข้มข้นของสารในเครื่องปฏิกรณ์จะมีค่าเท่ากับที่ทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ [5] การดุลโมลของสาร  $i$  ใน CSTR คือ

$$F_{i0} - F_i = -r_i V \quad (1)$$

เมื่อ  $F_{i0}$  และ  $F_i$  คือ อัตราการไหลเชิงโมลของสารที่เข้าและออกจาก CSTR,  $V$  คือ ปริมาตรของ CSTR,  $r_i$  คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร  $i$

### 2.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน

Darnoko และ Cheryan [6] ทดลองหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน โดยกำหนดให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้น 3 ขั้นตอนแบบไม่ผันกลับตามสมการข้างล่าง



เมื่อ TG, DG, MG, GL, M, B คือ ไตรกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, โมโนกลีเซอไรด์, กลีเซอริน, เมทานอลและไบโอดีเซล ตามลำดับ พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับที่สองดังนี้

$$-r_{TG} = k_1 c_{TG} c_M = k_1 \frac{F_{TG}}{F_{TG0}} \frac{F_M}{F_{TG0}} \frac{F_{TG0}^2}{V^2} \quad (5)$$

$$r_{DG} = k_1 c_{TG} c_M - k_2 c_{DG} c_M \quad (6)$$

$$r_{MG} = k_2 c_{DG} c_M - k_3 c_{MG} c_M \quad (7)$$

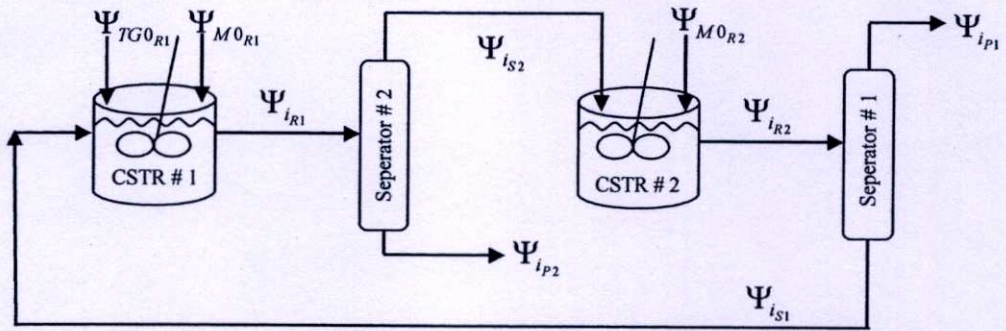
$$r_B = k_1 c_{TG} c_M + k_2 c_{DG} c_M + k_3 c_{MG} c_M \quad (8)$$

เมื่อ  $v$  คือ อัตราการไหลเชิงปริมาตร

### 2.3 สมดุลของสารในแต่ละวัฏภาค (Phase Equilibrium)

ในระบบปิดใดๆ ในสภาวะสมดุลค่าศักย์เคมี ( $\mu_i$ ) และฟิวกซิตี ( $f_i$ ) ของสาร  $i$  ในแต่ละวัฏภาคจะมีค่าเท่ากัน ซึ่งในระบบของเหลว-ของเหลวที่มีหลายวัฏภาคเมื่อระบบเข้าสู่สภาวะสมดุลจะหาค่าความเข้มข้นของสาร  $i$  ในแต่ละวัฏภาค ( $\alpha$  และ  $\beta$ ) ได้จาก [7]

$$\gamma_{i,\alpha} x_{i,\alpha} = \gamma_{i,\beta} x_{i,\beta} \quad (9)$$



รูปที่ 1. รูปจำลองการสังเคราะห์ไบโอโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่องแบบอนุกรมที่มีการป้อนสารกลับ

เมื่อ  $\gamma_i$  คือสัมประสิทธิ์แอกทิวิตี (Activity coefficient) ของสาร  $i$ ,  $x_i$  คือ สัดส่วนโดยโมลของสาร  $i$  สมการที่ (9) จะใช้เพื่อคำนวณหาค่าสัดส่วน โมลของสาร  $i$  ในแต่ละวัฏภาค ในงานวิจัยนี้จะใช้สมการของวิลสัน (Wilson's Equation) [8] หาสัมประสิทธิ์แอกทิวิตีเนื่องจากทราบค่า  $\lambda_{ij}$  จากงานจากงานวิจัยของ Chuang-Wei และคณะ[9]

### 3. แบบจำลอง CSTR ต่อแบบอนุกรมมีการป้อนสารกลับ

ในการสร้างแบบจำลองดังรูปที่ 1 มีสมมุติฐานดังนี้

1. มีปริมาณกรดไขมันอิสระ ไคกลีเซอไรด์และโมโนกลีเซอไรด์ในน้ำมันปาล์มที่ใช้ทำปฏิกิริยาน้อยมาก
2. ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นใน CSTR มีเพียงปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชันของกลีเซอไรด์เท่านั้นและเกิดขึ้น 3 ขั้นตอนแบบไม่ผันกลับ โดยมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ (5)-(8)
3. การแยกชั้นของกลีเซอรินและไบโอดีเซลเกิดอยู่ในสถานะสมดุลในเครื่องแยกสารที่อุณหภูมิ 25 °C สารชั้นบนจะประกอบด้วยไบโอดีเซล ไตรกลีเซอไรด์ ไคกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์และเมทานอล และชั้นล่างประกอบด้วยกลีเซอรินและเมทานอล [10]
4. นำชั้นล่างของเครื่องแยกสารเครื่องที่ 1 กลับมาใช้ใหม่ทั้งหมดใน CSTR เครื่องที่ 1

ในการสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์จะกำหนดตัวแปรไว้หน่วยดังนี้

$$\Psi_{i_j} \equiv \frac{F_{i_j}}{\Theta F_{TG0_{R1}}} \quad (10)$$

$\Theta = 1$  เมื่อ  $i$  คือ TG0, TG, DG, MG และ GL

$\Theta = 6$  เมื่อ  $i$  คือ M0 และ M

$\Theta = 3$  เมื่อ  $i$  คือ B

$$K_i \equiv \frac{k_i}{-k_1} \quad (11)$$

$$Da_{Rj} \equiv \frac{k_1 F_{TG0_{R1}} V_{Rj}}{V_{Rj}^2} : \text{Damköhler number} \quad (12)$$

เมื่อ  $l$  คือปฏิกิริยาที่ 1, 2 และ 3 ตามสมการที่ (2)-(4) ตามลำดับ

$j$  คือ CSTR(R) และเครื่องแยกสาร(S) ที่ 1 และ 2 ตามลำดับ

$V_{Rj}$  คืออัตราการไหลเชิงปริมาตรใน CSTR เครื่องที่  $j$

จากสมการดุลโมลของสาร  $i$  ใน CSTR (1) และสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยา (5)-(8) จะได้สมการหาค่า  $\Psi_{i_j}$  ในแต่ละสายดังนี้

$$\Psi_{TG0_{Rj}} + \Psi_{TG_{Sj}} - \Psi_{TG_{Rj}} = 6Da_{Rj} \Psi_{M_{Rj}} \Psi_{TG_{Rj}} \quad (13)$$

$$\Psi_{DG_{Sj}} - \Psi_{DG_{Rj}} = 6Da_{Rj} \Psi_{M_{Rj}} (\Psi_{DG_{Rj}} K_2 - \Psi_{TG_{Rj}}) \quad (14)$$

$$\begin{aligned} \Psi_{MG_{Sj}} - \Psi_{MG_{Rj}} & \quad (15) \\ = 6Da_{Rj} \Psi_{M_{Rj}} (\Psi_{MG_{Rj}} K_3 - \Psi_{DG_{Rj}} K_2) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Psi_{B_{Rj}} - \Psi_{B_{Sj}} & = \\ 2Da_{Rj} \Psi_{M_{Rj}} (\Psi_{TG_{Rj}} + K_2 \Psi_{DG_{Rj}} + K_3 \Psi_{MG_{Rj}}) & \quad (16) \end{aligned}$$

และจาก stoichiometry จะได้ว่า

$$\begin{aligned} \Psi_{GL_{Rj}} - \Psi_{GL_{Sj}} & = \Psi_{TG_{0Rj}} + \Psi_{TG_{Sj}} + \Psi_{DG_{Sj}} \\ + \Psi_{MG_{Sj}} - (\Psi_{TG_{Rj}} + \Psi_{DG_{Rj}} + \Psi_{MG_{Rj}}) & \quad (17) \end{aligned}$$

$$2\Psi_{M_{Rj}} = \Psi_{B_{Sj}} - \Psi_{B_{Rj}} + 2\Psi_{M_{Sj}} + 2\Psi_{M_{0Rj}} \quad (18)$$

โดยที่  $\Psi_{TG_{S1}}, \Psi_{DG_{S1}}, \Psi_{MG_{S1}}, \Psi_{B_{S1}}, \Psi_{GL_{S2}}, \Psi_{TG_{0R2}} = 0$  และสามารถหาค่า  $\Psi_{i_j}$  ที่ออกจากเครื่องแยกสารได้จากสมการที่ (9) และสมการดุลโมลของเมทานอลรอบเครื่องแยกสารที่ 1 และ 2 ดังนี้

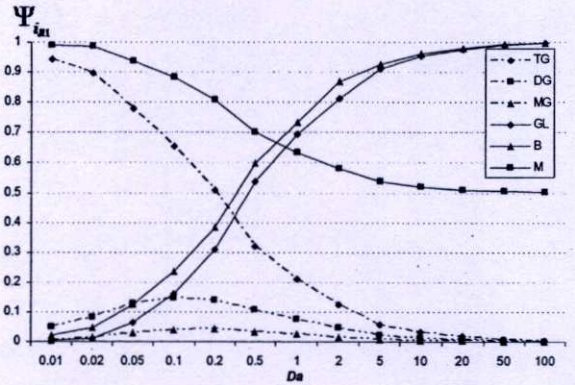
$$\Psi_{M_{R1}} = \Psi_{M_{S2}} + \Psi_{M_{P2}} \quad (19)$$

$$\Psi_{M_{R2}} = \Psi_{M_{S1}} + \Psi_{M_{P1}} \quad (20)$$

4. ผลการคำนวณ

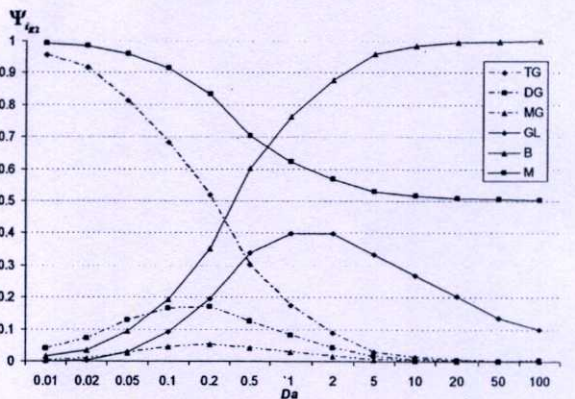
เมื่อทำการจำลองผลโดยใช้วิธีระเบียบวิธีการทำซ้ำจุดตรึง (simple fixed-point iteration) ในการหาค่า  $\Psi_{i_j}$  จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สมการที่ (13)-(20) ได้ผลการคำนวณดังนี้

ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้



รูปที่ 2. ผลของค่า Da ต่อ  $\Psi_{iR1}$  ในแบบจำลอง CSTR 1 ถึงเมื่อ  $\Psi_{M0} = 1$

จากแบบจำลอง CSTR 1 ถึงดังรูปที่ 2 ที่อุณหภูมิ 60 °C,  $c_{TG0} = 0.82 \text{ mol/L}$ , เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที จะให้ไบโอเอติเชล 84.90% เมื่อเทียบกับการทดลองของ Darnoko และ Cheryan [2] จะมีความคลาดเคลื่อนสัมบูรณ์เท่ากับ 0.82%

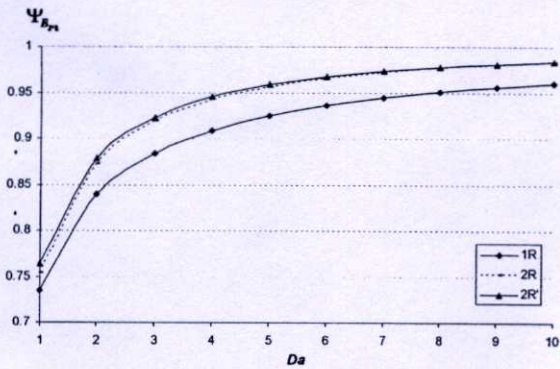


รูปที่ 3. ผลของค่า Da ต่อ  $\Psi_{iR2}$  ในแบบจำลอง CSTR 2 ถึงแบบมีการป้อนสารกลับ ( $Da = Da_{R1} + Da_{R2}$ ,  $Da_{R1} = Da_{R2}$ ,  $\Psi_{M0_{R1}} = \Psi_{M0_{R2}} = 0.5$ )

เมื่อค่า Da มากจะได้ไบโอเอติเชลมากขึ้นเพราะมีเวลาทำปฏิกิริยามากขึ้นดังรูปที่ 3 แล้วจะเริ่มคงที่เมื่อ  $Da \approx 10$  เนื่องจากเมื่อ  $Da \geq 10$  ไม่มีสารตั้งต้นเหลืออยู่ใน CSTR

แต่ปริมาณกลีเซอรินจะเพิ่มจนถึงค่า  $Da = 1$  แล้วจะลดลงเรื่อยๆ เมื่อ  $Da$  สูงขึ้น เพราะในช่วง  $Da < 1$  มีน้ำมันเข้าสู่ถังที่สองมากเนื่องจากถังแรกมีเวลาทำปฏิกิริยาน้อย แต่เมื่อ  $Da > 1$  น้ำมันในถังแรกมีเวลาทำปฏิกิริยามากขึ้นจึงเหลือน้ำมันที่จะทำปฏิกิริยาต่อในถังที่ 2 ลดลง ทำให้ได้กลีเซอรินจากถังที่ 2 น้อยลง ดังนั้นการเลือกใช้ช่วง  $Da$  ที่ดีควรจะเลือกช่วง  $1 < Da < 10$  ในทางปฏิบัติพบว่าที่อุณหภูมิ  $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $c_{TGO} = 0.82\text{ mol/L}$ , เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ให้ค่า  $Da = 3.3$

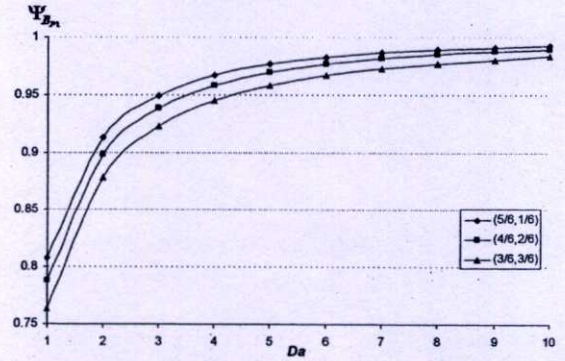
รูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่า CSTR 2 ถังต่ออนุกรมกันจะให้ค่าผลผลิตของไบโอดีเซลมากกว่า CSTR ถังเดียว เมื่อผลรวมโมลของเมทานอลที่เติมลงปฏิกิริยาเท่ากัน และเมื่อพิจารณา CSTR 2 ถังที่มีและไม่มี การป้อนสารกลับ พบว่าการป้อนสารกลับให้ค่าผลผลิตของไบโอดีเซลมากกว่าเล็กน้อย



รูปที่ 4. การเปรียบเทียบค่า  $\Psi_{Bp1}$  จากแบบจำลอง CSTR แบบต่างๆ 1R:CSTR 1 ถัง, 2R:CSTR 2 ถัง, 2R':CSTR 2 ถังมีการป้อนสารกลับ ( $\Psi_{M0R1} = \Psi_{M0R2} = 0.5$ ,  $\Psi_{M0} = 1$ ,  $Da_{R1} = Da_{R2}$ ,  $Da = Da_{R1} + Da_{R2}$ )

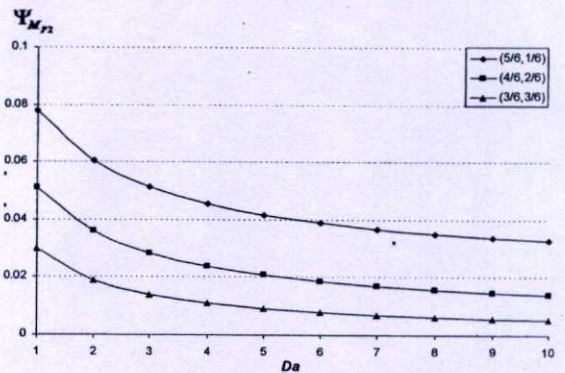
ผลของปริมาณเมทานอลที่ป้อนใน CSTR แต่ละถัง

$$Da_{R1} = Da_{R2}$$



รูปที่ 5. การเปรียบเทียบผล  $\Psi_{M0R1}$  ต่อ  $\Psi_{Bp1}$  เมื่อคู่อันดับ คือ  $(\Psi_{M0R1}, \Psi_{M0R2})$

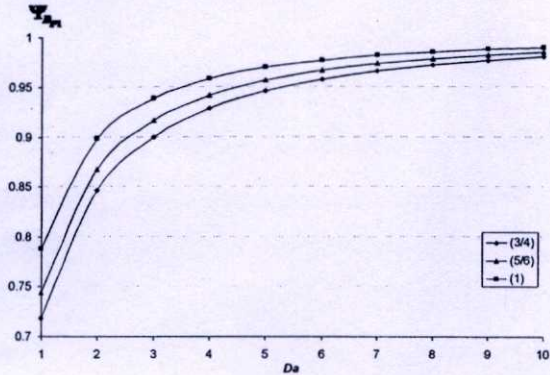
เมื่อผลรวม  $\Psi_{M0R1} = 1$  จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเมทานอลที่เติมในถังที่ 1 จะให้ค่าผลผลิตของไบโอดีเซลที่มากขึ้นดังรูปที่ 5 เพราะใน CSTR ความเข้มข้นของสารต่างๆ จะเท่ากันทั้งถัง ในถังแรกจะมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นมากกว่าถังที่ 2 อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงกว่า การเติมเมทานอลมากขึ้นในถังแรกจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นมากกว่าการเติมเมทานอลมากขึ้นในถังที่ 2



รูปที่ 6. แสดง  $\Psi_{Bp2}$  ที่  $(\Psi_{M0R1}, \Psi_{M0R2})$  ต่างๆ ที่  $\Psi_{M0R1} + \Psi_{M0R2} = 1$

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณเมทานอลที่ถูกแยกในเครื่องแยกสารเครื่องที่ 2 เมื่อป้อนเมทานอลในอัตราส่วนที่แตกต่างกันใน CSTR แต่ละเครื่องดังรูปที่ 6 พบว่าที่

$(\Psi_{M0R1}, \Psi_{M0R2}) = (5/6, 1/6)$  จะมีปริมาณเมทานอลที่ถูกแยกออกมามากกว่าที่  $(4/6, 2/6)$  และ  $(3/6, 3/6)$  เฉลี่ย 2.15 และ 3.4% ตามลำดับ ดังนั้นการเลือกสภาวะ  $(\Psi_{M0R1}, \Psi_{M0R2}) = (4/6, 2/6)$  จะทำให้ไม่สูญเสียเมทานอลมากเกินไปในเครื่องแยกสารและมีเวลาให้เมทานอลส่วนใหญ่ทำปฏิกิริยาได้นานพอ



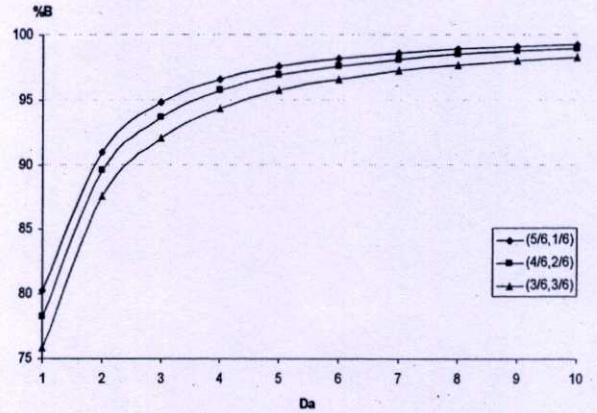
รูปที่ 7. แสดง  $\Psi_{Bp1}$  ที่ผลรวม  $\Psi_{M0Rj}$  ต่างๆ

เมื่อกำหนดให้เมทานอลที่เติมเข้า CSTR ถึงที่ 1 คงที่ ( $\Psi_{M0R1} = 4/6$ ) และเปลี่ยนแปลงผลรวมของ  $\Psi_{M0Rj}$  จะได้ผลตามรูปที่ 7 การลดปริมาณเมทานอลที่เติมลงในถึงที่ 2 จะมีผลต่อค่าผลผลิตของไบโอดีเซลมากในช่วง  $Da$  น้อย ดังนั้นถ้าต้องการลดปริมาณเมทานอลที่ใช้ควรลดปริมาณเมทานอลที่เติมลงในถึงที่สองแล้วเพิ่มค่า  $Da$  ให้สูงขึ้น

ไบโอดีเซลที่สามารถนำไปใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลได้นั้นต้องมีความบริสุทธิ์เป็นไปตามมาตรฐานคือ 96.5% โดยน้ำหนัก

$$\%Bio = \frac{wt_B}{wt_B + wt_{TG} + wt_{DG} + wt_{MG}} \times 100\% \quad (21)$$

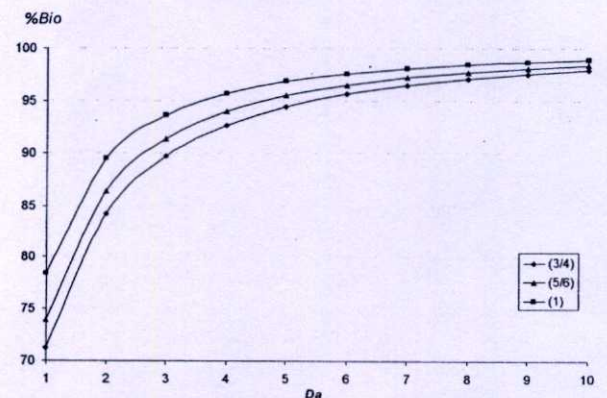
เมื่อ %Bio คือ ค่าร้อยละความบริสุทธิ์โดยน้ำหนักของไบโอดีเซล,  $w_i$  คือ น้ำหนักของสาร  $i$



รูปที่ 8. แสดง %Bio ที่คู่อันดับ  $(\Psi_{M0R1}, \Psi_{M0R2})$  ต่างๆเมื่อ  $\Psi_{M0R1} + \Psi_{M0R2} = 1$

ถ้าผลรวมเมทานอลที่เติมลงในขบวนการเท่ากัน การเติมเมทานอลใน CSTR ถึงที่ 1 มากกว่าจะได้ %Bio ตามมาตรฐานที่  $Da$  ต่ำกว่าดังรูปที่ 8 เพราะใน CSTR ถึงแรกอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า CSTR ถึงที่ 2

เมื่อต้องการลดปริมาณเมทานอลที่เติมลงในขบวนการลงเพื่อลดต้นทุนการผลิตจำเป็นต้องเพิ่ม  $Da$  มากขึ้นเพื่อให้ได้ไบโอดีเซลเป็นไปตามมาตรฐาน ดังรูปที่ 9 เพราะเมื่อความเข้มข้นของสารในระบบมากโมเลกุลของสารมีโอกาสชนกันได้มากทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็ว ดังนั้นที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60^\circ\text{C}$ ,  $c_{TG0} = 0.82 \text{ mol/L}$  ไม่ควรลดปริมาณเมทานอลที่ใช้ทั้งหมดต่ำกว่า 4.5 โมลต่อน้ำมันในถึงแรกเพื่อให้เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาไม่เกิน 60 นาที



รูปที่ 9. แสดง %Bio ที่ผลรวม  $\Psi_{M0Rj}$  ต่างๆเมื่อ  $\Psi_{M0R1}$  คงที่เท่ากับ 4/6

## 5. สรุปผลการทดลอง

จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์พบว่า ขบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบ CSTR 2 ถึงต่ออนุกรมจะ ให้ปริมาณไบโอดีเซลมากกว่า CSTR 1 ถึง CSTR ต่อ อนุกรม 2 ถึงแบบมีการป้อนสารกลับให้ผลดีกว่า CSTR ต่ออนุกรม 2 ถึงธรรมดาเมื่อผลรวมโมลของเมทานอลที่ เติมลงในขบวนการผลิตเท่ากัน ควรเลือกใช้  $Da$  ในช่วง  $1 < Da < 10$  การเติมเมทานอลส่วนใหญ่ลงใน CSTR ถึงที่ 1 จะให้ปริมาณไบโอดีเซลมากกว่าเติมเมทานอลส่วนใหญ่ ลงในถึงที่ 2 แต่เพื่อไม่ให้สูญเสียเมทานอลในขั้นตอนแยก กลีเซอรินออกควรเลือกสภาวะ  $(\Psi_{M_{O_{R1}}}, \Psi_{M_{O_{R2}}}) = (4/6, 2/6)$  ที่  $\Psi_{M_{O_{R1}}} + \Psi_{M_{O_{R2}}} = 1$  และถ้าต้องการลดปริมาณ เมทานอลที่ใช้ลงควรลดปริมาณเมทานอลที่เติมลงในถึงที่

สองแต่ผลรวมเมทานอลทั้งหมดไม่ควรน้อยกว่า 4.5 โมล ต่อน้ำมันในถังแรกแล้วเพิ่มค่า  $Da$  ให้มากขึ้นกว่าเดิม เพื่อให้ไบโอดีเซลที่ผลิตเป็นไปตามมาตรฐาน

## 6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Leevijit T., Tongurai C., Prateepchaikul G. and Wisutmethangoon W. "Performance test of a 6-stage continuous reactor for palm methyl ester production." **Bioresource Technology.**, vol.99, 2008. Pp. 214-221
- [2] Darnoko D. and Cheryan M. "Continuous Production of Palm Methyl esters." **JAOCs.**, vol.77, no. 12, 2000. Pp. 1269-1272
- [3] Van Gerpen J. "Biodiesel processing and production." **Fuel Processing Technology.**, vol.86, 2005. Pp. 1097-1107
- [4] [www.lurgi.com](http://www.lurgi.com)
- [5] Fogler S. H. **Elements of Chemical Reaction Engineering.** 3<sup>rd</sup> ed. New Jersey : Prentice-Hall. 1999.
- [6] Darnoko D. and Cheryan M. "Kinetic of Palm oil Tranesterification in Batch Reactor." **JAOCs.**, vol.77, no. 12, 2000. Pp. 1263-1267
- [7] ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ. **เทอร์โมไดนามิกส์วิศวกรรมเคมี.** กรุงเทพฯ : จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2538.
- [8] Walas S. M. **Phase Equilibria in Chemical Engineering.** Boston : Butterworth. 1985.
- [9] Chuang-Wei C., Michael J. G., and Galen J. S. "Distribution of Methanol and Catalysts between Biodiesel and Glycerin Phases." **AIChE Journal.**, vol.51, no. 4, 2005. Pp. 1274-1278
- [10] Bouaid A., Diaz Y., Martinez M., Aracil J. "Pilot plant studies of biodiesel production using *Brassica carinata* as raw material." **Catalyst Today.**, vol.106, 2005. Pp. 193-196
- [11] Steven C. C. and Raymond P. C. **Numerical Methods for Engineering with Software and Programming Applications.** 4<sup>th</sup> ed. Singapore : McGraw-Hill. 2003.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อผู้เขียน

นางสาวช่อลดา บุญธนาวงศ์

วันเดือนปีเกิด

วันที่ 5 กุมภาพันธ์ 2525

วุฒิการศึกษาระดับปริญญาตรี

วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (เคมี)

สถานที่สำเร็จการศึกษา

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีที่สำเร็จการศึกษา

2547

ผลงานทางวิชาการ

1) “แบบจำลองการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์ดังกล่าวต่อเนื่องแบบอนุกรมที่มีการป้อนสารกลับ.”  
วารสารวิศวกรรมศาสตร์ มช., ปีที่ 16 เล่มที่ 1, (เดือนมกราคม-เมษายน). 2552.