

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยากรดไอเลอิกกับซีทีลแอลกอฮอล์



กฤษฎิ์ นันทวงศ์
กฤษฎิ์ วาริรัตน์

ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2556

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยากรดโอเลอิกกับซีทิลแอลกอฮอล์



ปริญญานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ปีการศึกษา 2556

REACTION KINETICS OF OLEIC ACID AND CETYL ALCOHOL

Kritsanu Nankawong

Krudsada Wareerat



A REPORT IS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT
FOR THE DEGREE OF BACHELOR IN CHEMICAL ENGINEERING

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการ FACULTY OF ENGINEERING ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG ให้นำไปใช้


YEAR 2013


ปริญญานิพนธ์เรื่อง จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยากรดโอเลอิกกับซีทิลแอลกอฮอล์
โดย นายกฤษณ นันทาวงศ์
นายกฤษดา วาริรัตน์
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
อาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา

ปริญญานิพนธ์นี้ได้รับการพิจารณาอนุมัติให้นับเป็นเป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

คณะกรรมการตรวจสอบปริญญานิพนธ์


.....ประธานกรรมการ
(รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา)


.....กรรมการ
(ดร.พรสวรรค์ อัสวแสงรัตน์)


.....กรรมการ
(ดร.ธีรพร สุวีวงศ์)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปริญญานิพนธ์เรื่อง	จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยากรดโอเออิกกับซีทิลแอลกอฮอล์
จัดทำโดย	นายกฤษณ นันทาวงศ์ รหัสประจำตัว 53010065 นายกฤษดา วาริรัตน์ รหัสประจำตัว 53010068
อาจารย์ที่ปรึกษา	รศ.ดร. ประกอบ กิจไชยา
ปริญญานิพนธ์	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
ปีการศึกษา	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 2556

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดโอเออิกกับซีทิลแอลกอฮอล์เพื่อหาสมการกฏอัตราของปฏิกิริยานี้ โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดัน 0.145 บรรยากาศ ในงานวิจัยนี้เปลี่ยนแปลงค่าของตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์เป็น 1 : 1, 1 : 1.5, 1 : 2 และ 2 : 1 และปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้ร้อยละ 0.2, 0.4 และ 0.6 โดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ โดยสมมติว่ามีแต่ปฏิกิริยาไปข้างหน้าจากการวิเคราะห์ผลการทดลองเพื่อหาสมการอัตราสำหรับปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้ร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ สามารถเขียนสมการอัตราได้ดังนี้ $-r_{FFA} = kC_{FFA}C_{ROH}^{0.1}$ กรัมโมลกรดไขมันอิสระ/ลิตร.นาที่ เมื่อ $k = 5.98 \times 10^5 \exp\left(-\frac{50,770}{RT}\right)$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Report Title	Reaction Kinetics of Oleic acid and Cetyl Alcohol		
By	Mr. Kritsanu	Nankawong	ID.NO. 53010065
	Mr. Kridsada	Wareerat	ID.NO. 53010068
Advisor	Assoc. Prof. Dr. Prakob Kitchaiya		
Report for	Bachelor Degree of Chemical Engineering		
	School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering		
	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang		
Year	2013		

ABSTRACT

This project aims to study the rate equation of esterification reaction of oleic acid and cetyl alcohol using sulfuric acid as a catalyst at 0.145 atm. Three variables that affect the rate of reaction, i.e., reaction temperature (60, 70 and 80 °C), molar ratio of free fatty acid to alcohol used (1 : 1, 1 : 1.5, 1 : 2 and 2 : 1) and amount of sulfuric acid (0.2%, 0.4% and 0.6% of the weight of free fatty acid) were examined by assumption that there is only forward reaction. It was found that the rate equation of this reaction for using the amount of sulfuric acid 0.2% of the weight of free fatty acid is $-r_{FFA} = kC_{FFA}C_{ROH}^{0.1}$ gram mol FFA reacted/(litre·minute) where $k = 5.98 \times 10^5 \exp\left(-\frac{50,770}{RT}\right)$.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กิตติกรรมประกาศ

ปริญญานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดีจากความช่วยเหลือและการให้คำปรึกษาจากอาจารย์และบุคคลหลายท่าน ขอขอบพระคุณ รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา อาจารย์ที่ปรึกษาปริญญานิพนธ์ อาจารย์ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำ อบรมสั่งสอนวิชาความรู้และประสบการณ์ต่างๆ ในการทำวิจัย ตลอดจนการตรวจสอบแก้ไขข้อบกพร่องของปริญญานิพนธ์จนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณ นายอัศวพงศ์ กระจ่าง และนายอำนาจ สุนทรชัชเวช นักศึกษาระดับบัณฑิตศึกษา สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำปรึกษา แนะนำในการศึกษาวิจัยของปริญญานิพนธ์

ขอขอบคุณ คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ เจ้าหน้าที่ประจำสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้ความช่วยเหลือและแนะนำการใช้งานอุปกรณ์สำหรับการศึกษาวิจัย

ขอขอบพระคุณ สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้การสนับสนุนการศึกษานี้

สุดท้ายที่จะขาดไม่ได้ คือ ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่อบรมสั่งสอน สนับสนุนและให้กำลังใจมาโดยตลอด คุณงามความดี ประโยชน์อันพึงมีที่เกิดจากปริญญานิพนธ์เล่มนี้ ผู้จัดทำขอมอบให้แก่ผู้มีพระคุณทุกท่าน หากมีความบกพร่องหรือข้อผิดพลาดประการใด ผู้จัดทำขออภัยไว้ ณ ที่นี้

นายกฤษณ์ นันทวงศ์

นายกฤษดา วาริรัตน์

11 มีนาคม 2557

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ข
กิตติกรรมประกาศ.....	ค
สารบัญ.....	ง
สารบัญตาราง.....	ช
สารบัญรูป.....	ซ
สัญลักษณ์.....	ญ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	2
1.3 ขอบเขตของโครงการ.....	2
1.4 ขั้นตอนการศึกษาของโครงการ.....	2
1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1.1 กรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate).....	3
2.1.2 ไชเอสเทอร์ (Wax ester).....	3
2.1.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของไชเอสเทอร์ (Esterification reaction of wax ester).....	4
2.1.4 กรดไขมัน.....	6
2.1.5 สมการดุลโมลในรูปแบบทั่วไป (General mole balance).....	8
2.1.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor).....	10
2.1.7 ค่าแปลงผันทางเคมี (Conversion).....	13
2.1.8 การหาอัตราการของปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	14
2.1.9 วิธีอินทิกรัล (Integral method).....	15
2.1.10 การแก้สมการเชิงอนุพันธ์ด้วยวิธีออยเลอร์ (Euler method).....	18
2.1.11 การวิเคราะห์ความถดถอย.....	19

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	25
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง.....	25
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	25
3.3 การเตรียมสาร.....	26
3.4 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์.....	26
3.4 วิธีการทดลอง.....	27
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานและการวิเคราะห์ผล.....	28
4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันที่เวลาในการทำปฏิกิริยา ต่างๆ ณ สภาวะต่างๆกัน.....	28
4.2 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา.....	30
4.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์ต่ออัตราการเกิด ปฏิกิริยา.....	32
4.4 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา.....	34
4.5 การวิเคราะห์หาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา เอสเทอร์รีฟเคชันของกรดไขมันอิสระ.....	36
4.5.1 การวิเคราะห์โดยวิธีอินทิกรัล (Integral method).....	36
4.5.2 การวิเคราะห์โดยการประมาณค่าโดยใช้วิธีของออยเลอร์ (Euler's method).....	39
4.6 การทดลองเพิ่มเติมโดยการเพิ่มความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (สภาวะที่ 14).....	46
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	48
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	48
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	48
เอกสารอ้างอิง.....	50
ภาคผนวก.....	52
ภาคผนวก ก. อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	53
ภาคผนวก ข. การหาปริมาณกรดไขมันอิสระ.....	58
ภาคผนวก ค. สภาวะที่ทำการทดลอง.....	60
ภาคผนวก ง. ข้อมูลดิบ.....	61

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้สำหรับงานวิชาการเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้拿去ใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
ตารางที่ 2.1 กรดไขมันอิ่มตัวที่พบได้ทั่วไป.....	6
ตารางที่ 2.2 กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่พบได้ทั่วไป.....	7
ตารางที่ 3.1 ช่วงเวลาและปริมาณในการเก็บสารตัวอย่าง.....	27
ตารางที่ 4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่เวลาในการทำ ปฏิกิริยาต่างๆ ณ สภาวะต่างๆกัน.....	29
ตารางที่ 4.2 ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่หลังจากผ่านการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	30
ตารางที่ ข.1 น้ำหนักน้ำมันตัวอย่าง ปริมาตรของแอลกอฮอล์ และความเข้มข้นของสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้กับปริมาณกรดไขมันอิสระในช่วงต่างๆ.....	58
ตารางที่ ค.1 สภาวะที่ทำการทดลอง.....	60
ตารางที่ ง.1 ปริมาณสารตั้งต้นในแต่ละการทดลอง.....	61
ตารางที่ จ.2 น้ำหนักสารตัวอย่างและปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง.....	62

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์สายโซ่ยาวเกิดเป็นไฮเอสเทอร์.....	4
รูปที่ 2.2 สมการดุลโมลของระบบใดๆ.....	8
รูปที่ 2.3 การแบ่งระบบเป็นปริมาตรเล็กๆ กรณีที่สมบัติต่างๆ ของระบบภายในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าไม่คงที่.....	9
รูปที่ 2.4 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ.....	10
รูปที่ 2.5 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (ก) ปริมาตรคงที่ (ข) ความดันคงที่.....	12
รูปที่ 2.6 การวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกริยาด้วยวิธีอินทิกรัล.....	16
รูปที่ 2.7 กราฟอธิบายวิธีของออยเลอร์.....	19
รูปที่ 2.8 แผนภาพปฏิกริยาที่ขึ้นอยู่กับอันดับกลไกการเกิดปฏิกริยา.....	23
รูปที่ 2.9 กลไกการปฏิกริยาขั้นตอนการเกิดปฏิกริยาและขั้นตอนการยับยั้งเอนไซม์.....	23
รูปที่ 2.10 สมการอัตราการเกิดปฏิกริยาเคมีในงานวิจัยของ T. Garcia และคณะ.....	24
รูปที่ 4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่างๆ ในแต่ละอุณหภูมิ ณ อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์เป็น (ก) 1 : 1 (ข) 1 : 1.5 และ (ค) 1 : 2.....	31
รูปที่ 4.2 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่างๆ ในแต่ละอัตราส่วนโดยโมล ณ อุณหภูมิ (ก) 60 (ข) 70 และ (ค) 80 องศาเซลเซียส.....	33
รูปที่ 4.3 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่างๆ ในแต่ปริมาณกรดซัลฟิวริกโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์เป็น 1 : 1 ณ อุณหภูมิ (ก) 60 และ (ข) 70 องศาเซลเซียส.....	35
รูปที่ 4.4 ค่า $-\ln(1-x)$ ที่เวลาต่างๆ ในแต่ละอุณหภูมิ เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์เป็น 1 : 1.....	38
รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k$ กับ $1/T$	39
รูปที่ 4.6 การเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่คำนวณได้จากผลการทดลองสภาวะที่ (ก) 1 (ข) 2 (ค) 3 (ง) 4 (จ) 5 (ฉ) 6 (ช) 7 (ซ) 8 และ (ณ) 9.....	45
รูปที่ 4.7 การเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่คำนวณได้จากผลการทดลอง สภาวะที่ 14 โดยเทียบกับสภาวะที่ 2.....	46
รูปที่ ก.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน.....	53
รูปที่ ก.2 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ.....	53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษานานาชาติ ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ ก.3	เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (ขวดสามคอ).....	54
รูปที่ ก.4	เครื่องปั่นกวนชนิดแม่เหล็ก.....	54
รูปที่ ก.5	เครื่องควบแน่น.....	55
รูปที่ ก.6	ซิลิกาเจล.....	55
รูปที่ ก.7	เกจวัดความดัน.....	56
รูปที่ ก.8	ปั๊มดูดอากาศ.....	56
รูปที่ ก.9	เครื่องชั่งสารทศนิยม 1 ตำแหน่ง.....	57



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สัญลักษณ์

C_i	ความเข้มข้นของสาร i	$\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$
E	พลังงานกระตุ้น	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
F_i	อัตราการไหลเชิงโมลของสาร i	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
F_{i0}	อัตราการไหลเชิงโมลของสาร i ณ ปากทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
G_i	อัตราการเกิดขึ้นของสาร i ภายในระบบ	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}$
K	ค่าคงที่อัตรา	หน่วยขึ้นกับอันดับปฏิกิริยา
K_0	frequency factor ของการเกิดปฏิกิริยา	-
N_i	จำนวนโมลของสาร i ภายในระบบ	mol
r_i	อัตราการเกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ต่อหน่วยปริมาตรที่ทำปฏิกิริยา	$\text{mol}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{m}^{-3}$
R	ค่าคงที่ของก๊าซ	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$
t	เวลาในการทำปฏิกิริยา	s
T	อุณหภูมิ	K
V	ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์	m^3
X_i	ค่าการแปลงผันทางเคมีของสาร i	-
α, β, γ	อันดับปฏิกิริยา	-

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการ

โดยทั่วไปในอุตสาหกรรมจะใช้ไข (wax) เป็นส่วนผสมในผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง ยา น้ำมันหล่อลื่น น้ำยาเคลือบเงา และสารเคมีอื่นๆ ในอุตสาหกรรม ซึ่งไขสามารถหาได้จากธรรมชาติ การกลั่นปิโตรเลียมและการสังเคราะห์ ไขที่ได้จากธรรมชาติโดยส่วนใหญ่สกัดได้จาก ขี้ผึ้ง ไขจาก วาฬสเปิร์ม น้ำมันโจโจ้บา เป็นต้น แต่อย่างไรก็ตามไขที่หาได้จากธรรมชาตินั้นมีปริมาณไม่เพียงพอต่อความต้องการและมีราคาแพง สำหรับไขที่ได้จากการกลั่นปิโตรเลียมนั้นสกัดได้ยากและมีสารปนเปื้อนสูง ทำให้เมื่อใช้เป็นส่วนผสมในเครื่องสำอางหรือยาอาจเป็นอันตรายต่อร่างกายได้ ดังนั้นจึงมีการสังเคราะห์ไขขึ้นมาใช้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน เรียกไขชนิดนี้ว่า ไขเอสเทอร์ (wax ester) โดยไขที่ได้จากการสังเคราะห์นี้มีสารปนเปื้อนต่ำและใช้ต้นทุนในการสังเคราะห์ต่ำ จึงเหมาะที่จะนำไปใช้ในอุตสาหกรรม

ไขเอสเทอร์ คือ เอสเทอร์สายโซ่ยาวที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของกรดไขมัน (fatty acid) กับแอลกอฮอล์สายโซ่ยาว (long chain alcohol) ที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนตั้งแต่ 12 อะตอมขึ้นไป ปฏิกิริยานี้เรียกว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยทั่วไปแล้วปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นได้ช้ามากจึงมีการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันแบ่งออกเป็น 3 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ และเอนไซม์ โดยในอุตสาหกรรมมักจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์เนื่องจากไม่ก่กรรอนอุปกรณ์และยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ แต่ในการศึกษาทางจลนพลศาสตร์นั้นสามารถทำได้แต่ต้องพิจารณาในส่วนของการถ่ายเทมวลสารด้วย ดังนั้นในโครงการนี้จะทำการทดลองเพื่อหาสมการอัตราของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์โดยใช้กรดซัลฟิวริก (ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กรดไขมันที่ใช้ในการทดลอง คือ กรดโอเลอิก ซึ่งมีปริมาณมากในธรรมชาติ ส่วนแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทดลอง คือ ซีทิลแอลกอฮอล์ สังเคราะห์ได้จากผลผลิตพลอยได้ของการผลิตน้ำมันพืช เนื่องจากปฏิกิริยานี้สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ จึงมีการดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาเพื่อให้สมดุลเลื่อนไปข้างหน้า จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไขเอสเทอร์ออกมามากขึ้น แต่การดึงน้ำออกจากปฏิกิริยานั้นต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส ซึ่งจะทำให้ไขเอสเทอร์ที่ได้มีคุณสมบัติที่ไม่ดี ดังนั้นจึงทดลองที่ความดันต่ำ 0.145 บรรยากาศ เพื่อลดอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาให้เหลือ 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส ทำให้น้ำสามารถระเหยออกได้ที่อุณหภูมิต่ำ จึงไม่ส่งผลต่อคุณสมบัติของไขเอสเทอร์

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันระหว่างกรดโอเลอิกกับซีทิลแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อหาสมการอัตรา (Rate equation)

1.3 ขอบเขตของโครงการ

ทำการทดลองเพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันระหว่างกรดโอเลอิกกับซีทิลแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) ที่สภาวะความดัน 0.145 บรรยากาศ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์สายโซ่ยาวเป็น 1 : 1, 1 : 1.5, 1 : 2 และ 2 : 1 ตามลำดับ ความเร็วรอบของแท่งกวนแม่เหล็กเท่ากับ 300 รอบต่อนาที และใช้กรดซัลฟิวริกประมาณร้อยละ 0.2 โดยปริมาตรของกรดไขมันอิสระ

1.4 ขั้นตอนการศึกษาของโครงการ

1. ศึกษาทฤษฎีเบื้องต้นและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาวิธีการทดลองและอุปกรณ์ที่ใช้
3. ออกแบบการทดลองและจัดเตรียมอุปกรณ์
4. ทำการทดลองการสังเคราะห์ไฮเอสเทอร์
5. วิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันระหว่างกรดโอเลอิกกับซีทิลแอลกอฮอล์
6. สรุปผลการทดลองและจัดทำรูปเล่มปริญญานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่ได้รับจากโครงการ

1. ทราบสมการอัตราของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันระหว่างกรดโอเลอิกกับซีทิลแอลกอฮอล์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อใช้ในการศึกษาและพัฒนาการผลิตไฮเอสเทอร์ในอนาคต
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 กรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate) [1, 2]

เป็นผลผลิตพลอยได้จากอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil refinery industry) โดยส่วนประกอบสำคัญของกรดไขมันคือกรดไขมันอิสระ ซึ่งได้แก่ กลีเซอรไรด์ สเตอรอล วิตามินอี และสารอื่นๆ กรดไขมันปาล์มมีลักษณะเป็นสีน้ำตาลอ่อนและเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่อให้ความร้อนจนกลายเป็นของเหลวจะมีลักษณะเป็นสีน้ำตาล

การนำกรดไขมันปาล์มไปใช้ประโยชน์

1. ใช้เป็นวัตถุดิบในการสกัดวิตามินอีในอุตสาหกรรมโอเลโอเคมีคอล (Oleochemical)
2. อุตสาหกรรมการผลิตสบู่
3. อุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ
4. ใช้เป็นอาหารสำหรับสัตว์

แต่ทางเลือกในการเพิ่มมูลค่าสำหรับกรดไขมันปาล์มที่ดี คือ การนำไปสังเคราะห์เป็นไขเอสเทอร์

2.1.2 ไขเอสเทอร์ (Wax esters) [1, 2]

เป็นเอสเทอร์สายโซ่ยาวที่ผลิตได้จากธรรมชาติ การกลั่นปิโตรเลียม และการสังเคราะห์ ไขเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากธรรมชาติโดยส่วนใหญ่สกัดได้จาก ขี้ผึ้ง ไขจากวาฬสเปิร์ม และน้ำมันโจโจ้บา ซึ่งมีปริมาณไม่เพียงพอต่อความต้องการและมีราคาแพง สำหรับไขเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากการกลั่นปิโตรเลียมนั้นมีปริมาณมากเพียงพอ แต่สกัดได้ยากและมีสารปนเปื้อนสูง ส่วนไขเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากการสังเคราะห์จะมีสารปนเปื้อนต่ำและใช้ต้นทุนในการสังเคราะห์ต่ำ สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยทั่วไป ไขเอสเทอร์มักถูกใช้เป็นส่วนผสมในผลิตภัณฑ์สำหรับอุตสาหกรรมการผลิตเครื่องสำอาง ยา น้ำมันหล่อลื่น น้ำมันเคลือบเงา และสารเคมีอื่นๆ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของไขเอสเทอร์ (Esterification reaction of wax esters) [1, 2, 10]

เป็นกระบวนการในการสังเคราะห์ไขเอสเทอร์ ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์สายโซ่ยาวที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนตั้งแต่ 12 อะตอมขึ้นไป โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ คือ ไขเอสเทอร์ และผลิตภัณฑ์ข้างเคียง คือ น้ำ แสดงได้ดังรูป 2.1



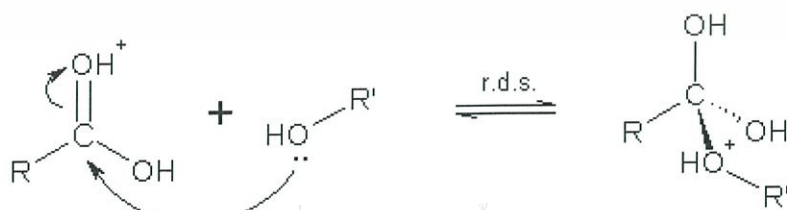
รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์สายโซ่ยาวเกิดเป็นไขเอสเทอร์

โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์ที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีขั้นตอนดังนี้

ขั้นที่ 1

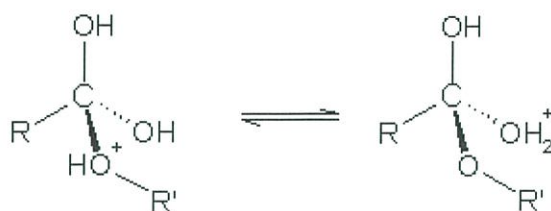


ขั้นที่ 2

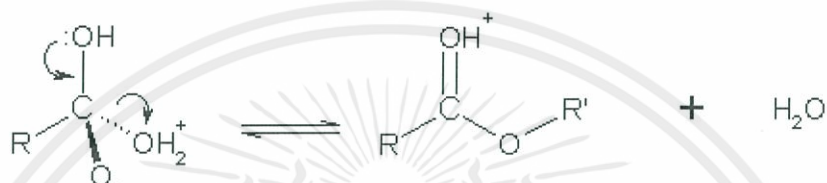


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ขั้นที่ 3



ขั้นที่ 4



ขั้นที่ 5



เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริเคชันของไฮเอสเทอร์ เป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ ดังนั้นจึงต้องเติมแอลกอฮอล์ให้มากเกินพอหรือดึงน้ำออกจากผลิตภัณฑ์ เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าและเกิดไฮเอสเทอร์มากขึ้น

ปัจจัยที่ต้องคำนึงถึงในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริเคชันของไฮเอสเทอร์ มีหลายปัจจัยดังนี้

1. อุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
2. อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์และกรดไขมัน
3. ปริมาณและชนิดของกรดไขมันอิสระ
4. ปริมาณและชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา
5. เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่ 6. ความเร็วรอบในการปั่นกวั้น การศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อี 7. ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้น เนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.4 กรดไขมัน [5, 6]

เป็นกรดคาร์บอกซิลิกชนิดหนึ่งประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิล ($-COOH$ หรือ $-CO_2H$) เพียง 1 หมู่ ต่ออยู่กับสายของไฮโดรคาร์บอนแบบไม่มีกิ่งที่อิ่มตัวหรือไม่อิ่มตัวก็ได้ สายไฮโดรคาร์บอนที่อิ่มตัวคือ พันธะระหว่างคาร์บอนเป็นพันธะโคเวเลนต์ชนิดพันธะเดี่ยว ($C-C$) ทั้งหมด ส่วนสายไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวคือ พันธะระหว่างคาร์บอนเป็นพันธะโคเวเลนต์ชนิดพันธะเดี่ยวและพันธะโคเวเลนต์ชนิดพันธะคู่ ($C=C$) รวมอยู่ด้วย กรดไขมันในธรรมชาติมักมีอะตอมของคาร์บอนเป็นจำนวนคู่ ระหว่าง 4-24 อะตอม ที่พบมากคือ 16 และ 18 อะตอม มีสูตรทั่วไป $RCOOH$ มี 2 ประเภทดังนี้

ก. กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid)

เป็นกรดไขมันที่โมเลกุลไม่มีพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนหรือพันธะระหว่างคาร์บอนยึดเหนี่ยวด้วยพันธะเดี่ยวทั้งหมด แสดงไว้ดังตารางที่ 2.1 มีสูตรทั่วไปเป็น $C_nH_{2n}O_2$ หรือ $C_nH_{2n+1}COOH$ หรือเขียนสูตรได้เป็น $CH_3(CH_2)_nCOOH$ เมื่อ n เป็นจำนวนเต็มใดๆ ตัวอย่างกรดไขมันอิ่มตัว เช่น กรดลอริก (Lauric acid) กรดไมริสติก (Myristic acid) กรดปาล์มมิติก (Palmitic acid) กรดสเตียริก (Stearic acid) เป็นต้น กรดไขมันอิ่มตัวที่พบมากที่สุดคือ กรดสเตียริก

ตารางที่ 2.1 กรดไขมันอิ่มตัวที่พบได้ทั่วไป

กรดไขมัน	สูตรโครงสร้างอย่างย่อ	จุดหลอมเหลว ($^{\circ}C$)	ตัวอย่างแหล่งที่พบ
กรดลอริก	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$	44.2	น้ำมันมะพร้าว
กรดไมริสติก	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	53.9	น้ำมันมะพร้าว ลูกจันทน์เทศ
กรดปาล์มมิติก	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	63.1	น้ำมันปาล์ม ไขมันสัตว์
กรดสเตียริก	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	69.6	ไขมันพืชและสัตว์
กรดอะราซิดิก (Arachidic acid)	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	76.5	น้ำมันถั่วลิสง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่ควรนำข้อมูลไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของลิขสิทธิ์

ข. กรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid)

เป็นกรดไขมันที่โมเลกุลมีพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอนอย่างน้อย 1 พันธะ ถ้าเกิดมีพันธะคู่ระหว่างอะตอมคาร์บอน 1, 2, 3 พันธะ จะทำให้อะตอมของไฮโดรเจนจะลดลงเป็น 2, 4, 6 อะตอม ตามลำดับ แสดงไว้ดังตารางที่ 2.2 ถ้าหมู่คาร์บอกซิลิก 1 หมู่ต่ออยู่กับไฮโดรคาร์บอนที่มีพันธะคู่รวมอยู่ด้วย อาจมีตั้งแต่ 1 พันธะคู่ เรียกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงเดี่ยว และ 2 พันธะคู่ขึ้นไป เรียกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อน พันธะคู่ในกรดไขมันต้องอยู่ห่างกัน 2 คาร์บอน ดังนี้ $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ เสมอ ตัวอย่างกรดไขมันไม่อิ่มตัว เช่น กรดปาล์มมิโตเลอิก (Palmitoleic acid) กรดโอเลอิก (Oleic acid) กรดไลโนเลอิก (Linoleic acid) กรดไลโนเลนิก (Linolenic acid) เป็นต้น กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่พบมากที่สุดคือ กรดโอเลอิก

ตารางที่ 2.2 กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่พบได้ทั่วไป

กรดไขมัน	สูตรโครงสร้างอย่างย่อ	จุดหลอมเหลว (°C)	จำนวนพันธะคู่ระหว่างคาร์บอน	ตัวอย่างแหล่งที่พบ
กรดปาล์มมิโตเลอิก	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-0.5	1	ไขมันพืชและสัตว์
กรดโอเลอิก	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	13.4	1	ไขมันพืชและสัตว์
กรดไลโนเลอิก	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	-5	2	น้ำมันพืช
กรดไลโนเลนิก	$\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	-11	3	น้ำมันพืช
กรดอะราชิโดนิก (Arachidonic acid)	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	-49.5	4	ไขมันสัตว์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2.1.5 สมการดุลโมลในรูปแบบทั่วไป (General mole balance) [7, 8]

สำหรับการดุลโมลสารของระบบหนึ่งๆ อันดับแรกจะต้องกำหนดขอบเขตของระบบที่ต้องการศึกษาก่อน ปริมาตรที่ถูกปิดล้อมด้วยขอบเขตนี้ คือ ปริมาตรของระบบที่สนใจ แล้วจึงเลือกสารขึ้นมาเพียงชนิดเดียว เพื่อดุลโมลของสาร j ในปริมาตรของระบบ โดยสาร j จะเป็นสารเคมีที่ต้องการศึกษา เช่น น้ำ หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงได้ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 สมการดุลโมลของระบบใดๆ

$$\begin{bmatrix} \text{อัตราการไหลเชิง} \\ \text{โมลของสาร } j \\ \text{เข้าสู่ระบบ} \\ \text{(mole/time)} \end{bmatrix} - \begin{bmatrix} \text{อัตราการไหลเชิง} \\ \text{โมลของสาร } j \\ \text{ออกจากระบบ} \\ \text{(mole/time)} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{อัตราการที่} \\ \text{เกิดขึ้นของสาร } j \\ \text{ภายในระบบ} \\ \text{(mole/time)} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{อัตราการสะสม} \\ \text{ของสาร } j \\ \text{ภายในระบบ} \\ \text{(mole/time)} \end{bmatrix} \quad (2.1)$$

จากรูปที่ 2.2 และสมการ (2.1) จะได้สมการดุลโมลของสาร j ในระบบ ณ เวลา t ดังนี้

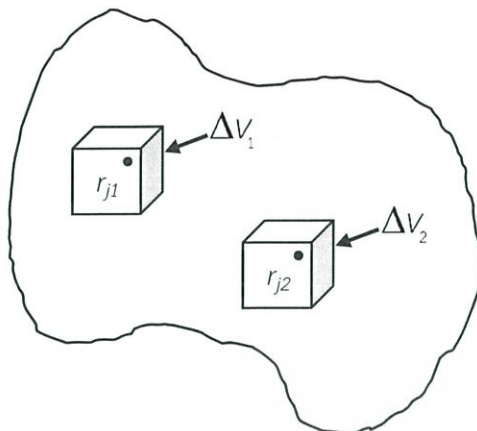
$$F_{j0} - F_j + G_j = \frac{dN_j}{dt} \quad (2.2)$$

เมื่อ N_j คือ จำนวนโมลของสาร j ในระบบ ณ เวลา t

กรณีที่สมบัติต่างๆ ของระบบ มีค่าคงที่ตลอดภายในระบบ สามารถคำนวณหาอัตราการเกิดขึ้นของสาร j ภายในระบบได้จากผลคูณของ อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j (r_j) กับปริมาตรรวมของระบบ (V) แสดงได้ดังสมการต่อไปนี้

$$G_j = r_j V \quad (2.3)$$

กรณีที่สมบัติต่างๆ ของระบบภายในเครื่องปฏิกรณ์มีค่าไม่คงที่ ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j มีค่าขึ้นกับตำแหน่งภายในเครื่องปฏิกรณ์ การหาอัตราการเกิดขึ้นของสาร j ภายในระบบ จะทำได้โดยแบ่งปริมาตรที่เกิดปฏิกิริยาให้มีขนาดเล็กมาก แล้วพิจารณาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j ภายในปริมาตรเล็กๆ ที่ตำแหน่งต่างๆ ดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 การแบ่งระบบเป็นปริมาตรเล็กๆ กรณีที่สมบัติต่างๆ ของระบบภายในเครื่องปฏิกรณ์
มีค่าไม่คงที่

อัตราการเกิดขึ้นของสาร j (ΔG_{j1}) ในเทอมของ r_{j1} และปริมาตรเล็กๆ (ΔV_1) แสดงได้ดังนี้

$$\Delta G_{j1} = r_{j1} \Delta V_1 \quad (2.4)$$

ดังนั้น อัตราการเกิดขึ้นของสาร j ภายในระบบที่ถูกแบ่งออกเป็น M ส่วน สามารถคำนวณได้จาก

$$G_j = \sum_{i=1}^M \Delta G_{ji} = \sum_{i=1}^M r_{ji} \Delta V_i \quad (2.5)$$

เมื่อ $M \rightarrow \infty$ และ $\Delta V_i \rightarrow 0$ จะได้ว่า

$$G_j = \int_V r_j dV \quad (2.6)$$

แทนค่า G_j ลงในสมการที่ (2.2) จะได้

$$F_{j0} - F_j + \int_V r_j dV = \frac{dN_j}{dt} \quad (2.7)$$

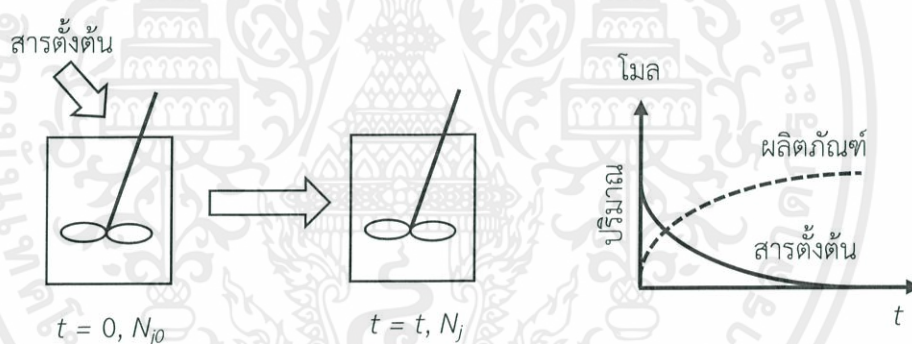
สมการ (2.7) เป็นสมการดุลโมลในรูปทั่วไปของสาร j ที่สามารถนำไปใช้สร้างสมการออกแบบ (design equation) สำหรับเครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่างๆ โดยจะต้องกำหนดสภาวะปฏิบัติงานของ
 เอกสารนี้คือเครื่องปฏิกรณ์อุดมคติ (ideal reactor) ชนิดต่างๆ เช่น จะต้องกำหนดเวลาที่ใช้ในการปฏิบัติงาน
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ที่ทำงานภายใต้สภาวะปฏิบัติงานหนึ่งๆ เพื่อให้ได้ค่าแปลงผันทางเคมี (conversion) ของสารตั้งต้นตามต้องการ

2.1.6 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) [7, 8]

เครื่องปฏิกรณ์แบบกะเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้เมื่อต้องการผลิตสารในปริมาณน้อยๆ (small-scale operation) เช่น ใช้ในขั้นทดสอบเบื้องต้นระหว่างการพัฒนากระบวนการใหม่ การผลิตสารคุณภาพสูง และการผลิตสารราคาแพง นอกจากนี้ยังถูกนำไปใช้ในกระบวนการที่ไม่สามารถปรับปรุงให้ดำเนินการด้วยวิธีแบบต่อเนื่องได้

เครื่องปฏิกรณ์แบบกะมีข้อดีที่สำคัญ คือ สามารถเพิ่มค่าการแปลงผันทางเคมีของสารตั้งต้นได้ด้วยวิธีง่ายๆ คือ เพียงปล่อยให้สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันในเครื่องปฏิกรณ์นานขึ้นเท่านั้น แต่มีข้อเสียที่สำคัญ คือ มีค่าใช้จ่ายในการดำเนินงานแต่ละครั้ง (labor cost and operating cost per batch) สูง และคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตแต่ละครั้งอาจมีการเปลี่ยนแปลง ทำให้ยากแก่การควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์



รูปที่ 2.4 การทำงานของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

รูปที่ 2.4 แสดงรูปแบบของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ใช้งานโดยบรรจุสารตั้งต้นลงในเครื่องปฏิกรณ์ที่เวลาเริ่มต้น ($t = 0$) และกวนสารตั้งต้นให้ผสมกัน แล้วปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนกระทั่งได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการ จากนั้นจึงเอาผลิตภัณฑ์ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ตอนสุดท้ายที่เวลา t ดังนั้นจึงสามารถพิจารณาได้ว่า ระหว่างการใช้งานเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเป็นระบบปิด เนื่องจากไม่มีการเติมหรือดึงสารใดๆ ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ในขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินอยู่

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สมมติให้ ภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุดมคติ (ideal batch reactor) เกิดการผสมอย่างสมบูรณ์ (perfect mixing) จะได้ว่าคุณสมบัติต่างๆ ของสารทุกชนิด และอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร j มีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับตำแหน่งภายในเครื่องปฏิกรณ์ ดังนั้น

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

สมการดุลโมลของสาร j สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอุดมคติ แสดงได้ดังสมการ (2.9)

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

พิจารณาปฏิกิริยา isomerization ของสาร A ที่เกิดในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ



เมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น จำนวนโมลของสาร A ภายในเครื่องปฏิกรณ์จะลดลง ในขณะที่จำนวนโมลของสาร B จะเพิ่มขึ้นตามเวลา (ดังรูปที่ 2.4) ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบกะเพื่อใช้ผลิตสาร B จำเป็นต้องทราบเวลาที่ต้องใช้เพื่อให้สาร A มีจำนวนลดลงจาก N_{A0} เหลือ N_{A1} หรือสาร B เกิดขึ้นเท่ากับ N_{B1} ซึ่งสามารถจัดรูปสมการที่ (2.9) ได้ดังนี้

$$dt = \frac{dN_A}{r_A V} \quad (2.10)$$

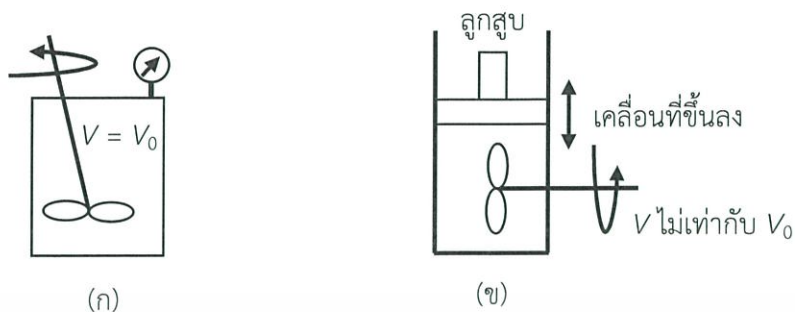
นำสมการ (2.10) มาอินทิเกรตโดยใส่ขอบเขต เมื่อเวลา $t = 0$ มีสาร A อยู่ N_{A0} โมล และเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปเป็นเวลา t_1 มีสาร A เหลืออยู่ N_{A1} ได้ดังนี้

$$t_1 = \int_{N_{A0}}^{N_{A1}} \frac{dN_A}{r_A V} \quad (2.11)$$

สมการที่ (2.11) คือ รูปอินทิกรัลของสมการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ

เครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ใช้ทำปฏิกิริยาในวัฏภาคแก๊ส สามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ เครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตรคงที่ (constant-volume batch reactor) และเครื่องปฏิกรณ์แบบกะความดันคงที่ (constant-pressure batch reactor) ดังแสดงในรูปที่ 2.5

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 2.5 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (ก) ปริมาตรคงที่ (ข) ความดันคงที่

สมการดุลโมลของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตรคงที่ในรูปของความเข้มข้นของสาร j เขียนได้
ดังสมการ

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} = \frac{d(N_j / V)}{dt} \quad (2.12)$$

$$r_j = \frac{dC_j}{dt} \quad (2.13)$$

สมการดุลโมลของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะความดันคงที่ในรูปของความเข้มข้นของสาร j เขียนได้
ดังสมการ

$$r_j = \frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} = \frac{d(C_j / V)}{dt} \quad (2.14)$$

$$r_j = \frac{dC_j}{dt} + \frac{C_j}{V} \frac{dV}{dt}$$

หรือ

$$r_j = \frac{dC_j}{dt} + C_j \frac{d \ln V}{dt} \quad (2.15)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ข้อสังเกต

1. ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ หมายถึง ปริมาตรที่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นซึ่งอาจไม่เท่ากับ ปริมาตรภาชนะ
2. การที่เครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตรคงที่และเครื่องปฏิกรณ์แบบกะความดันคงที่มีสมการดุลโมลต่างกัน แสดงให้เห็นว่าเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองชนิดมีพฤติกรรมต่างกัน

2.1.7 ค่าแปลงผันทางเคมี (Conversion) [7, 8]

ค่าแปลงผันทางเคมีเป็นปริมาณที่บอกว่าปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากน้อยเพียงใด ในการพิจารณาค่าการแปลงผันทางเคมี จะต้องเลือกสารตั้งต้นหนึ่งชนิด เพื่อใช้เป็นบรรทัดฐาน ในการคำนวณ (basis of calculation) และพิจารณาสารอื่นที่เหลือโดยสร้างความสัมพันธ์เทียบกับ สารตั้งต้นดังกล่าว ซึ่งโดยทั่วไปควรเลือกสารตั้งต้นที่ถูกใช้หมดไปเมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินจนสิ้นสุด (สารตั้งต้นที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา; limiting reactant) เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณ

การพิจารณาว่าสารตั้งต้นชนิดใดเป็นสารตั้งต้นที่เป็นตัวกำหนดปฏิกิริยา ทำโดยการพิจารณา สัดส่วนของสารตั้งต้นที่ถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ตามหลักมวลสารสัมพันธ์ทั่วไปเทียบกับเลข ดุลสมการ (stoichiometric ratio) ดังนี้

แสดงปฏิกิริยาเคมีทั่วไป



เมื่อพิจารณาสาร A เป็นบรรทัดฐานในการคำนวณ จะคำนวณค่าต่างๆ เทียบกับสาร A เมื่อ สาร A ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยา 1 โมล เพื่อความสะดวกจึงเขียนสมการเคมีใหม่ได้ ดังนี้



เนื่องจากค่าการแปลงผันทางเคมีเป็นปริมาณที่บอกว่าปฏิกิริยาดำเนินไปได้มากน้อยเพียงใด ซึ่งนิยามดังกล่าว สามารถคำนวณหาค่าแปลงผันทางเคมีของสารตั้งต้น A (X_A) จาก อัตราส่วน “จำนวนโมลของสาร A ที่ถูกใช้ไปในการทำปฏิกิริยา” ต่อ “จำนวนโมลของสาร A ที่ถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์” แสดงดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลง $X_A = \frac{\text{moles of A reacted}}{\text{moles of A fed}}$ ของเอกสารทุกครั้งที่มีการใช้ (2.18)

การพิจารณาค่าการแปลงผันทางเคมีของสารต่างๆ และการดำเนินไปของปฏิกิริยาจะเทียบ กับค่าการแปลงผันทางเคมีของสาร A เพียงชนิดเดียวเท่านั้น และสามารถใช้สัญลักษณ์ X_A หรือ X แทนกันได้ สำหรับระบบที่มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นเพียงปฏิกิริยาเดียว

ในกรณีปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ (irreversible reaction) ปฏิกิริยาจะหยุดลงเมื่อ สารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งหมดไป ดังนั้นค่าการแปลงผันทางเคมีสูงสุดที่เป็นไปได้ คือ 1.0

ในกรณีปฏิกิริยาผันกลับได้ (reversible reaction) ค่าการแปลงผันทางเคมีจะเพิ่มขึ้น จนกระทั่งปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลของการทำปฏิกิริยา ค่าการแปลงผันทางเคมีก็จะมีค่าคงที่ ดังนั้น ค่าการแปลงผันทางเคมีสูงสุดที่เป็นไปได้ คือ ค่าการแปลงผันทางเคมีที่สมดุล (equilibrium conversion, X_{eq})

2.1.8 การหากฎอัตราของปฏิกิริยาเอกพันธ์ [7, 8]

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอกพันธ์ทำโดยใช้เครื่องปฏิกิริยาแบบกะ ทำงาน ภายใต้สภาวะอุณหภูมิและปริมาตรคงที่ (isothermal and constant volume batch reactor) ทั้งนี้เพราะเครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ไม่ยุ่งยากซับซ้อน และการวิเคราะห์ข้อมูลทำได้ง่าย เนื่องจาก เครื่องปฏิกรณ์แบบกะทำงานภายใต้สภาวะไม่คงตัว ดังนั้นจึงต้องเก็บข้อมูลที่แสดงสัดส่วนการดำเนิน ไปของปฏิกิริยา (extent of reaction) ณ เวลาต่างๆ เพื่อหาค่าการแปลงผันทางเคมีของปฏิกิริยา ณ เวลาต่างๆ ซึ่งในทางปฏิบัติสามารถหาได้โดยการวัดหรือติดตามการเปลี่ยนแปลงของ

1. ความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ตัวใดตัวหนึ่ง
2. คุณสมบัติทางกายภาพของระบบ เช่น ค่าการนำไฟฟ้า ฯลฯ
3. ความดันรวมของเครื่องปฏิกรณ์ เมื่อปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงจำนวนโมลรวม

สมการดุลโมลของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตรคงที่ ในรูปความเข้มข้นของสาร j สามารถเขียนได้ ดังสมการ (2.19)

$$\frac{1}{V} \frac{dN_j}{dt} = \frac{d(N_j / V)}{dt} = \frac{dC_j}{dt} = r_j \quad (2.19)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ถ้าปฏิกิริยาที่พิจารณาเกิดในสถานะแก๊สที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับแก๊สอุดมคติ สามารถเปลี่ยนสมการที่ (2.19) ให้อยู่ในรูปของการเปลี่ยนแปลงความดันได้ ดังนี้

$$\frac{1}{RT} \frac{dP_j}{dt} = r_j \quad (2.20)$$

สมการที่ (2.19) และ (2.20) จะใช้วิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตรคงที่ ในการทดลองถ้าไม่วัดความเข้มข้นของสาร หรือความดัน ก็จะต้องเปลี่ยนคุณสมบัติที่วัดให้กลายเป็นความเข้มข้น หรือความดันก่อน แล้วจึงนำไปวิเคราะห์ผลต่อไป

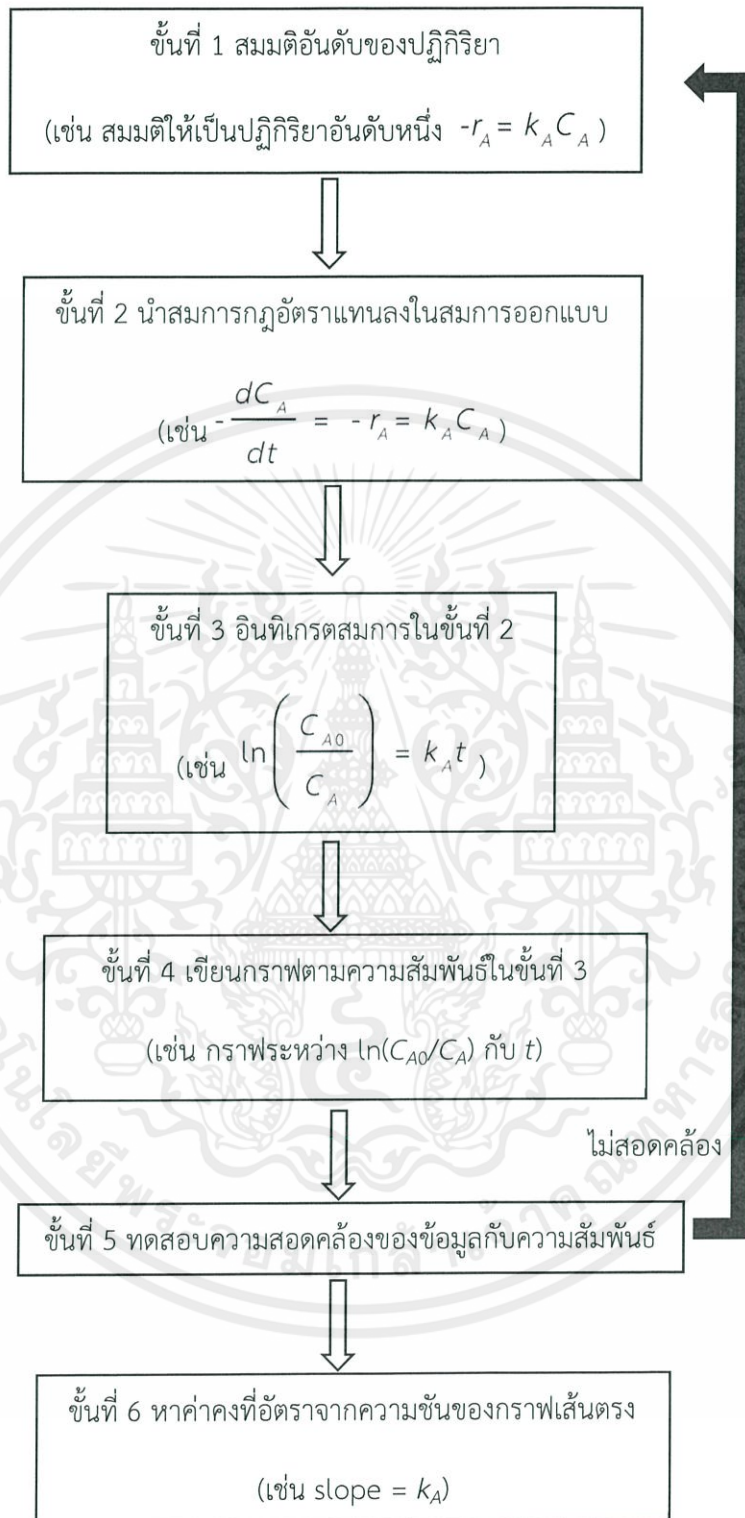
เทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลองมีอยู่หลายวิธีด้วยกัน ได้แก่ วิธีเชิงอนุพันธ์ (differential method), วิธีอินทิกรัล (integral method), วิธีอัตราที่เวลาเริ่มต้น (initial rate method), และวิธีครึ่งชีวิต (half-life method)

2.1.9 วิธีอินทิกรัล (Integral method) [7, 8]

รูปที่ 2.6 แสดงขั้นตอนการวิเคราะห์ข้อมูลด้วยวิธีอินทิกรัลสำหรับปฏิกิริยาที่มีกฎอัตราแบบกฎกำลัง ขั้นตอนแรกจะต้องสมมติอันดับปฏิกิริยาก่อน เพื่อนำสมการกฎอัตรามาแทนในสมการออกแบบของเครื่องปฏิกรณ์แบบกะอนุหภูมิและปริมาตรคงที่ (สมการที่ 2.19) แล้วอินทิเกรตสมการดังกล่าว จากนั้นจึงนำผลการทดลองมาวิเคราะห์ว่าสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์หรือไม่ เมื่อได้อันดับปฏิกิริยาที่ถูกต้องแล้ว จึงจะสามารถนำสมการของการอินทิเกรตและกราฟไปคำนวณค่าคงที่อัตราได้

ข้อสังเกต: การวิเคราะห์ข้อมูลด้วยวิธีอินทิกรัลไม่คำนวณอันดับของปฏิกิริยาได้โดยตรง แต่จะทราบอันดับของปฏิกิริยาจากการพิจารณาความสอดคล้องของผลการทดลองกับรูปแบบของสมการที่ได้จากการอินทิเกรต (วิธีเชิงอนุพันธ์สามารถคำนวณอันดับของปฏิกิริยาได้โดยตรง) ดังนั้นวิธีอินทิกรัลจึงนิยมใช้ในกรณีทราบอันดับของปฏิกิริยาแล้ว และต้องการหาเฉพาะค่าคงที่อัตราเท่านั้น

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
รูปที่ 2.6 การวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาด้วยวิธีอินทิกรัล

สำหรับกรณีทีพิจารณาปฏิกิริยา



ที่มีกฎอัตราตั้งสมการที่ (2.21)

$$-r_A = k_A C_A^\alpha \quad (2.21)$$

นำกฎอัตราที่สมมติขึ้นแทนลงในสมการที่ (2.19)

$$-\frac{dC_A}{dt} = -r_A = k_A C_A^\alpha \quad (2.22)$$

ปฏิกิริยาทั่วไปจะมีอันดับ 0, 1 หรือ 2 ดังนั้นจึงสมมติ $\alpha = 0, 1$ และ 2 แล้วหาผลเฉลยของสมการที่ (2.22) ในแต่ละกรณี โดยกำหนดขอบเขตในการอินทิเกรต ดังนี้

$$\text{ที่ } t = 0 \rightarrow C_A = C_{A0} \text{ และ ที่ } t \text{ ใดๆ } \rightarrow C_A = C_A$$

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A \quad (2.23)$$

$$-\frac{dC_A}{C_A} = k_A dt$$

อินทิเกรต ที่ $t = 0 \rightarrow C_A = C_{A0}$ และ ที่ t ใดๆ $\rightarrow C_A = C_A$

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

$$\ln(C_{A0} - C_A) = k_A (t - 0)$$

$$\ln\left(\frac{C_{A0}}{C_A}\right) = k_A t \quad (2.24)$$

เมื่อเขียนสมการในรูปค่าการแปลงผันทางเคมีจะได้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

$$\frac{dX}{dt} = k_A (1 - X) \quad (2.25)$$

$$\frac{dX}{(1-X)} = k_A dt$$

อินทิเกรต ที่ $t = 0 \rightarrow X = 0$ และ ที่ t ใดๆ $\rightarrow X = X$

$$\int_0^X \frac{dX}{(1-X)} = k_A \int_0^t dt$$

$$-\ln(1-X) = k_A t \quad (2.26)$$

เมื่อนำผลการทดลองมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln(C_{A0}/C_A)$ กับ t หรือ $-\ln(1-X)$ กับ t แล้ว จะได้กราฟเส้นตรงที่มีจุดตัดแกน y ที่จุดกำเนิด แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และหาค่าคงที่อัตราได้จากความชันของเส้นกราฟนั้น ($k_A = \text{slope}$)

2.1.10 การแก้สมการเชิงอนุพันธ์ด้วยวิธีออยเลอร์ (Euler method) [11]

ในงานด้านวิศวกรรมจะใช้สมการเชิงอนุพันธ์สำหรับช่วยในการอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆ ของปัญหาในระบบ แต่ในการคำนวณโดยส่วนใหญ่ จะใช้สมการเชิงอนุพันธ์อย่างง่ายไม่ซับซ้อนนัก เพื่อความสะดวกในการคำนวณและเป็นแนวทางให้ศึกษาสมการเชิงอนุพันธ์ที่ซับซ้อนเพิ่มเติมต่อไป

อนุพันธ์ของฟังก์ชันคืออัตราการเปลี่ยนแปลงของฟังก์ชันหรือสมการ สมการที่สามารถพบได้ โดยทั่วไปเขียนอยู่ในรูปของสมการอนุพันธ์ เช่น สมการ $r_A = dc_A/dt$ ใช้สำหรับหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของสาร A จากอัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเทียบกับเวลา สมการ $a = dv/dt$ ใช้สำหรับหาความเร่งจากอัตราการเปลี่ยนแปลงความเร็วเทียบกับเวลา เป็นต้น ค่าที่ได้อาจเขียนได้ เป็น $r_A = c_A(t)$ (ไม่นิยมเขียน) และ $a = v'(t)$ ตามลำดับ กล่าวได้ว่าค่าที่ได้เป็นฟังก์ชันของเวลาใดๆ ซึ่งพิจารณาจากการหาอนุพันธ์ จึงสรุปได้ว่าการหาอนุพันธ์ คือ การแก้สมการเชิงอนุพันธ์เพื่อหาคำตอบของสมการ ในการศึกษาจะแทนตัวแปรต่างๆ ด้วย x, y และแทนอนุพันธ์ของ ตัวแปรด้วย x', y'

การแก้สมการเชิงอนุพันธ์มีอยู่หลายวิธีด้วยกัน แต่วิธีที่ง่ายและเป็นที่ยอมรับก็คือวิธีของออยเลอร์ สามารถคำนวณได้ดังสมการ (2.27)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 $y_{x+h} = y_x + hy'_x \quad (2.27)$
 ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

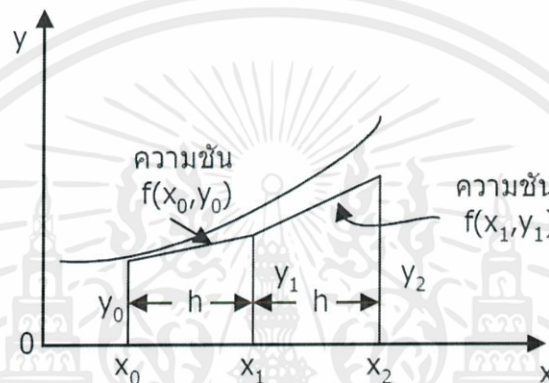
เมื่อ $y'_x = dy_x/dx_x$

h = เป็นขนาดขั้นที่ใช้ในการคำนวณโดยจะเป็นค่าคงที่ค่าหนึ่ง ($x_{x+h} - x_x$)

y_x = ตัวแปร y ที่จุด $x = x_x$

y_{x+h} = ตัวแปร y ที่ต้องการทำนายค่าใหม่จากตัวแปรเก่า y_x (y ที่จุด $x = x_{x+h}$)

แสดงการอธิบายวิธีของออยเลอร์ได้ ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 กราฟอธิบายวิธีของออยเลอร์

2.1.11 การวิเคราะห์ความถดถอย [11-13]

การวิเคราะห์ความถดถอย (Regression Analysis) เป็นวิธีการทางสถิติสำหรับหาตัวแปรที่เหมาะสมและศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตั้งแต่ 2 ตัวขึ้นไป โดยการทำนายค่าของตัวแปรตัวหนึ่ง y จากตัวแปรอื่นๆ x ที่มีความสัมพันธ์กับตัวแปรที่ต้องการทำนาย โดยจะต้องมีการกำหนดหรือทราบค่าตัวแปรอื่นๆ ก่อนล่วงหน้า

ในการวิเคราะห์ความถดถอยวัตถุประสงค์ คือ

1. เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรว่ามีความสัมพันธ์หรือไม่และมีความสัมพันธ์กันมากน้อยแค่ไหน ถ้า x และ y มีความสัมพันธ์กันมาก แสดงว่าเมื่อ x มีค่าเปลี่ยนแปลงไป จะมีผลกระทบต่อค่า y เป็นอย่างมาก แต่ถ้า x และ y มีความสัมพันธ์กันน้อย แสดงว่าถ้า x มีค่าเปลี่ยนแปลงไปจะมีผลกระทบต่อค่า y ค่อนข้างน้อย

2. ใช้ความสัมพันธ์ที่วิเคราะห์ได้มาทำนายหรือประมาณค่าตัวแปรในอนาคตเมื่อกำหนดค่าของตัวแปรอื่นๆ ให้

การหารูปแบบความสัมพันธ์ระหว่าง x และ y นั้น ขั้นแรกให้นำข้อมูลของตัวแปรทั้งสองมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ ซึ่งเรียกว่า แผนภาพการกระจาย (Scatter Diagram) จากแผนภาพการกระจายที่ได้ ความสัมพันธ์ของตัวแปรทั้งสองอาจอยู่ในรูปใดรูปหนึ่ง เช่น เส้นตรง พาราโบลา เอ็กซีโพเนนเชียล เป็นต้น

การวิเคราะห์ความถดถอยจะแบ่งเป็น 2 ประเภท คือ

1. การวิเคราะห์ความถดถอยอย่างง่าย (simple regression analysis) เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตาม y 1 ตัวแปร กับตัวแปรอิสระ x 1 ตัวแปร สมมติความสัมพันธ์ระหว่าง y กับ x ในรูปเชิงเส้น ซึ่งมีสมการเส้นถดถอย ดังนี้

$$y_i = \beta_0 + \beta_1 x_i + \varepsilon_i \quad (2.28)$$

ในความเป็นจริงอาจไม่สามารถเก็บข้อมูลทั้งหมดได้ จึงต้องใช้การสุ่มตัวอย่างมาใช้ในการสร้างสมการถดถอย ซึ่งเป็นสมการถดถอยที่ได้จากการประมาณ อยู่ในรูปของ

$$y_{predict} = a + bx_i \quad (2.29)$$

จะมีความคลาดเคลื่อนเป็น

$$e_i = y_i - \bar{y}_i \quad (2.30)$$

การประมาณสมการถดถอยที่ดี ควรเป็นสมการถดถอยที่ทำให้เกิดความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด วิธีที่นิยมใช้ คือ วิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least square method) ที่กำหนดให้ความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อน (error sum of square) คือ ผลบวกกำลังสองของความคลาดเคลื่อน หรือผลต่างระหว่าง y_i และ $y_{predict}$ ให้มีค่าน้อยที่สุด

$$S_E = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - y_{predict})^2 \quad (2.31)$$

2. การวิเคราะห์ความถดถอยเชิงซ้อน (multiple regression analysis) เป็นการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตาม y 1 ตัวแปร กับ ตัวแปรอิสระ x ตั้งแต่ 2 ตัวแปรขึ้นไป โดยที่รูปแบบและการศึกษาจะทำเช่นเดียวกับการวิเคราะห์ความถดถอยอย่างง่าย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อการเรียนการสอนเท่านั้น ไม่สามารถนำไปใช้เพื่อการพาณิชย์อื่น ๆ ได้

ค่าสถิติที่ใช้ในการวิเคราะห์ความถดถอย เนื่องจากวัตถุประสงค์ที่สำคัญของการสร้างสมการเส้นถดถอยขึ้นมาก็เพื่อประมาณหรือทำนายตัวแปร เพื่อความมั่นใจว่าสมการเส้นถดถอยที่สร้างขึ้น

มากนั้น สามารถนำไปประมาณหรือทำนายตัวแปรได้จริง ต้องมีการทดสอบโดยอาศัยค่าสถิติต่างๆ ได้แก่

สัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (coefficient of determination) หมายถึง สัดส่วนตัวแปรอื่นๆ สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรที่ต้องการทำนายได้มากน้อยแค่ไหน หรือสัดส่วนของความแปรปรวนที่สามารถอธิบายได้ด้วยตัวแบบเหมาะสม

$$R^2 = \frac{S_T - S_E}{S_T} \quad (2.32)$$

เมื่อความแปรปรวนของค่าตัวแปรที่ต้องการทำนายทั้งหมด (total sum of squares) คือ ผลบวกกำลังสองของผลต่างระหว่าง y_i และ \bar{y}

$$S_T = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2 \quad (2.33)$$

ถ้า R^2 มีค่ามาก แสดงว่าตัวแปรอื่นๆ และตัวแปรที่ต้องการทำนายมีความสัมพันธ์กันมาก หรือเปอร์เซ็นต์ที่ตัวแปรอื่นๆ สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของค่าตัวแปรที่ต้องการทำนายได้มาก แต่ ถ้า R^2 มีค่าน้อยแสดงว่าตัวแปรอื่นๆ และตัวแปรที่ต้องการทำนายมีความสัมพันธ์กันน้อย หรือเปอร์เซ็นต์ที่ตัวแปรอื่นๆ สามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของค่าตัวแปรที่ต้องการทำนายได้น้อย โดยที่ R^2 จะไม่มีหน่วย และมีค่าอยู่ระหว่าง 0 - 1 การประมาณฟังก์ชันที่ดี $R^2 = 1$

สัมประสิทธิ์การตัดสินใจที่ปรับค่าแล้ว (Adjusted Coefficient of Determination) ในกรณีที่ข้อมูลที่นำมาศึกษามีจำนวนน้อย อาจทำให้ค่า R^2 ที่คำนวณได้มีค่าสูงเกินไป ดังนั้นจึงนำค่า R^2 มาปรับเสียใหม่ ซึ่งในทางปฏิบัติมักนำเสนอทั้งค่า R^2 และ \bar{R}^2 ไปพร้อมๆ กัน

$$\bar{R}^2 = 1 - (1 - R^2) \times \frac{(n-1)}{(n-k-1)} \quad (2.34)$$

ความคลาดเคลื่อนมาตรฐานของการประมาณ (Standard Error of Estimate) เป็นค่าที่แสดงว่า ค่าของตัวแปรที่ได้จากการทำนายกับค่าตัวแปรตามที่เกิดขึ้นจริง มีความแตกต่างกันมากน้อยเพียงใด ซึ่งถ้าค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐานการประมาณยังมีค่าน้อยแสดงว่า ค่า y กับ y_{predict} มีค่าใกล้เคียงกันมาก ความน่าเชื่อถือของสมการถดถอยก็ยิ่งมากตามไปด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้า ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา $S_{EE} = \sqrt{\frac{S_E}{(n-k-1)}}$ ต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการสืบใช้ (2.35)

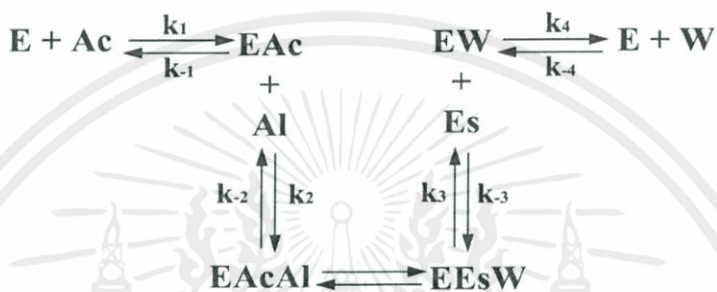
2.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Al-Arafi, N. และคณะ (2011) [1] ได้ศึกษาการผลิตไซเอสเทอร์จากกรดโอเออิกกับโอเลิลแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์เป็นกรด 4 ชนิดได้แก่ กรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก กรดเปอร์คลอริก และกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก (p-toluenesulfonic acid) เพื่อทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด พบว่า กรดซัลฟิวริกมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตโอเลิลโอเลต คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง, อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส, ปริมาณของกรดซัลฟิวริก 0.15 กรัม, อัตราส่วนโดยโมลของโอเลิลแอลกอฮอล์ต่อกรดโอเออิกเป็น 1 : 1 เมื่อใช้สภาวะดังกล่าวจะได้ไซเอสเทอร์ร้อยละ 93.88

Tapanwong, M. และคณะ (2011) [2] ได้ศึกษาการหาสภาวะที่เหมาะสมของการผลิตไซเอสเทอร์โดยใช้กรดไขมันปาล์มกับโอเลิลแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้นโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนแอมเบอร์ลิสต์ 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยสภาวะที่ใช้ทำการทดลอง คือ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 21.6-38.4 โดยน้ำหนัก, เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 18-102 นาที, อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันปาล์มต่อโอเลิลแอลกอฮอล์เป็น 1 : 1.16 ถึง 1 : 2.84 และใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไซเอสเทอร์ คือ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 33 โดยน้ำหนัก, เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 95 นาที, อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันปาล์มต่อโอเลิลแอลกอฮอล์เป็น 1 : 2.7 เมื่อใช้สภาวะดังกล่าวจะได้ไซเอสเทอร์ร้อยละ 81.52

Gunawan, E.R. และคณะ (2008) [3] ได้ศึกษาการสังเคราะห์ไซเอสเทอร์โดยใช้น้ำมันปาล์มและน้ำมันจากเนื้อปาล์มกับโอเลิลแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้นโดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไซเอสเทอร์ของน้ำมันปาล์ม คือ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 40-50 องศาเซลเซียส, เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 5-7 ชั่วโมง, ปริมาณของเอนไซม์ 0.15 กรัม, อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มเป็น 3 : 1 เมื่อใช้สภาวะดังกล่าวจะได้ไซเอสเทอร์ร้อยละ 83 และสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไซเอสเทอร์ของน้ำมันจากเนื้อปาล์ม คือ อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 40 องศาเซลเซียส, เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 7-10 ชั่วโมง ปริมาณของเอนไซม์ 0.15 กรัม, อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันจากเนื้อปาล์มเป็น 3 : 1 เมื่อใช้สภาวะดังกล่าวจะได้ไซเอสเทอร์ร้อยละ 87

Garcia, T. และคณะ (1999) [4] ได้พัฒนาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับซีทิลแอลกอฮอล์โดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบจำลองขึ้นกับอันดับกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้น 2 ชนิด และผลิตภัณฑ์ 2 ชนิด กลไกการเกิดปฏิกิริยาประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรกคือขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา อีกขั้นตอนคือ การยับยั้งเอนไซม์ แสดงได้ดังรูปที่ 2.8 และ 2.9

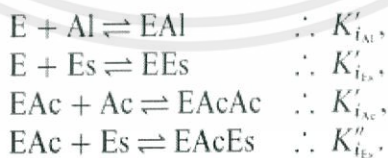


รูปที่ 2.8 แผนภาพปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันที่ขึ้นอยู่กับอันดับกลไกการเกิดปฏิกิริยา

Main steps:



Inhibition steps:



รูปที่ 2.9 กลไกการปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาและขั้นตอนการยับยั้งเอนไซม์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สุดท้ายจะได้สมการที่ใช้อธิบายอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีในงานวิจัยของ T. Garcia และคณะคือ

$$(-r_{Ac}) = \frac{(-r_{Ac})_{max}^f (-r_{Ac})_{max}^r (C_{Ac} C_{Al} - C_{Es} C_W / K_{eq})}{\left[(-r_{Ac})_{max}^r K_{i_{Ac}} K_{m_{Al}} \left(1 + \frac{C_{Al}}{K'_{i_{Al}}} + \frac{C_{Es}}{K'_{Es}} \right) + (-r_{Ac})_{max}^r K_{m_{Al}} C_{Ac} \left(1 + \frac{C_{Ac}}{K'_{i_{Ac}}} + \frac{C_{Es}}{K'_{Es}} \right) \right.}$$

$$+ (-r_{Ac})_{max}^r K_{m_{Ac}} C_{Al} \left(1 + \frac{C_{Al}}{K'_{i_{Al}}} + \frac{C_{Es}}{K'_{Es}} \right) + \frac{(-r_{Ac})_{max}^f K_{m_r} C_{Es}}{K_{eq}} + \frac{(-r_{Ac})_{max}^f K_{m_t} C_W}{K_{eq}}$$

$$+ (-r_{Ac})_{max}^r C_{Ac} C_{Al} + \frac{(-r_{Ac})_{max}^f K_{m_r} C_{Ac} C_{Es}}{K_{eq} K_{i_{Ac}}} + \frac{(-r_{Ac})_{max}^f C_{Es} C_W}{K_{eq}}$$

$$\left. + \frac{(-r_{Ac})_{max}^r K_{m_{Ac}} C_{Al} C_W}{K_{i_{in}}} + \frac{(-r_{Ac})_{max}^r C_{Ac} C_{Al} C_{Es}}{K'_{i_{Al}}} + \frac{(-r_{Ac})_{max}^f C_{Al} C_{Es} C_W}{K'_{i_{Al}} K_{eq}} \right]$$

รูปที่ 2.10 สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีในงานวิจัยของ T. Garcia และคณะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (ขวดสามคอ)
2. เทอร์โมมิเตอร์
3. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
4. เครื่องปั่นกวนชนิดแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
5. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (water bath)
6. นาฬิกาจับเวลา
7. ปิเปต
8. บิวเรต
9. ขวดรูปชมพู่
10. ปีกเกอร์
11. กรวย
12. กระจกตวง
13. เครื่องชั่งสารทศนิยม 1 ตำแหน่ง
14. หลอดหยด
15. ขาดังพร้อมที่จับ
16. ปั๊มดูดอากาศ (Vacuum pump)
17. เครื่องควบแน่น (Condenser)
18. ซิลิกาเจล

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. กรดโอเลอิก
2. ซีทิลแอลกอฮอล์
3. กรดซัลฟิวริก
4. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์
5. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่จัดทำขึ้นเพื่อให้บริการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3 การเตรียมสาร

สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.1 นอร์มอล

ซังโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 กรัม ผสมกับน้ำกลั่น เติลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1,000 มิลลิลิตร ปรับปริมาตร แล้วเขย่าให้เข้ากัน

สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.01 นอร์มอล

ซังโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.4 กรัม นำมาผสมกับน้ำกลั่น เติลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 1,000 มิลลิลิตร ปรับปริมาตร แล้วเขย่าให้เข้ากัน

สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน เข้มข้น 1 กรัมในเอทานอล 100 มิลลิลิตร

ซังฟีนอล์ฟทาลีนผง 0.25 กรัม ผสมกับเอทานอล เติลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 25 มิลลิลิตร ปรับปริมาตร แล้วเขย่าให้เข้ากัน แล้วเทสารลงในขวดสีชา

สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต เข้มข้น 0.1 โมลาร์

ซังโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลตที่ผ่านการอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จำนวน 2.04 กรัม นำมาผสมกับน้ำกลั่น เติลงในขวดวัดปริมาตรขนาด 100 มิลลิลิตร ปรับปริมาตร แล้วเขย่าให้เข้ากัน

3.4 การหาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.1 นอร์มอล และ เข้มข้น 0.01 นอร์มอล
2. สารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต เข้มข้น 0.1 โมลาร์
3. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน เข้มข้น 1 กรัมในเอทานอล 100 มิลลิลิตร

วิธีการทดลอง

1. ปิเปตสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต จำนวน 5 มิลลิลิตร สำหรับหาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น

0.1 นอร์มอล และจำนวน 10 มิลลิลิตร สำหรับหาความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.1 นอร์มอล ลงในขวดรูปชมพู่

2. หยดสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนลงไป จะได้สารละลายตัวอย่างที่ใสไม่มีสี

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามนำผลไปเผยแพร่และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. นำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ต้องการทราบความเข้มข้นที่แน่นอน ที่จุดยุติสารละลายตัวอย่างจะเปลี่ยนจากไม่มีสีเป็นสีชมพู

3.5 วิธีการทดลอง

1. ชั่งซีทิลแอลกอฮอล์ในปริมาณที่ต้องการ แล้วนำไปอุ่นในเครื่องปฏิกรณ์จนเป็นของเหลว
2. ชั่งกรดโอเลอิกในปริมาณที่ต้องการ แล้วนำไปผสมกับซีทิลแอลกอฮอล์ในเครื่องปฏิกรณ์
3. เมื่ออุณหภูมิของสารผสมถึงอุณหภูมิที่ต้องการ แล้วใส่กรดซัลฟิวริกลงไปผสม จากนั้นปิดปากขวดพร้อมกับเปิดปั๊มดูดอากาศ เพื่อลดความดันของระบบ จึงเริ่มจับเวลา
4. เก็บสารตัวอย่างตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ช่วงเวลาและปริมาณในการเก็บสารตัวอย่าง

ช่วงเวลาที่เก็บสารตัวอย่าง	เวลาของปฏิกิริยา	ปริมาณสารตัวอย่างที่เก็บ (ml)
ทุกๆ 10 นาที	นาทีที่ 0 - 30	5
ทุกๆ 15 นาที	นาทีที่ 30 - 60	5
ทุกๆ 30 นาที	นาทีที่ 60 - 240	5

หมายเหตุ ในการเก็บสารตัวอย่างนั้นจะต้องปิดปั๊ม แล้วจึงเปิดสารตัวอย่างใส่ในขวดรูปชมพู่

5. นำสารตัวอย่างไปชั่งน้ำหนัก แล้วจึงนำไปวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระ
6. นำผลการทดลองไปวิเคราะห์ข้อมูล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 4

ผลการดำเนินงานและการวิเคราะห์ผล

4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ ณ สภาวะต่างกัน

จากการทดลองทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและแอลกอฮอล์ ณ สภาวะต่างๆ กันดังตารางที่ ค.1 เพื่อหาความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ ณ สภาวะต่างๆ กัน ได้ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.1 และตารางที่ 4.2

ตารางที่ ค.1 สภาวะที่ทำการทดลอง

สภาวะที่	อุณหภูมิ (°C)	อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์	ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้ (ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ)
1	60	1 : 1	0.2
2	70	1 : 1	0.2
3	80	1 : 1	0.2
4	60	1 : 1.5	0.2
5	70	1 : 1.5	0.2
6	80	1 : 1.5	0.2
7	60	1 : 2	0.2
8	70	1 : 2	0.2
9	80	1 : 2	0.2
10	60	1 : 1	0.4
11	60	1 : 1	0.6
12	70	1 : 1	0.4
13	70	1 : 1	0.6
14	70	2 : 1	0.2

หมายเหตุ ทุกสภาวะทำการทดลอง ณ ความดัน 0.145 บรรยากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชั่นที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ ณ สภาวะต่างๆ กัน

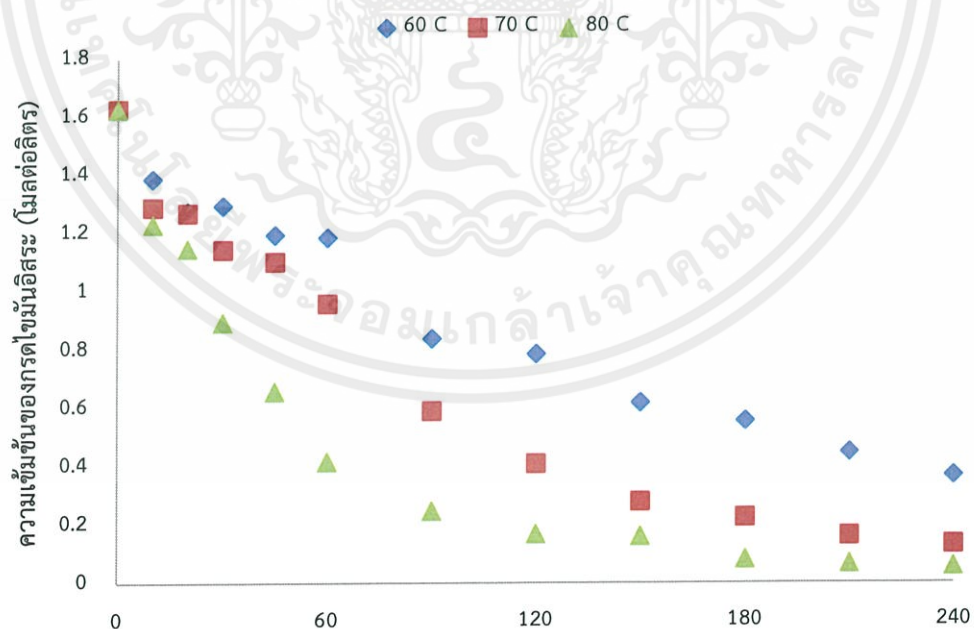
สภาวะที่	ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (โมล/ลิตร)											
	0 นาที	10 นาที	20 นาที	30 นาที	45 นาที	60 นาที	90 นาที	120 นาที	150 นาที	180 นาที	210 นาที	240 นาที
1	1.626	1.388	1.276	1.296	1.196	1.187	0.842	0.788	0.621	0.558	0.450	0.369
2	1.626	1.289	1.270	1.144	1.104	0.960	0.592	0.410	0.279	0.224	0.161	0.132
3	1.626	1.231	1.149	0.897	0.659	0.417	0.248	0.168	0.161	0.081	0.065	0.056
4	1.310	1.171	1.092	0.889	0.826	0.774	0.659	0.534	0.446	0.365	0.256	0.169
5	1.310	1.088	0.995	0.942	0.878	0.781	0.549	0.452	0.295	0.178	0.120	0.113
6	1.310	1.086	0.970	0.711	0.669	0.479	0.255	0.113	0.072	0.032	0.020	0.015
7	1.097	0.960	0.813	0.772	0.733	0.719	0.590	0.554	0.407	0.326	0.225	0.203
8	1.097	0.969	0.918	0.891	0.805	0.564	0.522	0.369	0.236	0.146	0.078	0.047
9	1.097	0.737	0.669	0.547	0.369	0.246	0.078	0.036	0.023	0.021	0.019	0.018
10	1.626	1.225	1.199	1.054	0.971	0.843	0.778	0.541	0.453	0.343	0.282	0.196
11	1.626	1.263	1.152	1.067	0.993	0.937	0.757	0.642	0.527	0.381	0.323	0.222
12	1.626	1.262	1.077	0.949	0.823	0.693	0.593	0.412	0.342	0.224	0.167	0.110
13	1.626	1.175	1.067	0.924	0.768	0.630	0.533	0.394	0.246	0.173	0.122	0.105
14	2.143	1.656	1.703	1.638	1.644	1.531	1.245	1.256	1.147	1.218	1.064	1.075

ตารางที่ 4.2 ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่หลังจากผ่านการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นเวลา 4 ชั่วโมง

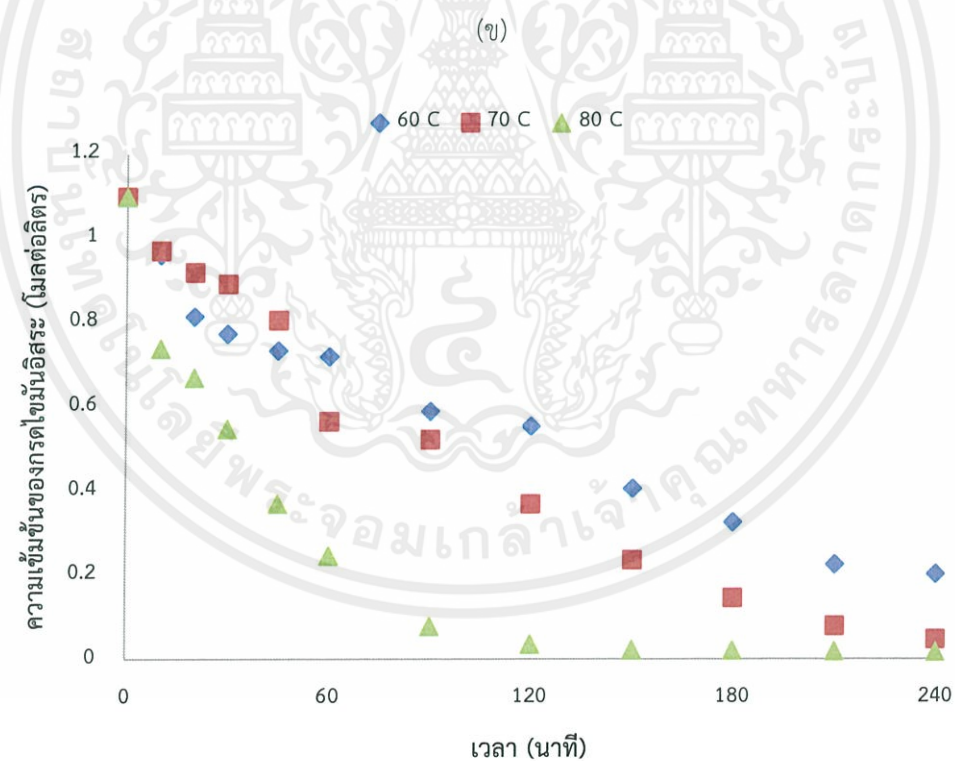
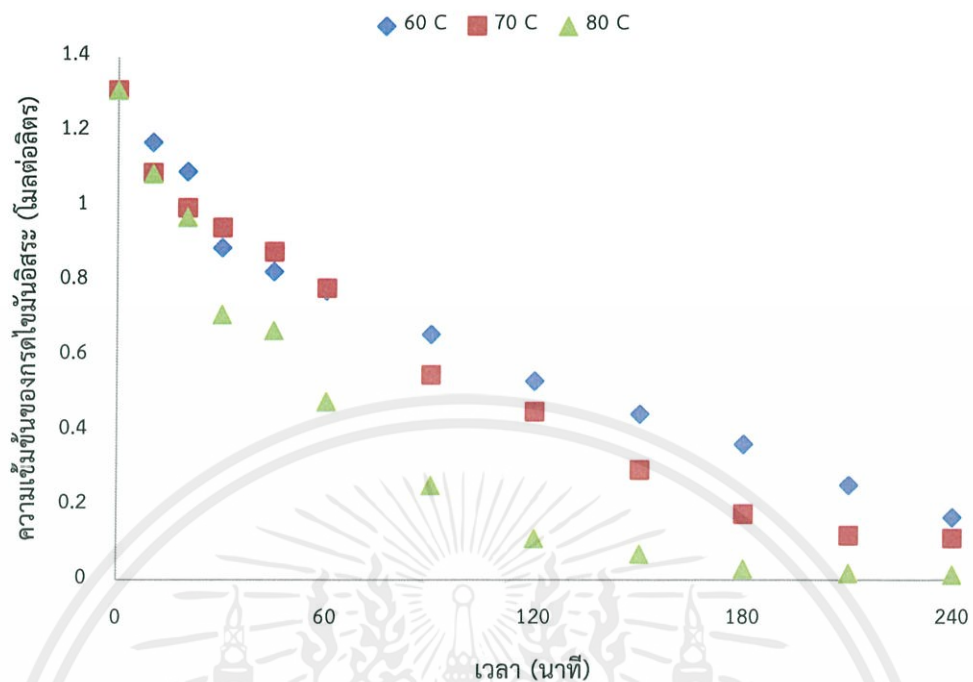
สถานะที่	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (เปอร์เซ็นต์)	สถานะที่	ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ (เปอร์เซ็นต์)
1	12.20	8	1.56
2	4.36	9	0.60
3	1.86	10	6.48
4	4.55	11	7.33
5	3.77	12	3.64
6	0.49	13	3.46
7	5.48	14	35.04

4.2 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา จึงนำค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในแต่ละอุณหภูมิมาพล็อตกราฟเทียบกับเวลาในแต่ละอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์แสดงได้ ดังรูปที่ 4.1



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการวิจัยเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้
(ก)



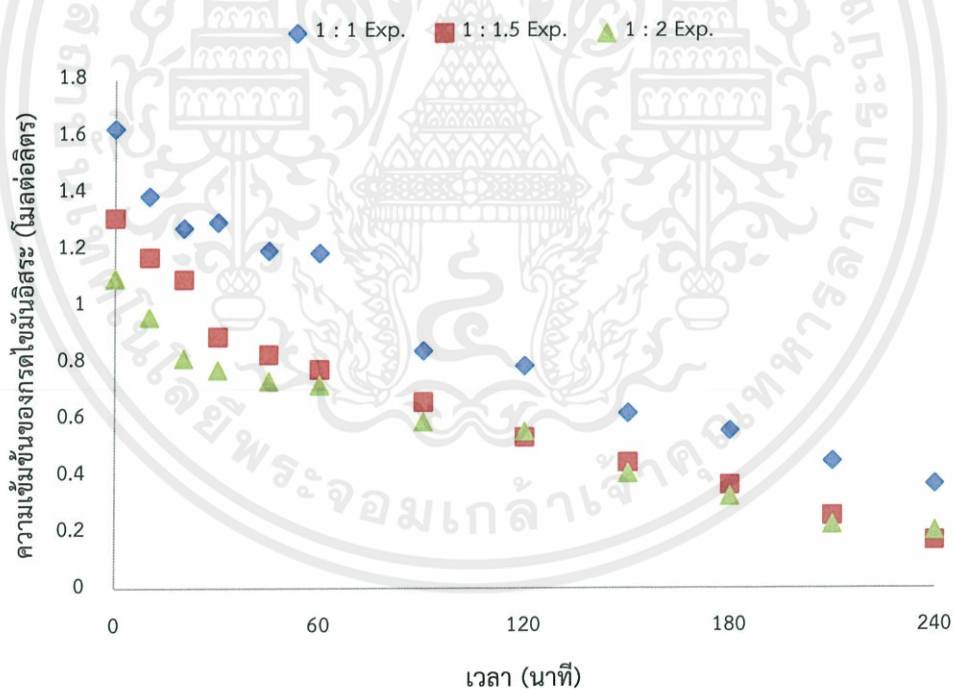
(ค)
 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 ไม่ว่ากรณีใดๆ **รูปที่ 4.1** ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่างๆ ในแต่ละอุณหภูมิ ณ อัตราส่วนโดยโมลของ
 กรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์เป็น (ก) 1 : 1 (ข) 1 : 1.5 และ (ค) 1 : 2

จากรูปที่ 4.1 เมื่อเปรียบเทียบความชันของกราฟ ณ เวลาเดียวกันจะพบว่า กราฟที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จะมีความชันมากกว่ากราฟที่อุณหภูมิ 60 และ 70 องศาเซลเซียส อย่างเห็นได้ชัด ส่วนความชันของกราฟที่อุณหภูมิ 60 และ 70 องศาเซลเซียส ณ เวลาเดียวกันนั้น แม้จะมีความชันที่ใกล้เคียงกันแต่โดยรวมจะเห็นว่า กราฟที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จะมีความชันมากกว่ากราฟที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งความชันของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระกับเวลานั้นบอกถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยในสถานะที่อุณหภูมิสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วกว่าในสถานะที่อุณหภูมิต่ำกว่า

4.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

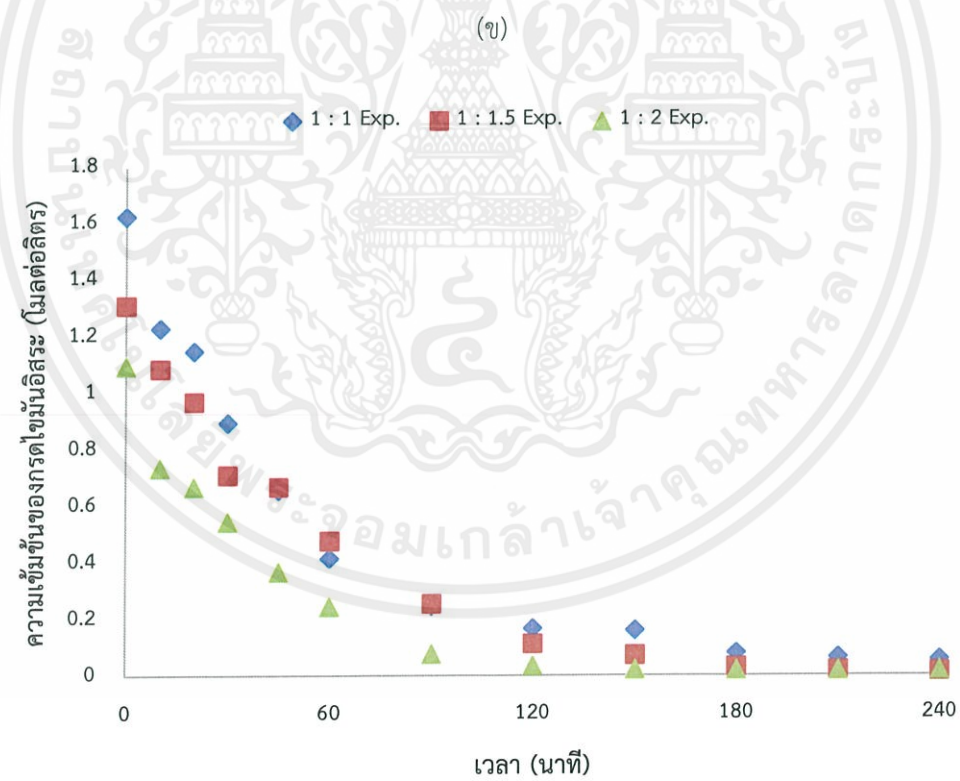
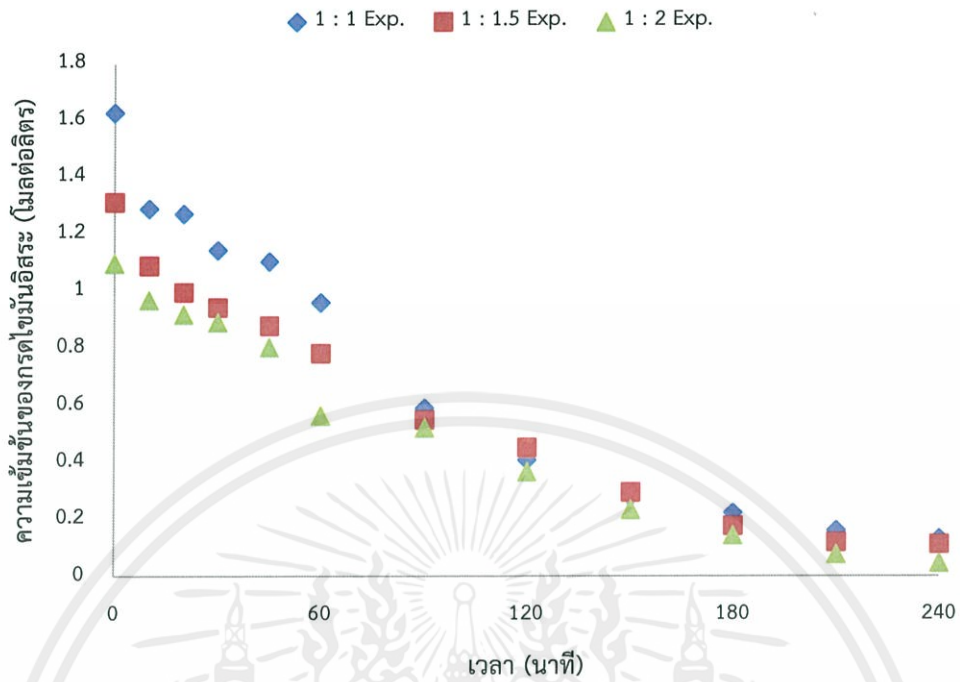
เกิดปฏิกิริยา

เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา จึงนำค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในแต่ละอัตราส่วนโดยโมล มาพล็อตกราฟเทียบกับเวลาในแต่ละอุณหภูมิแสดงได้ ดังรูปที่ 4.2



(ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ค)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

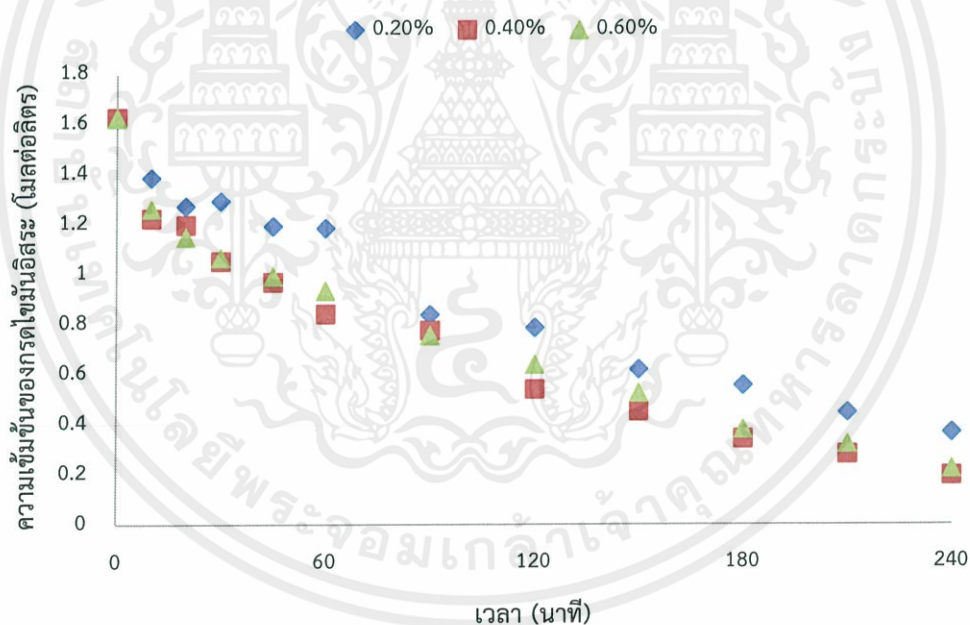
รูปที่ 4.2 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่างๆ ในแต่ละอัตราส่วนโดยโมล ณ อุณหภูมิ

(ก) 60 (ข) 70 และ (ค) 80 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.2 เมื่อเปรียบเทียบความชันของกราฟ ณ เวลาเดียวกันจะพบว่า กราฟที่อัตราส่วนโดยโมลเป็น 1 : 1 จะมีความชันมากกว่ากราฟที่อัตราส่วนโดยโมลเป็น 1 : 1.5 และ กราฟที่อัตราส่วนโดยโมลเป็น 1 : 1.5 จะมีความชันมากกว่ากราฟที่อัตราส่วนโดยโมลเป็น 1 : 2 ซึ่ง ความชันของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระกับเวลานั้นบอกถึง อัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์มีผลต่อ อัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยการใส่แอลกอฮอล์ให้มากกว่ากรดไขมันอิสระ พบว่ามีอัตราการเกิด ปฏิกิริยาช้าลงเมื่อเทียบกับกรณีที่มีกรดไขมันอิสระมากกว่าแอลกอฮอล์

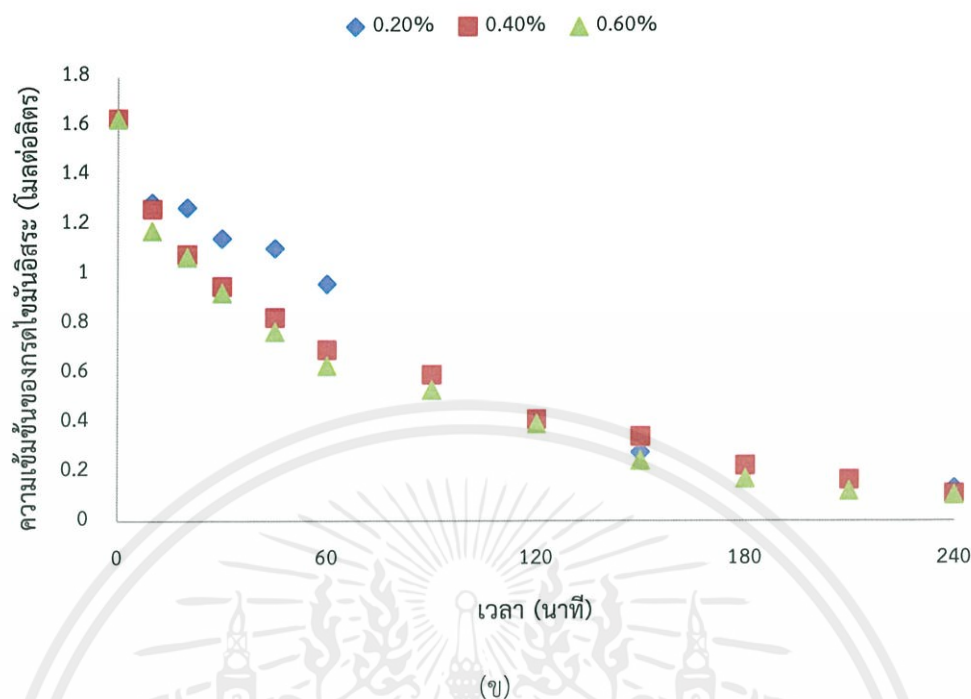
4.4 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

เพื่อศึกษาผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา จึงนำ ค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในแต่ละปริมาณกรดซัลฟิวริกมาพล็อตกราฟเทียบกับเวลาในแต่ละ อุณหภูมิโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์เป็น 1 : 1 แสดงได้ดังรูปที่ 4.3



(ก)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.3 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่างๆ ในแต่ปริมาณกรดซัลฟิวริกโดยใช้อัตราส่วน โดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์เป็น 1 : 1 ณ อุณหภูมิ (ก) 60 และ (ข) 70 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.3 เมื่อเปรียบเทียบความชันของกราฟ ณ เวลาเดียวกันจะพบว่า ในช่วง 60 นาทีแรกของการทดลอง ความชันของกราฟที่ใช้กรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนักของปริมาณกรดไขมันอิสระ จะมีความชันน้อยกว่ากราฟที่ใช้กรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.4 และ 0.6 โดยน้ำหนักของปริมาณกรดไขมันอิสระ หลังจากนั้นความชันของกราฟที่ใช้กรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.2, 0.4 และ 0.6 โดยน้ำหนักของปริมาณกรดไขมันอิสระจะมีความชันใกล้เคียงกัน ส่วนความชันของกราฟที่ใช้กรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.4 และ 0.6 โดยน้ำหนักของปริมาณกรดไขมันอิสระนั้นมีค่าใกล้เคียงกันมากตลอดการทดลอง ซึ่งความชันของกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระกับเวลานั้นบอกถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า การเพิ่มปริมาณกรดซัลฟิวริกจากร้อยละ 0.2 เป็นร้อยละ 0.4 โดยน้ำหนักของปริมาณกรดไขมันอิสระจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นในช่วง 60 นาทีแรกเท่านั้น แต่การเพิ่มปริมาณกรดซัลฟิวริกจากร้อยละ 0.4 เป็นร้อยละ 0.6 โดยน้ำหนักของปริมาณกรดไขมันอิสระไม่ได้ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

4.5 การวิเคราะห์หาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระ (FFA หรือ PFAD) กับแอลกอฮอล์สายโซ่ยาว (Long chain alcohol) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไขเอสเทอร์ (Wax ester) และน้ำ (H₂O) แทนด้วยสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาเคมีดังนี้



ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถเขียนได้ดังนี้

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_f C_A^\alpha C_B^\beta - k_r C_C^\delta C_D^\theta \quad (4.1)$$

แต่เนื่องจากในการทดลองได้ทำการทดลองในสถานะความดันต่ำมากและใช้อุณหภูมิเลยจุดเดือดของน้ำที่ความดันนั้น จึงทำให้สามารถดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาได้มากจนสมมติได้ว่าน้ำออกจากปฏิกิริยาหมด ทำให้สมมติได้ว่าปฏิกิริยานี้ไม่มีการผันกลับ



สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถเขียนได้ดังนี้

$$r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k C_A^\alpha C_B^\beta \quad (4.2)$$

4.5.1 การวิเคราะห์โดยวิธีอินทิกรัล (Integral method)

กรณี molar ratio = 1 : 1

$$C_A = C_{A_0} (1 - X), C_B = C_{B_0} (1 - X), C_{A_0} = C_{B_0}$$

$$-\frac{d[C_{A_0} (1 - X)]}{dt} = k C_{A_0}^{\alpha+\beta} (1 - X)^{\alpha+\beta}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ในเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ให้ $\alpha + \beta = \gamma$ จะได้

$$-\frac{d[C_{A_0}(1-X)]}{dt} = kC_{A_0}^\gamma (1-X)^\gamma$$

$$C_{A_0} \frac{dX}{dt} = kC_{A_0}^\gamma (1-X)^\gamma$$

$$\frac{dX}{dt} = kC_{A_0}^{\gamma-1} (1-X)^\gamma$$

$$kC_{A_0}^{\gamma-1} dt = \frac{dx}{(1-x)^\gamma} \quad (4.3)$$

อินทิเกรตทั้ง 2 ข้างของสมการจะได้

$$\int_0^t kC_{A_0}^{\gamma-1} dt = \int_0^x \frac{1}{(1-x)^\gamma} dx \quad (4.4)$$

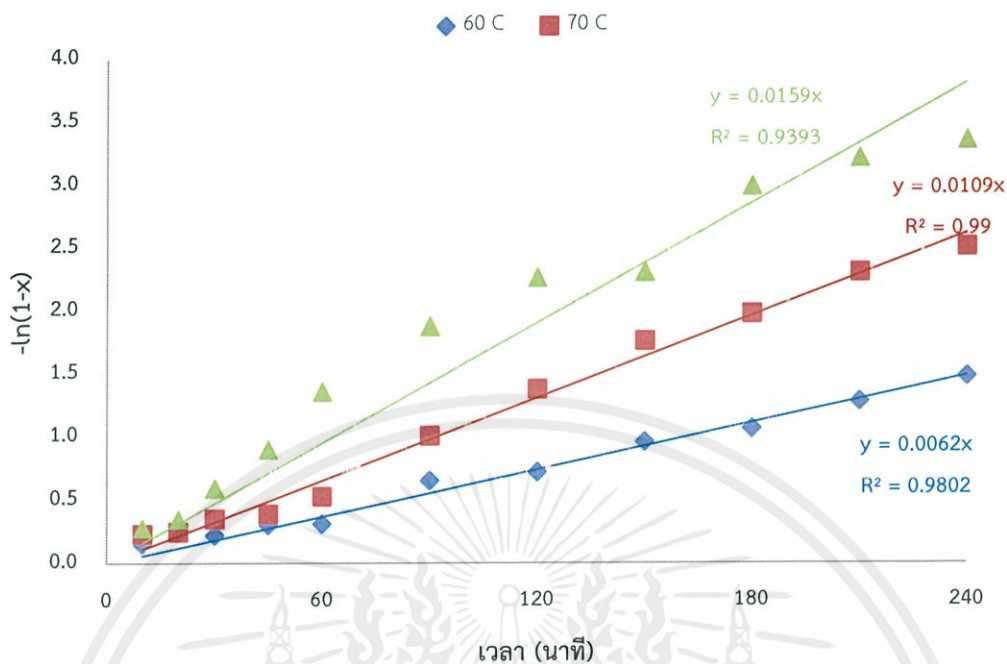
- สมมติให้อันดับของปฏิกิริยารวมเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ($\gamma = 1$)

$$kt = \int_0^x \frac{1}{(1-x)} dx$$

$$kt = -\ln(1-x) \quad (4.5)$$

หากนำผลการทดลองมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln(1-x)$ กับ t แล้วได้กราฟเป็นเส้นตรงที่มีจุดตัดแกนผ่านจุดกำเนิด แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และสามารถหาค่าคงที่อัตราได้จากความชันของกราฟ ($k_A = \text{slope}$)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.4 ค่า $-\ln(1-x)$ ที่เวลาต่างๆ ในแต่ละอุณหภูมิ เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์เป็น 1 : 1

จากรูปที่ 4.4 จะเห็นได้ว่า สามารถนำผลการทดลองมาเขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln(1-x)$ กับ t แล้วได้กราฟเป็นเส้นตรงที่มีจุดตัดแกนผ่านจุดกำเนิด ดังนั้นจึงสรุปได้ว่าอันดับปฏิกิริยารวมเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ($\alpha + \beta = 1$) โดยค่าคงที่อัตราที่มีค่าเท่ากับ 0.0062, 0.0109 และ 0.0159 ที่อุณหภูมิ 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียสตามลำดับ

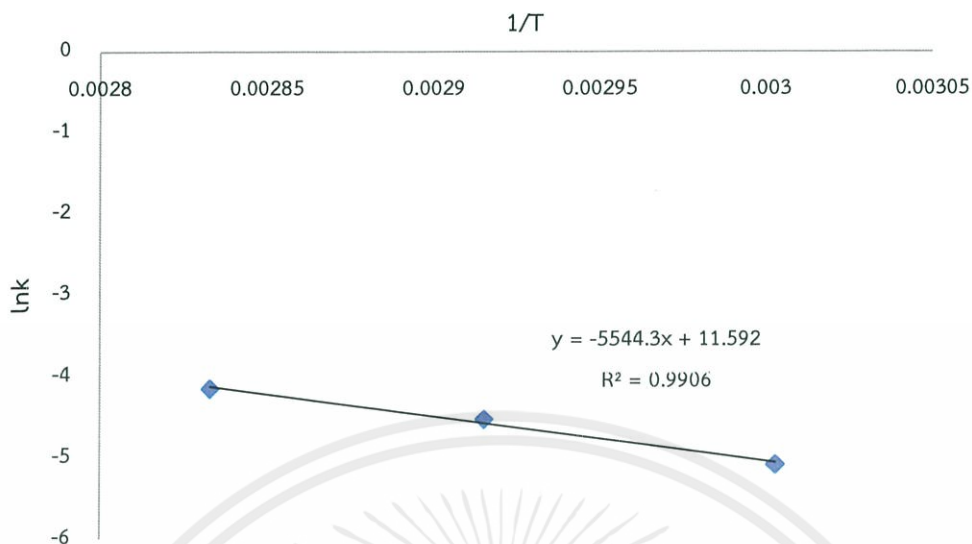
ค่าคงที่อัตราขึ้นกับอุณหภูมิตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส(Arrhenius) ดังนี้

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) \tag{4.6}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT} \tag{4.7}$$

จึงสามารถคำนวณหาค่า k_0 และ E ของปฏิกิริยาได้จากการนำผลการทดลองมาเขียนกราฟ

เอกสารนี้แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ โดยที่ $\ln k =$ จุดตัดแกน y และ $-\frac{E}{R} = \text{slope}$ ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า $\ln k$ กับ $1/T$

จากรูปที่ 4.5 จุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับ 11.592 , ความชันเท่ากับ -5,544.3

$$\ln k_0 = 11.592 \quad -\frac{E}{R} = -5,544.3$$

$$k_0 = 1.08 \times 10^5 \quad E = 5,544.3 \times 8.314 = 46,095 \text{ J/mol}$$

ดังนั้นจะได้ $k = 1.08 \times 10^5 \exp\left(-\frac{46,095}{RT}\right)$

4.5.2 การวิเคราะห์โดยการประมาณค่าโดยใช้วิธีของออยเลอร์ (Euler's method)

การประมาณค่าโดยใช้วิธีของออยเลอร์เป็นวิธีการแก้สมการเชิงอนุพันธ์อันดับ 1 แบบหนึ่ง โดยวิธีนี้เป็นวิธีการประมาณค่าที่ง่ายที่สุด การทำนายค่าตัวแปรด้วยวิธีการของออยเลอร์ สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ (2.27)

$$y_{x+h} = y_x + hy'_x \quad (2.27)$$

เมื่อพล็อตกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยให้เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็นแกน x และความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระเป็นแกน y ความชันของกราฟก็คือ อัตราการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาใดๆ หรืออัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเท่ากับ y'_x ส่วน y_{x+h} เป็นตัวแปรที่ต้องการทำนายค่าใหม่จากการคำนวณจากค่าเก่า y_x ซึ่ง y คือความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ และ h เป็นขนาดขั้นที่ใช้ในการคำนวณซึ่ง

ก็คือช่วงเวลาที่ยาวนานไป ดังนั้นสมการที่ (2.27) สามารถเขียนใหม่ เพื่อใช้ทำนายค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่างๆ ได้จากความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่จุดเริ่มต้นที่ทราบค่าได้เป็น

$$C_{A,x+h} = C_{A,x} + h \frac{dC_{A,x}}{dt} \quad (4.8)$$

ซึ่งค่า $\frac{dC_A}{dt}$ หาได้จากสมการ $\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^\alpha C_B^\beta$

$$C_A = C_{A_0} (1 - X), \quad C_B = C_{A_0} (\theta_B - X), \quad \theta_B = \frac{N_{B_0}}{N_{A_0}}$$

$$\frac{C_A}{(1 - X)} = C_{A_0}, \quad \frac{C_B}{(\theta_B - X)} = C_{A_0}$$

$$C_B = C_A \frac{(\theta_B - X)}{(1 - X)} \quad (4.9)$$

กรณี molar ratio = 1 : 1 ($N_{A_0} = N_{B_0}$)

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^{\alpha+\beta} \quad (4.10)$$

กรณี molar ratio = 1 : 1.5 ($1.5N_{A_0} = N_{B_0}$)

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^{\alpha+\beta} \times \left(\frac{1.5 - X}{1 - X}\right)^\beta \quad (4.11)$$

กรณี molar ratio = 1 : 2 ($2N_{A_0} = N_{B_0}$)

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^{\alpha+\beta} \times \left(\frac{2 - X}{1 - X}\right)^\beta \quad (4.12)$$

กรณี molar ratio = 2 : 1 ($N_{A_0} = 2N_{B_0}$)

$$\frac{dC_A}{dt} = -kC_A^{\alpha+\beta} \times \left(\frac{0.5 - X}{1 - X}\right)^\beta \quad (4.13)$$

เอกสารนี้เป็นสงวนลิขสิทธิ์การใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า โดยที่ $k = k_0 \exp\left(-\frac{E}{RT}\right)$ ไม่ว่าจะพิมพ์ใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่างๆ ที่คำนวณไว้ข้างต้นจะยังติดค่าตัวแปรที่ไม่ทราบค่า 4 ตัว คือ α , β , k_0 และ E ซึ่งจะทำให้การหาค่าของตัวแปรเหล่านี้ ด้วยวิธีการสุ่มค่า (trial and error) โดยใช้เครื่องมือหาผลเฉลย (solver) ใน Microsoft Excel โดยค่าตัวแปรที่เหมาะสมคือ ค่าที่ทำให้ค่าความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อน หรือค่าผลบวกกำลังสองของผลต่างระหว่างความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระจากผลการทดลองกับค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่คำนวณได้ของทุกสภาวะการทดลองมีค่าน้อยที่สุด โดยกำหนดให้ค่า $h = 0.5$ นาที

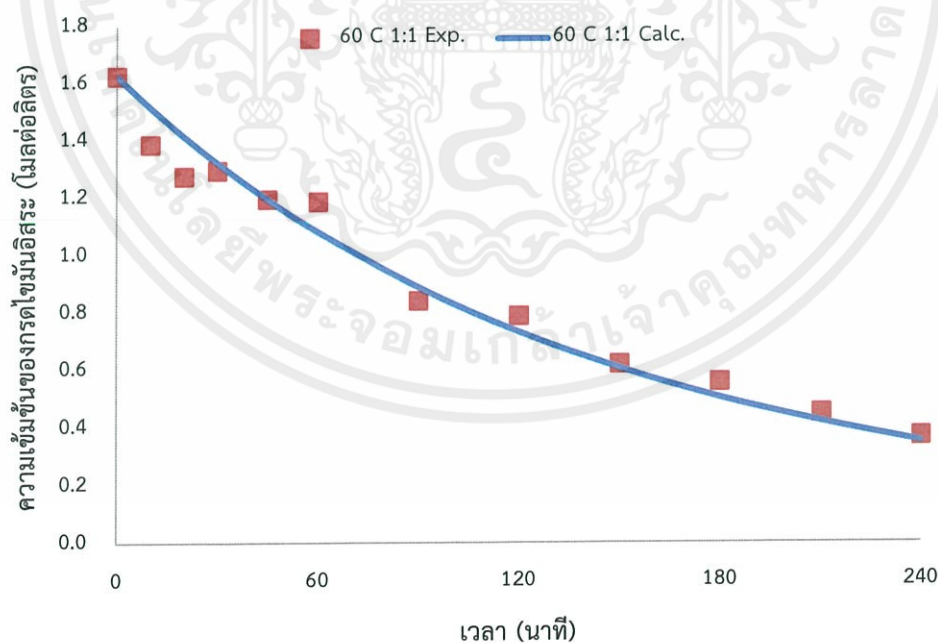
พบว่าตัวแปรที่ไม่ทราบค่าซึ่งเป็นพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่หาได้ในงานวิจัยนี้มีค่าดังนี้

$$\alpha = 1.00788 \approx 1, \beta = 0.094244 \approx 0.1, k_0 = 598,019 \text{ และ } E = 50,770 \text{ J/mol}$$

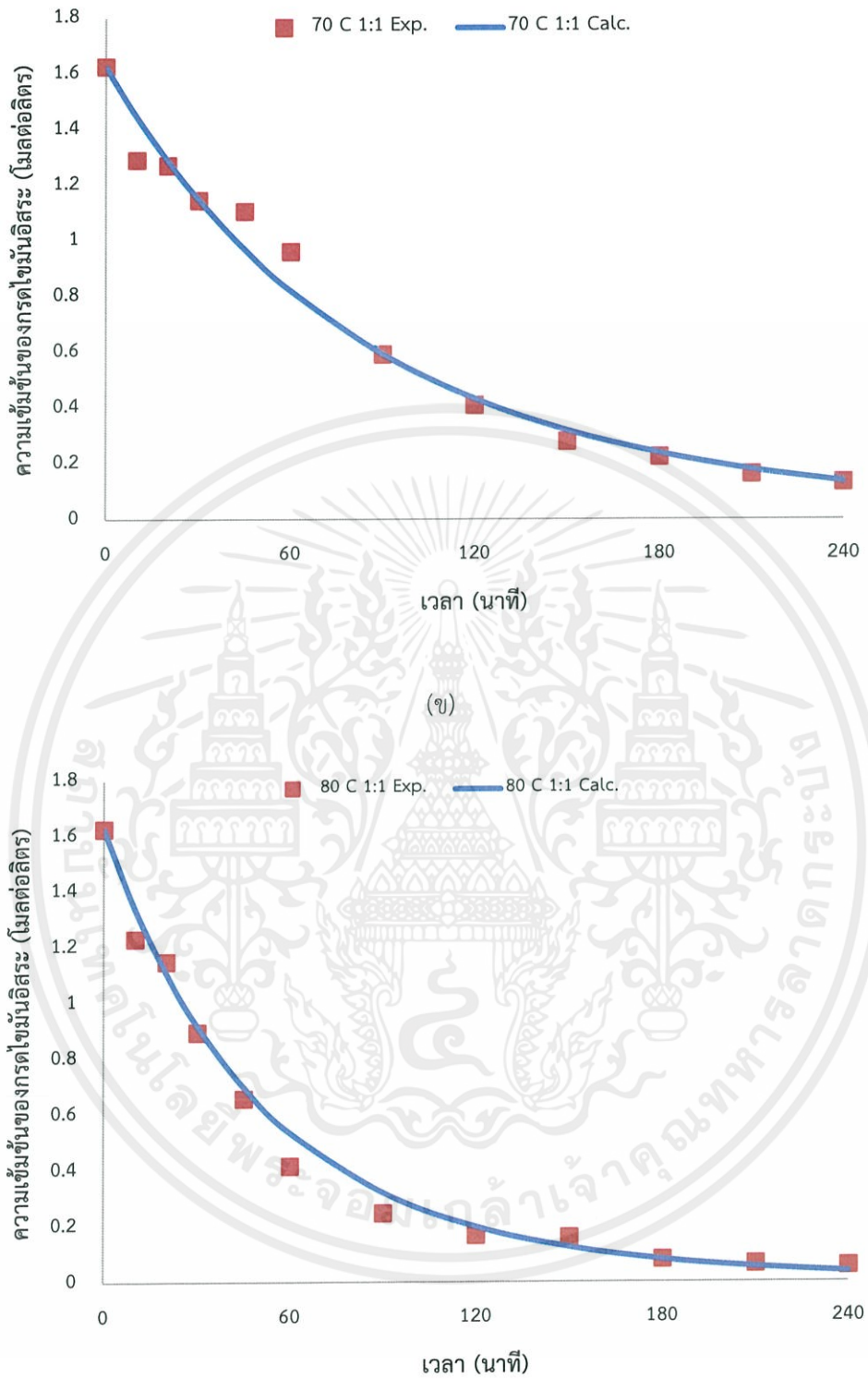
และมีความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อนหาจากสมการที่ (2.31) ได้

$$S_E = 0.530$$

ซึ่งค่าพารามิเตอร์ดังกล่าวที่คำนวณได้ เมื่อนำมาคำนวณหาความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่เวลาต่างๆ จะได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.6 แสดงการเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระจากผลการทดลองกับความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระจากการคำนวณ

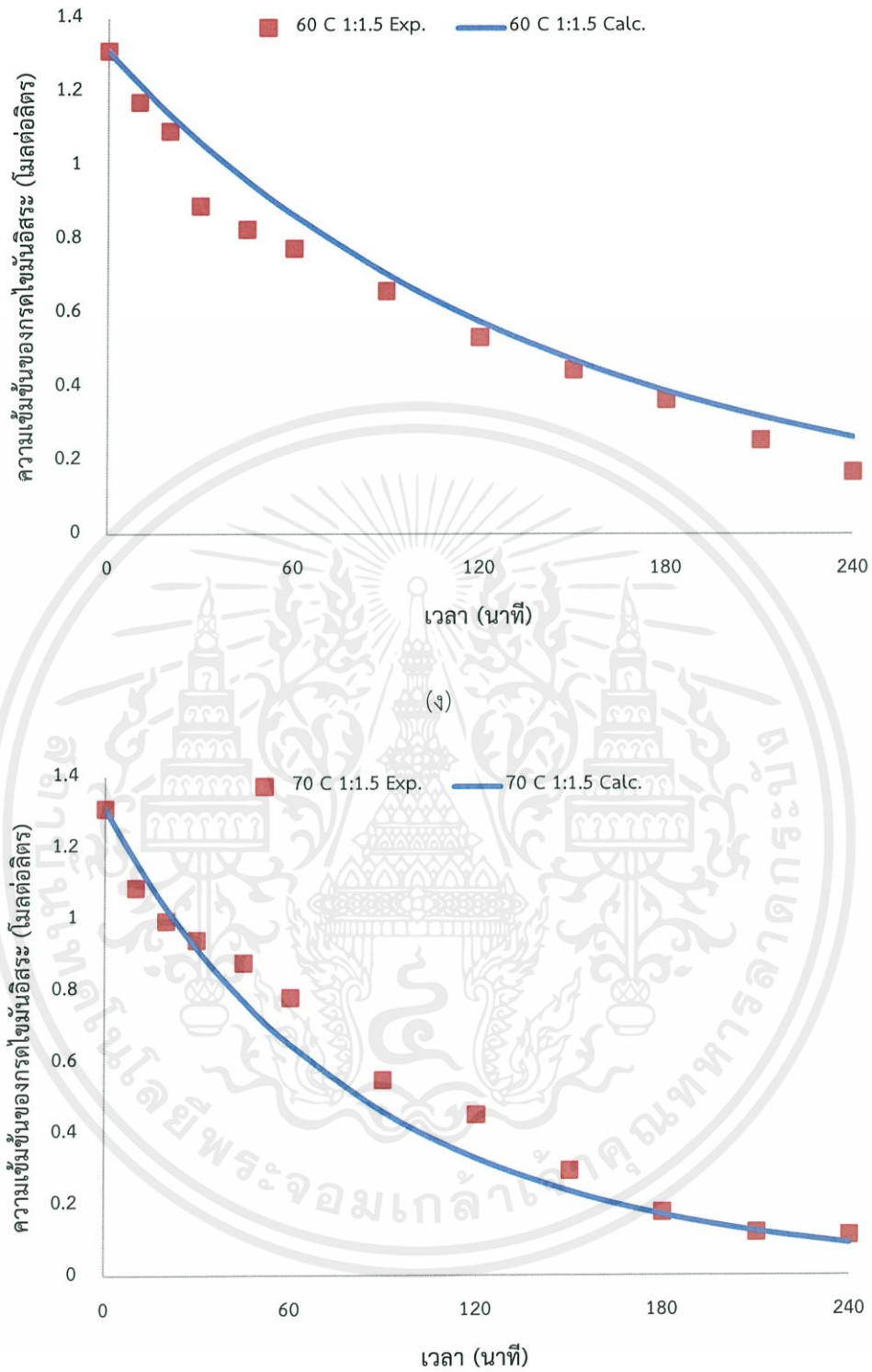


เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



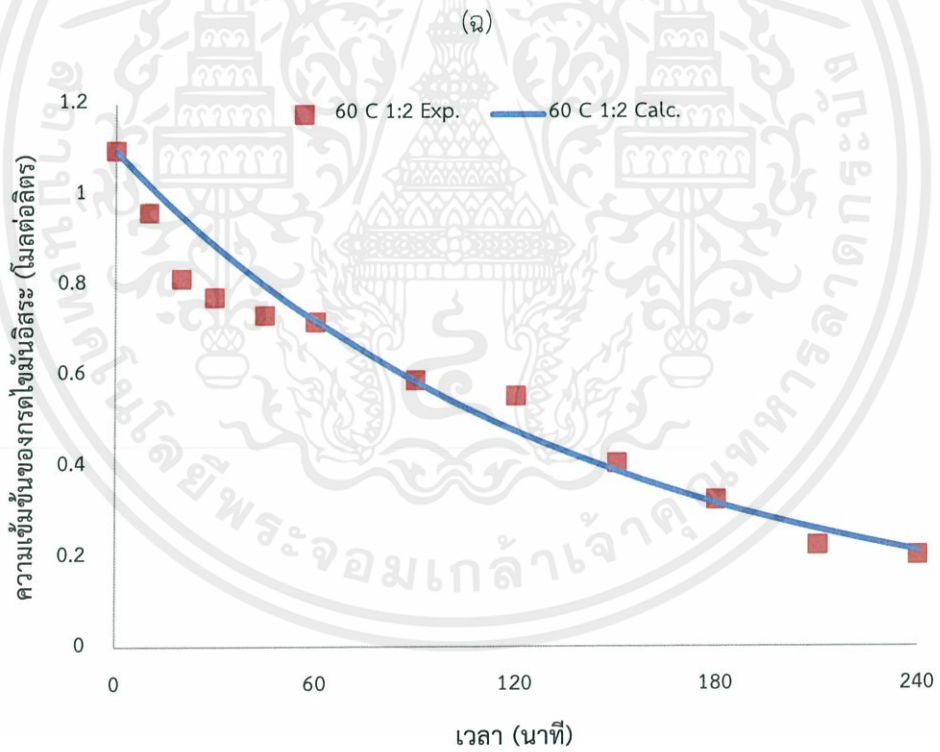
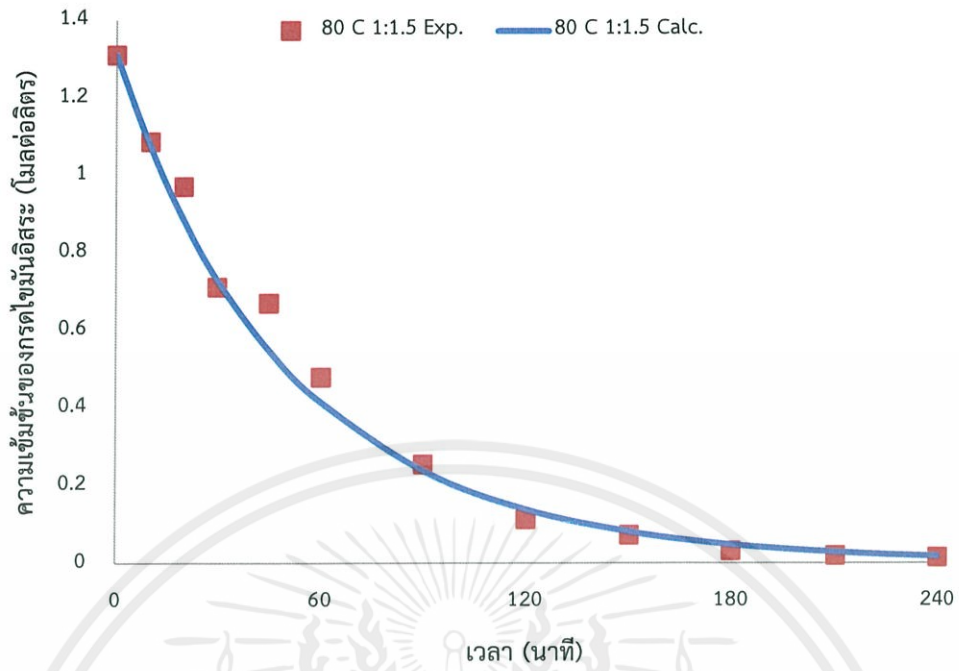
(ค)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



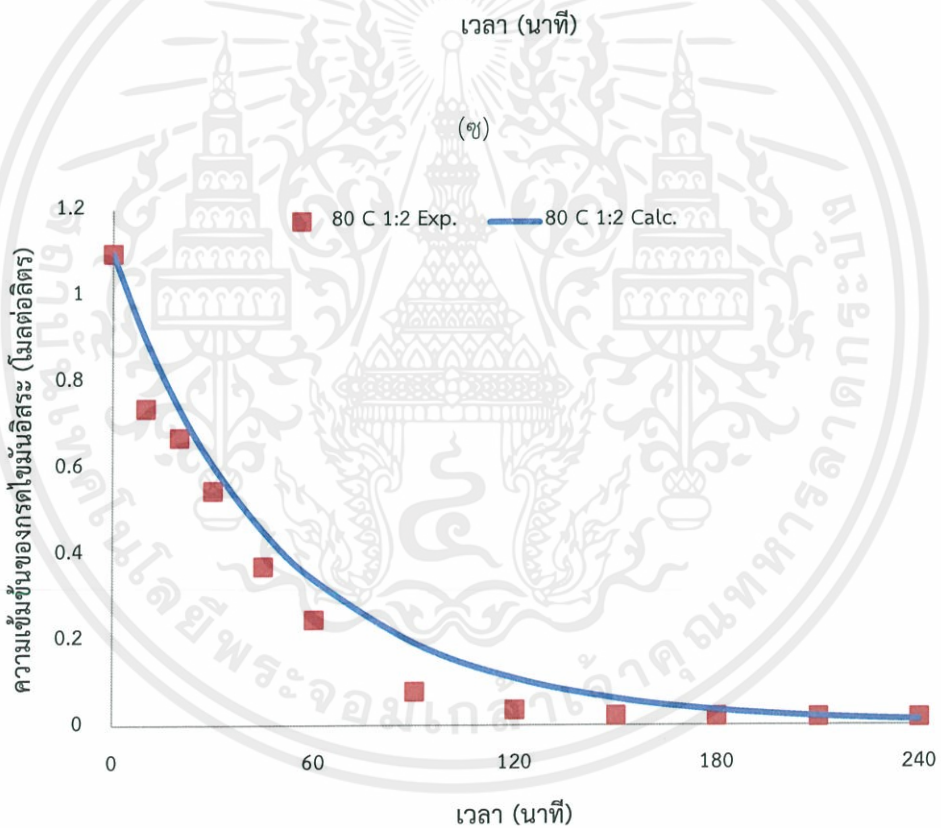
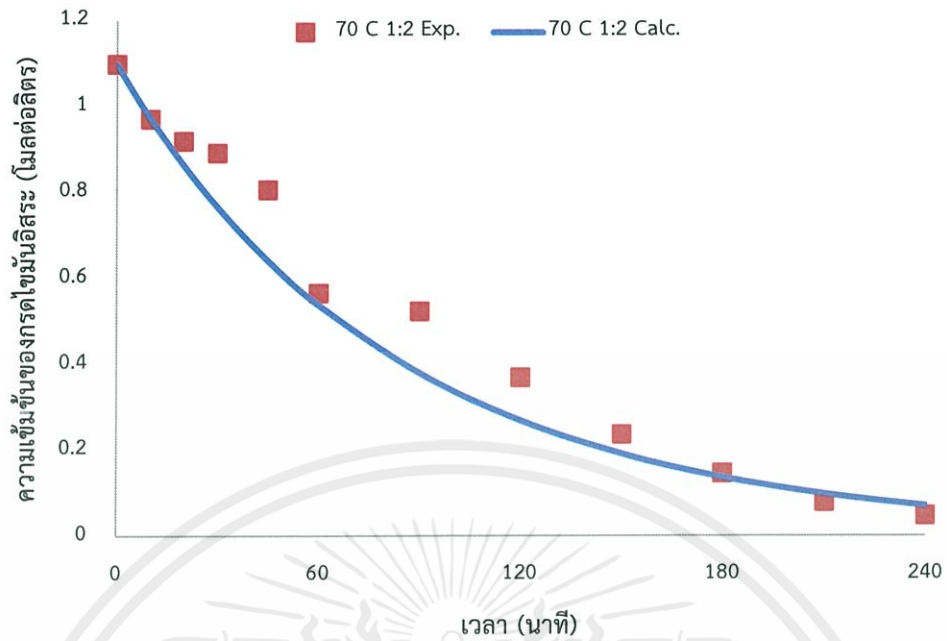
(จ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ข)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ง)

รูปที่ 4.6 การเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่คำนวณได้กับผลการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ภายในเพียงการฝึกอบรมเท่านั้น เมื่ออนุญาตให้ท่านใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ก็ตาม กรุณาแจ้งให้ทราบก่อนการนำข้อมูลไปใช้

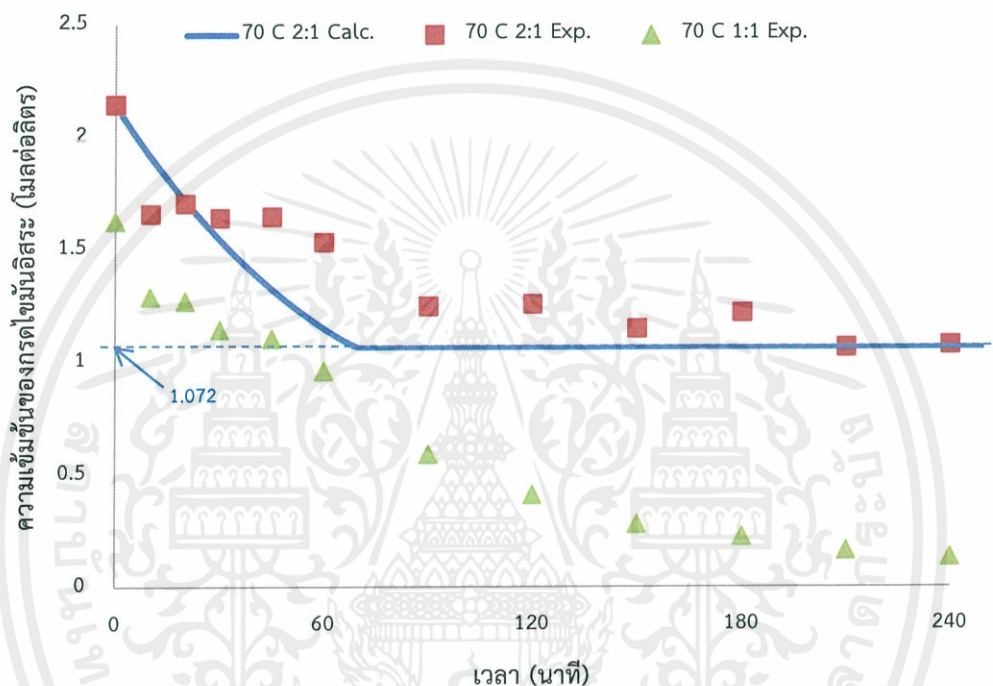
หมายเหตุ Exp. คือ ค่าจากการทดลอง และต้องอ้างอิงถึง Calc. คือ ค่าจากการคำนวณการนำไปใช้

4.6 การทดลองเพิ่มเติมโดยการเพิ่มความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (สภาวะที่ 14)

จากการวิเคราะห์ทดลองที่ผ่านมา ทำให้สามารถเขียนสมการอัตราได้ดังนี้

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = 5.98 \times 10^5 \exp\left(-\frac{50,770}{RT}\right) C_A C_B^{0.1}$$

จึงได้ทำการทดลองเพื่อตรวจสอบสมการโดยได้ทำตามสภาวะที่ 14 ในตารางที่ 4.1 นำผลการทดลองมาพล็อตกราฟเทียบกับผลจากการคำนวณและเทียบกับสภาวะที่ 2 ได้ดังนี้



รูปที่ 4.6 การเปรียบเทียบค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่คำนวณได้กับผลการทดลอง สภาวะที่ 14 โดยเทียบกับสภาวะที่ 2

จากรูปที่ 4.6 จะเห็นได้ว่า ค่าความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่คำนวณได้กับค่าจากการทดลองนั้นไม่สอดคล้องกันซึ่งจะมีค่าใกล้เคียงกันเฉพาะ 30 นาทีแรกเท่านั้น แต่ถ้าเปรียบเทียบผลการทดลองสภาวะที่ 2 กับสภาวะที่ 14 ซึ่งทำการทดลองโดยการสภาวะเดียวกันคือ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ปริมาณกรดซัลฟิวริกร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ ต่างกันที่สภาวะที่ 14 ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์เป็น 2 : 1 จากเดิมสภาวะที่ 2 เป็น 1 : 1 จะเห็นได้ว่า ผลการทดลองสภาวะที่ 14 มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็วกว่าสภาวะที่ 2 อย่างเห็นได้ชัดในช่วง 10 นาทีแรก นอกจากนี้การทดลองในสภาวะที่ 14 ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้อย่างสมบูรณ์คือ ใช้ซีทีเอสแอลกอฮอล์ทั้งหมดภายในระยะเวลา 210 นาที ในขณะที่การทดลองในสภาวะที่ 2 เมื่อเวลาผ่านไปถึง 240 นาที ปฏิกิริยายังเกิดได้อย่างไม่สมบูรณ์เพราะยังเหลือสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิดอยู่

ดังนั้นแม้ผลการทดลองนี้ไม่สอดคล้องกับสมการโดยตรงคือปฏิกิริยาสามารถเกิดได้อย่างสมบูรณ์ภายในเวลา 70 นาที แต่ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับสมการในลักษณะที่ว่า การเพิ่มความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระจะช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้เร็วขึ้น



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษากลั่นผลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดโอเออิกกับซีทีลแอลกอฮอล์ ได้ทำการศึกษาด้วยการเก็บข้อมูลจากผลการทดลองแล้วหาค่าพารามิเตอร์ทางจลนพลศาสตร์ในสมการอัตรา โดยในการทดลองได้ทำการทดลองในสภาวะความดันสุญญากาศและใช้อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของน้ำที่ความดันนั้น จึงทำให้สามารถดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาได้มากจนสมมติได้ว่าน้ำออกจากปฏิกิริยาหมด ทำให้สมมติได้ว่าปฏิกิริยานี้ไม่มีการผันกลับ สมการอัตราที่ได้จึงเป็นสมการของปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่านั้น ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้ร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ โดยสมการอัตราที่ได้คือ $-r_{FFA} = kC_{FFA}C_{ROH}^{0.1}$ กรัมโมลกรดไขมันอิสระ/ลิตร.นาที่ เมื่อ $k = 5.98 \times 10^5 \exp\left(-\frac{50,770}{RT}\right)$ โดยที่ $k_0 = 598,019$ และ $E = 50,770$ จูล/โมลกรดไขมันอิสระ โดยที่มีการวิเคราะห์ความถดถอย พบว่ามีความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อนเท่ากับ 0.530

การศึกษากลั่นของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้น ซึ่งเป็นไปตามความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียส เมื่อศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณแอลกอฮอล์ให้มากขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้าลง เนื่องจากการเพิ่มปริมาณแอลกอฮอล์ทำให้ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระลดลง แต่ในทางกลับกันเมื่อเพิ่มปริมาณกรดไขมันอิสระให้มากขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเร็วขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับสมการที่หาได้ คือ $-r_{FFA} = kC_{FFA}C_{ROH}^{0.1}$ เมื่อศึกษาผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาพบว่า การเพิ่มปริมาณกรดซัลฟิวริกจากร้อยละ 0.2 เป็นร้อยละ 0.4 โดยน้ำหนักของปริมาณกรดไขมันอิสระจะเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นในช่วง 60 นาทีแรกเท่านั้น แต่การเพิ่มปริมาณกรดซัลฟิวริกจากร้อยละ 0.4 เป็นร้อยละ 0.6 โดยน้ำหนักของปริมาณกรดไขมันอิสระไม่ได้ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. สำหรับการทดลองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งมีอุณหภูมิใกล้เคียงกับจุดเดือดของน้ำ ณ ความดันที่ทำการทดลอง (จุดเดือดของน้ำ ณ ความดัน 0.15 บรรยากาศ ประมาณ 54 องศาเซลเซียส) อาจทำให้ไม่สามารถดึงน้ำออกจากปฏิกิริยาได้หมด จึงเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ ส่งผลให้การทดลองคลาดเคลื่อน

เอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่ โฆษณาด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น หากพบการละเมิดลิขสิทธิ์หรือการนำเอกสารนี้ไปใช้โดยไม่ได้รับอนุญาต กรุณาแจ้งมาที่ info@scs.ac.th หรือ โทร. 0-2554-2000

2. ในขณะที่เก็บสารตัวอย่างจะต้องปิดปิดมุดอากาศ ซึ่งในขณะนั้นอาจทำให้อุณหภูมิของน้ำควบแน่นกลับเป็นน้ำ จึงอาจเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ ทำให้ผลการทดลองคลาดเคลื่อน ซึ่งอาจแก้ไขได้โดยทำ

การทดลองหลายๆ ครั้ง โดยในการทดลองแต่ละครั้งให้เก็บสารตัวอย่างเพียงครั้งเดียว ณ เวลาที่ต้องการ แต่วิธีนี้เป็นการสิ้นเปลืองทั้งเวลาและสารเคมี

3. การสังเคราะห์ไซเอสเทอร์โดยใช้อุณหภูมิสูง แม้จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น แต่จะทำให้ไซเอสเทอร์ที่ได้มีสีดำ ไม่เหมาะที่จะไปใช้งานจริง ดังนั้นสำหรับการสังเคราะห์ไซเอสเทอร์เพื่อนำไปใช้งานจริงในอุตสาหกรรม จึงควรทำการสังเคราะห์โดยใช้อุณหภูมิไม่สูงมาก แม้จะต้องใช้เวลาในการสังเคราะห์นานขึ้นก็ตาม เพื่อให้ได้ไซเอสเทอร์ที่มีคุณภาพที่เหมาะสมไปใช้งาน

4. การสังเคราะห์ไซเอสเทอร์โดยการเพิ่มความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ แม้จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น แต่ทำให้ยังมีกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ ดังนั้นสำหรับการสังเคราะห์ไซเอสเทอร์เพื่อนำไปใช้งานจริงในอุตสาหกรรม จึงควรทำการสังเคราะห์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์เป็น 1 : 1



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Al-Arafi, N. and Salimon, J., Production of Oleic Acid Based Wax Ester Using Acidic Homogeneous Catalysts, E-Journal of Chemistry 2012, 9(1), 99-106.
- [2] Tapanwong, M. and Punsuvon, V., Optimization of Wax Esters Production from Palm Fatty Acid Distillate and Oleyl Alcohol over Amberlyst 15, Journal of Environmental Science and Engineering, 5 2011, 1427-1434.
- [3] Gunawan, E.R. and Suhendra, D., Wax Esters Production by Alcoholysis of Palm Oil Fractions 2008, Indo. J. Chem., 8 (3), 356-362.
- [4] Garcia, T., Coteron, A., Martinez, M. and Aracil, J., Kinetic model for the esterification of oleic acid and cetyl alcohol using an immobilized lipase as catalyst, Chemical Engineering Science, 55 2000, 1411-1423.
- [5] รศ.ดร.ดาววัลย์ นิมกุ, ชิวเคมีเล่ม 1 โมเลกุลชีวภาพ, พิมพ์ครั้งที่ 1, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ประกานพริก, 2538.
- [6] อ.สำราญ พฤกษ์สุนทร, คัมภีร์เคมี ม.4-5-6 Entrance A-net, กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์พัฒนาการศึกษา.
- [7] ผศ.ดร.ดวงกมล ณ ระนอง, พื้นฐานวิศวกรรมปฏิกิริยาและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี, พิมพ์ครั้งที่ 3, กรุงเทพฯ: อักษรสยามการพิมพ์, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง, 2553.
- [8] Fogler, H.S. 1999. Elements of Chemical Reaction Engineering. 4th ed. New Jersey: Prentice Hall.
- [9] AOCS Official Method Ca 5a-40, Free Fatty Acids Sampling and analysis of commercial fats and oil, 1997.
- [10] ชัยวัฒน์ เจนวาณิช. 2536. หลักเคมี 2. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์.
- [11] Chapra, S.C. and Canale, R.P. 1998. Numerical Methods for Engineers. 3rd ed. Singapore: McGraw-Hill.
- [12] สายชล สินสมบูรณ์ทอง. 2547. สถิติวิศวกรรม. กรุงเทพฯ : ภาควิชาสถิติประยุกต์ คณะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารวิทยาคาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
 ไม่ว่ากรณินี้ใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

- [13] คณะสังคมศาสตร์ สาขาเศรษฐศาสตร์ มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ. 2006. Statistics for Economists. [Online]. Available: <http://mylesson.swu.ac.th/ec283>.



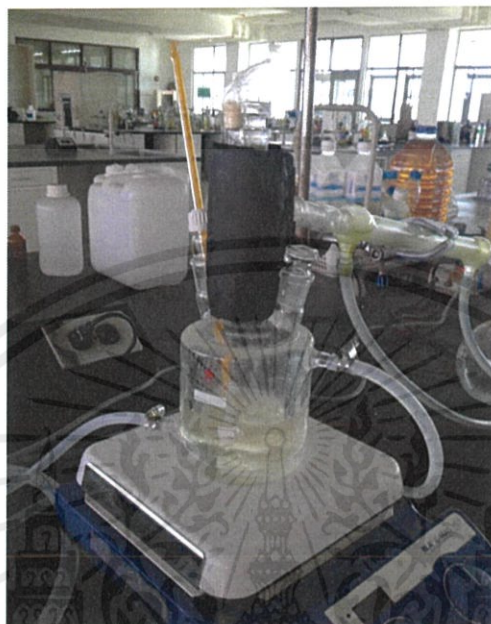
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



ภาคผนวก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ก.
อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง



รูปที่ ก.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน



รูปที่ ก.2 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ

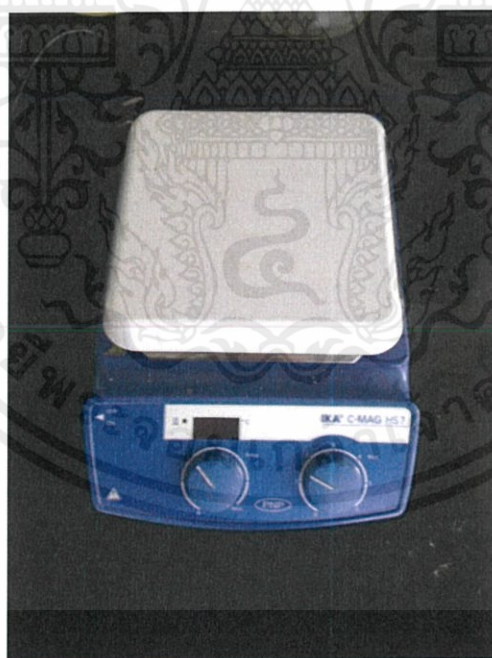
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้ส

ญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (ขวดสามคอ)



รูปที่ ก.4 เครื่องปั่นกวนชนิดแม่เหล็ก

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.5 เครื่องควบคุมความดัน



รูปที่ ก.6 ซิลิกาเจล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

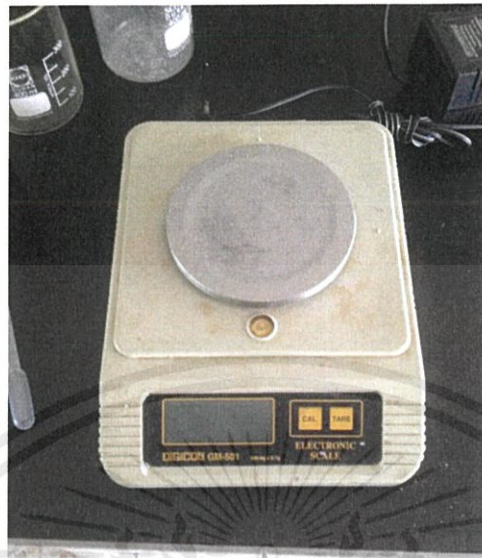


รูปที่ ก.7 เกจวัดความดัน



รูปที่ ก.8 บีมดูดอากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ ก.9 เครื่องชั่งสารทศนิยม 1 ตำแหน่ง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

2. นำมาไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ จนกลายเป็นสีชมพูโดยไม่เปลี่ยนแปลงเป็นเวลา 30 นาที
3. บันทึกปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรตไว้

การคำนวณ

1. เปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันอิสระ (% free fatty acid) ที่อยู่ในไขมันและน้ำมันส่วนใหญ่ จะอยู่ในรูปของกรดโอเลอิก กรดลอริก และกรดปาล์มติก

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

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

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

โดยที่ V_{NaOH} คือ ปริมาณสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, มิลลิลิตร

C_{NaOH} คือ ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์, นอร์มอล

W_{oil} คือ น้ำหนักของน้ำมัน, กรัม

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

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ค.

สภาวะที่ทำการทดลอง

ตารางที่ ค.1 สภาวะที่ทำการทดลอง

สภาวะ ที่	อุณหภูมิ (°C)	อัตราส่วนโดยโมลของ กรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์	ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้ (ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ)
1	60	1 : 1	0.2
2	70	1 : 1	0.2
3	80	1 : 1	0.2
4	60	1 : 1.5	0.2
5	70	1 : 1.5	0.2
6	80	1 : 1.5	0.2
7	60	1 : 2	0.2
8	70	1 : 2	0.2
9	80	1 : 2	0.2
10	60	1 : 1	0.4
11	60	1 : 1	0.6
12	70	1 : 1	0.4
13	70	1 : 1	0.6
14	70	2 : 1	0.2

หมายเหตุ ทุกสภาวะทำการทดลอง ณ ความดัน 0.145 บรรยากาศ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ภาคผนวก ง.

ข้อมูลดิบ

ตารางที่ ง.1 ปริมาณสารตั้งต้นในแต่ละการทดลอง

สภาวะที่	ปริมาณสารตั้งต้น		
	กรดโอเออิก (กรัม)	ซีทิลแอลกอฮอล์ (กรัม)	กรดซัลฟิวริก (ml)
1	47.1	40.4	0.05
2	47.1	40.4	0.05
3	47.1	40.4	0.05
4	42.4	54.5	0.045
5	42.4	54.5	0.045
6	42.4	54.5	0.045
7	33.9	58.2	0.035
8	33.9	58.2	0.035
9	33.9	58.2	0.035
10	47.1	40.4	0.10
11	47.1	40.4	0.15
12	47.1	40.4	0.10
13	47.1	40.4	0.15
14	67.8	29.1	0.075

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ ง.2 น้ำหนักสารตัวอย่างและปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง

สภาวะที่	น้ำหนักสารตัวอย่างและ ปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์	ช่วงเวลาที่เก็บสารตัวอย่าง (นาที)											
		0	10	20	30	45	60	90	120	150	180	210	240
1	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	1.5	1.3	1.3	1.4	1.2	1.5	1.6	1.5	1.3	1.6	1.8
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	24.2	19.3	19.6	19.5	16.6	14.8	14.8	11.0	8.6	8.6	8.0
2	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	0.9	0.9	0.9	0.8	0.9	1.2	1.2	1.2	1.4	1.6	1.8
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	13.5	13.3	12.0	10.3	10.1	8.4	5.9	4.1	3.9	3.3	3.1
3	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	1.2	1.0	1.2	1.3	1.4	1.7	1.4	1.7	2.1	2.3	2.8
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	17.2	13.4	12.6	10.1	7.0	5.2	3.0	3.5	2.4	2.2	2.4
4	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	1.10	1.10	1.50	1.50	1.50	1.50	1.40	1.50	1.50	1.50	1.60
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	15.1	14.1	15.7	14.6	13.7	11.7	8.9	8.0	6.6	4.7	3.4
5	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	1.30	1.30	1.30	1.20	1.40	1.50	1.50	1.70	1.70	2.30	2.30
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	16.6	15.2	14.4	12.4	12.9	9.8	8.1	6.1	3.8	3.6	3.4
6	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	1.20	1.00	1.50	1.20	1.40	1.60	2.10	2.40	2.20	2.30	2.30
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	15.3	11.4	12.6	9.5	8.0	5	3.1	19.8	8.2	5.4	4.2
7	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	1.30	1.50	1.60	1.50	1.40	1.50	1.70	1.60	1.50	2.50	2.40
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	14.7	14.4	14.6	13.0	11.9	10.5	11.2	7.8	5.9	6.9	6.0

หมายเหตุ ตัวเลขสีดำใช้ความเข้มข้นของ NaOH 0.1 M ตัวเลขสีแดงใช้ความเข้มข้นของ NaOH 0.01 M

ตารางที่ ง.2 น้ำหนักสารตัวอย่างและปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทดลอง (ต่อ)

สภาวะที่	น้ำหนักสารตัวอย่างและ ปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์	ช่วงเวลาที่เก็บสารตัวอย่าง (นาที)											
		0	10	20	30	45	60	90	120	150	180	210	240
8	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	1.20	1.10	1.20	1.20	1.70	1.40	1.40	1.70	1.80	2.00	2.20
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	13.7	11.9	12.6	11.4	11.4	8.7	6.2	4.9	3.3	2.1	1.5
9	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	1.40	1.30	1.60	1.60	1.80	1.90	2.20	2.40	2.40	2.40	2.30
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	12.2	10.3	10.4	7.1	5.4	2.0	9.2	6.4	6	5.5	4.9
10	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	1.30	1.20	1.20	1.10	1.20	1.20	1.30	1.30	2.00	1.70	2.10
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	18.8	17.0	15.0	12.7	12.1	11.2	8.6	7.3	8.7	6.2	5.6
11	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	1.30	1.30	1.30	1.40	1.30	1.40	1.40	1.30	1.50	1.60	1.60
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	20.2	18.5	17.2	17.3	15.2	13.4	11.5	8.9	7.7	7.1	5.2
12	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	1.20	1.30	1.40	1.30	1.30	1.40	1.40	1.50	1.40	1.80	1.80
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4	18.4
13	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	1.40	1.30	1.30	1.30	1.40	1.30	1.40	1.50	1.50	1.50	1.50
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	20.3	17.2	15.0	12.6	11.3	9.0	7.4	5.3	4.0	3.1	2.8
14	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	-	1.50	1.30	1.50	1.30	1.40	1.60	1.50	1.50	1.40	1.30	1.70
	ปริมาตร NaOH ที่ใช้ (ml)	-	29.4	26.2	29.1	25.3	25.4	23.7	22.4	20.5	20.3	16.5	21.8

หมายเหตุ ตัวเลขสีดำใช้ความเข้มข้นของ NaOH 0.1 M ตัวเลขสีแดงใช้ความเข้มข้นของ NaOH 0.01 M

ภาคผนวก จ.

การคำนวณที่เกี่ยวข้องในการทดลอง

กำหนดให้ มวลโมเลกุลของกรดโอเลอิก	282.461 กรัม/โมล
ความหนาแน่นของกรดโอเลอิก	0.887 กรัม/มิลลิลิตร
มวลโมเลกุลของซีทิลแอลกอฮอล์	242.441 กรัม/โมล
ความหนาแน่นของซีทิลแอลกอฮอล์	0.818 กรัม/มิลลิลิตร
มวลโมเลกุลของกรดซัลฟิวริก	98.079 กรัม/โมล
ความหนาแน่นของกรดซัลฟิวริก	1.84 กรัม/มิลลิลิตร
ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ใช้	ร้อยละ 98 โดยปริมาตร

ตัวอย่างการคำนวณจากสภาวะการทดลองที่ 3

จ.1. การคำนวณก่อนการทดลอง

จ.1.1. การคำนวณหาปริมาณสารตั้งต้นที่จะใส่

ใส่กรดโอเลอิก 0.1667 โมล จึงต้องใส่กรดโอเลอิก

$$= 0.1667 \text{ mol} \times 282.461 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 47.1 \text{ g}$$

อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อแอลกอฮอล์เป็น 1 : 1

จึงต้องใส่ซีทิลแอลกอฮอล์ 0.1667 โมล จึงต้องใส่ซีทิลแอลกอฮอล์

$$= 0.1667 \text{ mol} \times 242.441 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \approx 40.4 \text{ g}$$

ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้ร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนักของกรดไขมันอิสระ จึงต้องใส่กรดซัลฟิวริก

$$= 0.002 \frac{\text{g}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{g}_{\text{Oleic}}} \times 47.1 \text{ g}_{\text{Oleic}} \times \frac{1}{1.84} \frac{\text{ml}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{g}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \times \frac{1}{0.98} \frac{\text{ml}}{\text{ml}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \approx 0.05 \text{ ml}$$

จ.1.2. การคำนวณหาปริมาณกรดโอเลอิกเริ่มต้น

ปริมาณสารทั้งหมด = 47.1 + 40.4 + 0.09 = 87.59 กรัม

$$\text{ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น} = \frac{47.1}{87.59} \times 100\% = 53.77\%$$

จ.1.3. การคำนวณหาความเข้มข้นของกรดโอเลอิกเริ่มต้น

$$\text{ปริมาตรรวมเริ่มต้น} = \frac{47.1 \text{ g}}{0.887 \text{ g/ml}} + \frac{40.4 \text{ g}}{0.818 \text{ g/ml}} + 0.05 \text{ ml} = 102.54 \text{ ml}$$

$$\text{ความเข้มข้นของกรดโอเลอิกเริ่มต้น} = \frac{0.1667 \text{ mol}}{102.54 \text{ ml}} \times \frac{1000 \text{ ml}}{\text{L}} = 1.626 \text{ mol/L}$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
ไม่ว่ากรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จ.2. การคำนวณหลังการทดลอง

การคำนวณหาความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ ณ เวลา 30 นาที

น้ำหนักสารตัวอย่าง 1.2 กรัม ปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ 12.6 มิลลิลิตร

จ.2.1. การคำนวณหาปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก

$$\text{กรดซัลฟิวริก } 0.05 \text{ มิลลิลิตร} = 0.05 \text{ ml} \times 1.84 \frac{\text{g}}{\text{ml}_{\text{H}_2\text{SO}_4}} \times 0.98 \frac{\text{ml}_{\text{H}_2\text{SO}_4}}{\text{ml}} \approx 0.09 \text{ g}$$

ในสารทั้งหมด 87.59 กรัม มีกรดซัลฟิวริก 0.09 กรัม

$$\text{ในสารทั้งหมด } 1.2 \text{ กรัม มีกรดซัลฟิวริก } \frac{0.09 \times 1.2}{87.59} \text{ กรัม} = \frac{0.09 \times 1.2}{87.59 \times 98.079} \text{ โมล}$$

$$\text{กรดซัลฟิวริก} = \frac{0.09 \times 1.2}{87.59 \times 98.079} \text{ โมล ให้โปรตอน } 2 \times \frac{0.09 \times 1.2}{87.59 \times 98.079} \text{ โมล}$$

ดังนั้นปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก

$$= 2 \times \frac{0.09 \times 1.2}{87.59 \times 98.079} \text{ mol} \times \frac{1}{0.1} \frac{\text{L}}{\text{mol}} \times \frac{1,000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \approx 0.25 \text{ ml}$$

จ.2.2. การคำนวณหาปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยากับกรดโอเลอิก

ปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยากับกรดโอเลอิกเท่ากับปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอย่างลบออกด้วยปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก

ดังนั้นปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยากับกรดโอเลอิก

$$= 12.6 - 0.25 = 12.35 \text{ ml}$$

จ.2.3. การคำนวณหาปริมาณกรดไขมันอิสระ

$$\text{จากสมการที่ (ข.1) ปริมาณกรดไขมันอิสระ} = \frac{12.35 \times 0.1022 \times 28.2}{1.2} = 29.66\%$$

จ.2.4. การคำนวณหาค่าแปลงผันทางเคมี

$$\text{จากสมการที่ (2.18) } X_A = \frac{\text{moles of A reacted}}{\text{moles of A fed}}$$

$$\text{ดังนั้นค่าแปลงผันทางเคมี} = \frac{53.77\% - 29.66\%}{53.77\%} \times 100\% = 44.84\%$$

จ.2.5. การคำนวณหาความเข้มข้นของกรดโอเลอิก

ปริมาณกรดโอเลอิก 53.77% เท่ากับความเข้มข้นของกรดโอเลอิก 1.626 mol/L

ปริมาณกรดโอเลอิก 44.84% เท่ากับความเข้มข้นของกรดโอเลอิก

$$\frac{1.626 \times 29.66\%}{53.77\%} = 0.897 \text{ mol/L}$$

จ.2.6. การคำนวณหา $-\ln(1-x)$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า
 $-\ln(1-x) = -\ln(1-0.4484) = 0.595$
 ไม่ว่าจะกรณีใดๆทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้