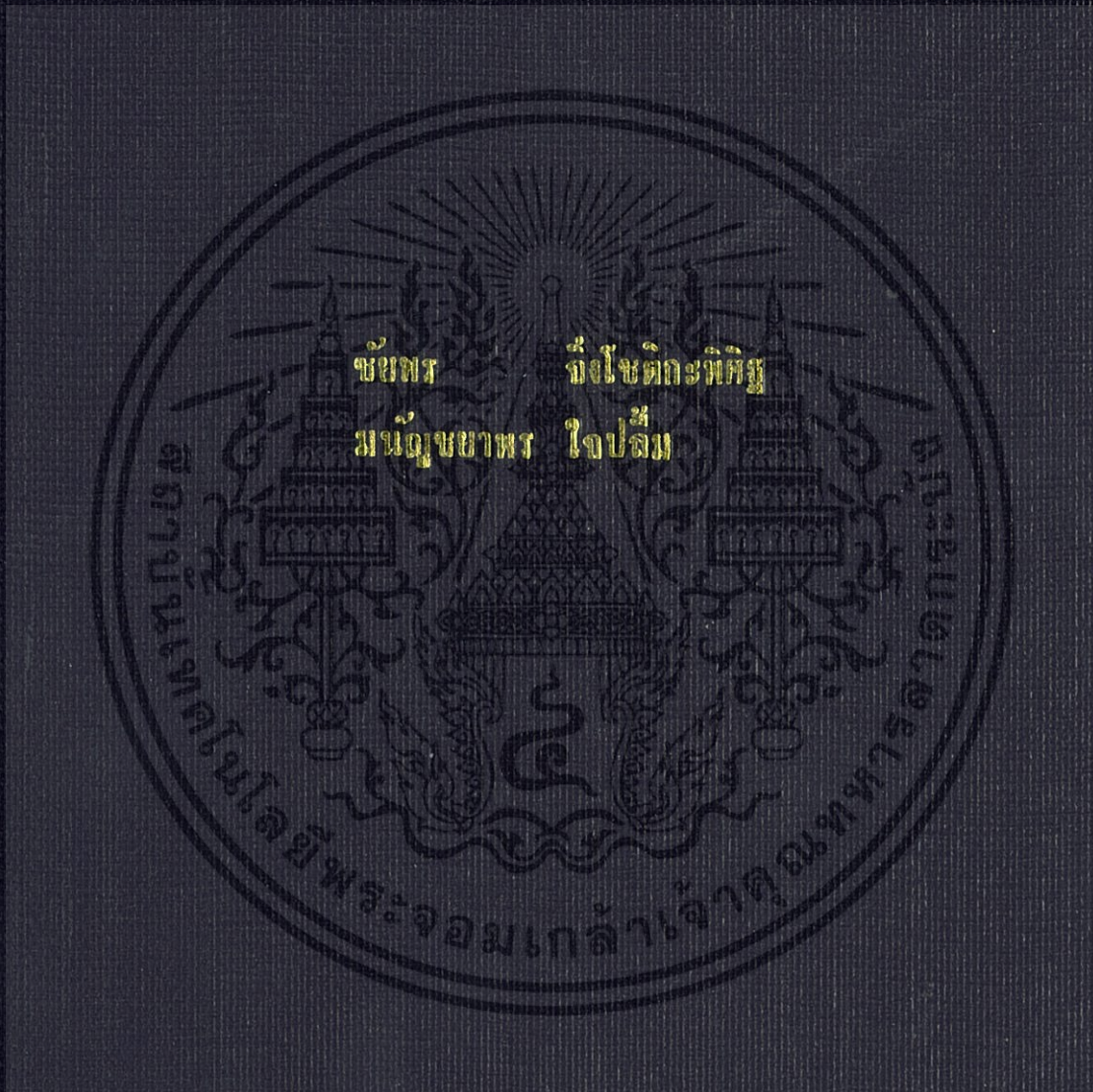


แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์พีเคชัน



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาคณะหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2556

แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

Kinetic Modelling of Esterification



Chaiyaporn Jungjotikapisit
Mananchayapond Jaipuem

A REPORT SUBMITTED IN PARTIAL FOLFILLMENT OF THE REQUIREMENT
FOR THE DEGREE OF BACHELOR OF ENGINEERING
FACULTY OF ENGINEERING
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
YEAR 2013

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	
โดย	นายชัยพร	จึงโชติกะพิศิฐ
	นางสาวมนัญญาพร	ใจปลื้ม
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต	
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี	
ปีการศึกษา	2556	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.ธนวรรณ พิณรัตน์	

บทคัดย่อ

โครงการนี้ศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิก และสร้างแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน สภาวะที่ใช้ศึกษาคือ อัตราส่วน เมทานอลต่อกรดโอเลอิกคือ 10:1 กรดซัลฟูริก 1% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก อุณหภูมิที่ศึกษาคือ 35 °C ถึง 60 °C ที่ความดันบรรยากาศ เวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา 0 - 6 ชั่วโมง ผลจากการทดลองพบว่า สภาวะที่ดีที่สุดในช่วงที่ทำการศึกษาคือ 60 °C ให้ปริมาณผลผลิต 99 % และได้ทำการศึกษาอิทธิพล ของน้ำที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยา พบว่าปริมาณน้ำเพียงแค่ 0.7 % โดยน้ำหนักของสารตั้งต้น จะทำให้ ได้ผลผลิตลดลงเหลือ 67.48% ที่สภาวะ 28 °C สำหรับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อศึกษาค่าทาง จลนพลศาสตร์คือ $-r_A = k_A C_A^{1.716} C_B^{0.383}$ อันดับปฏิกิริยาของกรดโอเลอิก (α) เท่ากับ 1.716 อันดับ ปฏิกิริยาของเมทานอล (β) เท่ากับ 0.383 และค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) เท่ากับ 40.96 kJ/mol ค่าคงที่ของของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันคือ $k_A(T) = 81961e^{\frac{-40.96}{RT}}$

Report Title	Kinetic Modelling of Esterification
By	Mr.Chaiyaporn Jungjotikapisit Ms.Mananchayapond Jaipuem
Degree	Bachelor of Engineering
Program	Chemical Engineering
Year	2013
Advisor	Dr.Tanawan Pinnarat

Abstract

This work studied the production of biodiesel by esterification of oleic acid. The kinetic model of esterification reaction was also investigated. Conditions used in this study are a ratio of methanol to oleic acid of 10:1, sulfuric acid catalyst 1% by weight of oleic acid, temperature in the range of 35 °C to 60 °C at atmospheric pressure with reaction time up to 6 hours. The optimum condition in these range is 60 °C with 99 % yield of biodiesel. The effect of water in the esterification reaction was also investigated. It was found that only amount of 0.7%_{wt} of reactant will yield 67.48 % biodiesel. The proposed mathematical kinetics model is $-r_A = k_A C_A^{1.716} C_B^{0.383}$. Fitting with the experimental results showed that the reaction order of oleic acid (α) is 1.716, the reaction order of methanol (β) is 0.383 and the activation energy (E_a) is 40.96 kJ/mol. The kinetic constant of esterification is $k_A(T) = 81961e^{\frac{-40.96}{RT}}$.

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จบรรลุผลไปได้ด้วยดีด้วยความช่วยเหลือจากคณาจารย์ และบุคคลหลายฝ่าย คณะผู้จัดทำขอขอบคุณ

ดร.ธนวรรณ พิณรัตน์ อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญาานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษาและแนะนำตลอดจนชี้แนะแนวทาง ช่วยเหลือในทุกๆด้าน อีกทั้งคอยให้คำแนะนำพร้อมทั้งช่วยแก้ไขข้อบกพร่องและปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้นจนปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ผศ.ดร.สุรัตน์ อารีรัตน์ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องไมโครเวฟให้พวกเราได้ทดลอง ตลอดจนคำแนะนำและความรู้ในครั้งนี้

ขอบพระคุณคณาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ได้พร่ำสอน แนะนำ ตลอดจนให้ความรู้ที่สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการทำปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้ได้เป็นอย่างดี

ท้ายที่สุดขาดไม่ได้เลยคือ คุณพ่อ คุณแม่ พี่น้อง และเพื่อนๆ ของผู้จัดทำที่คอยให้กำลังใจ พร้อมทั้งให้คำปรึกษา แนะนำ และเห็นความสำคัญกับการศึกษาของพวกเราตลอดมา

หากปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้มีข้อผิดพลาดหรือข้อบกพร่องประการใด คณะผู้จัดทำต้องขอภัย และพร้อมน้อมรับคำติชมไว้ ณ ที่นี้ และหวังเป็นอย่างยิ่งว่าปริญญาานิพนธ์ฉบับนี้จะมีคุณค่าและเป็นประโยชน์กับผู้ที่ต้องการศึกษาเป็นอย่างยิ่ง

ผู้จัดทำ

นายชัยพร จิ้งโชติกะพิศิฐ
นางสาวมนัญญาพร ใจปลื้ม

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	2
1.3 ขอบเขตของโครงการ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 สาหรัยที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล.....	3
2.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหรัยด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	4
2.2.1 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	4
2.2.2 การทำปฏิกิริยาในสภาวะเหนือจุดวิกฤติของแอลกอฮอล์ (Supercritical Alcohol).....	6
2.3 ทางเลือกในการให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	7
2.3.1 การทำปฏิกิริยาโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ.....	7
2.3.2 การทำปฏิกิริยาโดยใช้พลังงานอัลตราโซนิก.....	9
2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	11
2.5 กระบวนการดูดซับ.....	13
2.5.1 การดูดซับแบบกายภาพ (Physisorption).....	13
2.5.2 การดูดซับแบบเคมี (Chemisorption).....	13
2.5.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ.....	14
2.6 ผลกระทบของปริมาณน้ำในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
2.6.1 ผลกระทบของปริมาณน้ำเริ่มต้นในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	15
2.6.2 ผลกระทบของปริมาณเมทานอลในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	16
2.7 จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics).....	17
2.7.1 สมการดุลโมลในรูปทั่วไปและสมการสำหรับออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ.....	18
2.7.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch Reactor).....	20

สารบัญ (ต่อ)

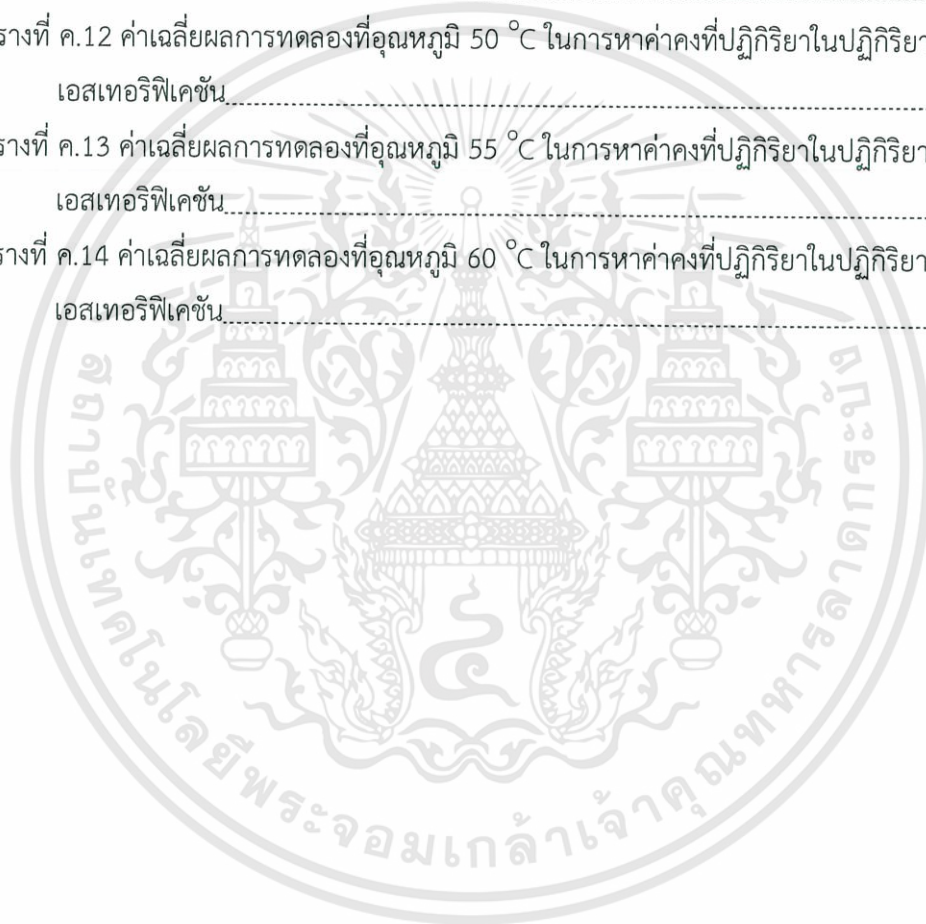
	หน้า
2.7.3 ค่าคอนเวอร์ชัน (Conversion, XA หรือ X).....	21
2.7.4 ค่าคงที่อัตรา (Reaction Rate Constant).....	22
2.7.5 อันดับปฏิกิริยาและกฎอัตรา (Reaction Order and Rate Law).....	24
2.7.6 ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction).....	25
2.7.7 การวิเคราะห์หาค่าอันดับของปฏิกิริยาและค่าคงที่ของอัตรา.....	26
บทที่ 3 วิธีดำเนินงาน.....	29
3.1 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	29
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	30
3.3 วิธีการทดลอง.....	30
ตอนที่ 1 การเตรียมสาร.....	30
ตอนที่ 2 ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	33
ตอนที่ 3 การไทเทรตหาจำนวนกรดโอเลอิกที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา.....	36
ตอนที่ 4 วิเคราะห์ข้อมูล.....	36
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานและวิเคราะห์ผล.....	37
4.1 ทดสอบคุณสมบัติของเมทานอลและเอทานอลที่ใช้ไทเทรตหาปริมาณกรดไขมันที่เหลืออยู่.....	37
4.2 การทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยไมโครเวฟ.....	38
4.3 การทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ซิลิกาเจลในการดูดซับ.....	39
4.4 การทดลองหา Water Limited ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	40
4.5 การทดลองแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	42
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ.....	50
5.1 สรุปผลการดำเนินงาน.....	50
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	51
เอกสารอ้างอิง.....	52
ภาคผนวก.....	56
ภาคผนวก ก. การหาปริมาณกรดไขมันอิสระ.....	57
ภาคผนวก ข. วิธีการคำนวณ.....	59
ภาคผนวก ค. ข้อมูลดิบ.....	64

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบไขมันหลักในจุลสาหร่ายชนิดต่างๆ.....	3
ตารางที่ 2.2 แสดงความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี	14
ตารางที่ 3.1 ปริมาณต่างๆของตัวแปรที่ใช้ในการทดลอง.....	34
ตารางที่ 4.1 เปอร์เซนต์ของกรดโอเลอิกโดยมวลจากการไทเทรตด้วยเมทานอล.....	37
ตารางที่ 4.2 เปอร์เซนต์ของกรดโอเลอิกโดยมวลจากการไทเทรตด้วยเอทานอล.....	37
ตารางที่ 4.3 เปอร์เซนต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยไมโครเวฟ.....	38
ตารางที่ 4.4 การเปรียบเทียบเปอร์เซนต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการใส่ซิลิกาเจลและ ไม่ใส่ซิลิกาเจล	39
ตารางที่ 4.5 ค่า sum square error จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้น ของกรดโอเลอิก กับเวลา ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	46
ตารางที่ 4.6 ค่า k_A อันดับปฏิกิริยาของสาร A (α) และ อันดับปฏิกิริยาของสาร B (β) ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	47
ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบค่า k_0 พลังงานกระตุ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา ระหว่างของโครงการนี้ กับ ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	48
ตารางที่ ก.1 น้ำหนักของตัวอย่างน้ำมัน ปริมาตรของแอลกอฮอล์ และความเข้มข้นของสาร ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้กับปริมาณกรดไขมันอิสระในช่วงต่างๆ.....	57
ตารางที่ ค.1 ทดสอบคุณสมบัติของเมทานอลและเอทานอลที่ใช้ไทเทรต.....	64
ตารางที่ ค.2 ผลการทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยไมโครเวฟ.....	64
ตารางที่ ค.3 ผลการทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ซิลิกาเจลในการดูดซับ.....	64
ตารางที่ ค.4 ผลการทดลองในการหา Water Limited ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	65
ตารางที่ ค.5 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 35 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	66
ตารางที่ ค.6 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 41 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	66
ตารางที่ ข.7 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 50 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	67
ตารางที่ ค.8 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 55 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	67

สารบัญตาราง (ต่อ)

	หน้า
ตารางที่ ค.9 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 60 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	68
ตารางที่ ค.10 ค่าเฉลี่ยผลการทดลองที่อุณหภูมิ 35 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	69
ตารางที่ ค.11 ค่าเฉลี่ยผลการทดลองที่อุณหภูมิ 41 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	69
ตารางที่ ค.12 ค่าเฉลี่ยผลการทดลองที่อุณหภูมิ 50 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	70
ตารางที่ ค.13 ค่าเฉลี่ยผลการทดลองที่อุณหภูมิ 55 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	70
ตารางที่ ค.14 ค่าเฉลี่ยผลการทดลองที่อุณหภูมิ 60 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	71



สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซล.....	4
รูปที่ 2.2 ขั้นตอนการเกิดปฏิกริยา Fischer esterification.....	5
รูปที่ 2.3 แสดงเฟสของเมทานอลที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ.....	6
รูปที่ 2.4 การแบ่งช่วงความถี่ของเสียง.....	9
รูปที่ 2.5 แผนภาพของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้อัลตราโซนิก.....	10
รูปที่ 2.6 โครงสร้างพื้นฐานสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้อัลตราโซนิก.....	10
รูปที่ 2.7 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อโอเลอิกในปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ เวลา 30 นาที.....	12
รูปที่ 2.8 ปริมาณ FAME อัตราส่วนน้ำมันต่อเมทานอลโดยโมลคือ 1:3 และเวลาที่ใช้ทำปฏิกริยา 6 ชั่วโมง.....	15
รูปที่ 2.9 ปริมาณ FAME ที่อุณหภูมิ 80 °C และเวลาที่ใช้ทำปฏิกริยา 6 ชั่วโมง.....	16
รูปที่ 2.10 การตุลโมลรอบระบบใดๆ ที่เวลา t.....	18
รูปที่ 2.11 การแบ่งระบบเป็นปริมาตรเล็กๆ ในกรณีที่คุณสมบัติของสารภายในระบบมีค่า ไม่คงที่ขึ้นกับตำแหน่งภายในระบบ.....	19
รูปที่ 2.12 (a) เครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตรคงที่.....	21
รูปที่ 2.12 (b) เครื่องปฏิกรณ์แบบกะความดันคงที่.....	21
รูปที่ 2.13 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าคงที่สมดุลของการเกิดปฏิกริยา.....	25
รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการทำการทดลองโดยใช้เครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ.....	33
รูปที่ 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละผลได้กับปริมาณน้ำที่ใส่ลงในสารตั้งต้น.....	41
รูปที่ 4.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกรดโอเลอิกกับเวลา ณ อุณหภูมิต่างๆ ที่อัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 10:1 และกรดซัลฟูริก 1%wt _{Oleic Acid}	42
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากสารตั้งต้นที่ทำ ปฏิกริยา กับเวลา ณ อุณหภูมิต่างๆ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 10:1 และกรดซัลฟูริก 1%wt _{Oleic Acid}	43
รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดโอเลอิก ณ ขณะนั้น กับเวลา เทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการทำนาย ที่อุณหภูมิ 35 °C.....	44
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดโอเลอิก ณ ขณะนั้น กับเวลา เทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการทำนาย ที่อุณหภูมิ 41.3 °C.....	44
รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดโอเลอิก ณ ขณะนั้น กับเวลา เทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการทำนาย ที่อุณหภูมิ 50 °C.....	45

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดโอเลอิก ณ ขณะนั้น กับเวลา เทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการทำนาย ที่อุณหภูมิ 55 °C.....	45
รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดโอเลอิก ณ ขณะนั้น กับเวลา เทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการทำนาย ที่อุณหภูมิ 60 °C.....	46
รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k_A$ กับ $1/T$	47
รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดโอเลอิก ณ ขณะนั้น กับเวลา ที่ได้จากการทำนาย ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	49



บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการ

ปัจจุบันน้ำมันและก๊าซธรรมชาติเข้ามามีบทบาทสำคัญต่อการดำเนินชีวิตของมนุษย์ และนับวันยังมีความต้องการใช้เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากจำนวนประชากรที่เพิ่มสูงขึ้นและการพัฒนาประเทศในด้านอุตสาหกรรมที่เติบโตอย่างรวดเร็ว น้ำมันและก๊าซธรรมชาติเป็นพลังงานที่ได้จากธรรมชาติและเป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไปรวมทั้งเป็นสาเหตุของปัญหาสิ่งแวดล้อม ทำให้หลายประเทศทั่วโลกคิดค้นพลังงานใหม่ๆ ขึ้นมาทดแทนเรียกว่า พลังงานทางเลือก หรือพลังงานทดแทน เช่น พลังงานลม พลังงานน้ำ พลังงานจากแสงอาทิตย์ พลังงานชีวมวล พลังงานเหล่านี้เป็นพลังงานสะอาดและพลังงานชีวมวลกำลังได้รับความสนใจและพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อทดแทนน้ำมันดีเซล คือ ไบโอดีเซล [1]

นักวิทยาศาสตร์พยายามคิดค้นและวิจัยเรื่องพลังงานทดแทนอย่างต่อเนื่องโดยเน้นไปที่ผลิตผลทางการเกษตรที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและมีอยู่ในประเทศไทย เพื่อศึกษาตั้งแต่สายพันธุ์กระบวนการผลิต และเทคโนโลยีในการผลิต พัฒนาจนเกิดเป็นพลังงานทางเลือกใหม่ เช่น น้ำมันแก๊สโซฮอล์ น้ำมันดีเซลจากปาล์ม (บริสุทธ์) น้ำมันจากผลสบู่ดำ เป็นต้น และในปัจจุบันแหล่งพลังงานความหวังใหม่ของคนไทยที่นักวิทยาศาสตร์ต่างให้ความสนใจคือ “สาหร่าย” ซึ่งเป็นสิ่งมีชีวิตเซลล์เดียวสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตไบโอดีเซล จุดเด่นของการนำสาหร่ายมาใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตไบโอดีเซลคือ มีต้นทุนการผลิตต่ำ มีการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้ยังพบว่าสภาพแวดล้อมในประเทศไทยเหมาะแก่การเพาะเลี้ยงสาหร่ายอย่างยิ่งเพราะสาหร่ายสามารถเติบโตได้อย่างรวดเร็วขณะที่พืชน้ำมันอื่นๆ ต้องใช้เวลาเพาะปลูกนานกว่า 6 - 7 ปี จึงจะสกัดน้ำมันได้ [1] สาหร่ายใช้พื้นที่ในการเพาะปลูกน้อยและในสาหร่ายมีกรดไขมันสูงกว่าพืชน้ำมันอื่นๆ เมื่อเปรียบเทียบกับต่อหน่วยพื้นที่ นอกจากนี้สาหร่ายยังใช้ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในการสังเคราะห์แสงซึ่งช่วยลดการเกิดภาวะโลกร้อน ไม่เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม [2] เนื่องจากน้ำมันที่ได้จากสาหร่ายเป็นวัตถุดิบไม่มีซัลเฟอร์เจือปน จุดเด่นที่สำคัญเหล่านี้ทำให้สาหร่ายเป็นวัตถุดิบในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลที่ทั่วโลกหันมาให้ความสนใจที่จะพัฒนาให้เป็นพลังงานทางเลือกแหล่งสำคัญเพื่อแทนการใช้น้ำมันจากแหล่งธรรมชาติซึ่งมีปริมาณลดลงอย่างต่อเนื่อง [3]

จากความน่าสนใจของสาหร่ายและประโยชน์ที่ได้กล่าวมาแล้ว อย่างไรก็ตามการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากสาหร่ายในปัจจุบันมีแต่การทดลองในห้องปฏิบัติการเท่านั้น ยังไม่มีกระบวนการผลิตที่เหมาะสมในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ เนื่องจากการศึกษาค้นคว้าและการผลิตพลังงานทดแทนนั้นมีความเสี่ยงทางด้านการลงทุนสูงและยังไม่มีเทคโนโลยีที่สร้างความมั่นใจในการผลิตน้ำมันจากสาหร่ายที่ราคาถูกและมีประสิทธิภาพสูง ดังนั้นจึงเป็นที่มาของโครงการวิจัยครั้งนี้ เพื่อศึกษา

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายที่มีความเป็นไปได้ทั้งทางเทคนิคและเศรษฐศาสตร์ในงานวิจัยนี้ ไบโอดีเซลเกิดจาก 2 ปฏิกิริยาคือทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและเอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งสองปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นพร้อมกัน แต่ปฏิกิริยาที่เราสนใจศึกษาคือปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน วิธีในการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมนั้นใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีข้อเสีย คือการกัดกร่อนต่ออุปกรณ์ มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และสิ้นเปลืองพลังงานเนื่องจากใช้อุณหภูมิสูงในการเกิดปฏิกิริยา จากข้อเสียนี้ทำให้เราสนใจที่จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟูริก 1% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก และอัตราส่วนเมทานอลต่อกรดโอเลอิกคือ 10:1 ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ในงานวิจัยนี้จะใช้กรดซัลฟูริกปริมาณน้อยที่สุดที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลโดยศึกษาปริมาณน้ำที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ และศึกษาหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาเพื่อสร้างแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการงาน

เพื่อศึกษาหาวิธีการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification Reaction) ที่อุณหภูมิห้อง

1.3 ขอบเขตของโครงการงาน

ศึกษากระบวนการและขั้นตอนผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิห้อง โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลดังนี้

1. ผลของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ซิลิกาเจลในการดูดซับ
2. ปริมาณน้ำที่เจือปนในสารตั้งต้น ในช่วง $0\%_{wt} - 103.6\%_{wt}$ ของกรดโอเลอิก
3. ศึกษาหาค่าคงที่ในกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ $35\text{ }^{\circ}\text{C} - 60\text{ }^{\circ}\text{C}$ เพื่อสร้างแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 สาหร่ายที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

น้ำมันไบโอดีเซลเริ่มมาจากการใช้น้ำมันพืชเติมเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่มีการปรับแต่งใดๆ [4] ซึ่งน้ำมันดังกล่าวนี้ยังไม่เหมาะสมสำหรับนำมาใช้กับเครื่องยนต์เนื่องจากความหนืดมากจะก่อให้เกิดปัญหาที่เครื่องยนต์ ทำให้เกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ มีผลให้การเดินเครื่องไม่ต่อเนื่อง เกิดเขม่าขึ้นที่หัวฉีดน้ำมันของเครื่องยนต์ จึงมีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันโดยการผสมน้ำมันพืชลงไป ในน้ำมันดีเซลแทนการใช้น้ำมันพืชบริสุทธิ์ เรียกว่า “ไบโอดีเซลลูกผสม” ซึ่งจะได้ความหนืดที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล แต่ก็ยังคงใช้น้ำมันดีเซลในการผลิตไบโอดีเซลลูกผสมอยู่ จึงได้มีการคิดค้นวิธีการผลิตโดยไม่จำเป็นต้องใช้น้ำมันดีเซลขึ้น นั่นก็คือน้ำมันไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด โดยพืชที่ให้ปริมาณน้ำมันที่มากเมื่อเทียบกับพืชชนิดอื่นๆ คือ จุลสาหร่าย (Microalgae) ให้ปริมาณน้ำมันมากที่สุดถึง 1,309.09 ลิตรต่อไร่ต่อปี [5] โดยน้ำมันที่ได้นี้จะนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลซึ่งเป็นผลดีเพราะปริมาณน้ำมันมากส่งผลให้สามารถผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้มากไปด้วย โดยองค์ประกอบหลักของไขมันที่มีอยู่ในจุลสาหร่ายชนิดต่างๆ แสดงได้ดังตาราง 2.1

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบไขมันหลักในจุลสาหร่ายชนิดต่างๆ [6]

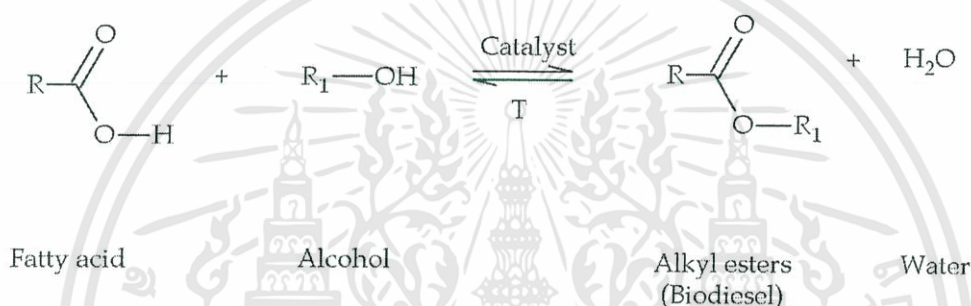
กรดไขมันอิสระ	ปริมาณกรดไขมันอิสระ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)		
	Botryococcus sp.	C.vulgaris	Scenedesmus sp.
Plamitoleic (C16:1)	4.8	N/A	N/A
Margaric (C17:0)	0.8	0.1	0.7
Stearic (C18:0)	4.3	3.4	3.0
Oleic (C18:1)	55.7	16.3	57.2
Linoleic (C18:2)	34.2	79.4	6.8
Alpha Linoleic (C18:3)	0.2	0.1	2.2

จากตารางที่ 2.1 จะพบว่าสาหร่ายแต่ละชนิดมีปริมาณกรดไขมันหลักที่แตกต่างกันและกรดไขมันเหล่านี้ประกอบกันเป็นโมเลกุลของ Triglyceride แต่ยังมีบางส่วนอยู่ในรูปของกรดไขมันอิสระ ดังนั้นสารตั้งต้น ซึ่งก็คือสาหร่ายที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล จะประกอบด้วย 2 ส่วนหลัก คือ Triglyceride และ Free Fatty Acid ทำให้เมื่อนำสาหร่ายมาทำปฏิกิริยานั้นจะเกิดปฏิกิริยาขึ้น 2

ปฏิกิริยาพร้อมกัน คือ ปฏิกิริยา Transesterification และปฏิกิริยา Esterification ซึ่งในโครงการนี้ขอเสนอเพียงปฏิกิริยาเดียว คือ ปฏิกิริยา Esterification ดังจะกล่าวถึงรายละเอียดของกระบวนการผลิตต่อไป

2.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acid) และแอลกอฮอล์ (Alcohol) ซึ่งจะได้อัลคิลเอสเทอร์ (Alkyl Ester) และน้ำ (Water) เป็นผลิตภัณฑ์ [7] โดยปกติจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ส่วนใหญ่จะเป็นกรด หรือการให้ความร้อนที่สภาวะเหนือจุดวิกฤติของแอลกอฮอล์ (Super Critical Condition) ช่วยทำปฏิกิริยา [8] แสดงโดยรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซล [9]

กระบวนการที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 วิธี ได้แก่ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และ การทำปฏิกิริยาในสภาวะเหนือจุดวิกฤติของแอลกอฮอล์

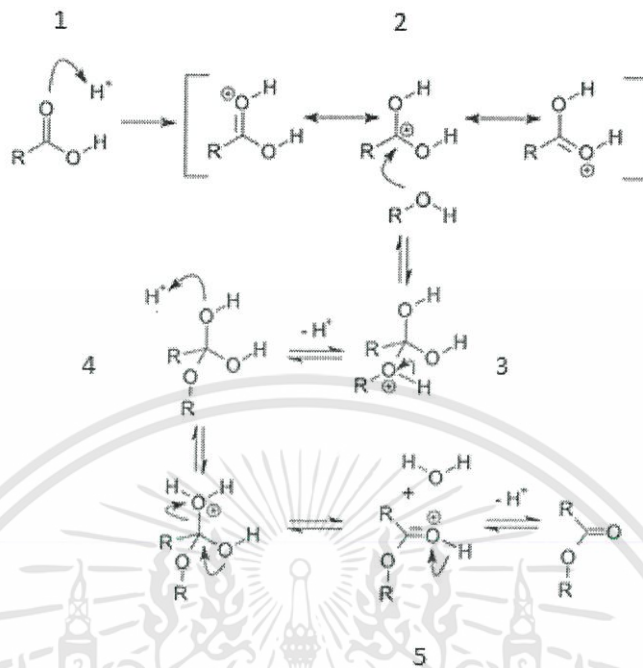
2.2.1 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา Esterification ที่นิยมใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลสามารถแบ่งได้ดังนี้

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด มีทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalysis) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalysis) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นที่มีวัฏภาคต่างกันส่วนใหญ่ิยมใช้ตัวเร่งที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคแก๊สหรือของเหลว

รูปแบบทั่วไปของลักษณะการสังเคราะห์สารประเภทเอสเทอร์หรือปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่ง ที่เรียกว่า “Fischer esterification” ซึ่งโดยปกติปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นช้ามากถ้าหากปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปกติตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เร่งปฏิกิริยาชนิดนี้คือ กรดซัลฟิวริกหรือกรดชนิดอื่นเช่น กรดพอลิเมอริคซัลโฟนิค ซึ่งโดยปกติใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งสิ้น 1 – 10 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 – 110 °C โดยที่สัดส่วนโดยโมลของ แอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันอิสระ เท่ากับ 1:1 [10]

กลไกปฏิกิริยา Fischer esterification ประกอบไปด้วยขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา Fischer esterification [11]

ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา คือ

1. โปรตอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกถ่ายโอนไปยังตำแหน่งออกซิเจนในหมู่คาร์บอนิลของแอลกอฮอล์ ดังนั้นความต้องการอิเล็กตรอนของคาร์บอนิลจึงเพิ่มขึ้น
2. หมู่คาร์บอนิลของแอลกอฮอล์จึงง่ายต่อการสร้างพันธะโดยนิวเคลียสของออกซิเจนในแอลกอฮอล์
3. โปรตอนจะถูกโอนถ่ายระหว่างออกซิเจนในอะตอมของหมู่ไฮดรอกซิลอีกสองหมู่ซึ่งเรียกว่า “oxonium ion” ไปกระตุ้นการทำงานเชิงซ้อน
4. หนึ่งในโปรตอนของหมู่ไฮดรอกซิลเชิงซ้อนจะช่วยให้เกิด “oxonium ion” ตัวใหม่
5. “oxonium ion” นี้จะสูญเสียน้ำและคายโปรตรอนจะทำให้เกิดเอสเทอร์ขึ้นมา

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์ที่นิยมใช้ เช่น กรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) ซึ่งความเข้มข้นที่ใช้โดยประมาณร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก และปริมาณผลิตภัณฑ์สูงถึงร้อยละ 90 เมื่อใช้อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันประมาณ 15:1 โดยโมล และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง [12] ซึ่งเวลาทำปฏิกิริยาจะน้อยลงเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา แต่การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีข้อเสียเนื่องจากผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้จากปฏิกิริยาคือน้ำ ซึ่งน้ำจะทำการผสมเป็นเนื้อเดียวกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเป็นกรด ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงส่งผลให้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ คือ ไบโอดีเซลที่ได้จากปฏิกิริยาน้อยลง และยังมีผลเสียอีกประการคือ การกัดกร่อน

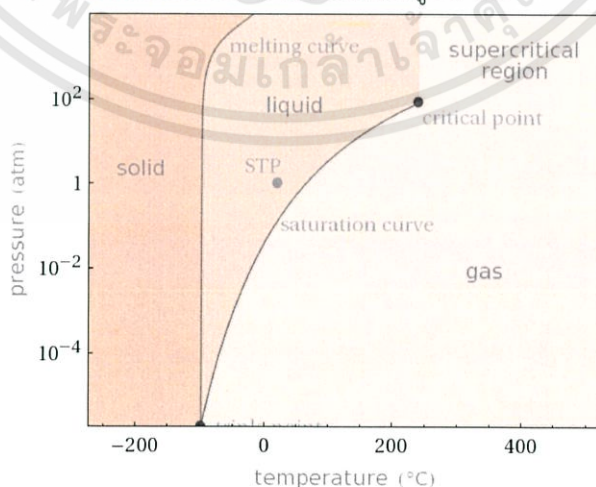
อุปกรณ์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังคงหลงเหลืออยู่ในตัวผลิตภัณฑ์นั้นต้องทำการแยกออกหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการทำปฏิกิริยาไปแล้ว โดยการทำให้เป็นกลางด้วยเบสเพื่อทำการแยกออกหลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยาทำให้ค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้น จึงมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์มาใช้เพื่อช่วยต่อการแยกตัวเร่งออก แต่ยังมีปัญหาเรื่องปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นกับน้ำ ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์ขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์ เอนไซม์ชนิดไลเปสเป็นเอนไซม์ที่ส่วนใหญ่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ปริมาณเอนไซม์เพียง 5 เปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียสและความดันที่บรรยากาศ โดยสัดส่วนของเมทานอลต่อกรดไขมันเท่ากับ 3:1 ทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ร้อยละ 63.84 และน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างการเกิดปฏิกิริยาไม่ส่งผลต่อความสามารถของเอนไซม์ในการเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์ แต่เนื่องจากราคาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ค่อนข้างสูงทำให้ไม่เหมาะสมทางด้านเศรษฐศาสตร์ [13]

เนื่องจากการใช้ตัวเร่งแต่ละประเภทมีข้อจำกัดและข้อเสียหลายอย่าง เช่น ต้องแยกตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากปฏิกิริยาเสร็จสิ้น ซึ่งตัวเร่งบางชนิดไม่สามารถแยกได้โดยง่าย หรือจะเป็นปัญหาการกัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์ในการใช้ตัวเร่งชนิดกรด ราคาที่แพงของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์ ดังนั้นจึงมีอีกกระบวนการหนึ่งที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยา ดังจะกล่าวต่อไป

2.2.2 การทำปฏิกิริยาในสถานะเหนือจุดวิกฤติของแอลกอฮอล์ (Supercritical Alcohol)

สถานะของการทำปฏิกิริยาที่ความดันและอุณหภูมิสูงกว่าจุดวิกฤติของแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอลมีจุดวิกฤติที่อุณหภูมิ 239.45 °C ความดัน 8.1 MPa ที่สภาวะดังกล่าวสมบัติของเมทานอลจะมีคุณสมบัติเปลี่ยนไป สามารถแสดงสภาวะดังกล่าวได้ตามรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 แสดงเฟสของเมทานอลที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ [14]

สภาวะดังกล่าวทำให้พลังงานของสารสูงมากเกินกว่าพลังงานที่ต้องใช้ในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นการทำปฏิกิริยาในสภาวะนี้จึงไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งช่วยลดค่าใช้จ่ายในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์หลังปฏิกิริยาเสร็จสิ้น อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 250°C ความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 10 MPa เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 13 นาที จะทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ร้อยละ 90 [15] แต่เนื่องจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูงทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายในด้านเครื่องปฏิกรณ์ที่ต้องสามารถทนแรงดันที่มากและอุณหภูมิที่สูงได้ รวมทั้งการใช้อุณหภูมิที่สูงทำให้ต้องเสียค่าใช้จ่ายในการให้ความร้อนขณะทำปฏิกิริยาที่มากเช่นกัน

ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะเห็นได้ว่าปฏิกิริยาดังกล่าวต้องการความร้อนเพื่อให้สารเกิดปฏิกิริยาดีขึ้น การให้ความร้อนโดยปกติจะมีการให้ความร้อนโดยการนำความร้อนและการพาความร้อน ซึ่งวิธีการดังกล่าวอาจใช้ขดลวด หรือ ใช้การเผาไหม้ในการให้ความร้อน ในทางปฏิบัตินั้น การให้ความร้อนดังกล่าวมีค่าใช้จ่ายสูงมาก ดังนั้นจึงได้มีการเลือกในการให้ความร้อนซึ่งจะกล่าวต่อไป

2.3 ทางเลือกในการให้ความร้อนแก่ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะต้องให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นเพื่อช่วยทำสารตั้งต้นสามารถปฏิกิริยาได้เร็วขึ้นเกิดผลิตภัณฑ์มากยิ่งขึ้นดังนั้นจึงได้มีการให้ความร้อนในรูปแบบต่างๆ เดิมใช้เป็นขดลวดความร้อนเป็นตัวให้ความร้อน วิธีการดังกล่าวสิ้นเปลืองพลังงานเป็นอย่างมากดังนั้นจึงได้มีการศึกษาเพื่อหาวิธีการให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นโดยวิธีอื่น ซึ่งได้แก่ การทำปฏิกิริยาโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ และ การทำปฏิกิริยาโดยใช้พลังงานอัลตราโซนิก

2.3.1 การทำปฏิกิริยาโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ

คลื่นไมโครเวฟ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าโดยอาศัยหลักการการสั่นสะเทือนของสนามไฟฟ้าและสนามแม่เหล็ก ซึ่งเคลื่อนที่จากขั้วลบไปขั้วบวกเสมอ เตาไมโครเวฟทำงานด้วยคลื่นสั่นสะเทือนสูงถึง 2450 ล้านครั้งต่อวินาทีหรือเรียกว่าความถี่ 2450 MHz ยกตัวอย่างเช่น โมเลกุลของน้ำมีประจุไฟฟ้าบวกที่ปลายด้านหนึ่งและประจุลบที่ปลายอีกด้าน คลื่นไมโครเวฟบวกและลบที่สั่นสะเทือนอยู่จะปะทะกับโมเลกุลบวก-ลบที่สั่นของน้ำดึงดูดให้โมเลกุลของน้ำเข้าใกล้แล้วผลักออกและทำให้หมุนกลับไปมาถึง 2450 ล้านครั้งต่อวินาทีส่วนประกอบสำคัญที่สุดของเตาไมโครเวฟคือ หลอดอิเล็กทรอนิกส์ หรือที่เรียกว่า แมกนีตรอน ซึ่งเป็นตัวทำให้เกิดคลื่นไมโครเวฟขึ้น

เตาไมโครเวฟโดยทั่วไปมีกำลังไฟเข้า $1100\text{ W} - 1220\text{ W}$ แต่ให้คลื่นไมโครเวฟที่มีกำลังไฟเพียง 800 W ที่เหลือนั้นจะสูญเสียไปกับอุปกรณ์ภายในเครื่องในรูปของความร้อน จุดที่มีการสูญเสีย

มาก คือ ในท่อแมกนีตรอนซึ่งมีประสิทธิภาพต่ำกว่า 100% [16] ในการผลิตไบโอดีเซลได้นำหลักการ
ทำงานของเตาไมโครเวฟมาใช้แทนในขั้นตอนการให้ความร้อนและการผสม จากการใช้คลื่นไมโครเวฟ
การผลิตไบโอดีเซลช่วยในการทำปฏิกิริยาให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์เร็วขึ้น ลดพลังงานที่ใช้ในกระบวนการ
ทำให้การเกิดปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพ นอกจากนี้หลังจากเกิดปฏิกิริยาไม่ต้องเสียเวลาในการ
แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์อีกด้วย [17, 18] โดยคลื่นไมโครเวฟที่นำมาใช้นั้นมีความถี่
ประมาณ 2.45 GHz กำลังไฟฟ้า 500 W โดยคลื่นนี้จะทำให้เกิดการสั่นสะเทือนเชิงกลโมเลกุลของ
สารทำให้อัตราการชนกันของโมเลกุลของสารเพิ่มสูงขึ้นซึ่งหมายถึงการเกิดปฏิกิริยาที่ง่ายขึ้นนั่นเอง
โดยที่ภายในเครื่องปฏิกรณ์จะมีลักษณะเหมือนการถูกปั่นกววนและเกิดฟองอากาศในชั้นของน้ำมัน
และแอลกอฮอล์ ซึ่งจะทำให้เกิดการถ่ายเทมวลสารระหว่างชั้นน้ำมันและแอลกอฮอล์ ในบริเวณ
รอยต่อของชั้นน้ำมันและแอลกอฮอล์ที่เกิดฟองอากาศชั้นนี้จะช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน
มากขึ้น โดยกระบวนการดังกล่าวต้องการพลังงานเพียงแค่ 6.7×10^2 kJ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
เพียง 5 นาที ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงถึงร้อยละ 94 ในขณะที่การทำปฏิกิริยาแบบให้ความร้อนโดยใช้
ขดลวด ต้องการพลังงานสูงถึง 27.6×10^2 kJ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาทีได้ไบโอดีเซลเพียง
แค่ร้อยละ 70 [17, 18] แต่การทำปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ต้องมีการควบคุมการใช้ไมโครเวฟไม่ให้ร้อน
เกินไปเนื่องจากจะไปทำลายสารประกอบอินทรีย์ เช่น แอลกอฮอล์ เนื่องจากโครงสร้างของ
แอลกอฮอล์จะมีการจัดเรียงตัวในแนวสนามแม่เหล็กที่เกิดจากคลื่นไมโครเวฟทำให้โมเลกุลมีการหมุน
และเกิดความร้อนจากการเสียดสีของการหมุนระหว่างโมเลกุลทำให้แอลกอฮอล์มีประสิทธิภาพลดลง
ซึ่งส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา [19]

วัสดุที่มีผลต่อคลื่นไมโครเวฟ มี 3 ประเภทคือ

1. การสะท้อนกลับ คลื่นไมโครเวฟเมื่อไปกระทบกับวัสดุที่เป็นโลหะหรือมีส่วนผสมของ
โลหะจะไม่สามารถทะลุผ่านภาชนะหรือวัสดุดังกล่าวได้ จะเกิดการสะท้อนกลับหมด
ได้แก่ พวกโลหะหรือโลหะผสม
2. การส่งผ่าน วัสดุที่คลื่นไมโครเวฟสามารถทะลุผ่านได้ ได้แก่ วัสดุที่ทำจากแก้ว
เซรามิก เทฟลอน พลาสติก วัสดุพวกนี้สามารถใช้ได้ดีกับคลื่นไมโครเวฟ
3. การดูดซึม วัสดุที่ดูดซึมไมโครเวฟได้เป็นองค์ประกอบที่สำคัญสำหรับการ
เกิดปฏิกิริยาของคลื่นไมโครเวฟ ได้แก่ สารละลาย ตัวทำละลายที่มีขั้ว เป็นต้น [19]

ปัญหาหลักที่เกิดขึ้นและยากต่อการควบคุมของไมโครเวฟ มี 2 ประการ ได้แก่

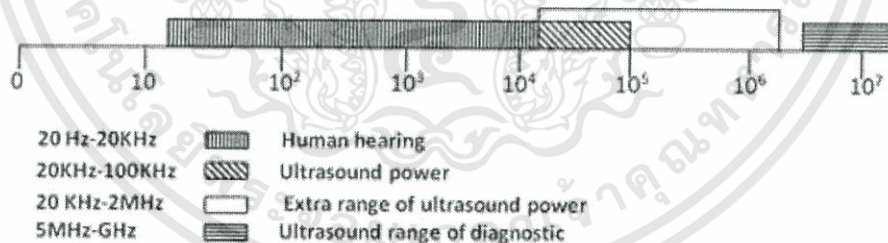
1. ความร้อนที่ไม่สามารถควบคุมได้จะเกิดการสะท้อนและดูดซึมของคลื่นไมโครเวฟ
โดยที่สารตั้งต้นจะมีการเปลี่ยนแปลงไม่เป็นเชิงเส้นในขณะที่เกิดปฏิกิริยา อาจทำให้เครื่องกำเนิดคลื่น
ไมโครเวฟเกิดความเสียหายและสารตั้งต้นจะถูกเผาไหม้ไปด้วย สาเหตุนี้จะนำไปสู่การระเบิดของ
เครื่องไมโครเวฟได้ [20]

2. จุดความร้อน (Hot Spot) ในการเกิดปฏิกิริยาพบว่าในสารละลายจะเกิดจุดความร้อนไม่สามารถกำจัดได้ เนื่องจากไมโครเวฟให้ความร้อนไม่เท่ากันจึงทำให้บางตำแหน่งเกิดจุดความร้อน [20]

2.3.2 การทำปฏิกิริยาโดยใช้พลังงานอัลตราโซนิก

ปัจจุบันนี้กำลังวิจัยหันมาสนใจศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับคลื่นอัลตราโซนิก เนื่องจากมีคุณสมบัติมากมายได้แก่ ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตวัสดุที่มีโครงสร้างระดับนาโน อุตสาหกรรมอาหาร กระบวนการทางชีวมวล การบำบัดด้วยคลื่นเสียง (Sonodynamic Therapy) และ การนำพลังงานเสียงมาใช้ทางเคมี (Sonochemical) เช่น การผลิตไบโอดีเซล การย่อยสลายวัตถุอันตรายหรือสารเคมีอันตราย เป็นต้น

อัลตราโซนิกเป็นคลื่นเสียงที่มีความถี่สูงเกินกว่าที่หูของมนุษย์จะได้ยิน ในช่วงความถี่ที่สูงกว่า 20 kHz และอัลตราโซนิกเป็นพลังงานเชิงกล ซึ่งในอุตสาหกรรมใช้ความถี่ในช่วง 20 kHz – 100 kHz ดังรูปที่ 2.4 แต่ช่วงความถี่ที่ใช้ประโยชน์อุตสาหกรรมสามารถขยายได้ถึง 2 MHz เครื่องที่ใช้ในการกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกความถี่สูงนี้ ประกอบด้วย แหล่งจ่ายไฟฟ้า (โซนิไฟเออร์) ทำหน้าที่แปลงสัญญาณไฟฟ้าความถี่มาตรฐาน 50 Hz ให้มีสัญญาณความถี่อยู่ในระดับที่ต้องการแล้วส่งผ่านไปยังทรานสดิวเซอร์เพื่อแปลงพลังงานไฟฟ้าให้เป็นพลังงานกล แล้วส่งออกมาในรูปของการสั่นสะเทือนเชิงกล ซึ่งมีความถี่เท่ากับสัญญาณไฟฟ้าที่ส่งเข้ามา การสั่นสะเทือนที่เกิดขึ้นจะถูกส่งผ่านไปยังปลายของหัวนำเสียง (ฮอร์น) เพื่อส่งผ่านคลื่นความถี่สูงไปใช้งาน [21]

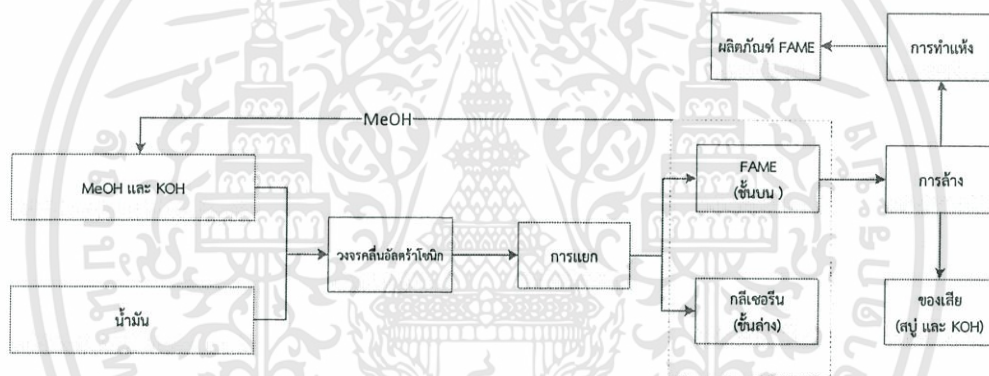


รูปที่ 2.4 การแบ่งช่วงความถี่ของเสียง [22]

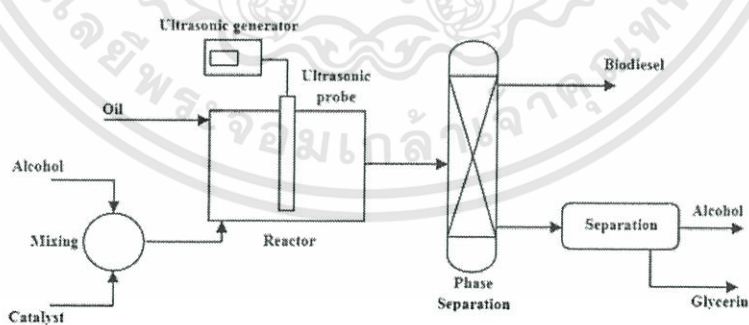
การเคลื่อนที่ของคลื่นอัลตราโซนิกเหมือนกับคลื่นเสียงทั่วไป ซึ่งคลื่นอัลตราโซนิกทำให้เกิดช่องว่างฟองอากาศจากการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวเป็นไอ เมื่อคลื่นส่งผ่านไปยังของเหลว โมเลกุลของของเหลวจะเกิดการสั่นทำให้เกิดเป็นช่วงขยายและช่วงอัดเป็นวัฏจักร ทำให้โมเลกุลของตัวกลางสั่นและเกิดการถ่ายโอนพลังงานให้กับโมเลกุลถัดไปหากความถี่สูงจะทำให้เกิดการดึงโมเลกุลออกจากกันทำให้เกิดช่องว่างฟองอากาศที่มีไอของก๊าซหรือของเหลว หลังจากการอัดเป็นวัฏจักร

ทำให้ฟองอากาศแตกออกปลดปล่อยพลังงานมหาศาลออกมาที่ความดัน 202.65 MPa และมีอุณหภูมิสูงถึง 4727 เคลวิน [23]

การใช้พลังงานอัลตราโซนิกในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้รับความสนใจโดยกระบวนการผลิตและโครงสร้างพื้นฐานสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้อัลตราโซนิกแสดงดังรูปที่ 2.5 และ 2.6 อีกทั้งการใช้พลังงานอัลตราโซนิกยังเป็นเรื่องใหม่ที่มีประสิทธิภาพ สามารถใช้แก้ปัญหาที่เกิดขึ้นกับวิธีการแบบดั้งเดิมคือ การใช้อุณหภูมิสูงและใช้เวลานานในการเกิดปฏิกิริยา โดยข้อดีของการใช้คลื่นอัลตราโซนิกคือ การเกิดโพรงไอหรือฟองอากาศช่วยเพิ่มอัตราการถ่ายเทมวลระหว่างสารตั้งต้นและช่วยให้ของเหลวผสมเป็นเนื้อเดียวกัน จึงช่วยลดเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา เพิ่มปริมาณของผลิตภัณฑ์ และใช้ตัวเร่งปริมาณน้อยลงจึงสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมได้ การใช้คลื่นอัลตราโซนิกทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันต่ำทำให้ง่ายต่อการติดตั้งอุปกรณ์และมีราคาถูก



รูปที่ 2.5 แผนภาพของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้อัลตราโซนิก [24]



รูปที่ 2.6 โครงสร้างพื้นฐานสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้อัลตราโซนิก [24]

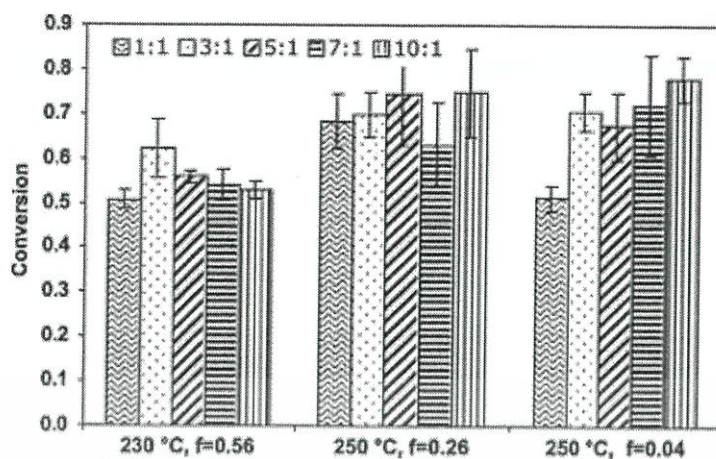
จากการทดลองของ Colucci และคณะ [25] ได้ใช้น้ำมันถั่วเหลืองเป็นสารตั้งต้นเพื่อนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซลโดยใช้อัลตราโซนิกเป็นแหล่งให้พลังงานความร้อนที่ความถี่ 20 kHz และทำปฏิกิริยากับเมทานอลโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอุณหภูมิที่ใช้ทั้งหมด 3 ชั่วโมง

คือ 25 °C , 40 °C และ 60 °C พบว่าได้ผลิตภัณฑ์สูงถึง 99.4% ที่อุณหภูมิ 60 °C อัตราส่วนโดยโมล (เมทานอล : น้ำมันถั่วเหลือง) 6:1 โดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 15 นาที จากการทดลองโดยใช้อัลตราโซนิคเป็นแหล่งให้พลังงานความร้อนช่วยให้กระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงที่อุณหภูมิต่ำช่วยลดเวลาในการผลิต และปริมาณการใช้ตัวเร่งน้อยกว่าเมื่อเทียบกับกระบวนการผลิตแบบดั้งเดิม

2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

โดยทั่วไปปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้

- 1) ประเภทของกรดไขมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งกรดไขมันที่ต่างกันก็จะมีขนาดของโมเลกุล ปริมาณคาร์บอน ออกซิเจน และไฮโดรเจน อะตอมที่ต่างกัน ส่งผลให้สมบัติทางกายภาพต่างกันถึงแม้ส่วนใหญ่จะคล้ายคลึงกัน ซึ่งส่งผลต่อการละลาย จุดเดือดของกรดไขมันแต่ละชนิด [26]
- 2) ประเภทของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยเป็นผลมาจากขนาดของหมู่แอลคิลที่เกาะอยู่กับหมู่ไฮดรอกซิล ส่งผลต่อความว่องไวในการเข้าทำปฏิกิริยา [26]
- 3) อัตราส่วนของกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ ซึ่งเมื่อเข้าสู่สมดุล การทำให้ปฏิกิริยาเคลื่อนไปทางด้านผลิตภัณฑ์นั้นต้องเติมสารตั้งต้นอย่างหนึ่งเข้าไป ซึ่งจะส่งผลให้ปฏิกิริยาเคลื่อนไปด้านหน้าได้มากขึ้น [26, 27] ปริมาณแอลกอฮอล์มากจะผลักดันปฏิกิริยาให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณของแอลกอฮอล์มากขึ้น อย่างไรก็ตามกระบวนการเชิงพาณิชย์ต้องการใช้อัตราส่วนกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์ต่ำเพื่อที่จะช่วยลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการ [28] จากรูปที่ 2.7 ที่อุณหภูมิ 230 °C อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:1 ค่าคอนเวอร์ชันต่ำสุดคือ 50% และ ค่าคอนเวอร์ชันสูงสุดที่ 64 % โดยที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดโอเลอิก 3:1 และค่าคอนเวอร์ชันลดลงเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดโอเลอิกสูงขึ้นอาจเป็นผลมาจากความเข้มข้นของกรดโอเลอิกลดลงเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดโอเลอิกสูง [29]



รูปที่ 2.7 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อโอเลอิกในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ เวลา 30 นาที [29]

- 4) เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยานั้นต้องใช้เวลาพอสมควรในการเกิดปฏิกิริยาจนสมบูรณ์ เวลาที่มีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา หรืออาจกล่าวได้ว่าผลผลิตไบโอดีเซลสูงขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาของปฏิกิริยา [32, 33]
- 5) อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่สภาวะปกติต้องมีการให้ความร้อนช่วยในการทำปฏิกิริยา [26] และเกิดที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของกรดไขมันอิสระที่ใช้ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน เพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคอนเวอร์ชันที่สุดท้ายจะสูงขึ้น [28]
- 6) ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเกิดขึ้นได้ช้ามากในสภาวะปกติ จึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยา ซึ่งสมบัติของตัวเร่งแต่ละชนิดก็เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน [26, 34]
 - 6.1) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นตัวเร่งชนิดนี้จะเกิดการกัดกร่อนต่ออุปกรณ์ที่เป็นโลหะ และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดไขมันอิสระเป็นสารตั้งต้นและกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เกิดปฏิกิริยาสะพอนนิฟิเคชัน [30]
 - 6.2) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันตัวเร่ง zirconia-alumina ซึ่งเป็นของแข็งและมีคุณสมบัติเป็นกรด ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลือง พบปัญหาในกระบวนการผลิต คือ การเกิดสบู [31]

จากการทำปฏิกิริยาเมื่อเวลาผ่านไปปฏิกิริยาก็จะเริ่มเข้าใกล้สมดุล เพื่อให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์มากขึ้น ต้องทำการแยกผลิตภัณฑ์ข้างเคียงออกจากระบบจะทำให้สมดุลเลื่อนไปด้านหน้า ซึ่งวิธีการแยกผลิตภัณฑ์ข้างเคียงออกนั้นมีหลายวิธี เช่น การดูดซับ ฯลฯ

2.5 กระบวนการดูดซับ

การดูดซับ (Adsorption) เป็นกระบวนการของสารประกอบอย่างน้อยหนึ่งชนิด ที่บริเวณพื้นที่ผิวสัมผัส (Interface) ระหว่างวัฏภาค (Phase) การดูดซับส่วนใหญ่จะมีของแข็งเป็นส่วนประกอบ เพราะของแข็งมีพื้นที่ผิวจำเพาะคงตัว ดังนั้นผิวร่วมระหว่างวัฏภาคของระบบที่มีของแข็งจึงสามารถกำหนดได้อย่างชัดเจน ทำให้สามารถระบุค่าจำกัดความได้ว่า การดูดซับนั้นหมายถึง การสะสมของสารประกอบที่พื้นที่ผิวของของแข็ง โดยที่ไม่เปลี่ยนโครงสร้างของของแข็ง ดังนั้นกระบวนการดังกล่าวจึงประกอบด้วย “ตัวดูดซับ (Adsorbent)” คือ ของแข็งที่เก็บสะสมสารประกอบบนพื้นผิวและ “สารถูกดูดซับ (Adsorbate)” คือ สารประกอบที่สะสมอยู่บนพื้นผิวของตัวดูดซับ ซึ่งการดูดซับเป็นการอาศัยแรงระหว่างโมเลกุลของผิวตัวดูดซับที่กระทำต่อสารถูกดูดซับสามารถแบ่งแรงดังกล่าวได้เป็น 2 ชนิด ได้แก่ แรงทางกายภาพ และแรงแบบเคมี [35]

2.5.1 การดูดซับแบบกายภาพ (Physisorption) คือ การดึงดูดสารถูกดูดซับไว้บนพื้นผิวของตัวดูดซับด้วยแรงทางกายภาพ ได้แก่

- 1) แรงดึงดูดระหว่างขั้วของสารถูกดูดซับกับผิวตัวดูดซับ เช่น การดูดซับความชื้นด้วยสารดูดความชื้น เป็นการใช้แรงดึงดูดระหว่างขั้วของโมเลกุลไอน้ำและขั้วบนพื้นผิวของสารดูดความชื้น ซึ่งบนสารทั้งสองมีขั้วที่ต่างกัน [35]
- 2) แรงดึงดูดระหว่างประจุของสารถูกดูดซับกับผิวตัวดูดซับ เช่น การดูดซับระหว่างไอออนแคลเซียม (Ca^{2+}) และไอออนแมกนีเซียม (Mg^{2+}) ในน้ำกระด้างหรือการแลกเปลี่ยนไอออนบนผิวตัวดูดซับชนิดพอลิเมอร์ เป็นต้น [35]
- 3) แรงดึงดูดมวลระหว่างโมเลกุลสารถูกดูดซับกับผิวของตัวดูดซับ เช่น การดูดซับกลิ่นเป็นการดูดซับไอของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนด้วยถ่านดูดซับกลิ่น หรือการดูดซับไอระเหยของสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายด้วยถ่านดูดซับ เป็นต้น [35]

การดูดซับประเภทนี้จะดูดซับได้ดีที่อุณหภูมิปกติที่บรรยากาศทั่วไป และจะดียิ่งขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ โดยสามารถเกิดการดูดซับได้ทั้งพื้นผิวของตัวดูดซับ จึงมักเรียกการดูดซับ ลักษณะนี้ว่า “การดูดซับหลายชั้น (Multilayer Adsorption)” [35]

2.5.2 การดูดซับแบบเคมี (Chemisorption) คือ การใช้อิเล็กตรอนร่วมกันระหว่างโมเลกุลของพื้นผิวตัวดูดซับและสารถูกดูดซับแบบเดียวกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี ดังนั้นการดูดซับประเภทนี้จึงต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นเหมือนกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี ส่งผลให้การดูดซับชนิดนี้มักเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิสูงและการดูดซับจะเกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวดูดซับเท่านั้น โดยการดูดซับประเภทนี้จะมีค่าความร้อนสูงกว่าการดูดซับแบบกายภาพ หรือสูงกว่าความร้อนแฝงของการควบแน่นไอของ

สารถูกดูดซับไม่น้อยกว่า 3 เท่าของชนิดนั้นๆ และจะไม่เกิดสะสมขึ้นในชั้นของโมเลกุลของตัวดูดซับ เหมือนการดูดซับแบบกายภาพ การดูดซับชนิดนี้จึงเกิดขึ้นชั้นเดียวเท่านั้น เรียกการดูดซับประเภทนี้ว่า “การดูดซับชั้นเดียว (Monolayer Adsorption)” [35] โดยความแตกต่างของการดูดซับทางกายภาพและเคมีแสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 แสดงความแตกต่างระหว่างการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี [36]

ลักษณะ	การดูดซับทางกายภาพ	การดูดซับทางเคมี
แรงที่กระทำ	แรงแวนเดอร์วาลส์	พันธะเคมี เรียกว่า แรงกระตุ้นในการดูดซับ (Activated Adsorption)
การดูดซับแบบอิมิตัว	แบบหลายชั้น	แบบชั้นเดียว
พลังงานกระตุ้น	ไม่มีพลังงานกระตุ้น	อาจจะมีหรือไม่มีพลังงานกระตุ้น
ช่วงของอุณหภูมิ	โดยมากจะเกิดที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของสารถูกดูดซับ	การดูดซับสามารถทำได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของสารถูกดูดซับได้
ความร้อนในการดูดซับ	1 กิโลแคลอรีต่อโมล	50 – 100 กิโลแคลอรีต่อโมล

2.5.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับ

โดยทั่วไปการดูดซับจะขึ้นอยู่กับปัจจัยต่างๆ ดังต่อไปนี้

- 1) ลักษณะของตัวดูดซับ พื้นที่ผิว โครงสร้างของรูพรุนและขนาดของตัวดูดซับ มีผลต่อความสามารถในการดูดซับ โดยที่ความสามารถในการดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อพื้นที่ผิวหรือรูพรุนเพิ่มขึ้นแต่จะลดลงเมื่อขนาดของตัวดูดซับเพิ่มขึ้น [36]
- 2) ความสามารถในการละลายของสารถูกดูดซับ การดูดซับจะเพิ่มขึ้นเมื่อความสามารถในการละลายของสารถูกดูดซับมีค่าลดลง เนื่องจากในการดูดซับตัวถูกละลายจะต้องถูกแยกออกจากตัวทำละลาย และไปเกาะติดที่ผิวของตัวดูดซับ [36]
- 3) ความมีขั้วของโมเลกุล (Polarity) ความสามารถในการดูดซับจะลดลงเมื่อสภาพมีขั้วเพิ่มขึ้นเพราะการเพิ่มสภาพมีขั้วจะทำให้ความสามารถในการละลายของตัวถูกละลายเพิ่มขึ้น [36]
- 4) เวลาสัมผัส (Contact Time) เวลาสัมผัสเป็นตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพของการดูดซับ ต้องเหมาะสมจะทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับดีที่สุดทั้งนี้จะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวดูดซับและสารถูกดูดซับ [36]
- 5) อุณหภูมิ (Temperature) ถ้าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราเร็วของการดูดซับจะเพิ่มขึ้นแต่จะดูดซับได้น้อยลงเนื่องจากการดูดซับส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาแบบคายความร้อน [36]

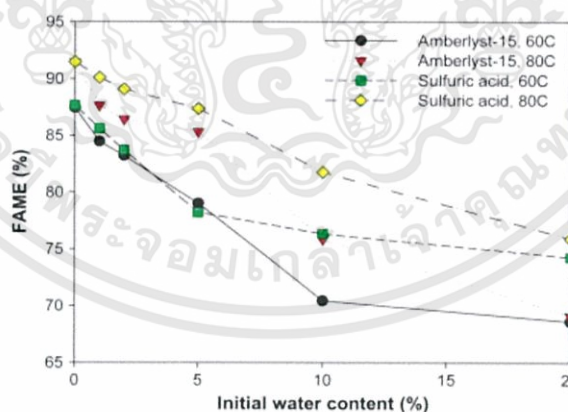
ซึ่งการดูดซับสามารถนำมาประยุกต์ใช้กับการให้ความร้อนที่เป็นทางเลือกในการทำปฏิกิริยา เช่น การให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟได้

2.6 ผลกระทบของปริมาณน้ำในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นไปโอติเซลนั้น วัตถุประสงค์ที่ใช้ในการทดลอง สำหรับโครงการนี้คือสาหร่าย ปกติสาหร่ายจะมีองค์ประกอบเป็นน้ำอยู่จำนวนหนึ่ง เมื่อเข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะต้องกำจัดน้ำออกจากสาหร่ายก่อนเข้าสู่กระบวนการสกัดกรดไขมันออกจากสาหร่าย ซึ่งการกำจัดน้ำออกเป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานมาก ดังนั้นจึงต้องการศึกษาผลกระทบของปริมาณน้ำในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อลดปริมาณพลังงานที่ใช้ในการกำจัดน้ำได้อย่างเหมาะสม จากการศึกษาได้ให้ความสำคัญกับน้ำที่มีผลต่อปฏิกิริยา เนื่องจากน้ำเป็นอุปสรรคต่อการเกิดผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซล เมื่อมีน้ำเจือปนอยู่ในสารตั้งต้นทำให้กรดซัลฟูริกมีความเข้มข้นลดลงหรือลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาจึงส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

2.6.1 ผลกระทบของปริมาณน้ำเริ่มต้นในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

การทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อน้ำเริ่มต้นที่ 0% 1% 2% 5% 10% และ 20% โดยปริมาตรของน้ำมัน กรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์นำมาเปรียบเทียบกับ Amberlyst-15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเฮเทอโรจีน อัตรารส่วนน้ำมันต่อเมทานอลโดยโมลคือ 1:3



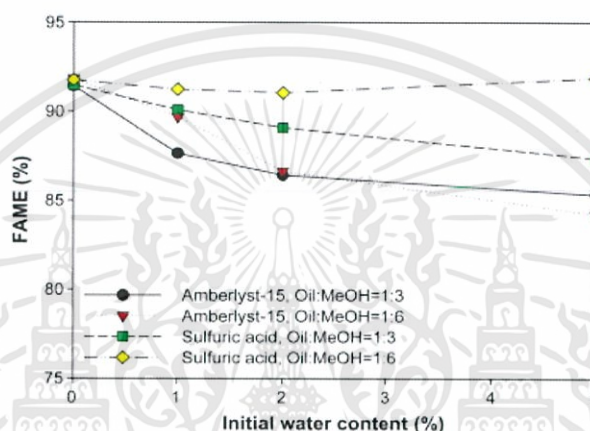
รูปที่ 2.8 ปริมาณ FAME อัตราส่วนน้ำมันต่อเมทานอลโดยโมลคือ 1:3 และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง [37]

จากรูปที่ 2.8 พบว่าปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น ปริมาณ FAME จะลดลงอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากปริมาณน้ำที่เจือปนอยู่ในสารตั้งต้นที่มากขึ้นทำให้กรดซัลฟูริกมีความเข้มข้นลดลง และลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำจึงเป็นตัวขัดขวางการเกิดในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและเร่งการ

เกิดปฏิกิริยาผันกลับ เมื่อไม่มีปริมาณน้ำเจือปนพบว่าปริมาณ FAME สูงถึง 87% และ 91% ที่อุณหภูมิ 60 °C และ 80 °C ตามลำดับ [37]

2.6.2 ผลกระทบของปริมาณเมทานอลในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

การทดลองนี้พิจารณาปริมาณเมทานอลในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อน้ำเริ่มต้นที่ 0% 1% 2% 5% 10% และ 20% โดยปริมาตรของน้ำมัน อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันโดยโมลคือ 1:3 และ 1:6



รูปที่ 2.9 ปริมาณ FAME ที่อุณหภูมิ 80 °C และเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง [37]

ผลการทดลองนี้แสดงจากรูปที่ 2.9 พบว่าเมื่อใช้กรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเมทานอลที่ใช้มีปริมาณมากจะสามารถลดอิทธิพลของน้ำในปฏิกิริยาได้ น้ำส่งผลกระทบต่อการเกิดปฏิกิริยาไม่มากเมื่อปริมาณเมทานอลสูง และที่อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันโดยโมลคือ 6:1 โดยใช้กรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถกำจัดน้ำที่ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาได้จนถึงช่วง 5% ของปริมาณน้ำเริ่มต้น [37] หรืออาจกล่าวได้ว่าการเพิ่มอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมัน ช่วยลดอิทธิพลการยับยั้งปฏิกิริยาเมื่อมีน้ำเจือปนอยู่กับสารตั้งต้นได้

2.7 จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical Kinetics)

จลนพลศาสตร์เคมีถือเป็นแขนงหนึ่งของสาขาวิชาเคมี ที่กล่าวถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาและกลไกที่เกิดจากปฏิกิริยาเคมี ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะบอกให้เราทราบว่า สารตั้งต้นของปฏิกิริยานั้นถูกใช้ไปเท่าใดและเกิดสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยามากน้อยเท่าใด การวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยาสามารถวัดได้จากความเข้มข้นของสารที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยเวลา ถ้าสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์อยู่ในสถานะก๊าซจะเปลี่ยนเป็นวัดความดันย่อยของสารที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยเวลาแทน ประโยชน์ของจลนพลศาสตร์เคมีนั้นใช้อธิบายให้ทราบถึงอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีซึ่งได้แก่ สมบัติของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิของปฏิกิริยา ความดันของปฏิกิริยา ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และ จำนวนวัฏภาคของปฏิกิริยา เป็นต้น [38]

ปฏิกิริยาเคมีสามารถจำแนกตามลักษณะต่างๆ ได้ดังนี้

1. จำนวนวัฏภาคที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยา แบ่งได้เป็น 2 แบบ
 - 1.1. ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Reaction) เกิดขึ้นภายในระบบที่มีเพียงหนึ่งวัฏภาค
 - 1.2. ปฏิกิริยาวិวิพันธ์ (Heterogeneous Reaction) เกิดขึ้นภายในระบบที่มีหลายวัฏภาคโดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นที่รอยต่อของวัฏภาค

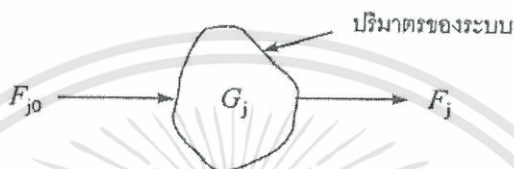
เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยาเอกพันธ์กับปฏิกิริยาวิวิพันธ์แล้วจะพบว่าปฏิกิริยาวิวิพันธ์นั้นมีความซับซ้อนมากกว่าปฏิกิริยาเอกพันธ์ เพราะว่า

1. ที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคเคมี มีการเกิดปฏิกิริยาเคมีและการถ่ายเทมวลเกิดขึ้นพร้อมกัน ดังนั้นการวิเคราะห์อัตราเร็วปฏิกิริยาและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ต้องรวมกระบวนการทางเคมีและทางกายภาพเข้าด้วยกัน
 2. ในเครื่องปฏิกรณ์แบบวิวิพันธ์จะมีวัฏภาคตั้งแต่ 2 วัฏภาคขึ้นไป ลักษณะการสัมผัสของวัฏภาค และลักษณะพลศาสตร์ของการไหล (Fluid dynamics) จะทำให้มีความซับซ้อนมากยิ่งขึ้น
2. การดำเนินไปของปฏิกิริยา แบ่งได้เป็น 2 แบบ
 - 2.1 ปฏิกิริยาผันกลับไม่ได้ (Irreversible Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในทิศทางเดียวและจะดำเนินต่อไปเรื่อยๆ จนกระทั่งสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งหมดไปจากระบบ
 - 2.2 ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในทิศทางไปข้างหน้าและทิศทางย้อนกลับ ซึ่งทิศทางของปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้น

ของสารตั้งต้น และความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่มีอยู่ภายในระบบ และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา

2.7.1 สมการดุลโมลในรูปทั่วไปและสมการสำหรับออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

สมการดุลโมลในรูปทั่วไปและสมการสำหรับออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบกะสามารถพิจารณาได้จากรูปที่ 2.10 เมื่อกำหนดให้ j คือสารใดๆ จะสามารถเขียนสมการดุลโมล ของสาร j ณ เวลาใดๆ ได้ดังสมการต่อไปนี้



รูปที่ 2.10 การดุลโมลรอบระบบใดๆ ที่เวลา t

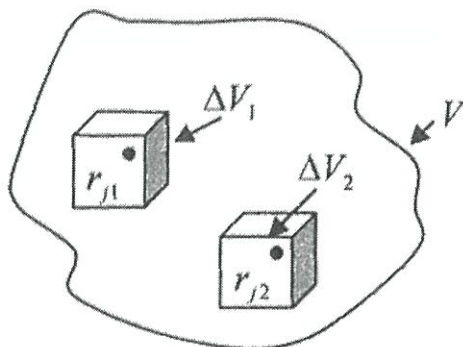
$$\begin{bmatrix} \text{อัตราการไหล} \\ \text{เชิงโมลของสาร } j \\ \text{เข้าสู่ระบบ} \\ (\text{moles/time}) \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{อัตราการไหล} \\ \text{เชิงโมลของสาร } j \\ \text{ออกสู่ระบบ} \\ (\text{moles/time}) \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{อัตราการเกิดขึ้น} \\ \text{เชิงโมลของสาร } j \\ \text{ภายในสู่ระบบ} \\ (\text{moles/time}) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{อัตราการสะสม} \\ \text{เชิงโมลของสาร } j \\ \text{ภายในสู่ระบบ} \\ (\text{moles/time}) \end{bmatrix}$$

$$F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (2.1)$$

เมื่อ N_j คือ จำนวนโมลของสาร j ในระบบที่เวลา t

ดังนั้นในกรณีที่คุณสมบัติต่างๆของสาร j มีค่าคงที่ตลอดภายในระบบ (อุณหภูมิ, ความเข้มข้นของสารตั้งต้น, ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น) อัตราการเกิดขึ้นของสาร j ภายในระบบ (rate of generation, G_j) สามารถหาได้จากผลคูณของอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j (r_j) กับปริมาตรรวมของระบบ (V) โดยเขียนเป็นสมการได้ดังนี้

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



รูปที่ 2.11 การแบ่งระบบเป็นปริมาณเล็กๆ ในกรณีที่คุณสมบัติของสารภายในระบบมีค่าไม่คงที่ขึ้นกับตำแหน่งภายในระบบ

โดยในรูปที่ 2.11 แสดงกรณีที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j (r_j) มีค่าไม่คงที่ขึ้นกับตำแหน่งภายในระบบ (เครื่องปฏิกรณ์) การหาอัตราการเกิดขึ้นของสาร j ภายในระบบ (G_j) จะทำได้โดยต้องแบ่งปริมาณที่เกิดปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กจนกระทั่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j ภายในปริมาณเล็กๆ นั้นมีค่าคงที่ โดยที่จะสามารถหาอัตราการเกิดขึ้นของสาร j ภายในปริมาณเล็กๆ ที่ i (ΔV_i) ได้จาก

$$\Delta G_{j,i} = r_{j,i} \cdot \Delta V_i \quad (2.3)$$

อัตราการเกิดขึ้นของสาร j ภายในระบบที่ถูกแบ่งออกเป็น M ส่วนหาได้จาก

$$G_j = \sum_{i=1}^M \Delta G_{j,i} = \sum_{i=1}^M r_{j,i} \Delta V_i \quad (2.4)$$

เมื่อ M มีค่ามากเข้าใกล้ ∞ และ ΔV_i มีขนาดเล็กมากเข้าใกล้ 0 สมการจะลดรูปเหลือ

$$G_j = \int_V r_j dV \quad (2.5)$$

เมื่อแทนค่า G_j ที่ได้ลงในสมการ (2.1) จะได้ว่า

$$F_{j0} - F_j + \int_V r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (2.6)$$

ดังนั้นสมการที่ (2.6) จึงเป็นสมการดุลโมลรูปทั่วไปซึ่งจะถูกนำไปใช้ในการสร้างสมการออกแบบ (design equation) สำหรับเครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่างๆต่อไป

การสร้างสมการออกแบบรวมถึงการนำสมการออกแบบไปใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ในอุดมคติ (Ideal Reactor) ชนิดต่างๆ เช่น เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch Reactor) ,

เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่อง (Continuous Stirred Tank Reactor; CSTR) , เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Plug Flow Reactor; PFR) และ เครื่องปฏิกรณ์แบบเบด (Packed Bed Reactor; PBR) โดยที่การทำปฏิกิริยาที่เป็นการทดลองส่วนใหญ่จะทำปฏิกิริยาโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ เนื่องจากเก็บสารตัวอย่างได้ง่าย การควบคุมกระบวนการสำหรับทำปฏิกิริยาอย่างง่าย สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบกะจะต้องกำหนดเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าคอนเวอร์ชัน (Conversion) ของสารตั้งต้น และสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องจะต้องกำหนดปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ที่ต้องการทำปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ค่าคอนเวอร์ชันของสารตั้งต้นเช่นกัน

2.7.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch Reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบกะสามารถใช้งานได้โดยบรรจุสารตั้งต้นลงในเครื่องปฏิกรณ์ตอนเริ่มต้น หลังจากนั้นจึงปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนกระทั่งได้ผลิตภัณฑ์ตามที่ได้กำหนด แล้วจึงนำผลิตภัณฑ์ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้นพิจารณาได้ว่า ระหว่างการทำปฏิกิริยานั้นเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเป็นระบบปิด เพราะไม่มีการเติมสารหรือดึงสารออกจากเครื่องปฏิกรณ์ในขณะนั้น ดังนั้นจึงสามารถดรูปรูปสมการที่ (2.6) ได้ดังนี้

$$\int r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (2.7)$$

เนื่องจาก $F_{j0} = 0$ และ $F_j = 0$

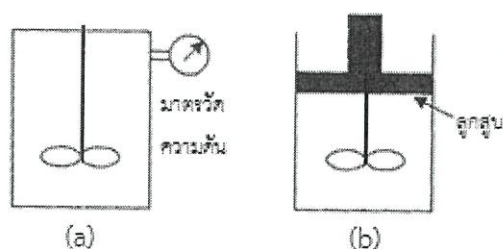
โดยสมมติให้ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเป็นอุดมคติ (Ideal Batch Reactor) เกิดการผสมอย่างสมบูรณ์ (Well Mixing) ทำให้คุณสมบัติต่างๆของสารทุกชนิดและอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j มีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับตำแหน่งภายในเครื่องปฏิกรณ์ดังนั้นจะได้สมการดังต่อไปนี้

$$\int r_j dV = r_j V \quad (2.8)$$

ดังนั้นสามารถเขียนสมการดุลโมลสาร j สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุดมคติได้ดังสมการที่ (2.9)

$$\frac{dN_j}{dt} = r_j V \quad (2.9)$$

ในวิถุภาคแก๊สนั้นเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ใช้สำหรับทำปฏิกิริยาจะแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตรคงที่ (Constant-Volume Batch Reactor) และเครื่องปฏิกรณ์แบบความดันคงที่ (Constant-Pressure Batch Reactor) ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 (a) เครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตรคงที่ (b) เครื่องปฏิกรณ์แบบกะความดันคงที่

ดังนั้นสมการดุลโมลของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตรคงที่ซึ่งเขียนอยู่ในรูปของความเข้มข้นของสาร j ได้ดังสมการ

$$\frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} = \frac{d(N_j/V)}{dt} = \frac{dC_j}{dt} = r_j \quad (\text{ปริมาตรคงที่}) \quad (2.10)$$

และสมการดุลโมลของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะความดันคงที่ซึ่งเขียนอยู่ในรูปของความเข้มข้นของสาร j ได้ดังสมการ

$$\frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d(C_j V)}{dt} = \frac{dC_j}{dt} + C_j \frac{dV}{dt} = r_j \quad (\text{ความดันคงที่}) \quad (2.11)$$

หรือ

$$r_j = \frac{dC_j}{dt} + C_j \frac{d \ln V}{dt} \quad (2.12)$$

สมการดุลโมลที่ต่างกันแสดงให้เห็นว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบกะทั้งสองชนิดมีพฤติกรรมที่แตกต่างกัน

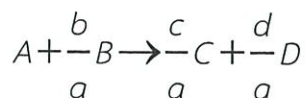
2.7.3 ค่าคอนเวอร์ชัน (Conversion, X_A หรือ X)

ในการพิจารณาค่าคอนเวอร์ชัน จะต้องเลือกสารตั้งต้นขึ้นมาหนึ่งชนิดเพื่อใช้เป็นมาตรฐานของการคำนวณ (basis of calculation) หลังจากนั้นจึงพิจารณาสารอื่นที่เหลือโดยสร้างความสัมพันธ์เทียบกับสารตั้งต้นดังกล่าว โดยทั่วไปจะเลือกสารตั้งต้นที่ถูกใช้หมดไปก่อน เมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินจนสิ้นสุด (สารตั้งต้นเป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา; Limiting Reactant) ซึ่งเป็นมาตรฐานในการคำนวณ การพิจารณาว่าสารตั้งต้นใดเป็นสารตั้งต้นที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยาทำได้โดยพิจารณาสัดส่วนของสารตั้งต้นที่ถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์เทียบกับเลขดุลสมการ (Stoichiometric Ratio)

สำหรับปฏิกิริยาเคมีทั่วไป



ดังนั้นเมื่อเลือกสาร A เป็นมาตรฐานในการคำนวณ จึงคำนวณค่าต่างๆเทียบกับสาร A ที่ถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ 1 โมล เพื่อความสะดวกในการคำนวณสามารถเขียนสมการเคมีใหม่ได้เป็น



ค่าคอนเวอร์ชันของสาร A (X_A) เป็นค่าที่บอกว่าปฏิกิริยาดำเนินไปมากน้อยเพียงใด นิยามดังสมการที่ (2.13) เท่ากับอัตราส่วนระหว่างจำนวนสาร A ที่ถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อจำนวนสาร A ที่ถูกป้อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์

$$X_A = \frac{\text{โมล } A \text{ ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา}}{\text{โมล } A \text{ เริ่มต้น}} \quad (2.13)$$

ดังสมการข้างต้นการพิจารณาค่าการเกิดขึ้นหรือถูกใช้ไปของสารต่างๆ และการเกิดปฏิกิริยา โดยเทียบกับค่าคอนเวอร์ชันของสาร A เพียงชนิดเดียวเท่านั้น และสามารถใช้สัญลักษณ์ X_A หรือ X สำหรับระบบที่มีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเพียงปฏิกิริยาเดียว

ปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ (Irreversible reaction) ปฏิกิริยาจะหยุดลงเมื่อสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งหมดลง (สารกำหนดปฏิกิริยา) ดังนั้นค่าคอนเวอร์ชันสูงสุดที่เป็นไปได้คือ 1.0

ปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ (Reversible reaction) ปฏิกิริยาจะดำเนินไปจนกระทั่งเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยา ดังนั้นค่าคอนเวอร์ชันสูงสุดที่จะเป็นไปได้คือค่าคอนเวอร์ชันที่สมดุล (equilibrium conversion, X_{eq})

2.7.4 ค่าคงที่อัตรา (Reaction Rate Constant)

ในการพิจารณาปฏิกิริยาเคมี จะเลือกสารตัวหนึ่งที่เป็นสารตั้งต้นให้เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา (Limiting Reactant) เป็นมาตรฐานในการคำนวณและพิจารณาสารอื่นที่เหลือ ด้วยการสร้างความสัมพันธ์เทียบกับสารกำหนดปฏิกิริยาดังกล่าว เพื่อความสะดวกจึงเลือกสาร A เป็นมาตรฐานในการคำนวณและกำหนดอัตราการหายไปของสาร A เนื่องจากการทำปฏิกิริยาเคมีมีค่าเท่ากับ $-r_A$

อัตราการหายไปของสาร A หรือค่า $-r_A$ มีค่าขึ้นกับอุณหภูมิและสัดส่วนขององค์ประกอบของสารภายในระบบ ซึ่งทั่วไปจะเขียนในรูปของผลคูณของค่าคงที่อัตรา (reaction rate constant, k) กับความเข้มข้นของสารต่างๆ ที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยา ดังสมการที่ (2.14)

$$-r_A = [k_A(T)] \left[\int (C_A, C_B, \dots) \right] \quad (2.14)$$

สมการพีชคณิตที่แสดงความสัมพันธ์ของ $-r_A$ กับความเข้มข้นของสารประกอบ เรียกว่า กฎอัตรา (rate law) ซึ่งค่าคงที่อัตราที่ปรากฏอยู่ในกฎอัตราจะต้องเป็นค่าที่คิดเทียบสารใดสารหนึ่งในระบบ เช่น k_A คือ ค่าคงที่อัตราที่คิดเทียบกับสาร A

ค่าคงที่อัตรา k เป็นค่าคงที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารต่างๆ ที่เกี่ยวข้องในการเกิดปฏิกิริยาเคมีแต่จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งสอดคล้องกับสมการความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส ดังสมการที่ (2.15)

$$k_A(T) = k_0 e^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (2.15)$$

พลังงานกระตุ้น E_a คือ พลังงานขั้นต่ำที่ทำให้สารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยา เมื่อพิจารณาจากทฤษฎีทางจลนพลศาสตร์ของแก๊สจะพบว่า $e^{-E_a/RT}$ คือ สัดส่วนจำนวนครั้งการชนกันระหว่างโมเลกุล ที่มีระดับพลังงานขั้นต่ำเท่ากับ E_a โดยที่ k_A คือค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิ T (K)

โดยทั่วไปกล่าวได้ว่าค่าคงที่อัตราขึ้นกับอุณหภูมิที่เกิดปฏิกิริยาเท่านั้น เนื่องจากอิทธิพลของตัวแปรอื่นมีผลต่ออัตราน้อยมากเมื่อเทียบกับอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าคงที่อัตรา ดังนั้นจึงมักใช้สมการที่ (2.15) ในการอธิบายค่าคงที่อัตรา

แต่ถ้าพิจารณาโดยละเอียดจะพบว่า

1. ปฏิกิริยาในวัฏภาคแก๊ส ค่าคงที่อัตราอาจมีค่าขึ้นกับชนิดของตัวเร่ง ปฏิกิริยาที่เลือกใช้ และความดันรวมของระบบ
2. ปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลว ค่าคงที่ของอัตราอาจมีค่าขึ้นกับความดันรวมของระบบและชนิดของตัวทำละลาย

การหาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาทำได้โดยการเขียนสมการที่ (2.15) อยู่ในเทอมลอการิทึมและจัดรูปตามสมการที่ (2.16) หลังจากนั้นทำการทดลองเพื่อหาค่าคงที่อัตรา ณ อุณหภูมิต่างๆ แล้วนำผลการทดลองไปสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k_A$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-E_a/R$ โดยที่จุดตัดแกน X เท่ากับ $\ln A$

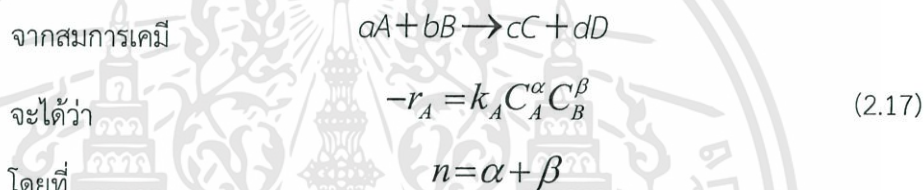
$$\ln k_A = \ln A - \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T} \right) \quad (2.16)$$

ถ้าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นอุณหภูมิจะเข้ามามีผลต่อค่าคงที่ของอัตรามากขึ้นหมายความว่า เมื่อพลังงานกระตุ้นต่ำๆ แม้ว่าอุณหภูมิสูงขึ้นแค่ไหนก็ตามค่าคงที่ของอัตราจะไม่ค่อยเปลี่ยนแปลง ในทางกลับกัน ถ้าหากค่าพลังงานกระตุ้นสูงค่าคงที่ของอัตราจะมีการเปลี่ยนแปลงมาก แม้ว่าเพิ่มอุณหภูมิเพียงเล็กน้อยก็ตาม

2.7.5 อันดับปฏิกิริยาและกฎอัตรา (Reaction Order and Rate Law)

ความสัมพันธ์ของสารที่เกี่ยวข้องในการทำปฏิกิริยากับอัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นมีความสัมพันธ์ซึ่งกันและกัน และความสัมพันธ์ดังกล่าวจะสามารถหาได้จากการทดลองเท่านั้น มีเพียงบางครั้งที่อาจจะใช้ทฤษฎีมาทำนายได้ แต่ก็ยังไม่สามารถยืนยันได้ว่าทฤษฎีนั้นจะสามารถหาความสัมพันธ์ได้ถูกต้อง เพราะฉะนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำการทดลองเพื่อยืนยันความสัมพันธ์ก่อนนำไปใช้งานเสมอ

ความสัมพันธ์โดยทั่วไปมักเขียนอยู่ในรูปของ กฎอัตรา (Rate Law) ตามสมการที่ (2.17) ซึ่งเป็นผลคูณของค่าคงที่อัตรากับค่าความเข้มข้นของสารต่างๆที่ทำปฏิกิริยาโดยมีตัวเลขยกกำลังของความเข้มข้นแต่ละตัวเพื่อที่จะบ่งบอกว่าความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดนั้นมีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยามากน้อยเพียงใด



ตัวเลขยกกำลังดังกล่าวเรียกว่า อันดับปฏิกิริยา (Reaction Order)

α คือ อันดับปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร A

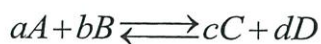
β คือ อันดับปฏิกิริยาเทียบกับความเข้มข้นของสาร B

n คือ อันดับรวมของปฏิกิริยา (Overall Reaction Order)

เลขอันดับของปฏิกิริยาสามารถเป็นได้ทั้งจำนวนบวกหรือลบหรือแม้กระทั่งศูนย์ และไม่จำเป็นต้องเป็นจำนวนเต็ม แต่โดยทั่วไปในธรรมชาติมักพบปฏิกิริยาที่มีอันดับเพียงแค่ว่า 1 หรือ 2 มากกว่าที่จะพบปฏิกิริยาอันดับ 3 หรือมากกว่านั้น แม้กระทั่งอันดับติดลบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งในปฏิกิริยาของสถานะของเหลวหรือแก๊สที่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งนั้นอาจมีความซับซ้อนจนไม่สามารถแยกอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาออกจากอิทธิพลของความเข้มข้นที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาได้อย่างชัดเจน

2.7.6 ปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible Reaction)

กฎอัตราของปฏิกิริยาผันกลับได้จะเขียนให้อยู่ในรูปความสัมพันธ์ของความเข้มข้นของสารต่างๆที่เกี่ยวข้อง (สารตั้งต้น,ผลิตภัณฑ์) ณ จุดสมดุลของการเกิดปฏิกิริยาเสมอ โดยที่ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา

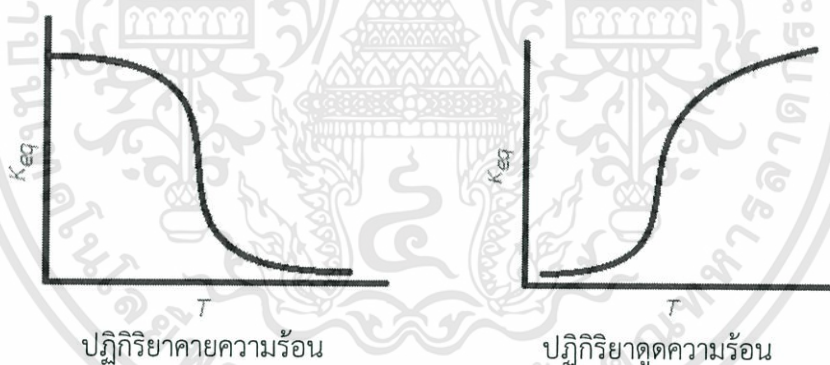


ซึ่งสามารถเขียนได้ดังสมการที่ (2.18)

$$K_C = \frac{C_{C,e}^c C_{D,e}^d}{C_{A,e}^a C_{B,e}^b} \quad (2.18)$$

ค่าคงที่สมดุล (K_C) ของปฏิกิริยามีหน่วยเป็น $(\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3})^{d+c-b-a}$ มีค่าขึ้นกับอุณหภูมิ โดยแสดงได้ดังสมการที่ (2.19) และ รูปที่ 2.13

$$K_C(T) = K_C(T_1) \exp \left[\frac{\Delta H_{\text{rx}}}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T} \right) \right] \quad (2.19)$$



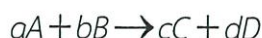
รูปที่ 2.13 อิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าคงที่สมดุลของการเกิดปฏิกิริยา

ความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าคงที่อัตราซึ่งพิจารณาเทียบกับสารต่างชนิดกันทำได้โดยใช้ความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\frac{r_A}{-a} = \frac{r_B}{-b} = \frac{r_C}{c} = \frac{r_D}{d} \quad (2.20)$$

2.7.7 การวิเคราะห์หาค่าอันดับของปฏิกิริยาและค่าคงที่ของอัตรา

หลังจากทำการทดลองแล้วเราก็จะได้ผลการทดลองไม่ว่าจะเป็นค่าความเข้มข้นของสารที่เปลี่ยนไปตามเวลา ค่า Conversion ของสารที่เปลี่ยนไปตามเวลา ดังนั้นเมื่อนำค่าเหล่านี้มาวิเคราะห์ผลก็จะสามารถทราบค่าอันดับของปฏิกิริยาและค่าคงที่ของอัตราได้ จากสมการเคมีเบื้องต้น



วิธีการที่จะวิเคราะห์ค่าอันดับของปฏิกิริยาและค่าคงที่ของอัตรา นั้น จากสมการเคมีดังกล่าว มีอยู่ด้วยกัน 4 วิธี

1. วิธีเชิงอนุพันธ์

การวิเคราะห์จะใช้ค่าอนุพันธ์ของความเข้มข้นกับเวลา จึงต้องนำผลการทดลองที่เป็นความเข้มข้นของสาร ณ เวลาต่างๆ มาคำนวณ โดยกำหนดให้ความเข้มข้นของสารเริ่มต้นเท่ากัน

กฎอัตราอย่างง่าย : กฎกำลัง (Power law)

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = k_A C_A^{(\alpha+\beta)}$$

จัดรูปสมการให้เป็นสมการเชิงเส้น $y = mx + c$

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k_A + (\alpha + \beta) \ln C_A$$

นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาเขียนให้อยู่ในรูป $\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ และ $\ln(C_A)$ จากนั้นเขียนกราฟเพื่อหาค่า k และ $\alpha + \beta$ จากจุดตัดและความชันของเส้นกราฟ จากนั้นนำผลการทดลองที่ให้สาร B มากเกินพอมาพล็อตกราฟ จากสมการ

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = KC_A^\alpha$$

จัดรูปสมการให้เป็นสมการเชิงเส้น $y = mx + c$

$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln K + \alpha \ln C_A$$

นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาเขียนให้อยู่ในรูป $\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right)$ และ $\ln(C_A)$ จากนั้นเขียนกราฟเพื่อหาค่า K และ α จากจุดตัดและความชันของเส้นกราฟ โดยที่ค่า K เท่ากับ $k_A \times C_B^\beta$ ซึ่งค่าดังกล่าวเป็นค่าคงที่เนื่องจาก C_B^β คงที่ตลอดการทดลอง จากนั้นก็จะสามารถหาค่า β ได้

2. การวิเคราะห์โดยใช้วิธีอินทิกรัล

การวิเคราะห์ด้วยวิธีนี้ ต้องมีการสมมติอันดับปฏิกิริยาก่อน เพื่อนำสมการกฎอัตราไปแทนในสมการออกแบบของเครื่อง แล้วจึงทำการอินทิเกรต ดังนี้

$$\text{จากสมการ} \quad -\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{(\alpha+\beta)} \quad \text{ให้ } \alpha + \beta = x$$

$$-\frac{dC_A}{dt} = kC_A^{(x)}$$

$$-kdt = \frac{dC_A}{C_A^x}$$

$$-k \int_0^t dt = \int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{1}{C_A^x} dC_A$$

$$-kt = \frac{1}{(-x+1)} C_A^{(-x+1)} \Big|_{C_{A0}}^{C_A}$$

$$C_A^{(-x+1)} = C_{A0}^{(-x+1)} - kt(-x+1)$$

เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $C_A^{(-x+1)}$ และ $t(-x+1)$ จะได้กราฟเส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $-k$ โดยค่า x ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้วิธีอนุพันธ์

3. การวิเคราะห์โดยใช้วิธีอัตราที่เวลาเริ่มต้น

เป็นวิธีวิเคราะห์ที่จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (reversible reaction) โดยทำการทดลองที่ความเข้มข้นเริ่มต้นหลายๆ ค่า และวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาเริ่มต้น และเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี เพื่อหาอันดับของปฏิกิริยาและค่าคงที่ของอัตรา ดังสมการ

$$\ln \left(-\frac{dC_A}{dt} \right)_{\text{initial}} = \ln k_A + \alpha \ln C_{A,\text{initial}}$$

4. การวิเคราะห์โดยใช้วิธีครึ่งชีวิต

การวิเคราะห์โดยใช้วิธีครึ่งชีวิต ทำได้โดยการหาเวลาที่ความเข้มข้นลดลงเหลือครึ่งหนึ่งของความเข้มข้นเริ่มต้น จากนั้นเขียนกราฟระหว่างค่าเวลาครึ่งชีวิตกับความเข้มข้นเริ่มต้นได้ความสัมพันธ์ดังสมการ

$$\ln(t_{1/2}) = \ln\left(\frac{0.5^{(1-\alpha)} - 1}{k(1-\alpha)}\right) + (1-\alpha)\ln C_{A0}$$

กราฟที่เขียนได้จากการวิเคราะห์วิธีนี้คือ กราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln t_{1/2}$ กับ $\ln C_{A0}$



บทที่ 3

วิธีดำเนินงาน

3.1 วัสดุอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 1) บิวเรต จำนวน 1 อัน
- 2) ขวดรูปخمพู ขนาด 250 ml พร้อมฝาปิด จำนวน 5 ชุด
- 3) บีกเกอร์ ขนาด 25ml จำนวน 1 ชุด
- 4) บีกเกอร์ ขนาด 250ml จำนวน 1 ชุด
- 5) บีกเกอร์ ขนาด 600ml จำนวน 1 ชุด
- 6) หลอดทดลอง ขนาด 10 ml จำนวน 3 หลอด
- 7) ปิเปต ขนาด 1ml จำนวน 1 อัน
- 8) ปิเปต ขนาด 5ml จำนวน 1 อัน
- 9) หลอดวัดปริมาตร ขนาด 10ml จำนวน 1 หลอด
- 10) ขวดวัดปริมาตร 100 ml พร้อมฝาปิด จำนวน 1 ชุด
- 11) ขวดวัดปริมาตร 1000 ml พร้อมฝาปิด จำนวน 1 ชุด
- 12) กรวยแก้ว จำนวน 2 อัน
- 13) หลอดดูดสาร
- 14) ลูกยาง
- 15) หลอดดูดสาร
- 16) ขาตั้งบิวเรต
- 17) เครื่องอ่านค่าอุณหภูมิ ชนิดK
- 18) เทอร์โมคัพเปิล ชนิดK
- 19) Magnetic stirring
- 20) เครื่อง Magnetic stirrer พร้อมตัวปรับอุณหภูมิ
- 21) เครื่องชั่งสาร
- 22) เครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟกำลัง 200 W -1,600 W
- 23) เครื่องวัดคลื่นไมโครเวฟ
- 24) เครื่องปฏิกรณ์ ทำจากเทฟลอน ปริมาตร 10 ml และ 200 ml
- 25) ถังมือกันความร้อน
- 26) แวนตานิรภัย

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 1) กรดโอเลอิก
- 2) เมทานอล
- 3) กรดซัลฟิวริกเข้มข้น ร้อยละ 97 โดยปริมาตร
- 4) ซิลิกาเจล
- 5) โซเดียมไฮดรอกไซด์
- 6) ฟีนอล์ฟทาลีน
- 7) น้ำ

3.3 วิธีการทดลอง

ตอนที่ 1 การเตรียมสาร

1. เตรียมสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาในอัตราส่วนที่ต้องการศึกษา (อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิก)

- 1.1 กำหนดจำนวนโมลของกรดโอเลอิก เพื่อคำนวณอัตราส่วนของเมทานอล ที่ต้องใช้
 - 1.2 นำขวดรูปชมพู่มาชั่งบนเครื่องชั่ง กด tare บนเครื่องชั่งเพื่อให้น้ำหนักเท่ากับ 0.00g
 - 1.3 นำกรดโอเลอิกใส่ลงไปในขวดรูปชมพู่จนได้น้ำหนักที่กำหนด จากนั้นกด tare อีกครั้ง
 - 1.4 นำเมทานอลใส่ลงไปในขวดรูปชมพู่จนได้น้ำหนักที่กำหนด จากนั้นหาจุกยางมาปิดขวด
- โดยการทดลองได้ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิก เท่ากับ 10:1

2. เตรียมกรดซัลฟิวริกเข้มข้นที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตามปริมาณที่กำหนด (ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริกต่อน้ำหนักของ Oleic Acid)

- 2.1 คำนวณหาน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้จากน้ำหนักของ Oleic Acid
- 2.2 เนื่องจากกรดที่ใช้เป็นกรดซัลฟิวริกเข้มข้น หน่วยเป็นเปอร์เซ็นต์น้ำหนักต่อปริมาตร ดังนั้น คำนวณหาความเข้มข้นของกรดเป็นหน่วย Molar

$$C = \frac{\% \times 10 \times D}{M.W.} \quad (3.1)$$

โดยที่ C = ความเข้มข้น (molar)
 % = เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นโดยปริมาตรต่อปริมาตร หรือ มวลต่อมวล
 D = ความหนาแน่น (g/cm^3)
 M.W. = มวลโมเลกุล (molecular weight)

หมายเหตุ : ถ้าเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นมีหน่วยเป็นมวลต่อปริมาตร ให้ตัดเทอมความหนาแน่นออกแล้วคำนวณตามเดิม

2.3 คำนวณหาว่าที่ความเข้มข้นดังกล่าวของกรดซัลฟิวริกเข้มข้นจะต้องใช้ปริมาตรเท่าใดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้สมการดังนี้

$$\frac{g}{M.W.} = N \times V \quad (3.2)$$

โดยที่ g = น้ำหนักของสารเคมี (g)
 M.W. = มวลโมเลกุล (molecular weight)
 N = ความเข้มข้น (molar)
 V = ปริมาตร (ml)

2.4 ปีเปตกรดซัลฟิวริกเข้มข้นใส่หลอดทดลองเอาไว้ (ถ้าปริมาณน้อยมากๆ ให้จดบันทึกเพื่อใส่ขณะเริ่มการทดลอง)

3. เตรียมโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการหยุดปฏิกิริยาและใช้ในการไทเทรตหาปริมาณกรดโอเลอิกที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

3.1 นำโซเดียมไฮดรอกไซด์เม็ดมาละลายน้ำตามความเข้มข้นที่กำหนดไว้ในหน่วย normal ดังนี้

$$Eq.W = \frac{M.W.}{n} \quad (3.3)$$

โดยที่ Eq.W = น้ำหนักสมมูล (g/Eq)
 M.W. = มวลโมเลกุล (molecular weight)
 n = จำนวนประจุที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน

จำนวนประจุที่ใช้แลกเปลี่ยนหาจากจำนวน H^+ หรือ OH^- ที่แลกเปลี่ยนในสมการ

$$Normality = \frac{N}{Eq.W} \quad (3.4)$$

โดยที่ Normality = ความเข้มข้นหน่วย normal (Eq/L)

N = ความเข้มข้น (g/L)

Eq.W = น้ำหนักสมมูล (g/Eq)

- 3.2 คำนวณหาปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการหยุดปฏิกิริยา จากปริมาณของกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ปิเปตใส่หลอดทดลองเพื่อให้หยุดปฏิกิริยาทันทีที่เสร็จสิ้นการทดลอง



$$a N_1 V_1 = b N_2 V_2 \quad (3.5)$$

โดยที่ a = เลขดุลในสมการเคมีหน้ากรด (1) b = เลขดุลในสมการเคมีหน้าเบส (2)

N_1 = ความเข้มข้นเบส (molar)

N_2 = ความเข้มข้นกรด (molar)

V_1 = ปริมาตรเบส (ml)

V_2 = ปริมาตรกรด (ml)

- 3.3 นำโซเดียมไฮดรอกไซด์ใส่ลงในบิวเรต พร้อมสำหรับการไทเทรต

4. เตรียมสารละลายเมทานอลที่เป็นกลางตามมาตรฐาน AOCS Official Method Ca 5a-40 สำหรับผสมกับสารตัวอย่างเพื่อใช้หาปริมาณกรดโอเลอิกในสารตัวอย่าง

4.1 นำเมทานอลเข้มข้น 95 เปอร์เซ็นต์ โดยปริมาตร มาหยดอินดิเคเตอร์ ซึ่งคือ phenolphthalein

4.2 ทำการไทเทรตจนได้เมทานอลที่เป็นสีชมพูอ่อน จะได้สารละลายเมทานอลที่เป็นกลาง

4.3 นำสารละลายเมทานอลที่เป็นกลางเก็บไว้ในภาชนะปิดเพื่อนำไปผสมกับสารตัวอย่างสำหรับการไทเทรตหากรดโอเลอิก

หมายเหตุ : ตัวอย่างการคำนวณสารที่ต้องใช้ ตามภาคผนวก ข.1 การคำนวณหาปริมาณและความเข้มข้นของสารที่ต้องเตรียม

โดยการทดลองได้ใช้ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 0.1 Normal

ตอนที่ 2 ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

โดยในตอนที่ 2 นี้จะแบ่งตามขอบเขตของเรื่องที่จะศึกษาในการทดลองดังนี้

2.1 การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ

การทดลองเริ่มจากการนำเครื่องปฏิกรณ์ที่ทำจากเทฟลอน วางลงในเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ เมื่อทำปฏิกิริยาถึงเวลาที่กำหนดในตารางที่ 3.1 นำสารที่ได้จากการทำปฏิกิริยามาดูดซับผลิตภัณฑ์ข้างเคียงโดยใช้ซิลิกาเจล เมื่อการดูดซับดำเนินจนเสร็จสิ้นจึงนำสารที่ได้กลับไปทำปฏิกิริยาในเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟอีกครั้งหนึ่ง โดยแสดงได้ดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการทำการทดลองโดยใช้เครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ

1. เทสารตั้งต้นลงในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 10 ml โดยให้มีปริมาณสารในเครื่องปฏิกรณ์ทั้งหมด เท่ากับ 8ml
2. ปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์แล้วนำเครื่องปฏิกรณ์ใส่ลงในเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ
3. จากนั้นเปิดเครื่องไมโครเวฟกำหนดกำลังไฟฟ้าตามตารางที่ 3.1
4. ทิ้งให้ทำปฏิกิริยาตามเวลาในตารางที่ 3.1 จากนั้นปิดเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ แล้วนำเครื่องปฏิกรณ์ออกมาจากเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟด้วยความระมัดระวังโดยใส่ถุงมือกันความร้อน
5. หยุดปฏิกิริยาโดยนำเครื่องปฏิกรณ์แช่ในน้ำเย็นจนอุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์ใกล้เคียงกับอุณหภูมิห้อง
6. เปิด Relief Valve ที่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อไล่ความดันที่เกิดขึ้นภายในเครื่องปฏิกรณ์จากปฏิกิริยาออก
7. เปิดฝาเครื่องปฏิกรณ์และทำการเก็บตัวอย่างสารไล่หลอดทดลองเพื่อนำไปไทเทรตหาปริมาณกรดไขมันที่เหลืออยู่
8. หลังจากเก็บตัวอย่างสารเรียบร้อยแล้ว เทสารที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ใส่บีกเกอร์
9. นำซิลิกาเจลปริมาณ 20%wt ของสารตั้งต้นใส่ลงไปบีกเกอร์แล้วปิดบีกเกอร์ ตั้งทิ้งไว้ตามเวลาในตารางที่ 3.1
10. หลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการดูดซับ ทำการเก็บตัวอย่างสารไล่หลอดทดลองเพื่อนำไปไทเทรตหาปริมาณกรดไขมันที่เหลืออยู่
11. เทสารกลับเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์โดยแยกซิลิกาเจลออกก่อน

12. ทำซ้ำข้อที่ 1-7 อีกรอบ แล้วทำการเก็บตัวอย่างสารใส่หลอดทดลองเพื่อนำไปไทเทรตหาปริมาณกรดไขมันที่เหลืออยู่
13. นำสารตัวอย่างที่อยู่ในหลอดทดลองมาผสมกับแอลกอฮอล์ที่เป็นกลางจำนวน 100 ml จากนั้นจะได้สารตัวอย่างที่พร้อมสำหรับการไทเทรตหาปริมาณกรดไขมันที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 3.1 ปริมาณต่างๆของตัวแปรที่ใช้ในการทดลอง

อัตราส่วนเมทานอลต่อกรดโอเลอิกโดยโมล	3:1, 5:1, 8:1, 10:1
กำลังไฟฟ้าของเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ	400 W, 600 W, 800 W
เวลาในการทำปฏิกิริยา	5 นาที 10 นาที 15 นาที 25 นาที
เวลาในการดูดซับ	30 นาที 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง 4 ชั่วโมง

2.2 การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ซิลิกาเจลในการดูดซับ

1. นำขวดรูปชมพู่ที่ใส่สารตั้งต้น (เมทานอลกับกรดโอเลอิก) ในอัตราส่วน 10:1 วางไว้บนเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็ก และนำแท่งแม่เหล็กใส่ลงไปในช่วงรูปชมพู่
2. ใส่ซิลิกาเจลปริมาณ 20%wt ของสารตั้งต้นลงในขวดรูปชมพู่ ทำการวัดอุณหภูมิของสารระหว่างทำปฏิกิริยาด้วยเทอร์โมคัพเปิล
3. ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยากัดซัลฟิวริกเข้มข้นลงไปในช่วงรูปชมพู่ เปิดเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็ก พร้อมกับเริ่มจับเวลา (ระวังอย่าให้เกิด vortex ขณะทำปฏิกิริยา)
4. เมื่อครบ 1 ชั่วโมง เติมตัวหยุดปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไป ปล่อยให้ปั่นกวนอีกประมาณ 10 วินาที แล้วปิดเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็ก แล้วนำขวดรูปชมพู่ออกจากเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็ก เพื่อเตรียมพร้อมสำหรับการไทเทรต
5. เก็บตัวอย่างสารที่ทำปฏิกิริยาแล้วจำนวน 7 กรัมตามมาตรฐาน AOCS Official Method Ca 5a-40 นำมา เติมตัวหยุดปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์
6. ผสมสารตัวอย่างกับแอลกอฮอล์ที่เป็นกลางจำนวน 100 ml จากนั้นจะได้สารตัวอย่างที่พร้อมสำหรับการไทเทรตหาปริมาณกรดไขมันที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

หมายเหตุ : ความเร็วในการปั่นกวนเท่ากับ 1,500 รอบต่อนาที

2.3 การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อหา Water Limited

1. นำขวดรูปชมพู่ที่ใส่สารตั้งต้น (เมทานอลกับกรดโอเลอิก) ในอัตราส่วน 10:1 วางไว้บนเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็ก และนำแท่งแม่เหล็กใส่ลงไปในขวด
2. ใส่น้ำตามน้ำหนักที่กำหนดลงในขวดรูปชมพู่ที่ใส่สารตั้งต้น
3. ทำการวัดอุณหภูมิของสารระหว่างทำปฏิกิริยาด้วยเทอร์โมคัพเปิล จดบันทึกไว้
4. ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกเข้มข้นลงไปในขวดรูปชมพู่ เปิดเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็ก พร้อมกับเริ่มจับเวลา (ระวังอย่าให้เกิด vortex ขณะทำปฏิกิริยา)
5. เมื่อหมดเวลาในการทำปฏิกิริยาที่กำหนด เติมตัวหยุดปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปปล่อยให้ปั่นกวนอีกประมาณ 10 วินาที แล้วปิดเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็ก แล้วนำขวดรูปชมพู่ออกจากเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็ก เพื่อเตรียมพร้อมสำหรับการไทเทรต
6. เก็บตัวอย่างสารที่ทำปฏิกิริยาแล้วจำนวน 7 กรัมตามมาตรฐาน AOCS Official Method Ca 5a-40 นำมา เติมตัวหยุดปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์
7. ผสมสารตัวอย่างกับแอลกอฮอล์ที่เป็นกลางจำนวน 100 ml จากนั้นจะได้สารตัวอย่างที่พร้อมสำหรับการไทเทรตหาปริมาณกรดไขมันที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

หมายเหตุ : ความเร็วในการปั่นกวนเท่ากับ 1,500 รอบต่อนาที

2.4 การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อหาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์

1. นำขวดรูปชมพู่ที่ใส่สารตั้งต้น (เมทานอลกับกรดโอเลอิก) ในอัตราส่วน 10:1 วางไว้บนเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็ก และนำแท่งแม่เหล็กใส่ลงไปในขวด
2. กำหนดอุณหภูมิของสาร แล้วทำการวัดอุณหภูมิของสารระหว่างทำปฏิกิริยาด้วยเทอร์โมคัพเปิล ตลอดการทดลอง
3. ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกเข้มข้นลงไปในขวดรูปชมพู่ เปิดเครื่องกวนสารด้วยแม่เหล็ก พร้อมกับเริ่มจับเวลา (ระวังอย่าให้เกิด vortex ขณะทำปฏิกิริยา)
4. เมื่อถึงเวลาที่กำหนด (5, 10, 15, 30, 45 นาที, 1, 2, 3, 4, 5 และ 6 ชั่วโมง) ให้ทำการเก็บสารตัวอย่างมา 7 กรัมตามมาตรฐาน AOCS Official Method Ca 5a-40 นำมา เติมตัวหยุดปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์
5. นำสารตัวอย่างที่ทำการหยุดปฏิกิริยาแล้วไปผสมกับแอลกอฮอล์ที่เป็นกลาง จากนั้นจะได้สารตัวอย่างที่พร้อมสำหรับการไทเทรตหาปริมาณกรดไขมันที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

หมายเหตุ : ความเร็วในการปั่นกวนเท่ากับ 1,500 รอบต่อนาที

ตอนที่ 3 การไทเทรตหาจำนวนกรดโอเลอิกที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา

1. นำขบวนการรูปขมฟู่ที่ใส่สารตัวอย่างที่พร้อมสำหรับการไทเทรตมาหยดอินดิเคเตอร์ (phenolphthalein) แล้วไทเทรตหากรดโอเลอิกที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา
2. เมื่อสารในขบวนการรูปขมฟู่เปลี่ยนเป็นสีชมพูทำการจดบันทึกปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไปในการไทเทรต เพื่อใช้คำนวณหาปริมาณกรดโอเลอิกที่เหลืออยู่จากการทำปฏิกิริยา

ตอนที่ 4 วิเคราะห์ข้อมูล

1. นำปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไปในการไทเทรตมาคำนวณในสมการดังนี้

$$\%FFA \text{ as Oleic Acid} = \frac{NaOH \text{ Volume (ml)} \times NaOH \text{ Concentration (N)} \times 28.2}{Sample \text{ Weight (g)}} \quad (3.6)$$

2. นำมาคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ผลได้เมื่อเทียบกับปริมาณของสารที่เปลี่ยนไปจากการทำปฏิกิริยาในสมการดังนี้

$$\%Conversion = \frac{\%FFA_o - \%FFA_i}{\%FFA_o} \times 100 \quad (3.7)$$

โดยที่ %FFA_o = เปอร์เซ็นต์ของ FFA ที่มีอยู่ในสารตัวอย่างก่อนการทำปฏิกิริยา

%FFA_i = เปอร์เซ็นต์ของ FFA ที่มีอยู่ในสารตัวอย่างหลังการทำปฏิกิริยา

%Conversion = เปอร์เซ็นต์ผลได้เมื่อเทียบกับปริมาณของสารที่เปลี่ยนไปจากการทำปฏิกิริยา

บทที่ 4

ผลการดำเนินงานและวิเคราะห์ผล

4.1 ทดสอบคุณสมบัติของเมทานอลและเอทานอลที่ใช้ไทเทรตหาปริมาณกรดไขมันที่เหลืออยู่

เนื่องจากตามมาตรฐาน AOCS Official Method Ca 5a-40 ต้องใช้เอทานอลในการเติมสารตัวอย่างก่อนการไทเทรต แต่เนื่องด้วยเอทานอลมีราคาที่สูงกว่าเมทานอล ดังนั้นจึงต้องการทราบว่าเมทานอลสามารถใช้แทนเอทานอลในการไทเทรตหาปริมาณกรดโอเลอิกที่เหลืออยู่ได้หรือไม่ จึงได้เตรียมการทดลองดังนี้

สารตั้งต้นที่ใช้	:	กรดโอเลอิกกับเมทานอล
อัตราส่วนโดยโมลของกรดโอเลอิกต่อแอลกอฮอล์	:	1 ต่อ 10 และ 1 ต่อ 1
อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ	:	28 °C
ความดันที่ใช้ในการทดสอบ	:	1 atm

จากนั้นทำการไทเทรตด้วยเมทานอลให้ผลดังนี้

ตารางที่ 4.1 เปอร์เซ็นต์ของกรดโอเลอิกโดยมวลจากการไทเทรตด้วยเมทานอล

ตัวแปร	อัตราส่วนโดยโมล (เมทานอล : กรดโอเลอิก)	
	1:1	10:1
น้ำหนักเมทานอล : กรดโอเลอิก (กรัม)	12.2 : 107.7	64 : 56
ปริมาตรเมทานอลที่ใช้ไทเทรต (ml)	235.9	123
% กรดโอเลอิก	95.03	49.55

หลังจากนั้นเตรียมสารใหม่และทำการไทเทรตด้วยเอทานอลให้ผลดังนี้

ตารางที่ 4.2 เปอร์เซ็นต์ของกรดโอเลอิกโดยมวลจากการไทเทรตด้วยเอทานอล

ตัวแปร	อัตราส่วนโดยโมล (เมทานอล : กรดโอเลอิก)	
	1:1	10:1
น้ำหนักเมทานอล : กรดโอเลอิก (กรัม)	12.2 : 107.7	64 : 56
ปริมาตรเอทานอลที่ใช้ไทเทรต (ml)	236.2	122.7
% กรดโอเลอิก	95.15	49.43

ดังนั้นจึงสามารถวิเคราะห์ได้ว่า การใช้เมทานอลหรือเอทานอลในขั้นตอนการไทเทรตเพื่อหาปริมาณกรดโอเลอิกที่เหลือนั้นไม่มีความแตกต่างกัน สามารถใช้แทนกันได้

4.2 การทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยไมโครเวฟ

หลังจากทำการทดสอบว่าเมทานอลสามารถใช้แทนเอทานอลในการผสมกับสารตัวอย่างเพื่อนำไปไทเทรตตามมาตรฐาน AOCS Official Method Ca 5a-40 ได้ จากนั้นนำสารตั้งต้นเมทานอลและกรดโอเลอิกมาทำปฏิกิริยาในเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ ซึ่งกำหนดสภาวะที่ดำเนินการดังนี้

สารตั้งต้นที่ใช้	:	กรดโอเลอิกกับเมทานอล
อัตราส่วนโดยโมลของกรดโอเลอิกต่อเมทานอล	:	1 ต่อ 10
ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้	:	ไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา
กำลังไฟฟ้าของเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ	:	800 W
เวลาที่ทำการทดลอง	:	25 นาที , 60 นาที

หลังจากทดลองตามสภาวะข้างต้นปรากฏผลดังตารางต่อไปนี้

ตารางที่ 4.3 เปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยไมโครเวฟ

เวลา (นาที)	ปริมาตร (ml)	% Oleic acid	%Yield
0	17.6	49.63	0.00
25	17.5	49.35	0.57
60	17.6	49.63	0.00

ดังนั้นจากตารางที่ 4.3 สามารถวิเคราะห์ได้ว่า การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยไมโครเวฟโดยไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เกิดปฏิกิริยาขึ้น ดังนั้นจึงสามารถวิเคราะห์ได้ว่าปฏิกิริยาดังกล่าวถ้าทำปฏิกิริยาที่สภาวะปกติ ไม่ใช่สภาวะวิกฤติของแอลกอฮอล์ ยังจำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาจึงจะทำให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้น

4.3 การทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ซิลิกาเจลในการดูดซับ

หลังจากทราบว่าการทำงานปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ โดยไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่เกิดปฏิกิริยาขึ้น ดังนั้นจึงได้ทำการทดลองใหม่โดยใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ต้องการให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้นจึงได้ทดลองโดยใส่ตัวดูดซับลงไปในสารตั้งต้น เพื่อดูดซับผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ซึ่งกำหนดสภาวะที่ดำเนินการดังนี้

สารตั้งต้นที่ใช้	:	กรดโอเลอิกกับเมทานอล
อัตราส่วนโดยโมลของกรดโอเลอิกต่อแอลกอฮอล์	:	1 ต่อ 10
ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้	:	1 %wt ของกรดโอเลอิก
จำนวนซิลิกาเจลที่ใช้	:	24g
อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ	:	35 °C
ความดันที่ใช้ในการทดสอบ	:	1 atm
เวลาที่ทำการทดลอง	:	1 ชั่วโมง

หลังจากทำการทดลองโดยทำทั้งที่ใส่ซิลิกาเจลและไม่ใส่ซิลิกาเจลได้ผลออกมาดังนี้

ตารางที่ 4.4 การเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์ผลได้ของผลิตภัณฑ์จากการใส่ซิลิกาเจลและไม่ใส่ซิลิกาเจล

เวลา (นาที)	ปริมาตร (ml)	% Oleic acid		%Yield	
		ใส่ซิลิกาเจล	ไม่ใส่ซิลิกาเจล	ใส่ซิลิกาเจล	ไม่ใส่ซิลิกาเจล
0	123	49.55	49.51	0.00	0.00
60	37	14.91	14.95	69.92	69.84

จากสมมติฐาน การใช้ซิลิกาเจลในการดูดซับ ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (Byproduct) คือ น้ำ ควรจะมีผลทำให้ปฏิกิริยาเลื่อนไปข้างหน้าตามกฎของสมดุลปฏิกิริยา เมื่อถึงผลิตภัณฑ์ออกสมดุลจะเลื่อนไปข้างหน้าทำให้ได้น้ำมันไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น แต่การทดลองดังกล่าวการใส่ซิลิกาเจลไม่สามารถทำให้ปฏิกิริยาเลื่อนสมดุลไปข้างหน้าได้หรืออาจเป็นเพราะน้ำมีผลทำให้เกิดการยับยั้งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ดังนั้นจึงได้ทำการหาปริมาณน้ำที่มีผลต่อปฏิกิริยาในหัวข้อการทดลองถัดไป แต่ในหัวข้อนี้ได้ทดลองเพื่อยืนยันการใช้ซิลิกาเจลในการดูดซับน้ำนั้นไม่เหมาะต่อการใช้งานจริงเพราะในการทดลองครั้งนี้ใช้ซิลิกาจำนวน 20% โดยมวลของสารตั้งต้นยังไม่เพียงพอให้ปฏิกิริยาเลื่อนสมดุลไปข้างหน้า ดังนั้นอาจพิจารณาใช้ตัวดูดซับชนิดอื่นที่มีประสิทธิภาพดีกว่าหรือ ใช้กระบวนการอื่นในการแยกน้ำออกจากปฏิกิริยาต่อไป

4.4 การทดลองหา Water Limited ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

หลังจากทำการทดลองโดยใช้ซิลิกาเจลในการดูดซับผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดมากขึ้น แต่ผลปรากฏว่าให้ผลต่างจากไมใส่ตัวดูดซับ ดังนั้นจึงต้องการศึกษาปริมาณน้ำที่มีผลต่อปฏิกิริยา เนื่องจากวัตถุประสงค์หลักของโครงการนี้คือ สาหร่าย โดยปกติจะมีปริมาณน้ำมากเมื่อเข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซลต้องกำจัดน้ำออกจากสาหร่ายก่อนเข้าสู่กระบวนการสกัดกรดไขมันออกจากสาหร่าย ซึ่งการกำจัดน้ำออกเป็นกระบวนการที่ใช้พลังงานมาก ดังนั้นจึงต้องการศึกษาผลกระทบของปริมาณน้ำในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อลดปริมาณพลังงานที่ใช้ในการกำจัดน้ำได้อย่างเหมาะสม ซึ่งกำหนดสภาวะที่ดำเนินการดังนี้

สารตั้งต้นที่ใช้	:	กรดโอเลอิกกับเมทานอล
อัตราส่วนโดยโมลของกรดต่อแอลกอฮอล์	:	1 ต่อ 10
ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้	:	1 %wt ของกรดโอเลอิก
จำนวนน้ำที่ใช้ในปฏิกิริยา	:	0 %wt – 103.6% wt ของสารตั้งต้น
อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ	:	28 °C
ความดันที่ใช้ในการทดสอบ	:	1 atm
เวลาทำการทดลอง	:	1 ชั่วโมง

ปริมาณน้ำ 103.6%_{wt} ของสารตั้งต้น คือ ปริมาณน้ำที่อยู่ในสาหร่าย เมื่อเทียบกับสาหร่ายที่มีปริมาณกรดไขมันอยู่ 65 %wt_{algae}

โดยที่ %โดยน้ำหนักของน้ำมันในสาหร่าย = 65% [40]

%โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิกในปริมาณน้ำมันเท่ากับ = 55.7% [6]

%โดยน้ำหนักของน้ำในสาหร่ายเท่ากับ = 35% [41]

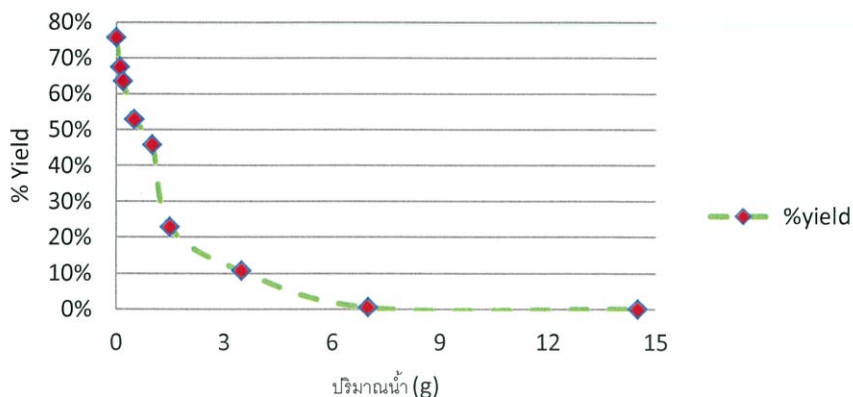
ซึ่งคำนวณได้จากสมการดังต่อไปนี้

$$\text{น้ำหนักกรดโอเลอิกที่ใช้ในการทดลอง} \times \% \text{โดยน้ำหนักของน้ำมันในสาหร่าย} \times \% \text{โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิกในปริมาณน้ำมัน} = \text{น้ำหนักของน้ำที่ใช้ในการทดลอง} \times \% \text{โดยน้ำหนักของน้ำในสาหร่าย}$$

เมื่อแทนค่าจะได้สมการดังนี้

$$14 \cdot \frac{65}{100} \cdot \frac{55.7}{100} = X \cdot \frac{35}{100}$$

จะได้ น้ำหนักของน้ำที่ใช้ในการทดลอง (X) เท่ากับ 14.5 g จะได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละผลได้กับปริมาณน้ำที่ใส่ลงในสารตั้งต้น

จากรูปที่ 4.1 จะเห็นว่าปริมาณน้ำทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ยากขึ้นอย่างเห็นได้ชัดสามารถวิเคราะห์ได้ดังนี้

1. น้ำที่ใส่ลงไปมีผลไปยังปฏิกิริยาเนื่องจากน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา แต่เมื่อใส่น้ำเข้าไปผสมกับสารตั้งต้นทำให้ปฏิกิริยาไม่สามารถดำเนินการได้เนื่องจากน้ำมีผลทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง
2. น้ำที่ใส่ลงไปมีผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใส่ลงไปมีความเข้มข้นลดลง ซึ่งส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาดังกล่าวไม่สามารถเกิดขึ้นได้ในสภาวะปกติหากขาดตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่ไดกล่าวไว้ตอนการทดลองด้วยเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ ดังนั้นการเติมน้ำลงไปทำให้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาไม่เพียงพอต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ปริมาณน้ำจึงมีผลต่อตัวเร่งอย่างเห็นได้ชัด ดังที่จะเห็นได้จากรูปที่ 4.1 จะเห็นว่าปริมาณน้ำที่มากกว่า 0.1 ml หรือ 0.7%_{wt} ของสารตั้งต้น จะเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เพียงแค่ 67.48 %

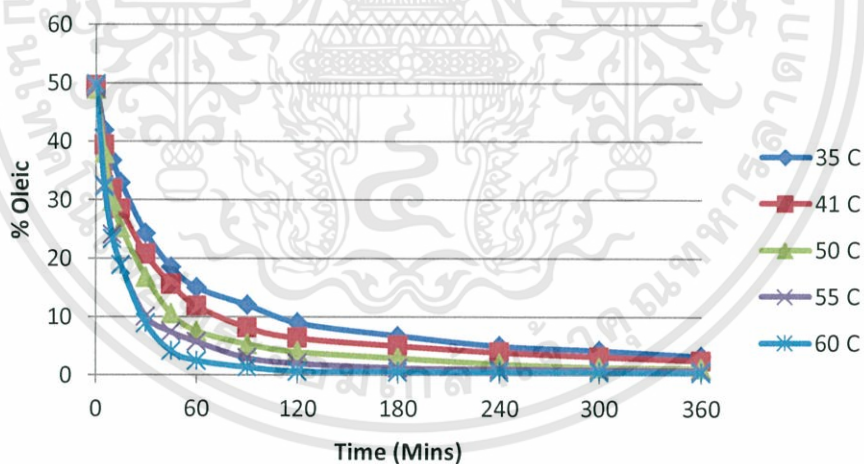
โดยเมื่อเทียบกับการทดลองของคุณ Ji-Yeon Park และคณะที่ได้ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิกเท่ากับ 6:1 ที่อุณหภูมิ 80 °C เมื่อผ่านไป 6 ชั่วโมง จะได้ร้อยละผลได้ประมาณ 90% เมื่อมีน้ำผสมอยู่กับสารตั้งต้น 1%_{wt} ของสารตั้งต้น เทียบกับเมื่อสารตั้งต้นไม่มีน้ำผสมอยู่จะเห็นว่าร้อยละผลได้ลดลง 2.98% จะเห็นว่าอุณหภูมิส่งผลต่อปริมาณน้ำที่มีผลต่อปฏิกิริยาด้วย

4.5 การทดลองหาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic Model) ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

หลังจากทำการทดลองเพื่อหาผลของปริมาณน้ำต่อการทำปฏิกิริยา ทำให้ทราบว่าน้ำมีผลต่อการทำปฏิกิริยามาก ดังนั้นจึงต้องการศึกษาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ของกรดโอเลอิกและเมทานอล ซึ่งกำหนดสภาวะที่ดำเนินการดังนี้

สารตั้งต้นที่ใช้	:	กรดโอเลอิกกับเมทานอล
อัตราส่วนโดยโมลของกรดต่อแอลกอฮอล์	:	1 ต่อ 10
ปริมาณกรดซัลฟูริกที่ใช้	:	1 %wt ของกรดโอเลอิก
อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ	:	35 °C - 60 °C
ความดันที่ใช้ในการทดสอบ	:	1 atm
เวลาทำการทดลอง	:	6 ชั่วโมง

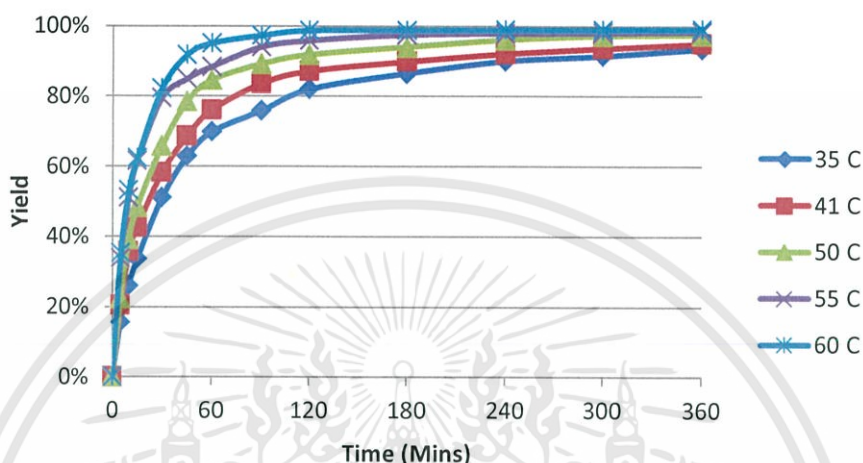
ได้ทำการทดลองซ้ำเป็นจำนวน 3 ครั้ง เมื่อทำการทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและนำผลการทดลองมาคำนวณและนำมาสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างจำนวนกรดโอเลอิกต่อเวลาที่อุณหภูมิต่างๆแสดงได้ดังรูปที่ 4.2 โดยผลการทดลองทั้งหมดมี %error สูงที่สุดที่ทดลอง เพียงแค่ 1.85 %



รูปที่ 4.2 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกรดโอเลอิกกับเวลา ณ อุณหภูมิต่างๆ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 10:1 และกรดซัลฟูริก 1%wt_{Oleic Acid}

จากรูปที่ 4.2 จะเห็นได้ว่าเมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปเรื่อยๆค่าของกรดโอเลอิกจะลดลงแสดงถึงการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้นเรื่อยๆตามปฏิกิริยาโดยที่จะลดลงอย่างรวดเร็วในช่วงแรกเนื่องจากสารตั้งต้นยังมีปริมาณอยู่มากหลังจากนั้นจะค่อยๆช้าลงเรื่อยๆเพราะสารตั้งต้นเริ่มเหลือน้อยลง ซึ่งที่อุณหภูมิต่างๆมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน แต่สังเกตได้ว่าที่อุณหภูมิสูงอัตราการลดลง

ของกรดโอเลอิกจะเป็นไปอย่างรวดเร็ว การลดลงของกรดโอเลอิกจะเริ่มช้าลงเรื่อยๆ ที่อุณหภูมิที่ 55 °C กับ 60 °C มีความใกล้เคียงกันมากซึ่งจากผลการทดลองดังกล่าวจะสามารถนำมาคำนวณหา ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์จากสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาไป ซึ่งสามารถนำมาแสดงในรูปความสัมพันธ์ ระหว่างร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์จากสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาไปกับเวลาที่อุณหภูมิต่างๆ ได้ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ผลิตภัณฑ์จากสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยา กับ เวลา ณ อุณหภูมิต่างๆ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 10:1 และ กรดซัลฟูริก 1%wt_{Oleic Acid}

จากรูปที่ 4.3 จะสอดคล้องกับผลการทดลองจากรูปที่ 4.2 ซึ่งยืนยันว่าในช่วงแรกปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันของเมทานอลกับกรดโอเลอิก ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและค่อยๆ ช้าลงเรื่อยๆ เมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งยังให้ผลใกล้เคียงที่อุณหภูมิ 55 °C กับ 60 °C มีอุณหภูมิใกล้เคียงกันมาก

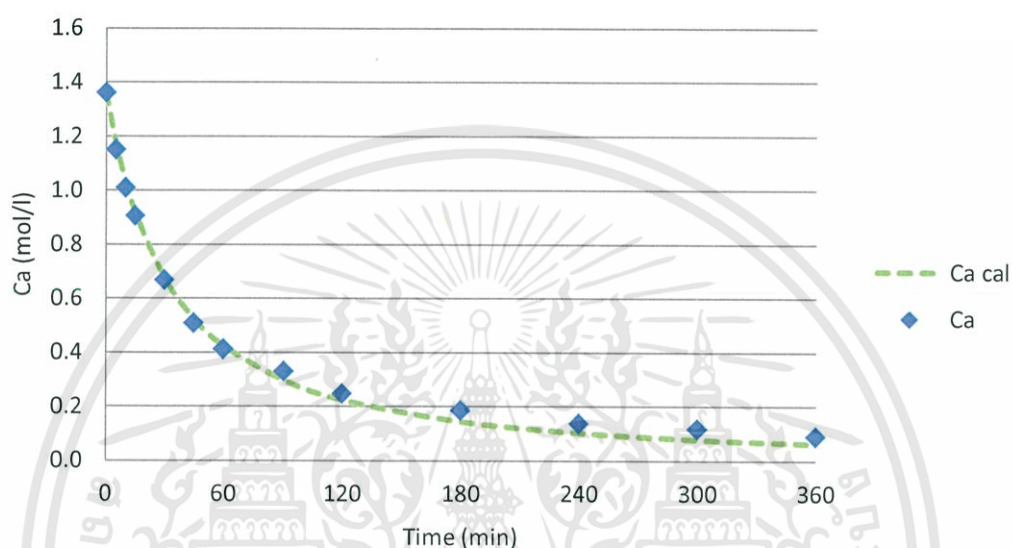
จากนั้นทำการคำนวณหาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์จากการกำหนดให้แบบจำลอง ต้นแบบ ในการคำนวณจะไม่คิดการผันกลับของปฏิกิริยาเนื่องจากปฏิกิริยามีอัตราผลได้ของการ เกิดปฏิกิริยาที่เข้าใกล้ 100% ที่อุณหภูมิต่างๆ ถึงแม้ที่อุณหภูมิต่ำจะต้องใช้เวลาที่มากกว่าอุณหภูมิที่ สูงก็ตาม เพื่อลดขั้นตอนที่ยุ่งยากในการคำนวณทางคณิตศาสตร์ ได้สมการเป็นดังนี้

$$\frac{dC_A}{dt} = r_A = -k_A C_A^\alpha C_B^\beta$$

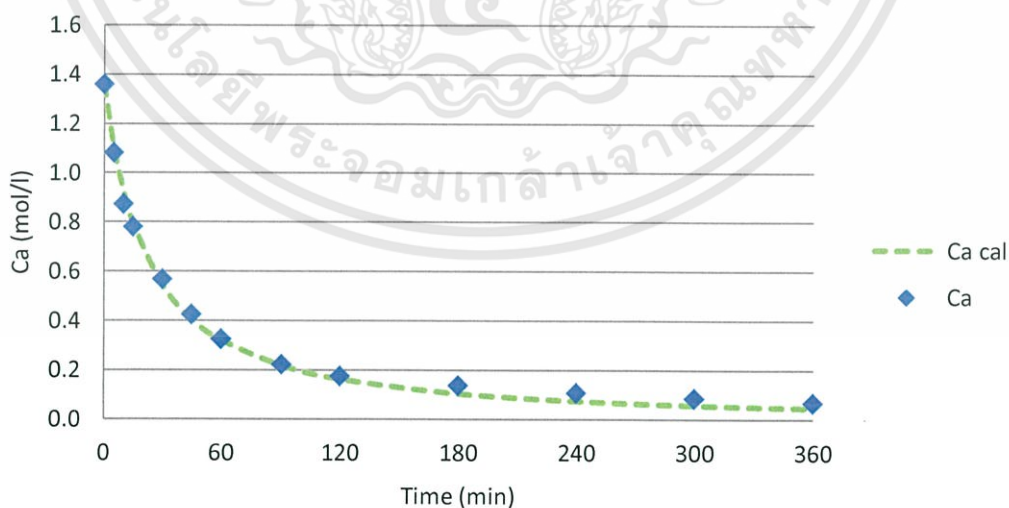
โดยที่

$$k_A(T) = Ae^{\frac{-E_a}{RT}}$$

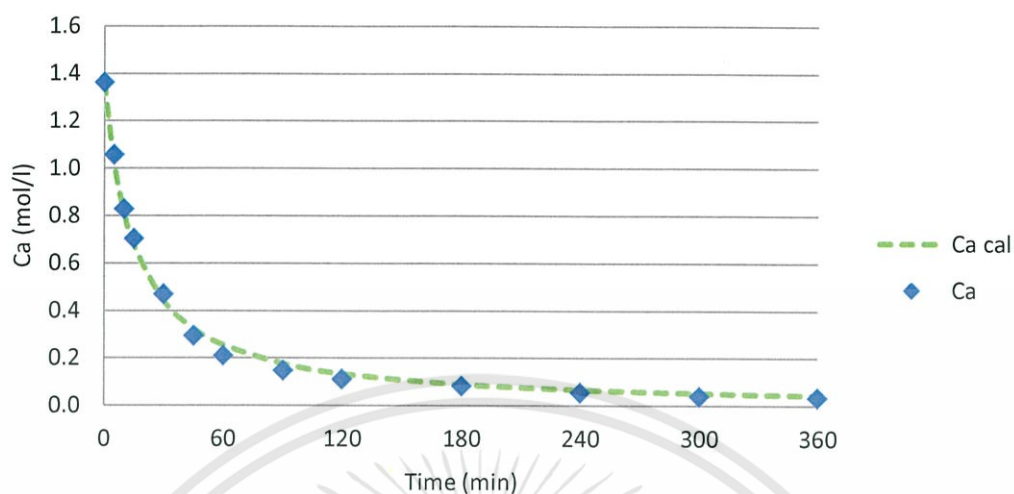
จาก model ข้างต้นใช้วิธีออยเลอร์ (รายละเอียดการคำนวณดูได้จากภาคผนวก ก.) ซึ่งเป็นวิธีการประมาณค่าถัดไปจากสมการต้นแบบซึ่งในที่นี้คือ Model Kinetic ต้นแบบ เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองจากนั้นทำการ trial & error เพื่อหาค่า α , β , E_a และ k_0 ที่จะทำให้สมการต้นแบบเป็นจริง โดยทำการ trial & error ไปเรื่อยๆจนได้ค่า sum square error ระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองกับค่าที่ได้จากการทำนายให้ได้ต่ำที่สุด ได้ผลออกมาดังนี้



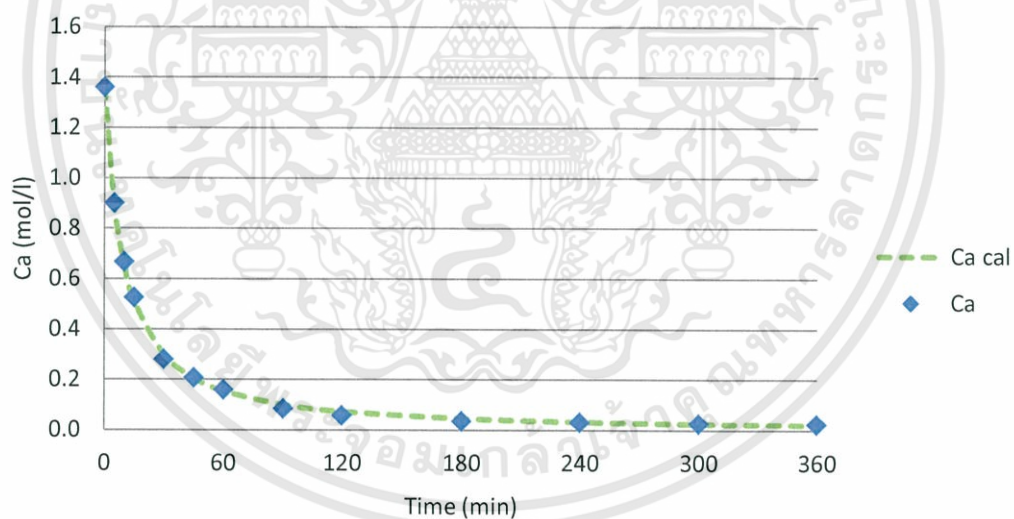
รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดโอเลอิก ณ ขณะนั้น กับเวลา เทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการทำนาย ที่อุณหภูมิ 35 °C



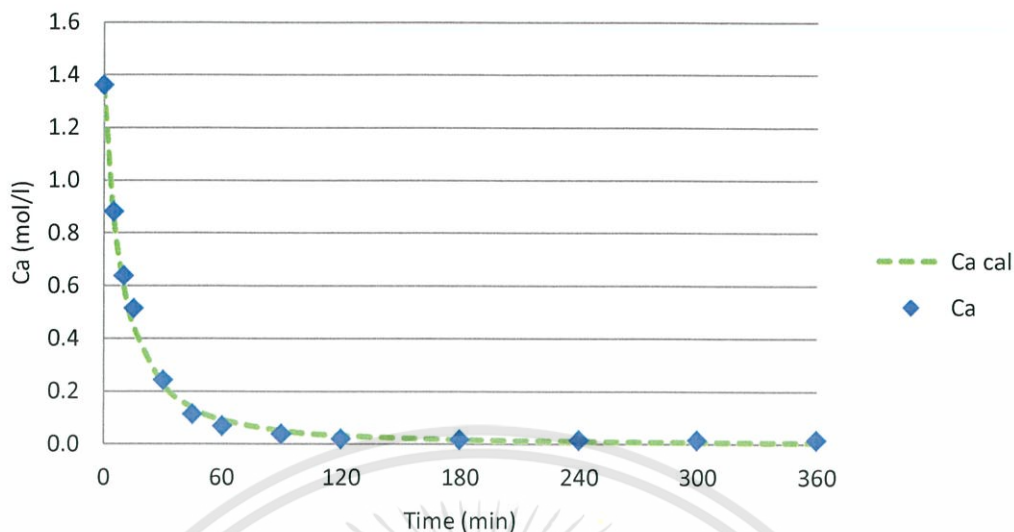
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดโอเลอิก ณ ขณะนั้น กับเวลา เทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการทำนาย ที่อุณหภูมิ 41.3 °C



รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดโอเลอิก ณ ขณะนั้น กับเวลา เทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการทำนาย ที่อุณหภูมิ 50 °C



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดโอเลอิก ณ ขณะนั้น กับเวลา เทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการทำนาย ที่อุณหภูมิ 55 °C



รูปที่ 4.8 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดโอเลอิก ณ ขณะนั้น กับเวลา เทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากการทำนาย ที่อุณหภูมิ 60 °C

โดยที่ตัวแปรที่สามารถวัดความแม่นยำของสมการทำนายที่สร้างขึ้นว่าสมการดังกล่าวมีความแม่นยำมากน้อยเพียงใด คือ ค่า sum square error โดยที่ค่าดังกล่าวจากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรด โอเลอิก กับเวลา ที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่า sum square error จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรด-โอเลอิกกับเวลา ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (°C)	sum square error
35	0.0090
41	0.0084
50	0.0074
55	0.0015
60	0.0079

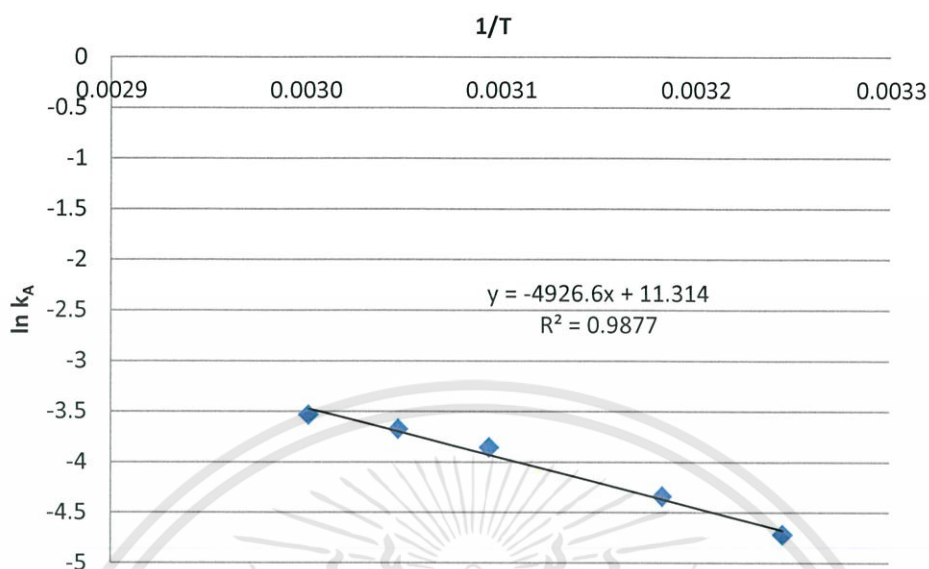
ดังนั้นสมการทำนายดังกล่าวจึงมีค่า sum square error รวมอยู่ที่ 0.034 ซึ่งถือว่ามีค่าความแม่นยำมาก

จากสมการความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส

$$k_A = k_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

$$\ln k_A = \ln k_0 - \frac{E_a}{R} \cdot \frac{1}{T}$$

จะได้เป็นสมการเส้นตรง โดยเมื่อพล็อตกราฟระหว่าง $1/T$ กับ $\ln k_A$ ตามรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k_A$ กับ $1/T$

จากรูปที่ 4.9 จะเห็นว่าเมื่อเทียบกับสมการเส้นตรงค่าความชันของกราฟก็คือค่า $-E_a/R$ มีค่าเท่ากับ -4926.6 ดังนั้นเมื่อ $R = 8.314 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ ค่า E_a จะเท่ากับ 40960 J/mol และค่าจุดตัดแกน Y ก็คือค่า $\ln k_0$ มีค่าเท่ากับ 11.314 ดังนั้นค่า k_0 จะเท่ากับ 81961 โดยที่ค่า k_A อันดับปฏิกิริยาของสาร A (α) และ อันดับปฏิกิริยาของสาร B (β) แต่ละอุณหภูมิแสดงด้วยตารางที่ 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่า k_A อันดับปฏิกิริยาของสาร A (α) และ อันดับปฏิกิริยาของสาร B (β) ที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	k_A	α	β
35	0.0089	1.67	0.384
41	0.0130	1.74	0.376
50	0.0210	1.87	0.322
55	0.0252	1.78	0.422
60	0.0291	1.52	0.410

โดยสามารถเขียน Kinetic Model ที่นำค่าอันดับปฏิกิริยาของสาร A และสาร B ค่า E_a ค่า k_0 ได้ดังนี้

$$r_A = -k_A C_A^{1.716} C_B^{0.3828}$$

หมายเหตุ : สาร A คือ กรดโอเลอิก, สาร B คือ เมทานอล

โดยที่

$$k_A(T) = 81961 \cdot e^{\frac{-40960}{RT}}$$

ซึ่ง model ดังกล่าวจะใช้ครอบคลุมแค่ช่วงอุณหภูมิ 35 °C ถึง 60 °C

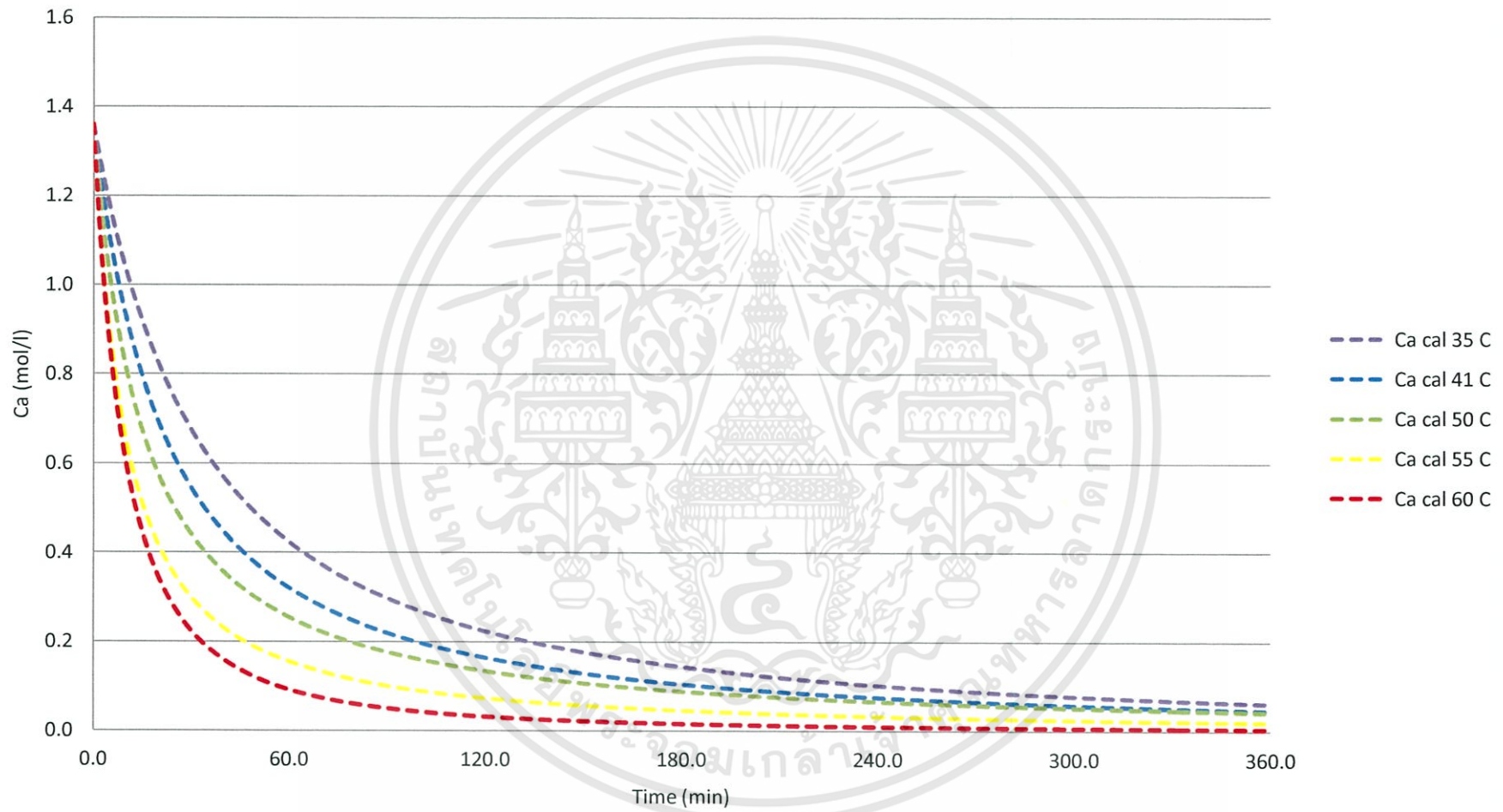
โดยเมื่อนำผลที่ได้มาเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่มีสารตั้งต้นเป็นชนิดเดียวกันและตั้งสมมติฐานว่าไม่มีปฏิกิริยาผันกลับเหมือนกัน ได้ผลดังตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบค่า k_0 พลังงานกระตุ้น ตัวเร่งปฏิกิริยา และช่วงอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาระหว่างของโครงการนี้ กับ ของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

	ผลการทดลองของโครงการนี้	ผลการทดลองของงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
k_0	81.961	120
E_a (KJ/mol)	40.96	32.62
Catalyst	Sulfuric acid	Zinc acetate
Temperature range	35 °C to 60 °C	160 °C to 220 °C

จากตารางที่ 4.7 ค่า k_0 และค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) มีค่าที่ใกล้เคียงกัน แต่เนื่องจากการทดลองระหว่าง 2 โครงการนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกันและช่วงอุณหภูมิที่ใช้ต่างกัน โดยที่โครงการนี้ใช้อุณหภูมิที่ใกล้กับอุณหภูมิห้อง ส่วนโครงการที่เกี่ยวข้องใช้อุณหภูมิที่สภาวะ Subcritical ของแอลกอฮอล์ อาจทำให้ค่า E_a และค่า k_0 มีค่าเปลี่ยนแปลงไป

โดยสมการคำนวณดังกล่าวสามารถแสดงความสัมพันธ์ในรูปความเข้มข้นของกรดโอเลอิก ณ ขณะนั้น เทียบกับเวลา เพื่อให้เห็นแนวโน้มการลดลงของความเข้มข้นของกรดโอเลอิกที่อุณหภูมิที่ต่างกัน ดังรูปที่ 4.10 ได้ดังนี้



รูปที่ 4.10 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดโอเลอิก ณ ขณะนั้น กับเวลาที่ได้จากการทำนาย ที่อุณหภูมิต่างๆ

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

การนำคลื่นไมโครเวฟมาให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นแทนการใช้ความร้อนแบบเดิมนั้นเป็นทางเลือกที่เหมาะสมเนื่องจากใช้พลังงานน้อยลงมาก แต่ปฏิกิริยาดังกล่าวถ้าทำปฏิกิริยาที่สภาวะปกติไม่ใช่สภาวะวิกฤติของแอลกอฮอล์ ยังจำเป็นต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาจึงจะทำให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ ดังนั้นจึงสามารถนำคลื่นไมโครเวฟมาประยุกต์ในการให้ความร้อนในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันได้ แต่การใส่ซิลิกาเจลไม่สามารถทำให้ปฏิกิริยาเลื่อนสมดุลไปข้างหน้าได้เมื่อเปรียบเทียบกับไม่ใส่ซิลิกาเจล โดยศึกษาจากผลทดลองพบว่าที่เวลา 60 นาที ใส่ซิลิกาเจล %ผลได้ของผลิตภัณฑ์คือ 69.92% และไม่ใส่ซิลิกาเจล %ผลได้ของผลิตภัณฑ์คือ 69.81% ดังนั้นการใช้ซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับน้ำไม่มีผลทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้สูงขึ้น จึงได้ตั้งสมมติฐานว่าน้ำสามารถยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันได้ถ้ามีปริมาณมากพอ น้ำที่มีอยู่ในสารตั้งต้นทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างมาก ดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายนั้น สาหร่ายจำเป็นต้องผ่านกระบวนการแยกน้ำออกก่อน ไม่สามารถนำสาหร่ายที่ไม่แยกน้ำออกก่อนแล้วนำมาสกัดเอาน้ำมันออกโดยมีน้ำผสมอยู่แล้วนำมาทำปฏิกิริยาได้

ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันจึงสามารถ เขียนเป็นสมการจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$-r_A = k_A C_A^{1.716} C_B^{0.383}$$

โดยที่

$$k_A(T) = 81961e^{\frac{-40.96}{RT}}$$

ซึ่ง model ดังกล่าวจะใช้ครอบคลุมในช่วงอุณหภูมิ 35 °C ถึง 60 °C

โดยช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยา คือ 60 °C ใช้เวลาเพียงแค่ 1 ชั่วโมงในการทำปฏิกิริยาก็สามารถที่จะให้ร้อยละผลได้ สูงถึง 95%

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาในเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ เครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟดังกล่าวเป็นเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟที่ไม่ได้สร้างมาเฉพาะเจาะจงกับการทำปฏิกิริยาที่เป็นวัฏภาคของเหลว ซึ่งไม่มีการหมุนของตัวเครื่องปฏิกรณ์ในเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟ อาจทำให้สารอยู่ในตำแหน่งที่เป็นจุดบอดของคลื่นทำให้โมเลกุลของสารไม่เกิดการสั่นไหวส่งผลให้ไม่เกิดการทำปฏิกิริยา

2. การดูดซับน้ำในสถานะของเหลวด้วยซิลิกาเจลอาจให้ผลไม่ดีเท่าที่ควรเนื่องจากโครงสร้างของตัวดูดซับชนิดนี้ไม่เหมาะที่จะดูดซับน้ำจำนวนมากๆและอีกทั้งน้ำยังอยู่ในสถานะของเหลว ซึ่งอาจจะพิจารณาเปลี่ยนตัวดูดซับเป็น Zeolite แทน ซึ่ง Zeolite มีหลายประเภทเนื่องจากสามารถสังเคราะห์ขึ้นให้มีโครงสร้างหรือพื้นผิวสัมผัสที่เหมาะสมสำหรับตัวถูกดูดซับชนิดต่างๆได้อย่างเฉพาะเจาะจง ซึ่ง Zeolite ที่เหมาะสมสำหรับดูดซับน้ำก็คือ Zeolite type A

3. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดโอเลอิกและเมทานอลนั้นในความเป็นจริงเป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ ในกรณีที่อุณหภูมิต่ำกว่าที่เราศึกษาหรืออัตราส่วนระหว่างกรดโอเลอิกและเมทานอลน้อยกว่าที่เราศึกษา กระบวนการเกิดปฏิกิริยาอาจเข้าสู่สมดุลที่ค่าๆหนึ่งที่ไม่เข้าใกล้ 100% ทำให้โมเดลดังกล่าวไม่สามารถใช้ได้ ดังนั้นเพื่อความแม่นยำในการศึกษาหาโมเดลของปฏิกิริยานี้ จึงควรตั้งสมมติฐานให้ปฏิกิริยานี้เป็นแบบผันกลับได้ ซึ่งจะทำให้ทำนายได้แม่นยำกว่าและใช้ทำนายได้หลากหลายสภาวะ

4. การทดสอบสารตัวอย่างในการศึกษาครั้งนี้ใช้การไทเทรตหาปริมาณกรดโอเลอิกที่เหลืออยู่ ซึ่งการไทเทรตนั้นใช้การคาดคะเนจากสายตาผู้ทดลองว่าใช้สารในการไทเทรตปริมาตรจำนวนเท่าไร ซึ่งอาจเกิดการผิดพลาดจากสายตาได้อีกทั้งการสังเกตสีของสารที่ทำการไทเทรตว่าถึงจุดยุติหรือไม่นั้นใช้การประมาณจากสายตาผู้ทดลองว่าสีเปลี่ยนไปหรือไม่ ซึ่งอาจเกิดความผิดพลาดได้เนื่องจากผู้ทดลองแต่ละคนมีความเห็นในการมองสีจุดยุติแตกต่างกันทำให้ปริมาณกรดโอเลอิกที่เหลืออยู่อาจไม่ตรงกับความจริง แต่เนื่องจากตัวแปรที่ใช้ในการคำนวณมีผลต่อปริมาณของกรดโอเลอิกน้อยทำให้ยังมีความแม่นยำอยู่ในระดับสูงอยู่อีกทั้งในการศึกษาครั้งนี้ได้ทำการทดลองซ้ำถึง 3 ครั้งทำให้ความผิดพลาดจากส่วนนี้ลดน้อยลง แต่เพื่อความแม่นยำที่มากขึ้นควรใช้เครื่อง Gas Chromatography ในการทดสอบหาปริมาณไบโอดีเซลที่เกิดขึ้น

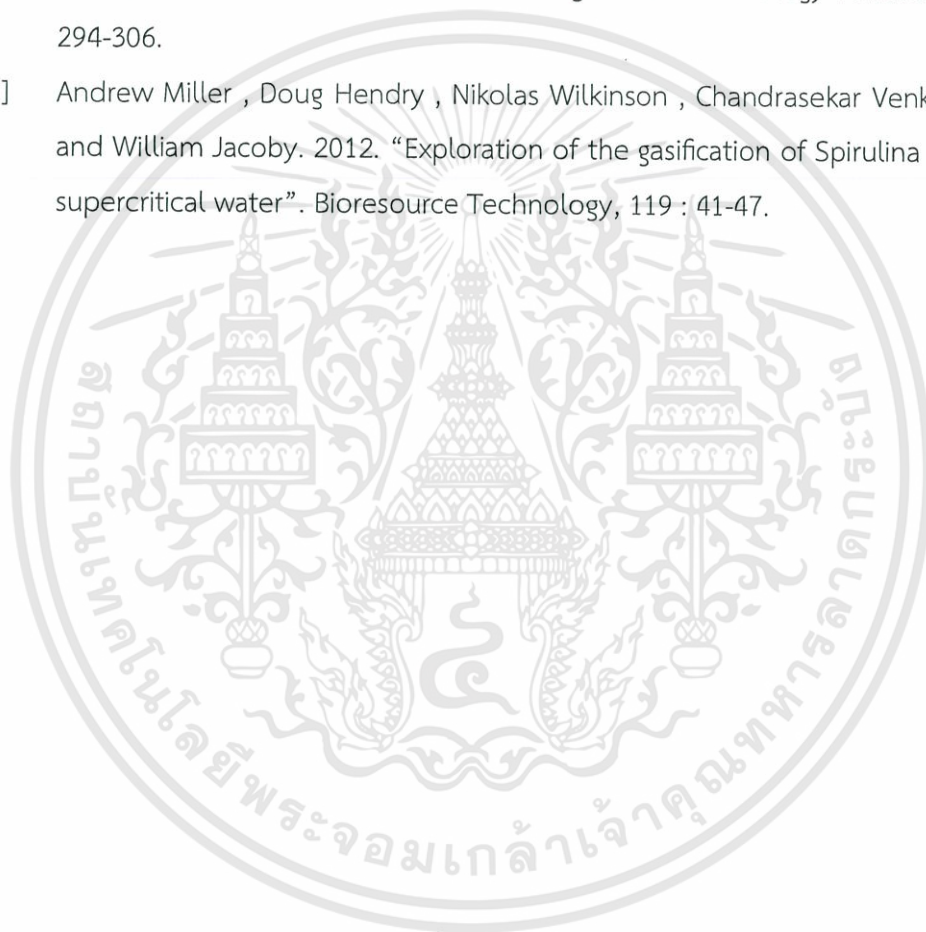
เอกสารอ้างอิง

- [1] วารสารสื่อพลังงาน, พลังที่ยั่งยืนเพื่อไทย (Power for Sustainable Future), สาหร่ายพลังงานใหม่จากโลกใต้น้ำ (Algae : a new energy from underwater world).
- [2] Daming Huang, Haining Zhou and Lin Lina. 2012. "Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel". Energy Procedia, 16 : 1874-1885.
- [3] สุดสายชล หอมทอง. "แหล่งพลังงานใหม่จากสาหร่ายขนาดเล็ก". ภาควิชาจุลชีววิทยา คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา.
- [4] Giuliano Dragone, Bruno Fernandes, António A. Vicente, and Jose A. 2010. "Third generation biofuels from microalgae". Formatex, 1 : 1355-1366.
- [5] Scott SA, Davey MP, Dennis JS, Horst I and Howe CJ. 2010. "Biodiesel from algae : challenges and prospects". Biotechnology, 21 : 277-286.
- [6] Jae-Yon Lee, Chan Yoo, So-Young Jun, Chi-Yong Ahn and Hee-Mock OhYon. 2010. "Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae". Bioresource Technology, 101 : S75-S77.
- [7] ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก :<http://en.wikipedia.org/wiki/Esterification#Preparation>. 2013.
- [8] Leopold Gmelin and Handbuch der Chemie. 1848. Handbuch der organischen Chemie. Heidelberg. Baden Germany , 4 : 182.
- [9] ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซล. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก : <http://www.intechopen.com/source/html/17584/media/image4.jpg>.
- [10] Emil Fischer and Arthur Speier. 1895. "Darstellung der Ester". Chemische Berichte, 28 : 3252-3258.
- [11] การเกิดปฏิกิริยา Fischer esterification. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก : http://en.wikipedia.org/wiki/File:Fischer_esterification_mechanism.svg.
- [12] Lotero, E. et al. 2005. "Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis" Ind. Eng. Chem. Res., 44 : 5353-5363.
- [13] Trupti W. Charpe and Virendra K. Radtod. 2011. "Biodiesel production using waste frying oil". Waste Management, 31 : 85-90.
- [14] เฟสของเมทานอลที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก : Application Wolfram Alpha.

- [15] Yu-Ting Tsai, Ho-mu Lin and Ming-Jer Lee. 2013. "Biodiesel production with continuous supercritical process: Non-catalytic transesterification and esterification with or without carbon dioxide". *Bioresource Technology*, 145 : 362–369.
- [16] Pryde, E.H.. 1982. "Vegetable Oil Fuel Standards". *Proceedings of the International Conference on Plant and Vegetable Oils as Fuels*, 101 – 105.
- [17] Jun Cheng , Tao Yu, Tao Li, Junhu Zhou and Kefa Cen. 2013. "Using wet microalgae for direct biodiesel production via microwave irradiation". *Bioresource Technology*, 131 : 531–535.
- [18] Li Wu, Huacheng Zhu and Kama Huang. 2013. "Thermal analysis on the process of microwave-assisted biodiesel production". *Bioresource Technology* , 133 : 279–284.
- [19] Saifuddin, N., and Chua KH. 2004. "Production of ethyl ester (biodiesel) from used frying oil optimization of transesterification process using micro wave irradiation". *Journal of Chemistry*, 6 : 77-82.
- [20] Li Wu, Huacheng Zhu and Kama Huang. 2013. "Thermal analysis on the process of microwave - assisted biodiesel production". *Bioresource Technology*, 133:279–284.
- [21] Ehiازه A. Ehimen , Zhifa Sun and Gerry C. Carrington. 2012 "Use of ultrasound and co-solvents to improve the in-situ transesterification of microalgae biomass". *Procedia Environmental Sciences*, 47 : 47-55.
- [22] การแบ่งช่วงความถี่ของเสียง. (ออนไลน์). เข้าถึงได้จาก : https://wiki.stjohn.ac.th/groups/poly_electronics.
- [23] Stavarache C, Vinatoru M, Nishimura R and Maeda Y. 2005. "Fatty acids methyl esters from vegetable oil by means of ultrasonic energy". *Ultrasonics Sonochemistry*, 12 : 367–372.
- [24] Ali SabriBadday, Ahmad Zuhairi Abdullah, Keat Teong Lee and Muataz Sh .Khayoon. 2012. "Intensification of biodiesel production via ultrasonic-assisted process : A critical review on fundamentals and recent development. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16 : 4574-4587.

- [25] A Colucci, EE Borrero and F. Alape. 2005. "Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing". *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82 : 525–533.
- [26] Ejaz M. Shahid and Younis Jamal. 2011. "Production of biodiesel: A technical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 : 4732– 4745.
- [27] Fukuda, H., A. Kondo and H. Noda. 2001. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 92 : 405-416.
- [28] Muhammad Dani Supardan and Satriana. 2009. "Esterification of Free Fatty Acid in Crude Palm Oil Off Grade". *Jurnal Rekayasa Kimia dan Lingkungan*, 7 : 70-74.
- [29] Tanawan Pinnarat and Phillip E. Savage. 2010. Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol. *The Journal of Supercritical Fluids*. 53 : 53-59.
- [30] Khan, A.K. 2002. "Research into biodiesel kinetics & Catalyst development". Queensland : Australia.
- [31] Di Serio, M., Tesser, R., Dimiccoli, M., Cammarota, F., Nastasi, M. and Santacesaria, E. 2005. "Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst". *Journal of Molecular Catalysis A*, 239(1-2) : 111-115.
- [32] Meher, L.C., D. Sagar and S.N. Naik. 2004. "Technical aspects of biodiesel production by Transesterification - a review". *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10 : 1-21.
- [33] Agarwal, A.K. 2006. "Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines". *Progress in Energy and Combustion Science*.
- [34] Ma, F., L.D. Clements and M.A. Hanna. 1999. "The effect of mixing on transesterification of beef tallow". *Bioresource Technology*, 69 : 289-293.
- [35] รศ.ดร.เดชา ฉัตรศิริเวช . 2552 . กระบวนการดูดซับ . พิมพ์ครั้งที่ 1 . สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย : กรุงเทพฯ.
- [36] เบญจมาศ บุญสงค์ และ พรพิรุณ สุกเจสียว. 2545 . การดูดซับน้ำมันอิสระออกจากน้ำยาหล่อเย็นในกระบวนการ โดยใช้ตัวดูดซับพอลิโพรพิลีน . วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี บัณฑิตวิทยาลัย : สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง .

- [37] Ji-Yeon Park, Zhong-Ming Wang, Deog-Keun Kim and Jin-Suk Lee. 2010. "Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts". *Renewable Energy*, 35 : 614–618.
- [38] H. Scott Fogler. 2005. *Element of Chemical Reaction Engineering*. 4th ed, Prentice Hall, New Jersey.
- [39] AOCS Official Method Ca 5a-40, Free Fatty Acids Sampling and analysis of commercial fats and oil. 1997.
- [40] Yusuf, C. 2010. "Biodiesel from microalgae". *Biotechnology Advances*, 25 : 294-306.
- [41] Andrew Miller , Doug Hendry , Nikolas Wilkinson , Chandrasekar Venkitasamy and William Jacoby. 2012. "Exploration of the gasification of Spirulina algae in supercritical water". *Bioresource Technology*, 119 : 41-47.





ภาคผนวก

ขั้นตอนการทดสอบ

1. นำเอทานอลที่เป็นกลางผสมกับน้ำมันตัวอย่างที่มีน้ำหนักตามตารางที่ 2.3 แล้วเติมฟีนอล์ฟทาลิน 2 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน
2. นำมาไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จนกลายเป็นสีชมพูโดยไม่เปลี่ยนแปลงเป็นเวลา 30 วินาที
3. บันทึกปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตไว้



ภาคผนวก ข.

วิธีการคำนวณ

ข.1 การคำนวณหาปริมาณและความเข้มข้นของสารที่ต้องเตรียม

ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 35 °C

หาอัตราส่วนโดยโมล 10:1 (MeOH:Oleic Acid)

$$MW_{\text{MeOH}} = 32.05$$

$$MW_{\text{Oleic Acid}} = 282.5$$

$$MW_{\text{Sulfuric Acid}} = 98$$

$$\text{Density}_{\text{Sulfuric Acid}} = 1.84 \text{ g/cm}^3$$

$$MW_{\text{NaOH}} = 40$$

จะได้ว่าใช้ MeOH : Oleic Acid = 64g : 56g

ตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4 1%wt_{MeOH} = 56 x 0.01 = 0.56g

$$\begin{aligned} \text{Conc. H}_2\text{SO}_4 \text{ 97\% V/V} &= \frac{\% \times 10 \times D}{MW} \\ &= \frac{97 \times 10 \times 1.84}{98} \\ &= 18.21 \text{ M} \end{aligned}$$

จากสูตร

$$\frac{g}{M.W.} = N \times V$$

$$\frac{0.56}{98} = 18.21 \times V$$

$$V = 0.31 \text{ ml}$$

NaOH 0.1 normal สามารถเตรียมได้จาก

$$Eq.W = \frac{M.W.}{n} = \frac{40}{1} = 40$$

$$\text{Normality} = \frac{N}{Eq.W} \Rightarrow 0.1 = \frac{N}{40}$$

$$N = 4 \text{ g/l}$$

การเตรียม NaOH ความเข้มข้น 0.1 normal จะต้องใช้ NaOH จำนวน 4 g ละลายในน้ำจนได้สารละลายปริมาตร 1 L หรือเท่ากับ 0.1 molar

ดังนั้นจึงต้องใช้ NaOH ในการหยุดปฏิกิริยาเท่ากับ $a N_1 V_1 = b N_2 V_2$

$$0.1 \times V_1 = 2 \times 18.21 \times 0.31$$

$$V_1 = \frac{2 \times 18.21 \times 0.31}{0.1} = 112.9 \text{ ml}$$

จึงสามารถสรุปได้ว่าในสารตัวอย่าง 120 g จะต้องใช้ NaOH 112.9 ml ในการหยุดปฏิกิริยา

ดังนั้นถ้าสุ่มสารตัวอย่างออกมา 7 g จะต้องใช้ NaOH จำนวน $\frac{112.9}{120} \times 7 = 6.59 \text{ ml}$ ในการหยุดปฏิกิริยา

ข.2 การคำนวณหาปริมาณและความเข้มข้นของกรดโอเลอิกในสารตัวอย่าง

ปริมาณกรดโอเลอิกในสารตัวอย่างหาได้จาก

$$\% \text{FFA as Oleic Acid} = \frac{\text{Base Volume (ml)} \times \text{Base Concentration (N)} \times 28.2}{\text{Sample Weight (g)}} \quad [39]$$

อัตราส่วนโดยโมลของกรดโอเลอิกต่อแอลกอฮอล์ : 1 ต่อ 10

อุณหภูมิที่ใช้ในการทดสอบ : 28 °C

ปริมาตรเมทานอลที่ใช้ไทเทรต : 123 ml

$$\% \text{FFA as Oleic Acid} = \frac{123 \times 0.1 \times 28.2}{7} = 49.55 \%$$

เปอร์เซ็นต์ผลได้เมื่อเทียบกับปริมาณของสารที่เปลี่ยนไปจากการทำปฏิกิริยาหาได้จาก

$$\% \text{Yield} = \frac{\% \text{FFA}_o - \% \text{FFA}_i}{\% \text{FFA}_o} \times 100$$

$$\% \text{Yield} = \frac{49.55 - 3.3437}{49.55} \times 100 = 93.252 \%$$

ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตั้งต้นที่อัตราส่วนโดยโมล MeOH : Oleic Acid เท่ากับ 10 : 1

จาก $D = \frac{M}{V}$ ดังนั้น $V = \frac{M}{D}$ โดย MeOH : Oleic Acid = 64g : 56g

จะได้ว่าปริมาตรของ MeOH เท่ากับ $V = \frac{64}{0.78} = 82.05 \text{ cm}^3$

และปริมาตรของ Oleic Acid เท่ากับ $V = \frac{56}{0.86} = 65.12 \text{ cm}^3$

ดังนั้นสารที่มีน้ำหนัก 120 g หรือ 0.2 mol มีปริมาตรเท่ากับ 147.17 cm^3

สารตั้งต้นปริมาตร 147.17 cm^3 เท่ากับสารจำนวน 0.2 mol

สารตั้งต้นปริมาตร 1000 cm^3 เท่ากับสารจำนวน $\frac{0.2 \times 1000}{147.17} = 1.36$ mol

จากนั้นจะสามารถคำนวณหาความเข้มข้นที่เวลาต่างๆได้เท่ากับ

$$C_A = C_{A0} \times (1 - \% \text{Conversion})$$

เช่น ที่ %Conversion เท่ากับ 93.252% จะมีความเข้มข้นเท่ากับ

$$C_A = 1.36 \times (1 - 0.9325)$$

$$C_A = 0.0918 \text{ mol/L}$$

ข.3 การคำนวณหาอันดับของปฏิกิริยา ค่าพลังงานกระตุ้น และค่าคงที่ของปฏิกิริยา

เมื่อได้กราฟผลการทดลองระหว่าง ความเข้มข้นกับเวลาแล้ว จากนั้นทำการหาสมการทำนายโดยอิงจากสมการ kinetic ต้นแบบของปฏิกิริยา



สมการ kinetic จึงได้ดังนี้

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = k_A C_A^\alpha C_B^\beta$$

โดยที่

$$k_A(T) = k_0 e^{\frac{-E_0}{RT}}$$

สมการทำนายสามารถหาได้โดยการใช้การทำนายด้วยวิธีของออยเลอร์ได้โดยสมการของออยเลอร์มีรูปแบบดังนี้

$$y_{n+1} = y_n + h \cdot f'(x_n)$$

$$C_{n+1} = C_n + h \cdot \left(\frac{dC_A}{dt}\right)$$

$$C_{n+1} = C_n - h \cdot k_A C_{A,n}^\alpha C_{B,n}^\beta$$

โดยที่ h เท่ากับพิสัยที่เราจะทำนาย (ยิ่ง h มีค่าน้อยก็จะได้สมการทำนายที่แม่นยำยิ่งขึ้น)
เมื่อแทนค่าที่อัตราส่วนโดยโมล MeOH : Oleic Acid เท่ากับ 10 : 1 ลงในสมการทำนายจะได้

$$C_{n+1} = C_n - h \cdot k_A C_{A,n}^\alpha (10 \cdot C_{A0} - X_n)^\beta$$

โดยที่ X_n คือค่าคอนเวอร์ชันที่ n

จากนั้นใช้โปรแกรม Excel คำนวณหาค่า α, β, k_0, E_a โดยการ trial & error เพื่อให้ได้ค่า ผลรวมของ sum square error ที่อุณหภูมิต่างๆ ที่มีค่าต่ำที่สุด

โดยได้สมการผลลัพธ์คือ

$$r_A = -k_A C_A^{1.716} C_B^{0.3828}$$

โดยที่

$$k_A(T) = 81961 \cdot e^{\frac{-40960}{RT}}$$

โดยเมื่อทดลองแทนค่า ที่ $T = 308.15\text{K}$ $C_{A0} = 1.36$ molar และ $h = 0.5$ จะได้ว่า

$$k_A(308.15) = 81961 \cdot e^{\frac{-40960}{8.314 \cdot 308.15}} = 0.009337$$

จากนั้นจะได้

$$r_A = -0.009337 C_A^{1.716} C_B^{0.3828}$$

แทนลงในสมการทำนาย

$$C_{n+1} = 1.36 - 0.5 \cdot 0.009337 \cdot 1.36^{1.716} (13.6 - 0)^{0.3828}$$

$$C_{n+1} = 1.33851$$

และเมื่อลองคำนวณโดยใช้สมการต้นแบบคือ

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_A C_A^{1.716} C_B^{0.3828}$$

$$\int_{C_{A0}=1.36}^{C_{A,n+1}} dC_A = -0.009337 \cdot 1.36^{1.716} \cdot 13.6^{0.3828} \int_0^{0.5} dt$$

$$C_{A,n+1} = 1.36 - 0.009337 \cdot 1.36^{1.716} \cdot 13.6^{0.3828} \cdot 0.5$$

$$C_{A,n+1} = 1.33851$$

แสดงว่าสมการต้นแบบดังกล่าวถูกต้องแล้ว จึงหาค่า sum square error ตามสมการต่อไปนี้

$$\text{sum square error}^2 = (C_a - C_{a_{\text{cal}}})^2$$

$$\text{sum square error}^2 = (1.1483 - 1.1753)^2 = 0.001$$

ข.4. การคำนวณหาค่าพลังงานที่ใช้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับเมทานอล

การคำนวณ Heat of reaction ของปฏิกิริยาระหว่าง กรดโอเลอิก และ เมทานอล ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลโอเลอเอท และน้ำ

$$\Delta_f H_{\text{Methanol}}^{\circ} = -7.448 \text{ kJ / g}$$

$$\Delta_f H_{\text{Oleic Acid}}^{\circ} = -2.708 \text{ kJ / g}$$

$$\Delta_f H_{\text{Methylolate}}^{\circ} = -2.192 \text{ kJ / g}$$

$$\Delta_f H_{\text{water}}^{\circ} = -1.587 \text{ kJ / g}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = \sum \Delta_f H_{\text{product}}^{\circ} - \sum \Delta_f H_{\text{reactant}}^{\circ}$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = -(2.192 + 1.587) + (7.448 + 2.708)$$

$$\Delta H_{\text{rxn}}^{\circ} = 6.376 \text{ kJ / g} \text{ เป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน}$$

ภาคผนวก ค.

ข้อมูลดิบ

ตารางที่ ค.1 ทดสอบคุณสมบัติของเมทานอลและเอทานอลที่ใช้เทเรต

สารที่ใช้	Ratio (MeOH:Oleic)	ปริมาตร (ml)	% Oleic
เมทานอล	1:1	236	95.03
	10:1	123	49.55
เอทานอล	1:1	236	95.15
	10:1	123	49.43

ตารางที่ ค.2 ผลการทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยไมโครเวฟ

เวลา (นาที)	ปริมาตร NaOH (ml)	%Oleic	%Yield
0	17.6	49.632	0.00%
25	17.5	49.35	0.57%
60	17.6	49.632	0.00%

ตารางที่ ค.3 ผลการทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ซิลิกาเจลในการดูดซับ

เวลา (นาที)	ปริมาตร (ml)	% Oleic		%Yield	
		ใส่ซิลิกาเจล	ไม่ใส่ซิลิกาเจล	ใส่ซิลิกาเจล	ไม่ใส่ซิลิกาเจล
0	123	49.55	49.51	0.00	0.08
60	37	14.91	14.95	69.92	69.84

ตารางที่ ค.4 ผลการทดลองในการหา Water Limited ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ปริมาณน้ำ (g)	ปริมาตร NaOH (ml)	%Oleic	%Yield
ก่อนทำปฏิกิริยา	123.0	49.55	0.00%
0	30.0	12.09	75.61%
0.1	40.0	16.11	67.48%
0.2	45.0	18.13	63.41%
0.5	58.0	23.37	52.85%
1.0	66.7	26.87	45.77%
1.5	95.0	38.27	22.76%
3.5	110.0	44.31	10.57%
7.0	122.5	49.35	0.41%
14.5	123.0	49.55	0.00%

ตารางที่ ค.5 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 35 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ครั้งที่ 1					ครั้งที่ 2					ครั้งที่ 3				
Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)	Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)	Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)
0	123.0	49.55	0.00	1.36	0	124.0	49.95	0.00	1.36	0	122.5	49.35	0.00	1.36
5	105.0	42.30	14.63	1.16	5	103.0	41.49	16.94	1.13	5	104.0	41.90	15.10	1.15
10	93.0	37.47	24.39	1.03	10	91.0	36.66	26.61	1.00	10	90.0	36.26	26.53	1.00
15	84.5	34.04	31.30	0.93	15	80.0	32.23	35.48	0.88	15	81.0	32.63	33.88	0.90
30	62.0	24.98	49.59	0.69	30	58.0	23.37	53.23	0.64	30	61.0	24.57	50.20	0.68
45	46.0	18.53	62.60	0.51	45	47.0	18.93	62.10	0.52	45	44.5	17.93	63.67	0.49
60	39.0	15.71	68.29	0.43	60	36.5	14.70	70.56	0.40	60	36.0	14.50	70.61	0.40
90	30.5	12.29	75.20	0.34	90	29.0	11.68	76.61	0.32	90	30.0	12.09	75.51	0.33
120	23.2	9.35	81.14	0.26	120	21.0	8.46	83.06	0.23	120	22.5	9.06	81.63	0.25
180	17.5	7.05	85.77	0.19	180	16.0	6.45	87.10	0.18	180	16.5	6.65	86.53	0.18
240	12.7	5.12	89.67	0.14	240	12.0	4.83	90.32	0.13	240	12.3	4.96	89.96	0.14
300	10.8	4.35	91.22	0.12	300	10.2	4.11	91.77	0.11	300	10.5	4.23	91.43	0.12
360	8.3	3.34	93.25	0.09	360	8.1	3.26	93.47	0.09	360	7.8	3.14	93.63	0.09

ตารางที่ ค.6 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 41 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ครั้งที่ 1					ครั้งที่ 2					ครั้งที่ 3				
Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)	Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)	Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)
0	122.0	49.15	0.00	1.36	0	124.0	49.95	0.00	1.36	0	122.5	49.35	0.00	1.36
5	98.0	39.48	19.67	1.09	5	96.0	38.67	22.58	1.05	5	99.0	39.88	19.18	1.10
10	80.0	32.23	34.43	0.89	10	79.0	31.83	36.29	0.87	10	78.0	31.42	36.33	0.87
15	70.0	28.20	42.62	0.78	15	71.0	28.60	42.74	0.78	15	70.5	28.40	42.45	0.78
30	51.5	20.75	57.79	0.57	30	52.0	20.95	58.06	0.57	30	50.5	20.34	58.78	0.56
45	39.0	15.71	68.03	0.43	45	38.5	15.51	68.95	0.42	45	38.0	15.31	68.98	0.42
60	29.0	11.68	76.23	0.32	60	30.0	12.09	75.81	0.33	60	29.0	11.68	76.33	0.32
90	19.9	8.02	83.69	0.22	90	20.0	8.06	83.87	0.22	90	20.5	8.26	83.27	0.23
120	16.7	6.73	86.31	0.19	120	15.0	6.04	87.90	0.16	120	15.5	6.24	87.35	0.17
180	12.6	5.08	89.67	0.14	180	12.2	4.91	90.16	0.13	180	12.4	5.00	89.88	0.14
240	9.7	3.91	92.05	0.11	240	9.5	3.83	92.34	0.10	240	9.8	3.95	92.00	0.11
300	7.9	3.18	93.52	0.09	300	7.7	3.10	93.79	0.08	300	7.8	3.14	93.63	0.09
360	6.4	2.58	94.75	0.07	360	6.2	2.50	95.00	0.07	360	6.0	2.42	95.10	0.07

ตารางที่ ค.7 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 50 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ครั้งที่ 1					ครั้งที่ 2					ครั้งที่ 3				
Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)	Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)	Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)
0	121.0	48.75	0.00	1.36	0	121.0	48.75	0.00	1.36	0	123.0	49.55	0.00	1.36
5	95.0	38.27	21.49	1.07	5	92.0	37.06	23.97	1.03	5	96.0	38.67	21.95	1.06
10	73.5	29.61	39.26	0.83	10	70.0	28.20	42.15	0.79	10	78.0	31.42	36.59	0.86
15	65.0	26.19	46.28	0.73	15	60.0	24.17	50.41	0.67	15	63.0	25.38	48.78	0.70
30	45.0	18.13	62.81	0.51	30	38.0	15.31	68.60	0.43	30	42.0	16.92	65.85	0.46
45	28.5	11.48	76.45	0.32	45	24.0	9.67	80.17	0.27	45	26.0	10.47	78.86	0.29
60	20.2	8.14	83.31	0.23	60	17.0	6.85	85.95	0.19	60	19.0	7.65	84.55	0.21
90	12.5	5.04	89.67	0.14	90	13.0	5.24	89.26	0.15	90	14.0	5.64	88.62	0.15
120	10.0	4.03	91.74	0.11	120	11.0	4.43	90.91	0.12	120	8.7	3.50	92.93	0.10
180	7.6	3.06	93.72	0.09	180	7.4	2.98	93.88	0.08	180	6.7	2.70	94.55	0.07
240	4.6	1.85	96.20	0.05	240	5.0	2.01	95.87	0.06	240	4.5	1.81	96.34	0.05
300	3.5	1.41	97.11	0.04	300	3.2	1.29	97.36	0.04	300	3.3	1.33	97.32	0.04
360	3.1	1.25	97.44	0.03	360	2.8	1.13	97.69	0.03	360	3.0	1.21	97.56	0.03

ตารางที่ ค.8 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 55 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ครั้งที่ 1					ครั้งที่ 2					ครั้งที่ 3				
Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)	Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)	Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)
0	121.5	48.95	0.00	1.36	0	123.0	49.55	0.00	1.36	0	122.0	49.15	0.00	1.36
5	81.5	32.83	32.92	0.91	5	80.0	32.23	34.96	0.88	5	81.0	32.63	33.61	0.90
10	60.0	24.17	50.62	0.67	10	59.0	23.77	52.03	0.65	10	60.5	24.37	50.41	0.67
15	46.5	18.73	61.73	0.52	15	47.0	18.93	61.79	0.52	15	47.5	19.14	61.07	0.53
30	25.0	10.07	79.42	0.28	30	26.0	10.47	78.86	0.29	30	24.0	9.67	80.33	0.27
45	18.2	7.33	85.02	0.20	45	19.0	7.65	84.55	0.21	45	18.0	7.25	85.25	0.20
60	14.1	5.68	88.40	0.16	60	14.4	5.80	88.29	0.16	60	14.0	5.64	88.52	0.16
90	7.0	2.82	94.24	0.08	90	7.8	3.14	93.66	0.09	90	7.2	2.90	94.10	0.08
120	4.8	1.93	96.05	0.05	120	5.1	2.05	95.85	0.06	120	5.3	2.14	95.66	0.06
180	3.0	1.21	97.53	0.03	180	2.9	1.17	97.64	0.03	180	3.2	1.29	97.38	0.04
240	2.4	0.97	98.02	0.03	240	2.5	1.01	97.97	0.03	240	2.7	1.09	97.79	0.03
300	2.2	0.89	98.19	0.02	300	2.2	0.89	98.21	0.02	300	2.4	0.97	98.03	0.03
360	2.0	0.81	98.35	0.02	360	1.9	0.77	98.46	0.02	360	2.1	0.85	98.28	0.02

ตารางที่ ค.9 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 60 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ครั้งที่ 1					ครั้งที่ 2					ครั้งที่ 3				
Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)	Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)	Time (min)	V (ml)	%Oleic	%Yield	Ca (mol/l)
0	124.0	49.95	0.00	1.36	0	124.0	49.95	0.00	1.36	0	123.0	49.55	0.00	1.36
5	85.0	34.24	31.45	0.93	5	79.0	31.83	36.29	0.87	5	76.0	30.62	38.21	0.84
10	62.0	24.98	50.00	0.68	10	57.0	22.96	54.03	0.63	10	55.0	22.16	55.28	0.61
15	50.0	20.14	59.68	0.55	15	46.0	18.53	62.90	0.50	15	44.0	17.73	64.23	0.49
30	22.0	8.86	82.26	0.24	30	23.0	9.27	81.45	0.25	30	21.0	8.46	82.93	0.23
45	9.7	3.91	92.18	0.11	45	10.0	4.03	91.94	0.11	45	11.0	4.43	91.06	0.12
60	6.0	2.42	95.16	0.07	60	6.8	2.74	94.52	0.07	60	5.8	2.34	95.28	0.06
90	3.2	1.29	97.42	0.04	90	3.4	1.37	97.26	0.04	90	3.6	1.45	97.07	0.04
120	1.5	0.60	98.79	0.02	120	1.8	0.73	98.55	0.02	120	1.7	0.68	98.62	0.02
180	1.4	0.56	98.87	0.02	180	1.6	0.64	98.71	0.02	180	1.5	0.60	98.78	0.02
240	1.4	0.56	98.87	0.02	240	1.4	0.56	98.87	0.02	240	1.3	0.52	98.94	0.01
300	1.3	0.52	98.95	0.01	300	1.3	0.52	98.95	0.01	300	1.2	0.48	99.02	0.01
360	1.3	0.52	98.95	0.01	360	1.2	0.48	99.03	0.01	360	1.2	0.48	99.02	0.01

ตารางที่ ค.10 ค่าเฉลี่ยผลการทดลองที่อุณหภูมิ 35 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน

Time (min)	V (ml)	%Yield	Ca _{exp} (mol/l)	Ca _{cal} (mol/l)	(Ca _{exp} -Ca _{cal}) ²
0	123.17	0.00	1.3600	1.3600	0.000
5	104.00	15.56	1.1484	1.1784	0.001
10	91.33	25.85	1.0085	1.0348	0.001
15	81.83	33.56	0.9036	0.9186	0.000
30	60.33	51.01	0.6662	0.6758	0.000
45	45.83	62.79	0.5061	0.5248	0.000
60	37.17	69.82	0.4104	0.4232	0.000
90	29.83	75.78	0.3294	0.2972	0.001
120	22.23	81.95	0.2455	0.2236	0.000
180	16.67	86.47	0.1840	0.1435	0.002
240	12.33	89.99	0.1362	0.1020	0.001
300	10.50	91.47	0.1159	0.0774	0.001
360	8.07	93.45	0.0891	0.0613	0.001

total	0.0090
-------	--------

ตารางที่ ค.11 ค่าเฉลี่ยผลการทดลองที่อุณหภูมิ 41 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน

Time (min)	V (ml)	%Yield	Ca _{exp} (mol/l)	Ca _{cal} (mol/l)	(Ca _{exp} -Ca _{cal}) ²
0	122.83	0.00	1.3600	1.3600	0.000
5	97.67	20.49	1.0814	1.1084	0.001
10	79.00	35.69	0.8747	0.9293	0.003
15	70.50	42.61	0.7806	0.7959	0.000
30	51.33	58.21	0.5684	0.5456	0.001
45	38.50	68.66	0.4263	0.4072	0.000
60	29.33	76.12	0.3248	0.3205	0.000
90	20.13	83.61	0.2229	0.2195	0.000
120	15.73	87.19	0.1742	0.1635	0.000
180	12.40	89.91	0.1373	0.1048	0.001
240	9.67	92.13	0.1070	0.0750	0.001
300	7.80	93.65	0.0864	0.0574	0.001
360	6.20	94.95	0.0686	0.0460	0.001

total	0.0084
-------	--------

ตารางที่ ค.12 ค่าเฉลี่ยผลการทดลองที่อุณหภูมิ 50 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน

Time (min)	V (ml)	%Yield	Ca _{exp} (mol/l)	Ca _{cal} (mol/l)	(Ca _{exp} -Ca _{cal}) ²
0	121.67	0.00	1.3600	1.3600	0.000
5	94.33	22.47	1.0545	1.0213	0.001
10	73.83	39.32	0.8253	0.8142	0.000
15	62.67	48.49	0.7005	0.6748	0.001
30	41.67	65.75	0.4658	0.4409	0.001
45	26.17	78.49	0.2925	0.3241	0.001
60	18.73	84.60	0.2094	0.2546	0.002
90	13.17	89.18	0.1472	0.1762	0.001
120	9.90	91.86	0.1107	0.1334	0.001
180	7.23	94.05	0.0809	0.0886	0.000
240	4.70	96.14	0.0525	0.0656	0.000
300	3.33	97.26	0.0373	0.0517	0.000
360	2.97	97.56	0.0332	0.0424	0.000

total	0.0074
-------	--------

ตารางที่ ค.13 ค่าเฉลี่ยผลการทดลองที่อุณหภูมิ 55 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน

Time (min)	V (ml)	%Yield	Ca _{exp} (mol/l)	Ca _{cal} (mol/l)	(Ca _{exp} -Ca _{cal}) ²
0	122.17	0.00	1.3600	1.3600	0.000
5	80.83	33.83	0.8999	0.8939	0.000
10	59.83	51.02	0.6661	0.6558	0.000
15	47.00	61.53	0.5232	0.5124	0.000
30	25.00	79.54	0.2783	0.2999	0.000
45	18.40	84.94	0.2048	0.2064	0.000
60	14.17	88.40	0.1577	0.1548	0.000
90	7.33	94.00	0.0816	0.1006	0.000
120	5.07	95.85	0.0564	0.0729	0.000
180	3.03	97.52	0.0338	0.0456	0.000
240	2.53	97.93	0.0282	0.0324	0.000
300	2.27	98.14	0.0252	0.0247	0.000
360	2.00	98.36	0.0223	0.0198	0.000

total	0.0015
-------	--------

ตารางที่ ค.14 ค่าเฉลี่ยผลการทดลองที่อุณหภูมิ 60 °C ในการหาค่าคงที่ปฏิกิริยาในปฏิกิริยา
เอสเทอร์ฟิเคชัน

Time (min)	V (ml)	%Yield	Ca _{exp} (mol/l)	Ca _{cal} (mol/l)	(Ca _{exp} -Ca _{cal}) ²
0	123.67	0.00	1.3600	1.3600	0.000
5	80.00	35.31	0.8798	0.8643	0.000
10	58.00	53.10	0.6378	0.6027	0.001
15	46.67	62.26	0.5132	0.4464	0.004
30	22.00	82.21	0.2419	0.2248	0.000
45	10.23	91.73	0.1125	0.1363	0.001
60	6.20	94.99	0.0682	0.0918	0.001
90	3.40	97.25	0.0374	0.0501	0.000
120	1.67	98.65	0.0183	0.0317	0.000
180	1.50	98.79	0.0165	0.0161	0.000
240	1.37	98.89	0.0150	0.0097	0.000
300	1.27	98.98	0.0139	0.0066	0.000
360	1.23	99.00	0.0136	0.0047	0.000

total

0.0079