

สมดุลปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน  
ของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

HOMOGENEOUS REACTION EQUILIBRIA OF TRANSESTERIFICATION  
OF PALM OIL AND METHANOL

วิชุดา ไชยเขตต์  
VICHUTA CHAIYAKET

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2549

ISBN 974-15-2535-4

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

สมดุลปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน  
ของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

HOMOGENEOUS REACTION EQUILIBRIA OF TRANSESTERIFICATION  
OF PALM OIL AND METHANOL



วิชุดา ไชยเขตต์  
VICHUTA CHAIYAKET

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน..... 61632  
วัน,เดือน,ปี..... 19 ก.ค. 2549

b.....
i.....

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี  
บัณฑิตวิทยาลัย  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
พ.ศ.2549

ISBN 974-15-2535-4

**HOMOGENEOUS REACTION EQUILIBRIA OF TRANSESTERIFICATION  
OF PALM OIL AND METHANOL**

**VICHUTA CHAIYAKET**

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

**2006**

**ISBN 974-15-2535-4**

**COPYRIGHT 2006**

**SCHOOL OF GRADUATE STUDIES**

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

หัวข้อวิทยานิพนธ์	สมมูลปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล
นักศึกษา	นางสาววิชุดา ไชยเขตต์
รหัสประจำตัว	45061194
ปริญญา	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
พ.ศ.	2549
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์	รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสมมูลปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวรานในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ด้วยอัตราส่วนจำนวนโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเริ่มต้นเป็น 1:4.5 1:6 และ 1:9 ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ โดยเติมตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวรานเพื่อให้ไขมันและเมทานอลสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เพื่อให้ได้ข้อมูลสมมูลปฏิกิริยาเคมีแบบเอกพันธ์ พบว่าที่อุณหภูมิเดียวกันแม้มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล ค่าคงที่สมมูลของแต่ละปฏิกิริยาจะมีค่าใกล้เคียงกัน และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าคงที่สมมูลของแต่ละปฏิกิริยาก็จะมีค่าเพิ่มขึ้น ส่วนค่าความร้อนของปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่ได้จากการทดลองคือ 115.87 กิโลจูล/โมล และมีค่าใกล้เคียงกับค่าความร้อนของปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่คำนวณได้จากค่าความร้อนของการเกิดสารแต่ละชนิด และสามารถคำนวณหาค่าความร้อนของการเกิดสารไดกลีเซอไรด์ได้ มีค่าเท่ากับ -1659.45 กิโลจูล/โมล และค่าความร้อนของการเกิดสารโมโนกลีเซอไรด์มีค่าเท่ากับ -1127.72 กิโลจูล/โมล ตามลำดับ ซึ่งค่าความร้อนดังกล่าวยังไม่พบว่ามีมีการรายงานค่าไว้ในเอกสารวิชาการ ในการคำนวณหาคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้น ณ สภาวะสมมูล พบว่าที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 1:9 ค่าร้อยละคอนเวอร์ชันเท่ากับ 99.98 และค่าคงที่สมมูลของปฏิกิริยาเมื่อพิจารณาว่าระบบไม่เป็นอุดมคติ โดยคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสารแต่ละชนิด ณ สภาวะสมมูลด้วยแบบจำลอง UNIFAC พบว่าค่าคงที่สมมูลในรูปของแอกติวิตีไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ ซึ่งไม่สอดคล้องกับผลที่ได้จากการคำนวณค่าความร้อนของปฏิกิริยารวมที่เป็นปฏิกิริยาคูความร้อน

<b>Thesis Title</b>	Homogeneous Reaction Equilibria of Transesterification of Palm Oil and Methanol
<b>Student</b>	Miss Vichuta Chaiyaket
<b>Student ID.</b>	45061194
<b>Degree</b>	Master of Engineering
<b>Programme</b>	Chemical Engineering
<b>Year</b>	2006
<b>Thesis Advisor</b>	Assoc. Prof. Dr. Prakob Kitchaiya

## ABSTRACT

This research is the study of the chemical reaction equilibria of transesterification of palm oil and methanol catalyzed by NaOH in tetrahydrofuran solvent inside a batch reactor. The initial molar ratios of palm oil and methanol and the reaction temperatures were 1:4.5, 1:6 and 1:9 and 30, 40, 50 and 60°C, respectively. Tetrahydrofuran solvent could dissolve the oil and methanol to form homogeneous solution and provided homogeneous chemical reaction equilibria. It was found that the equilibrium constants of different initial molar ratios of palm oil and methanol were almost equal at the same temperature, and the equilibrium constants were larger at higher temperature. The heat of overall reaction of transesterification was experimentally found to be 115.87 kJ/mol and the heat of formation of diglycerides (DG) and monoglycerides (MG) were estimated as -1659.45 and -1127.72 kJ/mol, respectively. At 60°C and the molar ratio of 1:9, the conversion was 99.98 %. The equilibrium data as the non-ideal system of this reaction were analyzed by UNIFAC model. It was found that the equilibrium constants in terms of activity would not depend on temperature, inconsistent with the calculated heat of overall reaction which is endothermic.

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จได้ด้วยความกรุณาจากอาจารย์ที่ปรึกษา รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา ที่ให้ความช่วยเหลือ ให้คำชี้แนะ ช่วยแก้ไขปัญหา ตลอดจนให้ความรู้และประสบการณ์ที่ดีแก่ข้าพเจ้า

ขอขอบพระคุณ ดร.สุธาสินี เนรมิตตกพงศ์ และ ดร.พรสวรรค์ กาญจนวณิชย์กุล กรรมการสอบหัวข้อ และโครงร่างวิทยานิพนธ์ที่ได้กรุณาให้คำแนะนำตลอดจนข้อชี้แนะ จนในที่สุดทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้

ขอขอบคุณ คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ และ คุณวัชรภรณ์ ปรามณี เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่เอื้อเฟื้อด้านอุปกรณ์ตลอดงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ คุณชัชวีร์ ไทยสุชาติ คุณจักรพงษ์ ไชยบุรี คุณศัลยเวช เกตุแก้ว คุณจุฑารัตน์ อินนา และคุณวรพจน์ สีหาอินทร์ บัณฑิตและนักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และเพื่อน ๆ น้อง ๆ ในห้องปฏิบัติการทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำและความช่วยเหลือตลอดงานวิจัยนี้

สำหรับคุณงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ข้าพเจ้าขอมอบให้กับบิดามารดา และครอบครัวสัพพัญญูทุกท่านซึ่งเป็นที่รักและเคารพยิ่ง ตลอดจนผู้มีพระคุณและครูอาจารย์ทุกท่านที่เคารพที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้และถ่ายทอดประสบการณ์ที่ดีให้แก่ข้าพเจ้า

วิชุดา ไชยเขตต์

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VII
สารบัญรูป.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์.....	2
1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ.....	4
2.1.1 การนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซล โดยตรง (Direct Use).....	4
2.1.2 การนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผสมกับน้ำมันดีเซล จากแหล่งปิโตรเลียม (Blending).....	4
2.1.3 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsions).....	4
2.1.4 การแตกสลายด้วยความร้อน (Thermal cracking or Pyrolysis).....	4
2.1.5 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification).....	5
2.2 กระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพแบบกะ.....	12
2.3 สมบัติของน้ำมันพืช และน้ำมันไบโอดีเซล เปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล.....	13
2.3.1 ข้อจำกัดของการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล.....	14
2.4 น้ำมันปาล์ม (Palm Oil).....	16
2.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลด้วยเทคนิค ไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิด โครมาโตกราฟี (High Performance Liquid Chromatography, HPLC).....	17

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6 สมดุลปฏิกิริยาเคมี.....	18
2.7 การหาคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้น ณ สภาวะสมดุล (Equilibrium Conversion).....	21
2.8 ค่าคงที่สมดุลในระบบที่ไม่เป็นอุดมคติ.....	23
2.8.1 แบบจำลอง UNIFAC (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients).....	23
2.8.2 สมการอื่น ๆ ที่ใช้ในการทำนายข้อมูลสมดุลของปฏิกิริยา.....	28
2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	29
บทที่ 3 เครื่องมือและการดำเนินงานวิจัย.....	31
3.1 สารเคมี.....	31
3.2 อุปกรณ์.....	31
3.3 วิธีการทดลอง.....	32
3.3.1 การศึกษาสมบัติของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ.....	32
3.3.2 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี.....	32
3.3.3 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล.....	33
3.3.4 การวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี.....	34
3.3.5 การคำนวณผลการทดลอง.....	34
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ข้อมูล.....	36
4.1 การศึกษาสมบัติของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ โดยการหาปริมาณกรดไขมันอิสระ (A.O.C.S. Official Method Ca 5a-40).....	36
4.2 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี.....	36
4.3 ผลการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่สภาวะต่าง ๆ.....	38

# สารบัญ (ต่อ)

หน้า

4.4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ ได้แก่ ค่าคงที่สมดุล และค่าความร้อนของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์ม และเมทานอลในตัวทำละลาย.....	41
4.4.1 ผลการคำนวณหาค่าคงที่สมดุล.....	41
4.4.2 ผลการวิเคราะห์หาค่าความร้อนของปฏิกิริยาต่าง ๆ.....	43
4.4.3 การหาคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้น ณ สภาวะสมดุล (Equilibrium Conversion) ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	46
4.5 การหาค่าคงที่สมดุลในระบบที่ไม่เป็นอุดมคติด้วยแบบจำลองของ UNIFAC.....	48
บทที่ 5 สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง.....	51
เอกสารอ้างอิง.....	53
ภาคผนวก ก ผลการคำนวณความเข้มข้นของสารแต่ละชนิด.....	57
ภาคผนวก ข การหาปริมาณกรดไขมันอิสระ.....	58
ภาคผนวก ค การคำนวณหาความเข้มข้นของสารเริ่มต้นในแต่ละอัตราส่วน.....	60
ภาคผนวก ง การคำนวณหาปริมาณกรดฟอสฟอริกในการหยุดปฏิกิริยา.....	62
ภาคผนวก จ ข้อกำหนดมาตรฐานน้ำมันดีเซล ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ ของกรดไขมันในประเทศไทย.....	63
ภาคผนวก ฉ โปรแกรมฟอร์แทรน (FORTRAN) สำหรับการคำนวณ หาค่าคงที่สมดุลจากสัมประสิทธิ์แอกติวิตี.....	67
ภาคผนวก ช รายการสัญลักษณ์.....	81
ประวัติผู้เขียน.....	83

# สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ.....	14
2.2 สมบัติและค่าความร้อนของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ.....	15
2.3 เปรียบเทียบสมบัติของไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ.....	16
2.4 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม.....	16
2.5 คุณสมบัติของน้ำมันปาล์ม.....	17
2.6 ปริมาตรและพื้นที่ผิวของหมู่ฟังก์ชัน (Group Volume and Surface-Area Parameters).....	27
3.1 ส่วนผสมของระบบเฟสเคลื่อนที่แบบ isocratic elution ที่ใช้ในการวิเคราะห์.....	33
3.2 ส่วนผสมของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	33
4.1 ปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ ในชั้นน้ำมันที่เก็บตัวอย่างมาที่เวลา 10 ชั่วโมง (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมัน).....	38
4.2 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล.....	41
4.3 ค่าความร้อน (เอนทาลปี, $\Delta H^\circ$ ) ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล.....	45
4.4 ค่า extent of reaction ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	46
4.5 คอนเวอร์ชันที่สถานะสมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	47
4.6 ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของสารแต่ละชนิดในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล.....	48
4.7 ค่าคงที่สมดุลในรูปแอกติวิตี้ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล.....	49
ก.1 สัดส่วนโดยโมลของสารแต่ละชนิด ณ สถานะสมดุลของปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ .....	57
ข.1 ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไตเตรทสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิ โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลด.....	59
ข.2 ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	59
จ.1 ลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล.....	63
จ.2 ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน.....	65

# สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 สมการเคมีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	5
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	7
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	8
2.4 แผนภูมิการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพด้วยกระบวนการแบบกะ.....	13
3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	32
4.1 ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลด้วยเทคนิค HPLC ในระบบเฟสเคลื่อนที่แบบ isocratic elution ของอะซิโตนและอะซิโตนไไตรล์ ในอัตราส่วน 2:1.....	37
4.2 ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลด้วยเทคนิค HPLC ในระบบเฟสเคลื่อนที่แบบ isocratic elution ของอะซิโตนและอะซิโตนไไตรล์ ในอัตราส่วน 2 : 1 โดยเติมน้ำ 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของอะซิโตน ต่ออะซิโตนไไตรล์.....	37
4.3 ร้อยละของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 1:4.5, 1:6 และ 1:9.....	39
4.4 ร้อยละของผลิตภัณฑ์โมโนกลีเซอไรด์ที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 1:4.5, 1:6 และ 1:9.....	39
4.5 ร้อยละของผลิตภัณฑ์ไดกลีเซอไรด์ที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 1:4.5, 1:6 และ 1:9.....	40
4.6 ร้อยละของผลิตภัณฑ์ไตรกลีเซอไรด์ที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 1:4.5, 1:6 และ 1:9.....	40
4.7 ค่าคงที่สมดุล $K_1$ ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล.....	42
4.8 ค่าคงที่สมดุล $K_2$ ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล.....	42
4.9 ค่าคงที่สมดุล $K_3$ ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล.....	43
4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับอุณหภูมิ.....	44
4.11 คอนเวอร์ชัน ณ สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	44
4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลที่คำนวณจากสัมประสิทธิ์แอกติวิตีกับอุณหภูมิ.....	50

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมา

ความต้องการด้านพลังงานเชื้อเพลิงในโลกส่วนใหญ่ได้มาจากแหล่งปิโตรเคมี ถ่านหิน และก๊าซธรรมชาติ แต่แหล่งพลังงานเหล่านี้มีอยู่อย่างจำกัด และมีแนวโน้มที่จะหมดไปในอนาคต เชื้อเพลิงดีเซลถือเป็นพลังงานที่มีความสำคัญอย่างหนึ่งในด้านอุตสาหกรรม และใช้เพื่อการขนส่งสินค้า การเจริญเติบโตทางเศรษฐกิจมีผลทำให้เกิดความต้องการการใช้เชื้อเพลิงดีเซลเพิ่มขึ้น นอกจากนี้เชื้อเพลิงดีเซลที่ได้มาจากแหล่งปิโตรเคมีก่อให้เกิดปัญหาทางด้านมลภาวะ จึงมีความจำเป็นที่จะต้องหาแหล่งพลังงานทดแทนแหล่งใหม่ ที่จะช่วยลดปัญหาต่าง ๆ ความเป็นไปได้ของหนึ่งคือการนำน้ำมันจากพืชหรือจากสัตว์มาใช้ทดแทน เนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานที่มีอยู่ตามธรรมชาติ ไม่ก่อให้เกิดภาวะเป็นพิษ แต่การนำน้ำมันจากพืชหรือจากสัตว์มาใช้เป็นเชื้อเพลิงกับเครื่องยนต์โดยตรงนั้นเกิดปัญหาต่าง ๆ หลายข้อตามมา เช่น ปัญหาด้านการหล่อลื่นของเครื่องยนต์ เนื่องจากน้ำมันจากพืชหรือสัตว์ มีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซล 11-17 เท่า [1] นอกจากนี้การเผาไหม้น้ำมันพืชหรือสัตว์ ยังทำให้เกิดตะกอนที่เหลือจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ในเครื่องยนต์อีกด้วย ดังนั้นการปรับปรุงคุณสมบัติของน้ำมันจากพืชหรือจากสัตว์ให้มีความใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลก่อนที่จะนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์จึงมีความจำเป็น

ในสถานการณ์ปัจจุบันประเทศไทยมีความต้องการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงในปริมาณสูงมาก โดยเฉพาะน้ำมันดีเซลมีปริมาณการใช้มากถึง 53.82 ล้านลิตรต่อวัน คิดเป็น 47.02 % (ข้อมูลจากปี พ.ศ.2548) [2] ของปริมาณน้ำมันที่ใช้ภายในประเทศ รวมทั้งมีสัดส่วนการใช้น้ำมันดีเซลสูงกว่าน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดอื่น ๆ นอกจากนี้ราคาน้ำมันก็มีการปรับตัวสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ทำให้ประเทศขาดดุลการค้าในการนำเข้าน้ำมัน อีกทั้งเกิดมลพิษทางอากาศ และทำให้เกิดก๊าซเรือนกระจกเพิ่มขึ้น ดังนั้นเพื่อเป็นการสนองนโยบายของประเทศไทยที่ต้องการเสริมสร้างความมั่นคง และการประหยัดพลังงานของประเทศ รวมถึงความต้องการลดมลพิษเพื่อให้มีสิ่งแวดล้อมที่ดีขึ้น ทำให้มีหลายหน่วยงานได้ทำการวิจัยและพัฒนาวัตถุดิบภายในประเทศ เช่น น้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ รวมทั้งน้ำมันพืชใช้แล้ว ฯลฯ มาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ใช้แทนน้ำมันดีเซลเรียกว่า “ไบโอดีเซล” เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงอีกทางเลือกหนึ่งที่มีความสำคัญต่อประเทศไทย โดยที่ประเทศไทยมีการเพาะปลูกพืชน้ำมันหลายชนิดใช้ในการบริโภค เช่น ถั่วเหลือง ปาล์ม-น้ำมัน ถั่วลิสง มะพร้าว ละหุ่ง งา สนุ่น ฯลฯ ในบรรดาพืชน้ำมันทั้งหมด ปาล์มน้ำมันมีปริมาณผลผลิตสูงและราคาถูก จึงเหมาะสมในการนำมาผลิตไบโอดีเซล แต่ในการผลิตควรคำนึงถึงปริมาณและความต้องการใช้น้ำมันในการบริโภคและในอุตสาหกรรมด้วย เช่น ในปี 2545-2546 มีผลผลิตปาล์มน้ำมันประมาณ

4 ล้านตัน หรือน้ำมันปาล์ม 68,000 ตันต่อเดือน ตลาดมีความต้องการใช้ 55,000 ตันต่อเดือน จะเหลือน้ำมันปาล์มส่วนเกิน 13,000 ตันต่อเดือน [3, 4] กล่าวคือปริมาณของน้ำมันที่จะนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซลในเชิงพาณิชย์ไม่มากนัก ดังนั้นจึงต้องมีการวางแผนและทำการศึกษาให้รอบคอบ เพื่อให้คุ้มค่าที่สุดในเชิงเศรษฐศาสตร์ จะเห็นว่าการผลิตไบโอดีเซลในปริมาณมากทั้งในด้านความต้องการใช้งานเชื้อเพลิงและปริมาณวัตถุดิบที่หาได้ในประเทศ การเพิ่มคอนเวอร์ชันแม้เพียงเล็กน้อยจะมีประโยชน์ในการเพิ่มปริมาณการผลิตไบโอดีเซล อย่างไรก็ตาม ไรต์คีปีปฏิริยาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลเป็นปฏิริยาผันกลับได้และข้อมูลสมดุลการเกิดปฏิริยาดังกล่าวไม่มีรายงานไว้ จึงเป็นที่มาสำหรับงานวิจัยนี้ในการศึกษาสมดุลปฏิริยาเคมีของปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิริยา และมีการเติมตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวแรนลงไป เพื่อช่วยให้น้ำมันและเมทานอลสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เพื่อให้ได้ข้อมูล สมดุลปฏิริยาเคมีแบบเอกพันธ์ ผลลัพธ์ที่ได้จากปฏิริยานี้จะถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบต่าง ๆ ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟี ได้แก่ ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (หรือไบโอดีเซล) ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมนอกลิเซอไรด์ เป็นต้น ข้อมูลที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ถึงค่าคงที่สมดุลและค่าความร้อนของปฏิริยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น และเนื่องจากปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิริยาที่ผันกลับได้ ดังนั้นการหาค่าคงที่สมดุลของปฏิริยาจึงเป็นประโยชน์ในการคำนวณและการหาค่าคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้น ณสภาวะสมดุล ซึ่งเป็นขีดจำกัดในการทำปฏิริยาเคมีเพื่อให้ได้ผลผลิต (Yield) ที่สูง โดยข้อมูลดังกล่าวยังไม่ได้มีการรายงานไว้ในเอกสารทางวิชาการสำหรับปฏิริยานี้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

เพื่อศึกษาข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ที่สภาวะสมดุล ซึ่งได้แก่ ค่าคงที่สมดุลและสามารถนำมาคำนวณหาค่าความร้อนของปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในตัวทำละลาย โดยข้อมูลดังกล่าวยังไม่ได้มีการรายงานไว้ในเอกสารทางวิชาการสำหรับปฏิริยานี้

## 1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

1.3.1 ทำปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในตัวทำละลายจนถึงสภาวะสมดุลด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ที่อุณหภูมิ 30, 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับด้วยอัตราส่วนจำนวนโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 1:4.5 1:6 และ 1:9

1.3.2 วิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในตัวทำละลาย ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟี

1.3.3 หาข้อมูลสมมูลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล ที่อุณหภูมิและอัตราส่วนดังกล่าวข้างต้น

1.3.4 หาค่าคงที่สมมูลของปฏิกิริยาด้วยแบบจำลองของ UNIFAC

#### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ทราบข้อมูลพื้นฐานทางอุณหพลศาสตร์ของสมมูลปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในตัวทำละลายได้ โดยข้อมูลดังกล่าวยังไม่ได้มีการรายงานไว้ในเอกสารทางวิชาการสำหรับปฏิกิริยานี้

1.4.2 เป็นข้อมูลในการพัฒนาการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในอนาคต

## บทที่ 2

# ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ

น้ำมันดีเซลชีวภาพ หรือไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนทางเลือกใหม่ที่สามารถผลิตได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ โดยมีวิธีการนำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลได้หลากหลายวิธี [5] ได้แก่ การนำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรง การนำมาผสมกับน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียมในอัตราส่วนต่าง ๆ การทำไมโครอิมัลชัน การผ่านการแตกสลายด้วยความร้อน หรือโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ซึ่งในแต่ละวิธีดังกล่าวจะให้ผลของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่แตกต่างกันออกไป ส่วนในปัจจุบัน วิธีที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลที่แพร่หลายมากที่สุดคือ การนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผ่านกระบวนการทางเคมีคือปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (Transesterification)

#### 2.1.1 การนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรง (Direct Use)

เป็นวิธีที่ก่อปัญหาต่าง ๆ ตามมาอย่างมากมายกับเครื่องยนต์ดีเซล ทั้งในระยะสั้นและระยะยาว เช่น ทำให้เกิดการอุดตันของตัวกรองและหัวฉีด เครื่องยนต์เดินไม่เรียบ เกิดการสะอึก เกิดตะกอนที่เหนือจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ในเครื่องยนต์ ทั้งนี้มีสาเหตุเนื่องมาจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มีค่าความหนืดที่สูงมาก มีค่าซีเทนและจุดวาบไฟต่ำ

#### 2.1.2 การนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาผสมกับน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม

(Blending) โดยนำมาผสมได้ในอัตราส่วนต่าง ๆ เช่น ใช้อัตราส่วนโดยปริมาตรของน้ำมันดีเซลต่อ น้ำมันพืชเป็น 70 : 30 แต่ยังคงก่อให้เกิดปัญหาต่าง ๆ ตามมาเช่นเดียวกับการนำไปใช้โดยตรง อันมีสาเหตุมาจากค่าความหนืดที่สูงของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์

#### 2.1.3 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsions) เป็นวิธีที่สามารถแก้ไขปัญหาค่าความ

หนืดที่สูงของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ได้ โดยเป็นการทำให้เกิดสถานะสมดุลของการกระจายตัวเป็นคอลลอยด์ของของเหลวไอโซโทรปิกที่มีขนาด 1-150 นาโนเมตร ซึ่งจะเกิดขึ้นในของเหลวที่ไม่ละลายซึ่งกันและกัน นั่นคือการนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาทำให้เกิดเป็นไมโครอิมัลชันกับตัวทำละลาย โดยทั่วไปนิยมใช้แอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล เอทานอล บิวทานอล เฮกซานอล และออกทานอล เป็นต้น จะทำให้น้ำมันพืชมีความหนืดลดลงและฉีดเป็นละอองฝอยด้วยหัวฉีดได้ดีขึ้น ซึ่งจะก่อให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ของเครื่องยนต์ได้ดียิ่งขึ้น แต่ยังคงมีปัญหาเรื่องการเกาะตัวของคาร์บอนที่หัวฉีดและวาล์วไอเสีย

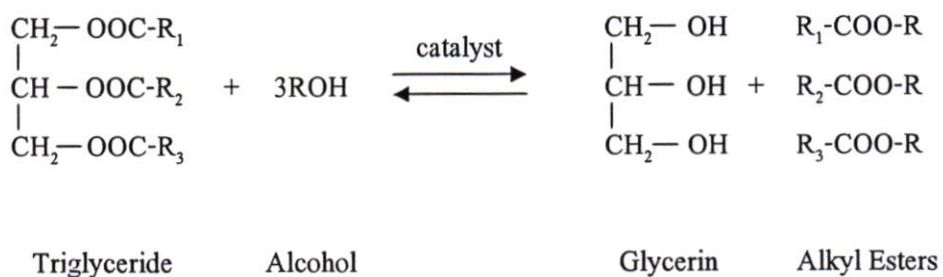
#### 2.1.4 การแตกสลายด้วยความร้อน (Thermal cracking or Pyrolysis) เป็นกระบวนการ

ที่ใช้ความร้อน (450-850°C) เพื่อทำให้โมเลกุลของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มีขนาดเล็กลง ใน

สภาวะไร้ออกซิเจนหรือทำในบรรยากาศไนโตรเจน ผลของการแตกสลายด้วยความร้อนจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติทางเคมีใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม คือมีความหนืดลดลง มีจำนวนคาร์บอนต่อออกซิเจนมากขึ้นซึ่งเป็นผลดีต่อการลดการเกิด NO<sub>x</sub> มีค่าซีเทนสูงขึ้น มีกำมะถันน้อยลง มีค่าการกักความร้อนของแคงลดลง และมีปริมาณน้ำและตะกอนในเกณฑ์ที่ยอมรับได้ แต่ยังคงมีค่าแฉกคาร์บอน และจุดไหลเทที่ยังไม่เหมาะสม อีกทั้งเครื่องมือที่ใช้ในการแตกสลายด้วยความร้อนนี้ยังคงมีความซับซ้อน และมีราคาสูง

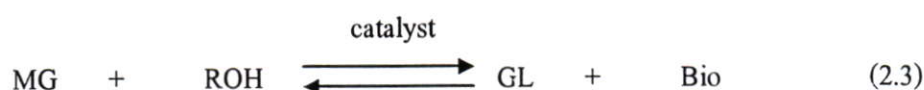
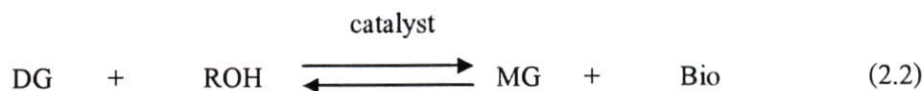
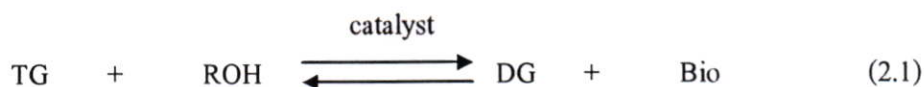
2.1.5 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) [5, 6] เป็นกระบวนการในการผลิตไบโอดีเซลที่นิยมมากที่สุดในปัจจุบัน ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ในสภาวะที่อุณหภูมิ อัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำมัน และตัวเร่งปฏิกิริยาเหมาะสม ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือปฏิกิริยาการแทนที่ของแอลกอฮอล์ในเอสเทอร์ ซึ่งเป็นกระบวนการที่คล้ายกับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส แต่ต่างกันตรงที่ใช้แอลกอฮอล์แทนน้ำ กระบวนการนี้จะช่วยลดความหนืดของไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์

ดังนั้นปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งแสดงไว้ดังรูปที่ 2.1 จึงเป็นปฏิกิริยาในการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นกรดไขมันที่มีโซ่ยาวในน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ให้เป็นอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน หรือไบโอดีเซล และได้กลีเซอรินเป็นผลพลอยได้ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมยา เครื่องสำอาง ฯลฯ



รูปที่ 2.1 สมการเคมีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ โดยในขั้นตอนแรกไตรกลีเซอไรด์ (TG) จะถูกเปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์ (DG) และน้ำมันดีเซลชีวภาพ (Bio) และไดกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นโมโนกลีเซอไรด์ (MG) และเป็นกลีเซอรอล (GL) ในที่สุด ตามสมการที่ (2.1), (2.2) และ (2.3) ตามลำดับ



ซึ่งแต่ละปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ และสมดุลจะมีทิศทางไปทางด้านการผลิตเอสเทอร์ของกรดไขมัน และกลีเซอริน

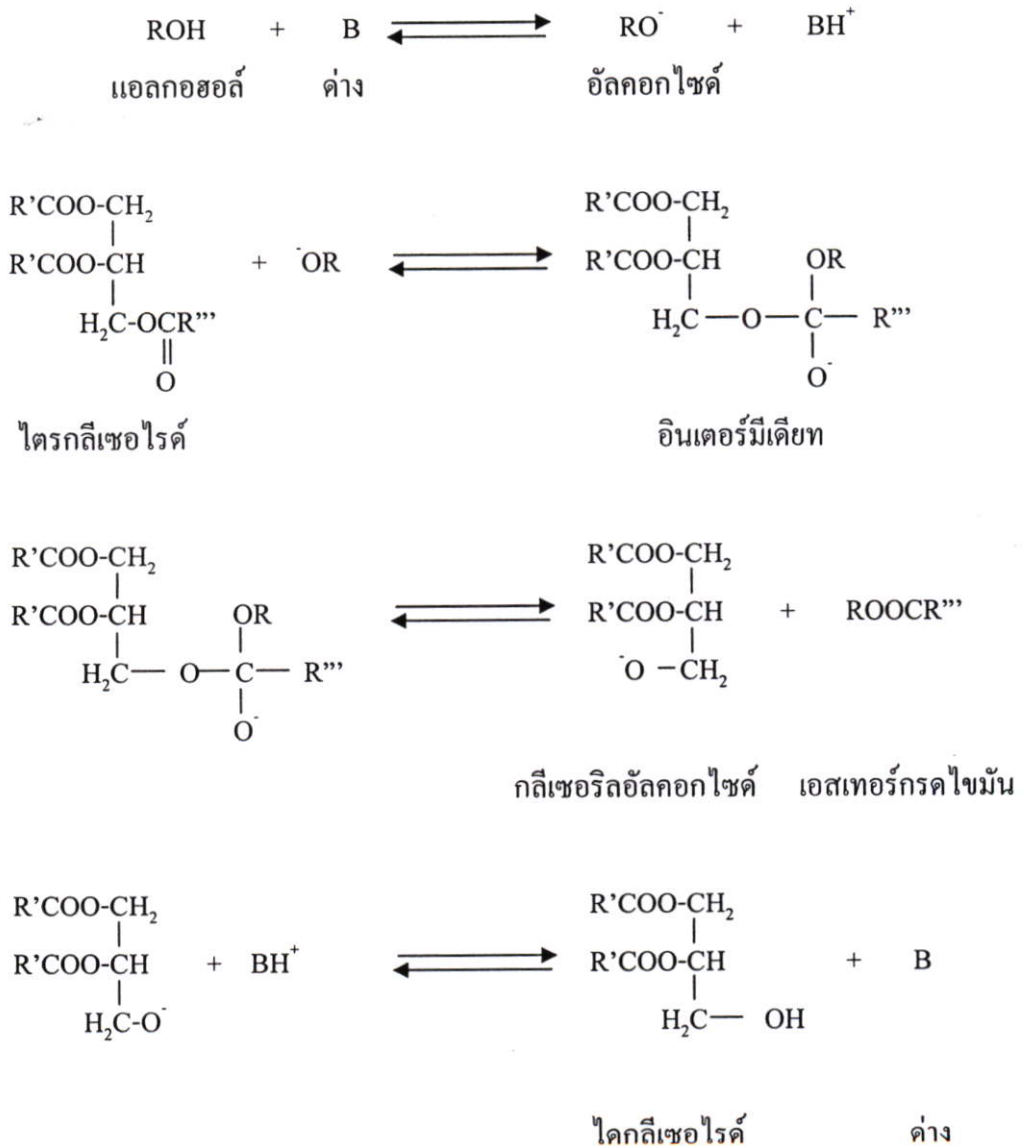
ปัจจัยที่จำเป็นต้องคำนึงถึงในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มีหลายปัจจัยดังนี้

(1) แอลกอฮอล์ สำหรับแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นมีหลายชนิด ได้แก่ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล ไอโซโพรพานอล บิวทานอล และเพนทานอล เป็นต้น แต่ที่นิยมใช้คือเมทานอล และเอทานอล โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมทานอลเนื่องจากเป็นแอลกอฮอล์ชนิดที่มีราคาถูก โมเลกุลเล็ก และมีขั้วมาก ทำให้สามารถละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย อย่างไรก็ตามควรใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ให้มากเกินไป เพื่อให้สมดุลเกิดไปทางขวา จะทำให้ได้ร้อยละของผลผลิตสูง

(2) ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีหลายชนิดด้วยกัน ได้แก่ ด่าง กรด และเอนไซม์ เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมเมทอกไซด์ เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างนี้เหมาะสำหรับการทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระและปริมาณน้ำน้อย ๆ เนื่องจากอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือปฏิกิริยาการเกิดสบู่หรือปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันทำให้ได้ผลผลิตลดลง ส่วนน้ำก็อาจไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาและทำให้เกิดเกลือของโซเดียมได้ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบสที่นิยมใช้มากที่สุดคือโซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบต่างชนิดอื่น กรณีที่น้ำมันพืชมีกรดไขมันอิสระและปริมาณน้ำสูงจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดเป็นส่วนใหญ่ เช่นกรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก หรือกรดซัลโฟนิก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดนี้จะช่วยทำให้กรดไขมันอิสระเปลี่ยนไปเป็นเอสเทอร์ได้สูง [6] แต่อัตราเร็วของปฏิกิริยาในการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์นั้นใช้เวลานานมาก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์นั้น สามารถใช้กับน้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ๆ ได้ แต่ในปัจจุบันเอนไซม์ยังคงมีราคาสูงมาก มีผลต่อค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิต ซึ่งอาจจะมีการพัฒนาการใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นในอนาคต

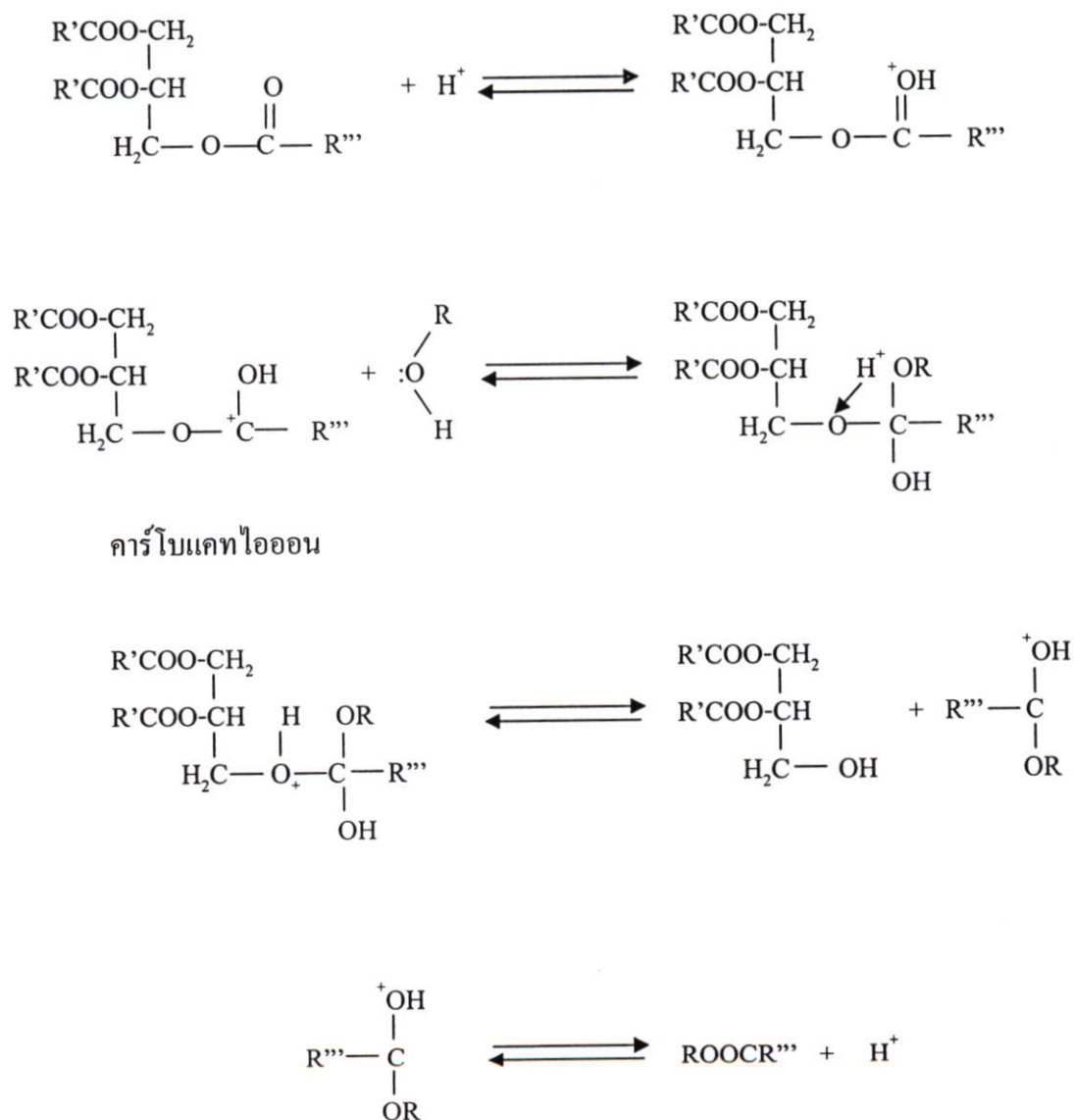
กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยมีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถอธิบายได้ดังนี้ เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง (B) ลงไปผสมกับแอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงจะ

เกิดขึ้นในรูปของหมู่แอลกอฮอล์ (RO<sup>-</sup>) [7] หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาเป็น 3 ขั้นตอน [8] ขั้นแรกคือหมู่แอลกอฮอล์จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของอะตอมคาร์บอนของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ เพื่อจัดรูปเกิดเป็นอินเตอร์มีเดียท (Intermediate) ที่มีโครงสร้างเป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) ในขั้นที่สองสารที่ไม่เสถียรนี้จะแตกตัวได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันและไตรกลีเซอไรด์ หลังจากนั้นจากไตรกลีเซอไรด์จะเกิดปฏิกิริยาเป็นโมโนกลีเซอไรด์ และ โมโนกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นกลีเซอรินก็มีรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาเหมือนดังที่กล่าวมาและแสดงไว้ ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.3 โดยขั้นแรกไอออนของหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ เกิดการเคลื่อนที่จัดเรียงตัวใหม่กลายเป็นคาร์บอกเทไอออน ขั้นตอนที่ 2 แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับคาร์บอกเทไอออนเกิดเป็นอินเตอร์มีเดียทในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า ขั้นตอนที่ 3 อินเตอร์มีเดียทเกิดการแตกตัวให้ไดกลีเซอไรด์ และอินเตอร์มีเดียทไอออนก่อนที่จะแตกตัวอีกครั้งให้เป็นผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ของกรดไขมัน และโปรตอนคืนมา หลังจากนั้นไดกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นโมโนกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นกลีเซอรินก็มีรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาในทำนองเดียวกัน



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Vicente และคณะ [9] ได้ทำการศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยน้ำมันดอกทานตะวัน โดยมีการเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบสชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในระบบ ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมเมทอกไซด์ โดยทำการทดลองภายใต้สภาวะเดียวกันในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเมทอกไซด์นั้นจะให้ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์สูงกว่าแบบไฮดรอกไซด์ ส่วนที่สูญเสียไปอาจเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงคือเกิดปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ หรือมีเมทิลเอสเทอร์บางส่วนละลายอยู่ในวัฏภาคของกลีเซอรอล ส่วนการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นเร็วที่สุด

May [10] ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบด่างคือ โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ให้ผลผลิตของไบโอดีเซลที่สูง และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด ได้แก่ กรดซัลฟูริก และกรดไฮโดรคลอริก

(3) อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น เป็นตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่จะเกิดขึ้น ดังนั้นอัตราส่วนจำนวนโมลของแอลกอฮอล์กับน้ำมันพืชหรือไตรกลีเซอไรด์ จึงเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่าง 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์กับ 3 โมลของแอลกอฮอล์ อย่างไรก็ตามอัตราส่วนจำนวนโมลของแอลกอฮอล์กับน้ำมันพืชที่สูงขึ้นจะมีผลต่อการแยกกลีเซอรินออก เพราะมีการเพิ่มขึ้นของการละลายกลีเซอรินในเมทานอล เมื่อกลีเซอรินยังคงละลายอยู่ในสารละลายมันจะช่วยทำให้สมดุลเกิดย้อนกลับไปทางซ้ายมือ ส่งผลให้ได้ผลผลิตลดลง และหากอัตราส่วนจำนวนโมลของแอลกอฮอล์กับน้ำมันพืชมีค่าต่ำเกินไปก็จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างไม่สมบูรณ์

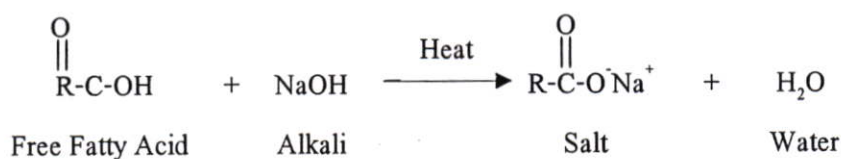
May [10] ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล ด้วยอัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลหลายค่า พบว่าเมื่อใช้ปริมาณเมทานอลเพิ่มขึ้นจะทำให้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาลดลง โดยที่อัตราส่วน 1:10 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม ซึ่งใช้เวลาเพียง 7 นาที

Freedman และคณะ [11] ได้ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น โดยทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชหลายชนิด คือ น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันทานตะวัน ถั่วลิสง และน้ำมันเมล็ดฝ้าย โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน ตั้งแต่ 1:1 ถึง 6:1 พบว่าน้ำมันทุกชนิดมีแนวโน้มเดียวกันคือ คอนเวอร์ชันจะมากขึ้นเมื่อมีอัตราส่วนจำนวนโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันเพิ่มขึ้น

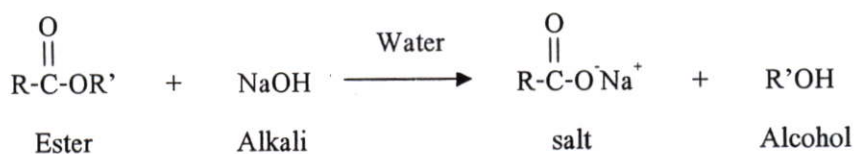
Saka และคณะ [12] ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมัน Rapeseed กับเมทานอล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทา

นอลมากขึ้นจะให้ผลผลิตของไบโอดีเซลสูงขึ้นเนื่องมาจากการเพิ่มผิวสัมผัสของเมทานอลและไตรกลีเซอไรด์ โดยที่อัตราส่วนโดยโมล 1:42 จะให้ผลผลิตกักเก็บไบโอดีเซลสูงถึง 95 เปอร์เซ็นต์

(4) ปริมาณกรดไขมันอิสระและปริมาณน้ำ ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง สารตั้งต้นทุกตัวควรปราศจากน้ำ (Anhydrous) และไตรกลีเซอไรด์หรือน้ำมันพืชควรมีค่ากรดไขมันอิสระน้อยกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ ถ้ากรดไขมันอิสระมากกว่า 1 เปอร์เซ็นต์ [13] ต้องมีการทำปฏิกิริยาสะเทินกรดไขมันอิสระก่อนนำน้ำมันพืชไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [14] มิฉะนั้นจะทำให้ได้ไบโอดีเซลลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาสะaponification (Saponification) จากกรดไขมันอิสระ ทำให้เกิดน้ำขึ้นในปฏิกิริยาดังนี้



เนื่องจากน้ำเป็นสาเหตุของการเกิดสบู่และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเปลี่ยนเป็นสารอื่น ดังนี้

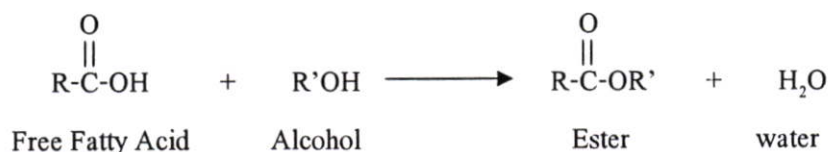


ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เกิดสบู่ขึ้นซึ่งเป็นสาเหตุให้มีความหนืดของน้ำมันเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดเจลและทำให้การแยกกลีเซอรินออกยากขึ้น [15, 16]

Ma และคณะ [5] ได้ทำการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าอัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์ที่ 1:6 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสม และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสนั้นให้ผลที่ดีกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด โดยใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 0.1 ถึง 1 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน การใช้อุณหภูมิสูง ๆ เป็นการช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว และเป็นการช่วยลดเวลาในการทำปฏิกิริยาให้สั้นขึ้น โดยปฏิกิริยาจะเสร็จสิ้นภายใน 1 ชั่วโมง สำหรับน้ำมันหรือไขมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาควรมีปริมาณกรดไขมันอิสระประมาณ 0.5 % และมีน้ำไม่เกิน 0.06 %

May [10] พบว่าในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยมีโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หากน้ำมันปาล์มมีปริมาณของกรดไขมันอิสระมาก (3.9-76 เปอร์เซ็นต์) จะทำให้ได้ผลผลิตของไบโอดีเซลลดลง (น้อยกว่า 92 เปอร์เซ็นต์)

เมื่อไตรกลีเซอไรด์หรือน้ำมันพืชมีส่วนประกอบของกรดไขมันอิสระและน้ำอยู่มาก การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดจะดีกว่า [11, 14] กรดที่ใช้ควรเป็นกรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก กรดไฮโดรคลอริก หรือกรดซัลโฟนิก ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ดังนี้



หลังจากนั้นเมื่อแยกน้ำออกจากผลิตภัณฑ์แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ซึ่งมีไตรกลีเซอไรด์เหลืออยู่มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง

(5) อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถทำได้ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ขึ้นอยู่กับน้ำมันพืชและแอลกอฮอล์ที่นำมาใช้ในการทำปฏิกิริยา Freedman และคณะ [11] ได้ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลในอัตราส่วน 1:6 โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าที่อุณหภูมิต่างกันจะให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลที่ต่างกัน โดยที่อุณหภูมิเพิ่มขึ้น ก็จะทำให้ผลผลิตของไบโอดีเซลที่สูงขึ้นตามไปด้วย

Damoko และคณะ [17] ได้ทำการผลิตเมทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะสูงขึ้นจนถึงที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นกว่านี้พบว่าไม่มีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา

(6) การกวนผสม เป็นปัจจัยที่มีความสำคัญอย่างหนึ่งในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากสารตั้งต้นระหว่างน้ำมันกับแอลกอฮอล์ละลายเข้ากันได้ไม่ดี จึงเกิดการแยกชั้นกัน ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ที่ผิวสัมผัสของของเหลว อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่พบจึงเกิดขึ้นช้าด้วย

ผลของการกวนผสมต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จากงานวิจัยของ Ma และคณะ [5] พบว่าสารตั้งต้นของไขวัวที่หลอมจนกลายเป็นของเหลว นั้น ไม่รวมตัวกับสารละลายต่างในเมทานอล และปฏิกิริยาจะไม่เกิดขึ้นหากไม่มีการกวนผสม

(7) ตัวทำละลายร่วม จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยทั่วไปน้ำมันและแอลกอฮอล์ไม่สามารถที่จะละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ดี การเกิดเป็นสองวัฏภาคในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันถือเป็นปัญหาสำคัญอย่างหนึ่งในการหาข้อมูลสมมูลของปฏิกิริยา ซึ่งหากเกิดหลายวัฏภาค (เกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์, Heterogeneous reaction) ก็จะทำให้ความยุ่งยากซับซ้อนเพิ่มมากขึ้นเพราะต้องพิจารณาในเรื่องของสมดุลระหว่างวัฏภาคด้วย แต่หากเราสามารถทำให้ปฏิกิริยา

เกิดขึ้นในวัฏภาคเดียวได้ (เกิดปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์, Homogeneous reaction) ก็จะทำให้การหาข้อมูลสมมูลนั้นง่ายยิ่งขึ้น ซึ่งถือเป็นวัตถุประสงค์อย่างหนึ่งของงานวิจัยนี้ การแก้ปัญหาทางหนึ่งที่จะทำให้ปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นเป็นวัฏภาคเดียวคือ การเติมตัวทำละลายร่วม (co-solvent) เข้าไปเพื่อช่วยทำให้เมทานอลและน้ำมันสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ตัวทำละลายเหล่านี้ได้แก่ เตตระไฮโดรฟูราน (Tetrahydrofuran, THF) 1,4-ไดออกเซน และไดเอทิลอีเทอร์ เป็นต้น

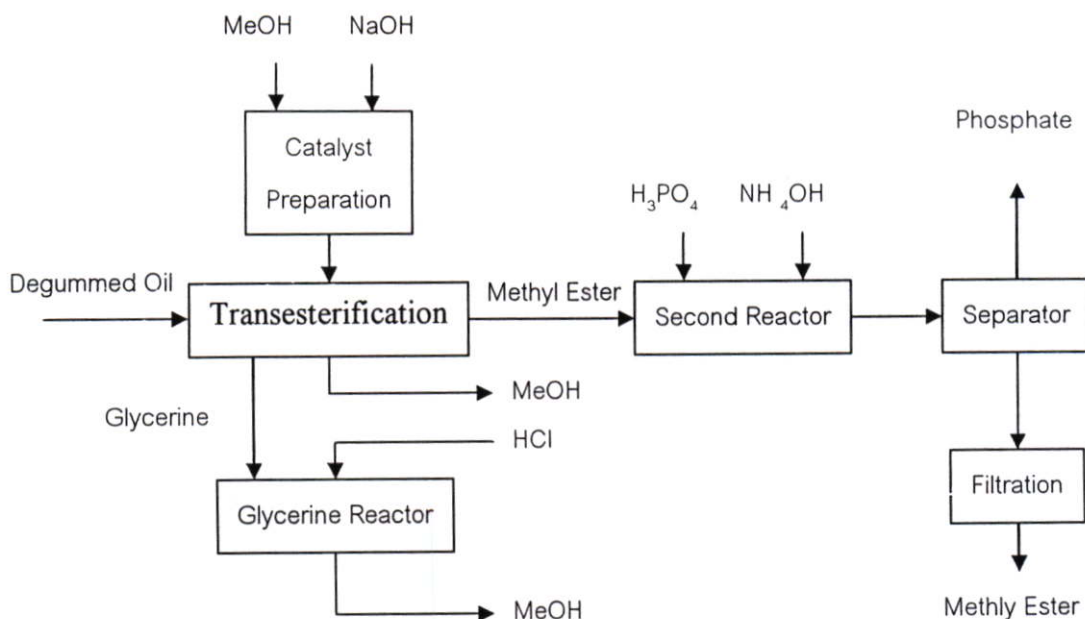
Boocock [18] ใช้เตตระไฮโดรฟูรานเป็นตัวทำละลายร่วม โดยทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยอัตราส่วนจำนวนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 6:1 และเติมเตตระไฮโดรฟูรานลงไป 1.25 เท่าของปริมาตรของเมทานอล พบว่าทำให้เกิดระบบที่เป็นวัฏภาคเดียวและทำให้ปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นได้เร็วใกล้เคียงกับปฏิกิริยาบิวทานอลซิส โดยทั่วไปแล้วเตตระไฮโดรฟูรานจะถูกนำไปใช้เป็นตัวทำละลายร่วม เนื่องจากมีจุดเดือด 67 องศาเซลเซียส ซึ่งใกล้เคียงกับจุดเดือดของเมทานอล (65 องศาเซลเซียส) ทำให้เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาสามารถที่จะแยกเอาเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาและเตตระไฮโดรฟูรานออกได้โดยง่าย มีราคาถูก และไม่เป็นพิษ

Lee และคณะ [19] ได้ทำการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันและไขมันที่เป็นของเสียจากร้านอาหาร เร่งปฏิกิริยาด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิห้อง และใช้อัตราส่วนจำนวนโมลของน้ำมันต่อเมทานอล เป็น 1:6 โดยมีการเปรียบเทียบคอนเวอร์ชันของเมทิลเอสเทอร์ในระบบที่มีตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูราน กับระบบที่ไม่มี พบว่าเมทิลเอสเทอร์มีปริมาณสูงขึ้น 10 % เมื่อในระบบมีตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูรานร่วมอยู่ด้วย

## 2.2 กระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพแบบกะ

ในกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ ปัจจุบันสามารถผลิตได้จากเครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่าง ๆ โดยการผลิตในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะถือเป็นเทคโนโลยีขั้นพื้นฐานที่สำคัญสำหรับงานวิจัยนี้ เช่นเดียวกับโรงงานผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพส่วนใหญ่ในยุโรป ที่มีกำลังการผลิตอยู่ในช่วง 500 ถึง 10,000 ตันต่อปี ยังคงใช้กระบวนการแบบกะอยู่ เทคโนโลยีการผลิตนี้มีราคาไม่แพง สามารถทำให้ได้คุณภาพตามต้องการ มีความยืดหยุ่นสูงเมื่อมีการเปลี่ยนสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา

ในการทำปฏิกิริยา สารทำปฏิกิริยา (Reactant) ทั้งหมดถูกป้อนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ไว้ก่อนแล้วจึงเริ่มทำปฏิกิริยา เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนดจึงนำของผสม (ผลิตภัณฑ์ + สารทำปฏิกิริยาที่เหลืออยู่) ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งโดยทั่วไปเป็นแบบถังกวน แผนภูมิของกระบวนการผลิตแบบกะแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แผนภูมิการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพด้วยกระบวนการแบบกะ [20]

### 2.3 สมบัติของน้ำมันพืช และน้ำมันไบโอดีเซล เปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล [3]

น้ำมันพืชและน้ำมันจากสัตว์เป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ เชื่อมต่อกับกรดไขมัน ที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 ถึง 30 ตัว น้ำมันพืชและน้ำมันจากสัตว์ มีกรดไขมันหลากหลายชนิดเป็นองค์ประกอบ โดยมีปริมาณของกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างถึงร้อยละ 94-96% ของน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้สมบัติของน้ำมันแต่ละชนิดทั้งทางเคมี และกายภาพแตกต่างกันไปตามสมบัติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ น้ำมันพืชส่วนใหญ่แล้วมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในกรดไขมันระหว่าง 12 ถึง 18 ตัว มีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวแตกต่างกัน น้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิ่มตัวในปริมาณสูง จะมีค่าไอโอดีนต่ำ และเมื่อมีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวลดลง หรือมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงขึ้น ค่าไอโอดีนจะสูงขึ้นตามลำดับ

น้ำมันพืชเป็นสารที่ไม่อยู่ตัว ถูกออกซิไดซ์และเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันได้ที่อุณหภูมิสูง เมื่อเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันแล้ว น้ำมันจะมีความหนืดสูงขึ้นเนื่องจากมีสารเหนียวเกิดขึ้น โดยทั่วไปค่าไอโอดีนของน้ำมันพืชจะเป็นดัชนีชี้บอกถึงการเกิดปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันได้มากหรือน้อย ดังนั้นการเลือกใช้น้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนต่ำเป็นเชื้อเพลิง จะเป็นการป้องกันการเกิดสารเหนียวที่อื่นเนื่องมาจากปฏิกิริยาโพลิเมอไรเซชันในเครื่องยนต์ในเบื้องต้นได้ สมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ

น้ำมันดิบ	ค่าไอโอดีน	องค์ประกอบกรดไขมันหลัก						
		C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
ปาล์ม	14.1-21.0	ND-0.5	0.5-2.0	39.3-47.5	3.5-6.0	36.0-44.0	9.0-12.0	ND-0.5
ปาล์ม โอดีน	> 56	0.1-0.5	0.5-1.5	38.0-43.5	3.5-5.0	39.8-46.0	10.0-13.5	ND-0.6
ปาล์ม สเตียร์น	> 48	0.1-0.5	1.0-2.0	48.0-74.0	3.9-6.0	15.5-36.0	3.0-10.0	0.5
เมล็ดใน ปาล์ม	50.0-55.0	45.0-55.0	14.0-18.0	65.0-10.0	1.0-3.0	12.0-19.0	1.0-3.5	ND-0.2
มะพร้าว	6.3-10.6	45.1-53.2	16.8-21.0	7.5-10.2	2.0-4.0	5.0-10.0	1.0-2.5	ND
ถั่วลิสง	86-107	ND-0.1	ND-0.1	8.0-14.0	1.0-4.5	35.0-67.0	13.0-43.0	ND-0.3
เมล็ดสบู่ดำ	101	ND	ND	14.9	6.0	41.2	37.4	ND
เมล็ดเรพ	94-120	ND	ND-0.2	1.5-6.0	0.5-3.1	8.0-60.0	11.0-23.0	5.0-13.0
ถั่วเหลือง	124-139	ND-0.1	ND-0.2	8.0-13.5	2.0-5.4	17.7-28.0	49.8-59.0	5.0-11.0

หมายเหตุ : ND (Not Detect) คือ ไม่พบ

### 2.3.1 ข้อจำกัดของการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล

1) การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล น้ำมันพืชมีค่าความร้อนประมาณร้อยละ 83-85 ของน้ำมันดีเซลซึ่งมีค่าความร้อน 46,800 กิโลจูลต่อกิโลกรัม

2) น้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์มีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลประมาณ 10 เท่า ทำให้หัวฉีดน้ำมันฉีดน้ำมันให้เป็นฝอยได้ยาก เกิดเป็นอุปสรรคต่อการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิงเข้าสู่ห้องเผาไหม้ และเกิดการสันดาปไม่สมบูรณ์ ถ้าอุณหภูมิตำลงน้ำมันพืชจะยังมีความหนืดสูงขึ้นจนเกิดเป็นไข เช่น น้ำมันปาล์ม และน้ำมันมะพร้าว สำหรับน้ำมันมะพร้าว จะเริ่มเป็นไขที่อุณหภูมิ 24-26 องศา

เซลเซียส และมีปริมาณไฮโดรเจนสูงถึง 36 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียสเป็นอุปสรรคต่อการป้อนเชื้อเพลิงสู่ห้องเผาไหม้ในบางฤดูกาลที่อุณหภูมิต่ำ และการสันดาปจะไม่สมบูรณ์

3) น้ำมันมีสมบัติที่ระเหยตัวได้น้อยมาก (low volatility) ทำให้เมื่อป้อนเข้าสู่ห้องเผาไหม้ จะจุดระเบิดได้ช้ากว่า และมีภาวะคาร์บอนหลงเหลือจากการเผาไหม้ที่หิวฉิด กระบอบอกสูบ แหวน และวาล์ว มากกว่าน้ำมันดีเซล สมบัติและค่าความร้อนของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ แสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สมบัติและค่าความร้อนของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ

น้ำมัน	ความถ่วงจำเพาะ <sup>21°</sup> (กรัม / มิลลิลิตร)	ความหนืด <sup>21°</sup> (เซนติพอยส์)	ค่าความร้อน (กิโลจูล / กิโลกรัม)
ถั่วเหลือง	0.918	57.2	39,350
ทานตะวัน	0.918	60.0	39,490
มะพร้าว	0.915	51.9	37,540
ถั่วลิสง	0.914	67.1	39,470
ปาล์ม	0.898	88.6	39,550
เมล็ดในปาล์ม	0.904	66.3	39,720
เมล็ดสบู่ดำ	0.915	36.9	39,000
น้ำมันดีเซล	0.845	3.8	46,800

เมื่อนำน้ำมันพืชมาสังเคราะห์เป็นเมทิลเอสเทอร์ หรือที่เรียกว่าไบโอดีเซล เพื่อลดความหนืดของน้ำมันพืช และทำให้น้ำมันมีความคงตัวมากขึ้น ในการผลิตไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิง จำหน่ายควรมีความหนืดใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และมีความคงตัว ความหนืดเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง จุดวาบไฟของไบโอดีเซลมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้มีความปลอดภัยในการใช้และการขนส่ง นอกจากนั้นแล้วค่าซีเทนที่เป็นดัชนีบอกถึงคุณภาพการติดไฟของไบโอดีเซลยังสูงกว่าน้ำมันดีเซลอีกด้วย ดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบสมบัติของไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ

ไบโอดีเซล จากน้ำมัน	ความต้วงจำเพาะ (กรัม / มิลลิลิตร)	จุดวาบไฟ (°ซ)	ค่าซีเทน	ค่าความร้อน (กิโลจูล / กิโลกรัม)
ปาล์ม	0.887	167	62-65	39,300
เมล็ดเรพ	0.883	> 170	58	37,100
ถั่วเหลือง	na	na	51-53	na
ทานตะวัน	na	na	52	na
น้ำมันดีเซล	0.81-0.87	> 52	> 47	46,800

## 2.4 น้ำมันปาล์ม (Palm Oil)

ในประเทศไทยมีการเพาะปลูกพืชน้ำมันหลายชนิดเพื่อใช้ในการบริโภค เช่น ถั่วเหลือง ปาล์ม-น้ำมัน ถั่วลิสง มะพร้าว ละหุ่ง งาม ฯลฯ แต่ละชนิดนั้นมีศักยภาพในการนำมาผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมที่แตกต่างกัน โดยต้องคำนึงถึงกำลังการผลิตที่ต้องมีพอเพียงและสม่ำเสมอ ถึงต้องมีราคาถูก เนื่องจากต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลส่วนใหญ่ขึ้นกับราคาน้ำมันวัตถุดิบ ในบรรดาพืชน้ำมันทั้งหมด ปาล์มน้ำมันมีปริมาณผลผลิตสูงและราคาถูก จึงเหมาะสมในการนำมาผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทย ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปาล์มน้ำมันนั้นจำเป็นต้องศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ เพื่อให้สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ในปริมาณที่สูง

น้ำมันปาล์มประกอบไปด้วยส่วนที่เป็นกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว โดยมีกรดปาล์มมิติก และกรดโอเลอิกเป็นองค์ประกอบหลัก และมีกรดลิโนเลอิกและกรดสเตียริกในปริมาณเพียงเล็กน้อยดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม [21]

ชนิดของกรดไขมัน	ปริมาณ (เปอร์เซ็นต์)
Myristic	0.5-5.9
Palmitic	32-51
Stearic	2.8
Oleic	38-52
Linoleic	5-11

ตารางที่ 2.5 คุณสมบัติของน้ำมันปาล์ม [21]

Characteristic	Weiss [22]	Maiti et al. [23]
Specific gravity	0.882-0.887 <sup>a</sup>	0.921-0.925 <sup>b</sup>
Refractive index	1.4508 <sup>a</sup>	1.453-1.458 <sup>b</sup>
Melting point (°C)	25-30	27-50
Titer (°C)	40-45	-
Unsaponifiable matter (%)	0.2-0.6	0.2-0.8
Iodine value	53	44-58
Saponification value	198	195-205

หมายเหตุ : a ที่ 60 องศาเซลเซียส

b ที่ 40 องศาเซลเซียส

## 2.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี (High Performance Liquid Chromatography, HPLC)

การวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลสามารถใช้เทคนิควิเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น ธิเนลเยอร์โครมาโตกราฟี (Thin-Layer Chromatography, TLC) แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC) และไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) โดยในแต่ละวิธีนั้นจะมีข้อจำกัดที่แตกต่างกันออกไป การวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลโดยใช้ HPLC ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่าย ไม่ยุ่งยากในการเตรียมตัวอย่าง ไม่จำเป็นต้องเตรียมตัวอย่างให้เป็นอนุพันธ์ของสารตัวอย่างนั้น ๆ ให้เป็นไอก่อนนำไปวิเคราะห์เหมือนกับเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC) จากการค้นคว้าเอกสารทางวิชาการพบว่า Freedman และคณะ [11, 24] ได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชหลายชนิด คือ น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันทานตะวัน น้ำมันถั่วลิสง และน้ำมันเมล็ดฝ้าย ด้วยเทคนิคธิเนลเยอร์โครมาโตกราฟี และเทคนิคแคปิลลารีแก๊สโครมาโตกราฟี (Capillary Gas Chromatography, CGC) ต่อมา Cao และคณะ [25] ได้ทำการวิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้เทคนิค GC เช่นเดียวกัน

ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลด้วย HPLC อาจใช้เครื่องตรวจวัดได้หลายชนิด เครื่องตรวจวัดที่มักมีใช้ทั่วไปกับเครื่อง HPLC คือ ยูวีวิสิเบิล ดีเทคเตอร์ ซึ่งเหมาะจะนำมาใช้

วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่มีพันธะไม่อิ่มตัวอยู่ในโซ่คาร์บอน เช่น ไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลือง แต่อาจมีข้อจำกัดเมื่อนำมาใช้วิเคราะห์ไบโอดีเซลจากไตรกลีเซอไรด์ที่มีโซ่คาร์บอนอิ่มตัวมาก เช่น น้ำมันปาล์ม ปาล์มสเตียริน และไขมันสัตว์ ทางเลือกหนึ่งคือการเลือกใช้เครื่องตรวจวัดแบบดิฟเฟอเรนเชียลรีแฟรคโตมิเตอร์ ซึ่งเป็น Universal Detector วัดปริมาณสารโดยอาศัยความแตกต่างของค่าดัชนีหักเหของแสงระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์กับเฟสเคลื่อนที่ [26] อย่างไรก็ตามวิธีการแยกสารต่าง ๆ หลายชนิดในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลภายในคอลัมน์ของ HPLC จะทำได้ง่ายหากใช้วิธีการ gradient elution แต่ไม่สามารถนำมาใช้กับเครื่องตรวจวัดแบบ RI ได้ เพราะจะมีการเปลี่ยนแปลงค่าดัชนีหักเหของแสงในเฟสเคลื่อนที่ตลอดเวลา ดังนั้นการค้นหาวิธีวิเคราะห์โดยใช้ isocratic HPLC เพื่อใช้กับ RI detector จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการแก้ปัญหาดังกล่าว

P.Z. Swe และคณะ [27] ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ของปาล์มโอลีนที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิห้องด้วยเทคนิค HPLC โดยใช้ RI detector และใช้เฟสเคลื่อนที่เป็นแบบ isocratic elution คือ อะซิโตนกับอะซิโตนไตรกลีเซอไรด์ในอัตราส่วน 63.5 ต่อ 36.5 อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่เท่ากับ 1 มิลลิลิตรต่อนาที

Thomas A. Foglia และคณะ [28] ทำการวิเคราะห์หาปริมาณของของผสมที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไขมันและน้ำมัน โดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งประกอบไปด้วยอัลคิลเอสเทอร์ กรดไขมันอิสระ ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ ด้วยเทคนิค HPLC โดยใช้ ELSD detector ในระบบของเฟสเคลื่อนที่แบบ gradient elution คือ 1) เฮกเซน - กรดอะซิติก 2) เมทิลเตอร์ดบิวทิลเอเทอร์ - กรดอะซิติก

Noureddini และคณะ [29] ทำการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันถั่วเหลืองด้วยเทคนิค HPLC โดยใช้ RI detector และคอลัมน์ชนิด Spherisorb 5 $\mu$  ODS(2) ในระบบเฟสเคลื่อนที่แบบ isocratic elution ของอะซิโตนและอะซิโตนไตรกลีเซอไรด์ในอัตราส่วน 2 : 1 อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่เท่ากับ 0.7 มิลลิลิตรต่อนาที และควบคุมอุณหภูมิของคอลัมน์ที่ 35 องศาเซลเซียส

Michal Holcapek และคณะ [30] ทำการวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของไบโอดีเซลจากน้ำมัน rapeseed ด้วยเทคนิค HPLC โดยใช้ UV detector ในระบบของเฟสเคลื่อนที่แบบ gradient elution ที่แตกต่างกัน

Karel Komers และคณะ [31] ทำการวิเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมัน rapeseed ด้วยเทคนิค HPLC โดยใช้ UV detector ในระบบของเฟสเคลื่อนที่แบบ gradient elution

## 2.6 สมดุลปฏิกิริยาเคมี

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงสมดุลปฏิกิริยาเคมีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล การหาสมดุลปฏิกิริยาเคมีนั้นไม่สามารถหาได้โดยตรงหากไม่

มีข้อมูลอุณหพลศาสตร์ที่แม่นยำรายงานไว้ แต่อาจวิเคราะห์ได้จากข้อมูลที่ได้จากการทดลอง เช่น เกี่ยวกับการหาค่าความร้อนของปฏิกิริยา

การทำนายคอนเวอร์ชันที่จุดสมดุลจะอาศัยค่าพลังงานอิสระมาตรฐานในทางอุณหพลศาสตร์ เมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นถึงจุดสมดุล อุณหภูมิและความดันของระบบคงที่ และพลังงานอิสระ (Free energy,  $\Delta G$ ) ไม่เปลี่ยนแปลงหรือเท่ากับศูนย์ ภายใต้สภาวะเช่นนี้สามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน ( $\Delta G^\circ$ ) กับค่าคงที่สมดุล (Equilibrium constant,  $K$ ) [32] ได้ดังนี้

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \quad (2.4)$$

ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันกับอุณหภูมิ ซึ่งหมายถึงที่อุณหภูมิหนึ่งจะมีค่าคงที่สมดุลค่าหนึ่งเป็นค่าเฉพาะของปฏิกิริยานั้น ๆ โดยที่การเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐาน ( $\Delta G^\circ$ ) เป็นค่าความแตกต่างของพลังงานอิสระระหว่างผลิตภัณฑ์กับสารทำปฏิกิริยาซึ่งอยู่ในสภาวะมาตรฐาน

ถ้าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นดังนี้



และระบบของปฏิกิริยานี้เป็นแบบอุดมคติ (ideal system) ค่า  $K$  สามารถคำนวณได้จากความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ดังนี้

$$K = \frac{C_C^c C_D^d}{C_A^a C_B^b} \quad (2.6)$$

ดังนั้นการหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลสามารถคำนวณได้จากความเข้มข้น ณ จุดสมดุล (Equilibrium concentration) ขององค์ประกอบต่าง ๆ ในผลิตภัณฑ์ จากกลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันดังกล่าวข้างต้น สามารถหาค่าคงที่สมดุลได้ในแต่ละปฏิกิริยาต่าง ๆ ดังต่อไปนี้

$$\text{จะได้} \quad K_{\text{eq}2.1} = \frac{C_{\text{DG}} C_{\text{Bio}}}{C_{\text{TG}} C_{\text{MeOH}}} \quad (2.7)$$

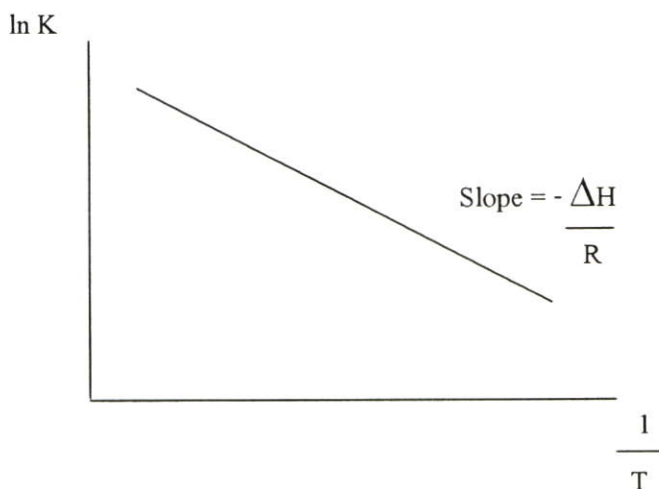
$$K_{eq2.2} = \frac{C_{MG} C_{Bio}}{C_{DG} C_{MeOH}} \quad (2.8)$$

$$K_{eq2.3} = \frac{C_{GL} C_{Bio}}{C_{MG} C_{MeOH}} \quad (2.9)$$

ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงพลังงานอิสระมาตรฐานของปฏิกิริยา  $i$  ที่ความดันคงที่นั้นได้มาจากความสัมพันธ์ทางอุณหพลศาสตร์  $d(\Delta G_i^\circ / R) / dT = -\Delta H_i^\circ / RT^2$  ซึ่งเมื่อนำมารวมกับสมการที่ (2.4) จะทำให้ได้ผลดังสมการที่ (2.10) ซึ่งเป็นสมการที่ใช้หาค่าความร้อนของปฏิกิริยา (Heat of reaction)

$$\frac{d(\ln K_i)}{dT} = \frac{\Delta H_i^\circ}{RT^2} \quad ; i = 1, 2, \dots, q \quad (2.10)$$

เมื่อทำการทดลองหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ จะสามารถหาค่าความร้อนของปฏิกิริยาต่าง ๆ ได้จากค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln K$  กับ  $1/T$  ดังนี้



$$\text{Slope}_{\ln K_1} = - \frac{\Delta H_1}{R} \quad (2.11)$$



$$\text{Slope}_{\ln K_2} = - \frac{\Delta H_2}{R} \quad (2.12)$$



$$\text{Slope}_{\ln K_3} = - \frac{\Delta H_3}{R} \quad (2.13)$$

โดยค่าความร้อนของปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ( $\Delta H_T$ ) สามารถคำนวณได้จากผลรวมของค่าความร้อนของปฏิกิริยาที่ (2.1), (2.2) และ (2.3) ดังนี้

$$\Delta H_T = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \quad (2.14)$$

## 2.7 การหาคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้น ณ สภาวะสมดุล (Equilibrium Conversion) [33]

การตอบคำถามว่า สาร A ในสมการปริมาณสัมพันธ์ (2.5) ทำปฏิกิริยาไปเท่าไรนั้น คอนเวอร์ชันเป็นตัวแปรที่ใช้ในการชี้บ่งได้

นิยามของคอนเวอร์ชันของสาร A ( $X_A$ ) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะคือ

$$X_A = \text{จำนวนโมลของสาร A ที่ทำปฏิกิริยาไป} / \text{จำนวนโมลของสาร A ที่ป้อน}$$

$$\text{หรือ } X_A = (n_{A0} - n_A) / (n_{A0}) \quad (2.15)$$

โดยที่  $n_{A0}$  หมายถึง จำนวนโมลของสาร A ที่เวลาเริ่มต้น  
 $n_A$  หมายถึง จำนวนโมลของสาร A ที่เวลาใด ๆ

สำหรับระบบที่มีมากกว่า 1 ปฏิกิริยาเกิดขึ้นพร้อมกัน จะมีการใช้ Extent of reaction ของแต่ละปฏิกิริยาในการคำนวณหาคอนเวอร์ชัน ซึ่งสามารถคำนวณได้ในรูปของสัดส่วนโดยโมล ( $y_j$ ) ของสารแต่ละชนิด

$$y_j = \frac{n_j}{n} = \frac{n_{j0} + v_j \mathcal{E}_i}{n_0 + v \mathcal{E}} \quad (2.16)$$

$$\text{เมื่อ } n \equiv \sum_j n_j$$

$$n_0 \equiv \sum_j n_{j0}$$

$$v \equiv \sum_j v_j$$

โดย Extent of reaction ( $\mathcal{E}_i$ ) ของปฏิกิริยา  $i$  สามารถคำนวณได้จากค่าคงที่สมดุลที่ทราบค่าแล้ว ดังนั้นสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลสามารถแก้สมการหา  $\mathcal{E}_i$  ของแต่ละปฏิกิริยาได้ดังนี้ เมื่อน้ำมันปาล์มที่นำมาใช้ในการทำปฏิกิริยามีไตรกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์เริ่มต้น

$$K_{\text{eq}2.1} = \frac{y_{\text{Bio}} y_{\text{DG}}}{y_{\text{TG}} y_{\text{MeOH}}} = \frac{(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3) (n_{\text{DG},0} + \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2)}{(n_{\text{TG},0} - \mathcal{E}_1) (n_{\text{MeOH},0} - \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_3)} \quad (2.17)$$

$$K_{\text{eq}2.2} = \frac{y_{\text{Bio}} y_{\text{MG}}}{y_{\text{DG}} y_{\text{MeOH}}} = \frac{(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3) (\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_3)}{(n_{\text{DG},0} + \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2) (n_{\text{MeOH},0} - \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_3)} \quad (2.18)$$

$$K_{\text{eq}2.3} = \frac{y_{\text{Bio}} y_{\text{GL}}}{y_{\text{MG}} y_{\text{MeOH}}} = \frac{(\mathcal{E}_1 + \mathcal{E}_2 + \mathcal{E}_3) (\mathcal{E}_3)}{(\mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_3) (n_{\text{MeOH},0} - \mathcal{E}_1 - \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_3)} \quad (2.19)$$

เมื่อคำนวณหาค่า  $\mathcal{E}_i$  ของแต่ละปฏิกิริยาได้แล้ว นำไปแทนค่าในสมการที่ (2.16) จะได้สัดส่วนโดยโมลของสารแต่ละชนิดที่สภาวะสมดุล จึงนำไปหาค่าคอนเวอร์ชันได้ดังสมการที่ (2.20)

$$X = \frac{y_{j0} - y_j}{y_{j0}} \quad (2.20)$$

โดยค่าคอนเวอร์ชันที่คำนวณได้จะเป็นตัวบอกระดับความสมบูรณ์ (degree of completion) ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

## 2.8 ค่าคงที่สมมูลในระบบที่ไม่เป็นอุดมคติ

โดยทั่วไปค่าคงที่สมมูลสำหรับปฏิกิริยาของระบบที่ไม่เป็นอุดมคติในวัฏภาคของเหลวหาได้ดังนี้ [34]

$$K_i \equiv \prod_{j=1}^n a_{je}^{v_{ij}} = \left( \prod_{j=1}^n \gamma_{je}^{v_{ij}} \right) \left( \prod_{j=1}^n x_{je}^{v_{ij}} \right) \equiv K_{yi} K_{xi} \quad ; \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (2.21)$$

เมื่อแอกติวิตีของสาร  $j$  ในวัฏภาคของเหลว ( $a_j = \gamma_j x_j$ ) คำนวณได้จากสัดส่วนโดยโมล ( $x_j$ ) และสัมประสิทธิ์แอกติวิตี ( $\gamma_j$ ) สมการเซมิเอมไพริคัล (Semi empirical equations) จำนวนมากถูกเสนอขึ้นเพื่อใช้คำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี สมการเอมไพริคัลบางสมการที่ได้เสนอขึ้นนั้นอาจมีข้อจำกัดในการใช้งาน หรือมีความเหมาะสมกับระบบที่จะใช้งานได้แตกต่างกัน สมการหนึ่งที่ได้รับยอมรับ และมีการใช้อย่างแพร่หลายในการหาความสัมพันธ์ของข้อมูลประเภทสมมูลปฏิกิริยาเคมี และในงานวิจัยนี้ได้เลือกมาใช้งานคือสมการ UNIFAC

### 2.8.1 แบบจำลอง UNIFAC (UNIQUAC Functional Group Activity Coefficients) [35]

แบบจำลอง UNIFAC คือแบบจำลองในการใช้ผลของหมู่ฟังก์ชัน (Group Contribution) โดยพิจารณาว่าสารประกอบอินทรีย์มีมากมายเป็นจำนวนมากกว่าพันชนิด แต่จำนวนของหมู่ฟังก์ชันที่ทำให้เกิดสารประกอบเหล่านั้นมีปริมาณน้อยกว่ามาก ดังนั้นถ้าพิจารณาว่าอันตรกิริยาของโมเลกุลของของผสมที่ทำให้เกิดการเบี่ยงเบนไปจากอุดมคติเกิดขึ้นเนื่องจากอันตรกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชันที่ประกอบกันเป็นโมเลกุลของของผสม จะทำให้สามารถกำหนดค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาได้เป็นหมวดหมู่สำหรับแต่ละหมู่ฟังก์ชัน และมีจำนวนของค่าพารามิเตอร์กลุ่มหนึ่งซึ่งมีน้อยกว่ามากเมื่อเทียบกับอันตรกิริยาของสารเป็นพัน ๆ ชนิด อันตรกิริยาของสารที่ทำให้เบี่ยงเบนไปจากอุดมคติเกิดขึ้นเนื่องจากความไม่เหมือนกันของโมเลกุล เช่น มีขนาดและรูปร่างต่างกัน มีหมู่ฟังก์ชันที่ต่างกัน และมีแรงกระทำระหว่างกันที่แตกต่างกัน ซึ่งสิ่งเหล่านี้จะไม่เห็นผลนักสำหรับของผสมที่อยู่ในหมู่ฟังก์ชันเดียวกัน และมีขนาดและรูปร่างใกล้เคียงกัน ค่าพารามิเตอร์อันตรกิริยาที่เกิดขึ้นเนื่องจากขนาดและรูปร่างของโมเลกุลเหล่านี้รวบรวมมาจากการ fit กับข้อมูลจากผลการทดลองเป็นจำนวนมาก ซึ่งแนวความคิดนี้ได้มีการพัฒนาการประมาณคุณสมบัติทางอุณหพลศาสตร์ของสารผสมที่เป็นของเหลวจากการใช้ผลของหมู่ฟังก์ชันเป็นครั้งแรกโดย Langmuir [36] ซึ่งได้รับความสนใจเพียงเล็กน้อยจนกระทั่ง Derr และคณะ [37] ได้ใช้หมู่ฟังก์ชันในการหาความสัมพันธ์ของค่าความร้อนของสารผสมโดยอ้างอิงจาก Wilson และ Deal [38] ผู้พัฒนาวิธีการแก้ปัญหาด้วยการใช้หมู่ฟังก์ชันสำหรับการหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี จุดประสงค์พื้นฐานของวิธีการแก้ปัญหาด้วยหมู่ฟังก์ชันนั้นคือเพื่อเป็นประโยชน์ต่อการหาข้อมูลสมมูลวัฏภาคในการ

ทำนายสมคุณวิภาคของระบบที่ไม่มีข้อมูลจากการทดลอง ซึ่งวิธีดังกล่าวเป็นวิธีที่เหมาะสมในการลดข้อมูล (Data Reduction) จากการทดลองเพื่อให้ได้ลักษณะของตัวแปรของหมู่ฟังก์ชันที่แน่นอน ตัวแปรเหล่านี้สามารถนำไปใช้ในระบบอื่น ๆ ที่มีหมู่ฟังก์ชันเหล่านี้ประกอบอยู่ได้ โดยหมู่ฟังก์ชันนั้นจะถูกนิยามให้อยู่ในรูปโครงสร้างสร้างอย่างง่าย ได้แก่  $\text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{COOH}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}$  เป็นต้น

ลักษณะเบื้องต้นของวิธีการแก้ปัญหาด้วยหมู่ฟังก์ชันนั้น ล้อคกาทิมของสัมประสิทธิ์แอกติวิตีซึ่งบ่งบอกถึงความเบี่ยงเบนไปจากระบบอุดมคติ จะถูกพิจารณาให้เป็นผลรวมของสองส่วน โดยส่วนแรกคือส่วน combinatorial ซึ่งเป็นส่วนที่เนื่องมาจากความแตกต่างในขนาดและรูปร่างของโมเลกุลในของผสม และอีกส่วนหนึ่งคือส่วน residual ซึ่งเป็นส่วนที่เนื่องมาจาก energy interaction ดังนั้นสำหรับโมเลกุล  $j$  ในสารละลายใด ๆ สามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีได้ดังสมการที่ (2.22)

$$\ln \gamma_j = \underbrace{\ln \gamma_j^C}_{\text{combinatorial}} + \underbrace{\ln \gamma_j^R}_{\text{residual}} \quad (2.22)$$

ในวิธีของ ASOG ซึ่งพัฒนาโดย Wilson และ Deal ส่วนของ combinatorial นั้นคำนวณได้จากสมการ athermal Flory-Huggins และส่วนของ residual นั้นคำนวณได้จากสมการของ Wilson

ในแบบจำลอง UNIFAC ส่วน combinatorial ของสมการที่ (2.22) สำหรับของผสมสององค์ประกอบ (binary mixture) นั้นคำนวณได้ดังนี้

$$\ln \gamma_1^C = \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + l_1 - \frac{\phi_1}{x_1} (x_1 l_1 + x_2 l_2) \quad (2.23)$$

$$\ln \gamma_2^C = \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + l_2 - \frac{\phi_2}{x_2} (x_1 l_1 + x_2 l_2) \quad (2.24)$$

$$\text{เมื่อ } \phi_1 = \frac{r_1 x_1}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \quad (2.25)$$

$$\phi_2 = \frac{r_2 x_2}{r_1 x_1 + r_2 x_2} \quad (2.26)$$

$$\theta_1 = \frac{q_1 x_1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (2.27)$$

$$\theta_2 = \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1 + q_2 x_2} \quad (2.28)$$

โดยหมายความว่า  $\phi_1 + \phi_2 = 1$  และ  $\theta_1 + \theta_2 = 1$

$$l_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - (r_1 - 1) \quad ; \quad z = 10 \quad (2.29)$$

$$l_2 = \frac{z}{2}(r_2 - q_2) - (r_2 - 1) \quad (2.30)$$

$$r_1 = \sum_k v_k^{(1)} R_k \quad (2.31)$$

$$r_2 = \sum_k v_k^{(2)} R_k \quad (2.32)$$

$$q_1 = \sum_k v_k^{(1)} Q_k \quad (2.33)$$

$$q_2 = \sum_k v_k^{(2)} Q_k \quad (2.34)$$

สำหรับในระบบที่มีมากกว่า 3 องค์ประกอบ สามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีในส่วนของ combinatorial ได้ดังนี้

$$\ln \gamma_j^c = \ln \frac{\phi_j}{x_j} + \frac{z}{2} q_j \ln \frac{\theta_j}{\phi_j} + l_j - \frac{\phi_j}{x_j} \sum_j x_j l_j \quad (2.35)$$

- เมื่อ  $x_1, x_2 =$  สัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบที่ 1 และ 2  
 $v_k =$  1, 2, ..., N (จำนวนของหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล 1 หรือ 2)  
 $R_k =$  ปริมาตร van der Waals สำหรับหมู่ k  
 $Q_k =$  พื้นที่ผิว van der Waals สำหรับหมู่ k  
 $k =$  หมายเลขหมู่ฟังก์ชันย่อย

$j$	=	ลำดับที่องค์ประกอบ (1 หรือ 2 สำหรับสารผสมสององค์ประกอบ)
$M$	=	จำนวนองค์ประกอบทั้งหมด (= 2 สำหรับสารผสมสององค์ประกอบ)
$n$	=	จำนวนหมู่ฟังก์ชัน
$N$	=	จำนวนหมู่ฟังก์ชันทั้งหมด
$\Theta_m$	=	สัดส่วนโดยพื้นที่ผิวของหมู่ฟังก์ชัน
$X_m$	=	สัดส่วนโดยหมู่ฟังก์ชัน (เช่น สารผสมที่มีจำนวนโมลเท่ากันของบิวเทน และเฮกเซน สัดส่วนโดยหมู่ฟังก์ชันสำหรับ $\text{CH}_3$ และ $\text{CH}_2$ เท่ากับ 4/10 และ 6/10 ตามลำดับ)
$x_j$	=	สัดส่วนโดยโมลของโมเลกุล $j$ ในสารผสม
$V_m$	=	จำนวนของหมู่ฟังก์ชันของชนิด $m$ ในโมเลกุล $j$
$\psi_{nm}$	=	$\exp(-a_{nm}/T)$
$T$	=	อุณหภูมิ (เคลวิน)

(2.42)

โดยตัวแปร  $a_{nm}$  คือตัวแปรของอันตรปฏิกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชัน (Interaction Parameters) ซึ่งเป็นค่าที่วัดความแตกต่างของพลังงานอันตรปฏิกิริยาซึ่งกันและกันระหว่างหมู่  $n$  และ  $m$  โดยทั่วไป  $a_{nm}$  นั้นไม่ขึ้นกับอุณหภูมิ และ  $a_{nm}$  จะไม่เท่ากับ  $a_{mn}$

สำหรับส่วน residual ในสมการที่ (2.22) สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\ln \gamma_1^R = \sum_k v_k^{(1)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(1)}] \quad (2.36)$$

$$\ln \gamma_2^R = \sum_k v_k^{(2)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(2)}] \quad (2.37)$$

$$\text{เมื่อ } \ln \Gamma_k = Q_k [1 - \ln (\sum_m \Theta_m \psi_{mk}) - \sum_m (\Theta_m \psi_{km} / \sum_n \Theta_n \psi_{nm})] \quad (2.38)$$

$m$  และ  $n = 1, 2, \dots, N$  (จำนวนหมู่ทั้งหมด)

$$\Theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (2.39)$$

$$X_m = \frac{\sum_j v_m^{(j)} x_j}{\sum_j \sum_n v_n^{(j)} x_j} \quad (2.40)$$

$$j = 1, 2, \dots, M; \quad n = 1, 2, \dots, N$$

สำหรับการคำนวณค่า  $\ln \Gamma_k^{(1)}$  และ  $\ln \Gamma_k^{(2)}$  ก็มีลักษณะเดียวกันกับสมการที่ (2.38) อย่างไรก็ตามค่าเหล่านี้จะเป็นค่าของสารบริสุทธิ์เท่านั้น และสำหรับในระบบที่มีมากกว่า 3 องค์ประกอบ สามารถคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีในส่วนของ residue ได้ดังนี้

$$\ln \gamma_j^R = \sum_k v_k^{(j)} [\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^{(j)}] \quad (2.41)$$

โดยค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ สำหรับสารแต่ละชนิดในปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้ในการคำนวณ แสดงดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ปริมาตรและพื้นที่ผิวของหมู่ฟังก์ชัน (Group Volume and Surface-Area Parameters)

Compounds	Group	Main Group No.	k	j	$V_k$	$R_k$	$Q_k$
TG	CH <sub>3</sub>	1	1	1	3	0.9011	0.848
	CH <sub>2</sub>	1	2	1	41	0.6744	0.540
	CH	1	3	1	1	0.4469	0.228
	CH=CH	2	6	1	3	1.1167	0.867
	CH <sub>2</sub> COO	11	23	1	3	1.6764	1.420
MeOH	CH <sub>3</sub> OH	6	16	2	1	1.4311	1.432
Bio	CH <sub>3</sub>	1	1	3	2	0.9011	0.848
	CH <sub>2</sub>	1	2	3	13	0.6744	0.540
	CH=CH	2	6	3	1	1.1167	0.867
	CH <sub>2</sub> OH	11	23	3	1	1.6764	1.420

ตารางที่ 2.6 ปริมาตรและพื้นที่ผิวของหมู่ฟังก์ชัน (Group Volume and Surface-Area Parameters)  
(ต่อ)

Compounds	Group	Main Group No.	k	j	$V_k$	$R_k$	$Q_k$
DG	CH <sub>3</sub>	1	1	4	2	0.9011	0.848
	CH <sub>2</sub>	1	2	4	28	0.6744	0.540
	CH	1	3	4	1	0.4469	0.228
	CH=CH	2	6	4	2	1.1167	0.867
	OH	5	15	4	1	1.0000	1.200
	CH <sub>2</sub> COO	11	23	4	2	1.6764	1.420
MG	CH <sub>3</sub>	1	1	5	1	0.9011	0.848
	CH <sub>2</sub>	1	2	5	15	0.6744	0.540
	CH	1	3	5	1	0.4469	0.228
	CH=CH	2	6	5	1	1.1167	0.867
	OH	5	15	5	2	1.0000	1.200
	CH <sub>2</sub> COO	11	23	5	1	1.6764	1.420
GL	CH <sub>2</sub>	1	2	6	2	0.6744	0.540
	CH	1	3	6	1	0.4469	0.228
	OH	5	15	6	3	1.0000	1.200
THF	CH <sub>2</sub>	1	2	7	3	0.6744	0.540
	CH <sub>2</sub> O	13	26	7	1	0.9183	0.780

### 2.8.2 สมการอื่น ๆ ที่ใช้ในการทำนายข้อมูลสมมูลของปฏิกิริยา [39, 40]

ในการทำนายข้อมูลสมมูลของระบบที่ไม่เป็นอุดมคติออกจากแบบจำลองของ UNIFAC แล้ว ยังมีสมการอื่น ๆ ที่สามารถนำมาใช้งานได้ ได้แก่ NRTL (Non-random two liquid equation) และ UNIQUAC (Universal Quasi-chemical) เป็นต้น

2.8.2.1 สมการ NRTL (Non-random two liquid equation) เป็นสมการที่เหมาะสมสำหรับการทำนายข้อมูลสมมูลในระบบที่มีหลายวัฏภาค ทั้งระบบไอ-ของเหลว ระบบของเหลว-ของเหลว ระบบไอ-ของเหลว-ของเหลว เป็นต้น ดังนั้นในการคำนวณหาสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้จึงจำเป็นต้องอาศัยผลการทดลองจากสมมูลวัฏภาคต่าง ๆ ดังกล่าว และมีการใช้  $\alpha_{ij}$  (non-random

parameter) มาใช้คำนวณ ซึ่งค่านี้จะแตกต่างกันออกไปขึ้นอยู่กับระบบของสารผสมนั้น ๆ ซึ่งในงานวิจัยนี้ระบบของของผสมจะไม่เกิดการกลายเป็นไอทำให้เกิดวัฏภาคของไอขึ้นมา และมีการใช้ตัวทำละลายร่วมคือเตตระไฮโดรฟิวแรนทำให้ระบบของของผสมนี้ไม่มีเรื่องของวัฏภาคเข้ามาเกี่ยวข้อง

2.8.2.2 สมการ UNIQUAC (Universal Quasi-chemical) เป็นสมการที่เหมาะสมสำหรับการทำนายข้อมูลสมมูลในระบบที่มีหลายวัฏภาคเช่นกัน ทั้งระบบไอ-ของเหลว ระบบของเหลว-ของเหลว ระบบไอ-ของเหลว-ของเหลว และจะมีลักษณะการคำนวณคล้ายกับแบบจำลอง UNIFAC แต่ต่างกันตรงที่ตัวแปรที่ใช้ในการคำนวณคือ Van der waals volume และ Van der waals area จะเป็นค่าเฉพาะของทั้งโมเลกุลของสารนั้น ๆ ซึ่งในงานวิจัยนี้ไม่สามารถหาค่าได้

## 2.9 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Bucala และคณะ [41] ศึกษาหาข้อมูลสมมูลที่ได้จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีเฟเคชันของกรดโอเลอิกบริสุทธิ์ และของผสมของกรดไขมัน กับเอทานอล โดยใช้ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในระบบที่ไม่มีตัวทำละลาย และมีการเติมน้ำในปริมาณต่าง ๆ ลงไปในสารตั้งต้นเพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลง ในการคำนวณนั้นได้ใช้แบบจำลองของ UNIFAC ในการหาข้อมูลสมมูลของเหลว-ของเหลว คือค่าคงที่สมมูลของปฏิกิริยา และนำไปคำนวณหาค่าความร้อนของปฏิกิริยาได้ซึ่งมีเท่ากับ 21.58 กิโลจูล/โมล

Chiu และคณะ [42] ศึกษาการกระจายตัวของเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างวัฏภาคไบโอดีเซลและวัฏภาคกลีเซอริน ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารผสมระหว่างไบโอดีเซลและกลีเซอรินเป็น 3:1 โดยใช้ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตีของสมมูลไอ-ของเหลว และแบบจำลองของ Wilson ในการทำนายค่าสัมประสิทธิ์การกระจายตัวของเมทานอลระหว่างวัฏภาคไบโอดีเซลและวัฏภาคกลีเซอริน พบว่าเมทานอล โพรแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และกรดซัลฟูริก นั้นเลือกที่กระจายตัวในวัฏภาคกลีเซอริน โดยค่าสัมประสิทธิ์ของการกระจายตัวที่วัดได้มีค่าเปลี่ยนแปลงจาก 97 สำหรับโพรแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ 25 องศาเซลเซียส ไปจนมีค่าต่ำถึง 4.8 สำหรับเมทานอลที่ 75 องศาเซลเซียส การมีเมทานอลอยู่ในระบบไบโอดีเซล-กลีเซอรินนั้นมีแนวโน้มที่จะเพิ่มการกระจายของตัวเร่งปฏิกิริยาในวัฏภาคไบโอดีเซล อย่างไรก็ตามถ้ามวลขององค์ประกอบทั้งหมดมีค่าคงที่ เมทานอลจะลดสัดส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาในวัฏภาคไบโอดีเซลลงโดยการเพิ่มปริมาตรของวัฏภาคกลีเซอริน

Yanhui และคณะ [43] ศึกษาสมมูลของเหลว-ของเหลว ในระบบของผสม 4 องค์ประกอบ คือ น้ำ + 2-โพรพานอล + เมทิลเติร์ตบิวทิลเอเทอร์ + โทลูอีน ที่อุณหภูมิ 298.15 เคลวิน และความดันบรรยากาศ โดยข้อมูลสมมูลของเหลว-ของเหลวที่ได้จากการทดลองนั้นสามารถหาความสัม

พันธ์กับแบบจำลองของ UNIQUAC ได้ประสบผลสำเร็จทั้งการใช้ตัวแปรแบบสองตัว (binary) สามตัว (ternary) และสี่ตัว (Quaternary)

จากการตรวจสอบเอกสารทางวิชาการพบว่า งานวิจัยในการหาสมมูลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของปฏิกิริยาการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันพืชยังไม่มียางานไว้ ซึ่งปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่มีความสำคัญอย่างมากคงได้กล่าวมาแล้ว ผลงานวิจัยนี้จะเป็นประโยชน์ในการประมาณการเพื่อคำนวณหาสภาวะในการทำปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มผลผลิตของน้ำมันดีเซลชีวภาพ ซึ่งจะมีการผลิตขึ้นเป็นปริมาณมากในอนาคตอันใกล้

## บทที่ 3

### เครื่องมือและการดำเนินงานวิจัย

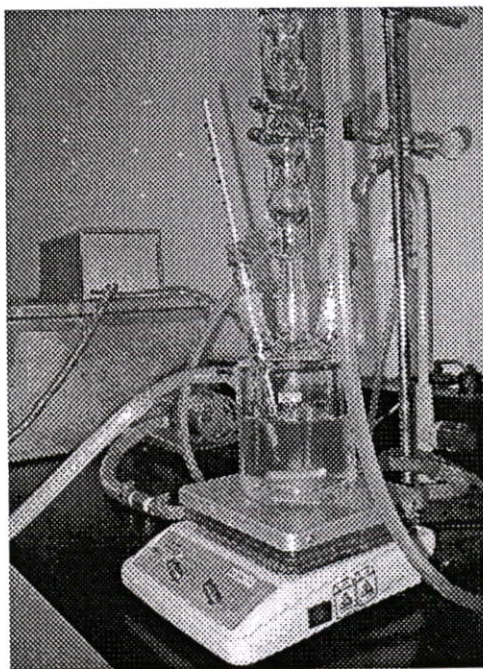
#### 3.1 สารเคมี

1. น้ำมันปาล์ม (ตรามรกต)
2. เมทานอล 99 % (Methanol : Analytical Grade, Lab Scan)
3. เอทานอล 95 % (Ethanol : Lab Scan)
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium hydroxide : Analytical Grade, Lab Scan)
5. เตตระไฮโดรฟิวแรน (THF : Analytical Grade, Lab Scan)
6. Triolein (Standard)
7. 1,2-Dioleoylglycerol (Standard)
8. 1-Monooleoylglycerol (Standard)
9. โซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส
10. กรดฟอสฟอริก
11. อะซิโตน (Acetone : HPLC Grade)
12. อะซิโตนไนไตรล์ (Acetonitrile : HPLC Grade)
13. น้ำ (HPLC Grade)
14. น้ำกลั่น

#### 3.2 อุปกรณ์

1. เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor)
2. เครื่องปั่นกวนชนิดแม่เหล็ก (Magnetic stirrer)
3. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
4. อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
5. ปิเปตพร้อมลูกยางแดง (Pipette & bulb)
6. เครื่องชั่งน้ำหนักไฟฟ้า (Analytical balance)
7. บีกเกอร์ (Beaker)
8. ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask)
9. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask)
10. กระจกบอกตวง (Graduated Cylinder)
11. หลอดฉีดยา (Syringe)

## 12. เครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟ (High Performance Liquid Chromatograph)



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

### 3.3 วิธีการทดลอง

#### 3.3.1 การศึกษาสมบัติของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ

โดยการหาปริมาณกรดไขมันอิสระ (A.O.C.S. Official Method Ca 5a-40)

#### 3.3.2 การหาสถานะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟี

3.3.2.1 เตรียมสารละลายตัวอย่างไบโอดีเซลให้มีความเข้มข้น 2.5 % ในอะซิโตน

3.3.2.2 กรองสารละลายตัวอย่างด้วย nylon filter membrane ขนาดรูพรุนเท่ากับ 0.45 ไมครอน แล้วนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ ด้วยเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟี โดยสภาวะของการวิเคราะห์เป็นดังนี้

Flow Rate : 0.7 ml/min

Column Temperature : 35 °C

3.3.2.3 วิเคราะห์สารตัวอย่างโดยการปรับอัตราส่วนของเฟสเคลื่อนที่ ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ส่วนผสมของระบบเฟสเคลื่อนที่แบบ isocratic elution ที่ใช้ในการวิเคราะห์

อะซิโตน:อะซิโตไนไตรท์ (อัตราส่วนโดยปริมาตร)	เปอร์เซ็นต์น้ำในของผสม อะซิโตน-อะซิโตไนไตรท์
2 : 1	-
2 : 1	1
2 : 1	2
2 : 1	5

### 3.3.3 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

#### 3.3.3.1 เตรียมน้ำมันปาล์มผสมเมทานอล เตะระไฮโดรฟิวราน และโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3 อัตราส่วน ตามตารางที่ 3.2 ดังนี้

ตารางที่ 3.2 ส่วนผสมของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

อัตราส่วน	อัตราส่วนจำนวน โมลของน้ำมัน ปาล์มต่อเมทานอล	% เตะระไฮโดรฟิวราน โดยน้ำหนักของน้ำมัน	% โซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยน้ำหนักของน้ำมัน
ก	1:4.5	50	0.1
ข	1:6	50	0.1
ค	1:9	50	0.1

3.3.3.2 ผสมสารตั้งต้นทั้งหมดลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ที่ต่อกับเครื่องควบแน่น โดยมีการกวนผสมด้วยความเร็วรอบประมาณ 300 รอบต่อนาที อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถูกควบคุมโดยน้ำที่ไหลจากอ่างควบคุมอุณหภูมิเข้าสู่ jacket ของเครื่องปฏิกรณ์โดยควบคุมอุณหภูมิที่ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

3.3.3.3 เมื่อของผสมของสารตั้งต้นมีอุณหภูมิตามที่กำหนดแล้ว จะใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาคือโซเดียมไฮดรอกไซด์ลงไปซึ่งละลายอยู่ในเมทานอลบางส่วน ถือเป็นารเริ่มต้นในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

3.3.3.4 ตั้งทิ้งไว้ให้ปฏิกิริยาดำเนินไปจนกระทั่งถึงจุดสมดุล ซึ่งจากการตรวจสอบพบว่าใช้เวลา 10 ชั่วโมง และเก็บตัวอย่างของสารละลายมา 5 มิลลิลิตร และหยุดปฏิกิริยาด้วยสารละลายกรดฟอสฟอริกเข้มข้น 85 % 5 มิลลิลิตร

- 3.3.3.5 นำชั้นน้ำมันในสารละลายตัวอย่างที่หยุดปฏิกิริยาแล้วล้างด้วยน้ำอุ่น 3 ครั้ง และทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส
- 3.3.3.6 นำตัวอย่างที่ได้ไปเตรียมวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟี

### 3.3.4 การวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟี

- 3.3.4.1 เตรียมสารละลายตัวอย่างให้มีความเข้มข้น 2.5 % ในอะซิโตน
- 3.3.4.2 กรองสารละลายตัวอย่างด้วย nylon filter membrane ขนาดรูพรุนเท่ากับ 0.45 ไมครอน แล้วนำไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟี โดยใช้อะซิโตน อะซิโตนไตรล์ และน้ำเป็นเฟสเคลื่อนที่ด้วยอัตราส่วนของอะซิโตนต่ออะซิโตนไตรล์เป็น 2 : 1 และ น้ำ 1 เเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของอะซิโตนต่ออะซิโตนไตรล์ ใช้คอลัมน์ SphereClone 5 $\mu$  ODS(2) 250  $\times$  4.60 mm ภายในคอลัมน์บรรจุซิลิกาขนาดอนุภาค 5 ไมครอน และใช้เครื่องตรวจวัดชนิดดิฟเฟอเรนเชียลรีแฟรกโตมิเตอร์ (Refractive Index Detector) โดยสภาวะของการวิเคราะห์ เป็นดังนี้
- อัตราการไหลของเฟสเคลื่อนที่ 0.7 มิลลิลิตร/นาที
  - ควบคุมอุณหภูมิคอลัมน์ที่ 35 องศาเซลเซียส
- 3.3.4.3 วิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้จากเครื่องไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟี เพื่อหาปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น แล้วนำไปวิเคราะห์ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ ได้แก่ ค่าคงที่สมดุล และค่าความร้อนของปฏิกิริยา

### 3.3.5 การคำนวณผลการทดลอง

- 3.3.5.1 ความเข้มข้นของโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ ที่ได้จากการทดลอง ณ อุณหภูมิใด ๆ นำมาคำนวณหาค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันตามสมการที่ (2.7), (2.8) และ (2.9) ในบทที่ 2
- 3.3.5.2 นำค่าคงที่สมดุลของ ปฏิกิริยาดังกล่าวที่อุณหภูมิต่าง ๆ มาเขียนกราฟระหว่างค่า  $\ln K$  กับ  $1/T$
- 3.3.5.3 ความชันที่ได้จากกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln K$  กับ  $1/T$  จะนำไปคำนวณหาค่าความร้อนของปฏิกิริยา ตามสมการที่ (2.11), (2.12), (2.13) และ (2.14) ในบทที่ 2
- 3.3.5.4 คำนวณหาค่าคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้น ณ สภาวะสมดุล ตามสมการที่ (2.20)

3.3.5.5 คำนวณหาค่าคงที่สมดุลเมื่อพิจารณาว่าระบบไม่เป็นอุดมคติด้วยแบบจำลองของ UNIFAC

## บทที่ 4

# ผลการทดลองและวิเคราะห์ข้อมูล

### 4.1 การศึกษาสมบัติของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ โดยการหาปริมาณกรดไขมันอิสระ

#### (A.O.C.S. Official Method Ca 5a-40)

น้ำมันปาล์ม (ตรามรกต) มีปริมาณกรดไขมันอิสระคิดเป็นกรดโอเลอิก 0.0538 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมัน

ซึ่งแสดงว่าน้ำมันที่ใช้มีกรดไขมันอิสระน้อยมาก จนอาจจะทิ้งได้ จึงอนุมานได้ว่าปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพียงอย่างเดียวเท่านั้น โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและเมทานอลจะเกิดขึ้นน้อยมากจนทิ้งได้

### 4.2 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล

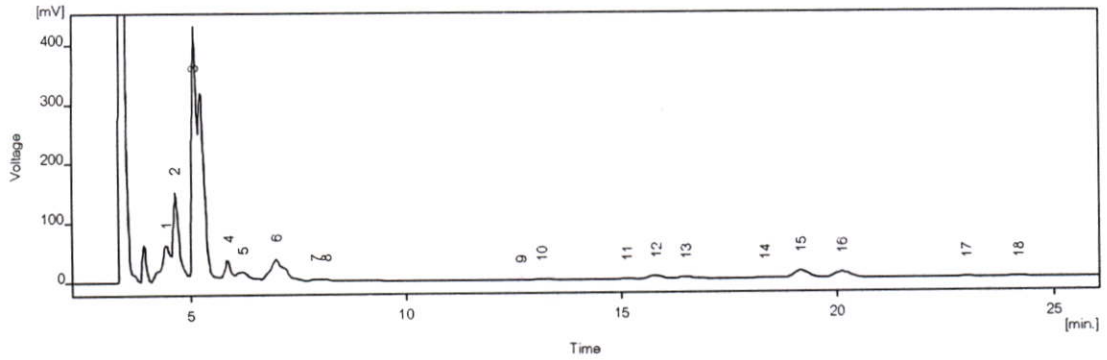
#### ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิกวิดโครมาโตกราฟี

ผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของตัวอย่างไบโอดีเซลโดยใช้เฟสเคลื่อนที่ในระบบ isocratic elution ที่แตกต่างกันดังตารางที่ 3.1 พบว่าการใช้อะซิโตนและอะซิโตนในไตรล์เป็นเฟสเคลื่อนที่ด้วยอัตราส่วน 2 : 1 นั้น สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มได้ดังรูปที่ 4.1 คือ กลุ่มของเมทิลเอสเทอร์ (พีกที่ 2-4) โมโนกลีเซอไรด์ (พีกที่ 1) ไดกลีเซอไรด์ (พีกที่ 5-8) และไตรกลีเซอไรด์ (พีกที่ 9-18) โดยที่อัตราส่วนของอะซิโตนต่ออะซิโตนในไตรล์เป็น 2 : 1 นี้ Nouredдини และคณะ [29] ได้ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันถั่วเหลือง แต่ไม่สามารถให้ผลที่เหมาะสมสำหรับงานวิจัยนี้ เนื่องจากที่ตำแหน่งของพีกที่ 1 ซึ่งเป็นพีกของกลุ่มโมโนกลีเซอไรด์เกิดการซ้อนทับกับพีกที่ 2 ของกลุ่มเมทิลเอสเทอร์ มีผลให้เกิดความผิดพลาดในการคำนวณหาปริมาณองค์ประกอบต่าง ๆ ของไบโอดีเซล

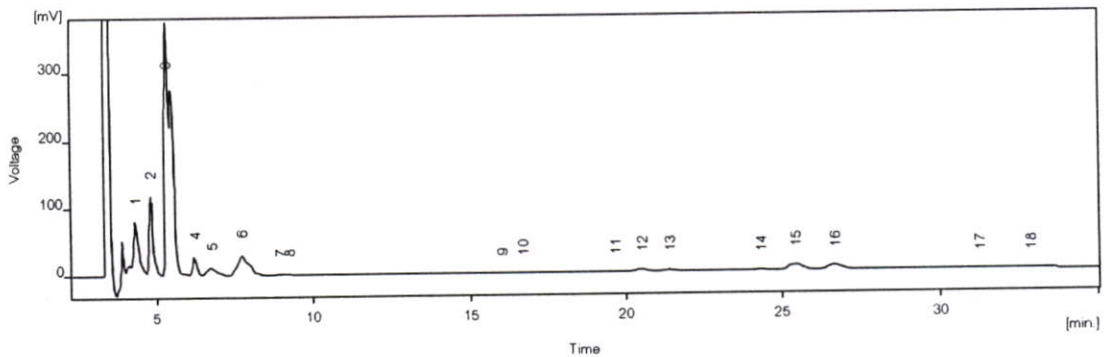
จากปัญหาดังกล่าว จึงได้มีการค้นคว้าเอกสารทางวิชา การเกี่ยวกับการวิเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยเทคนิค HPLC ซึ่งส่วนใหญ่มักจะวิเคราะห์โดยใช้เฟสเคลื่อนที่ในระบบ gradient elution และพบว่าได้มีการผสมน้ำลงไปเฟสเคลื่อนที่ด้วยในการทำ gradient elution โดยเฉพาะในช่วงแรกของการวิเคราะห์ ซึ่งเป็นช่วงเวลาที่พบพีกของโมโนกลีเซอไรด์

งานวิจัยนี้จึงได้ทำการปรับเปลี่ยนเฟสเคลื่อนที่โดยการเติมน้ำปริมาณน้อย ๆ ลงในอะซิโตนและอะซิโตนในไตรล์ในระบบเฟสเคลื่อนที่ พบว่าการเติมน้ำลงไปเฟสเคลื่อนที่ อะซิโตนต่ออะซิโตนในไตรล์เพียง 1 เปอร์เซ็นต์ ทำให้สามารถแยกองค์ประกอบของสารกลุ่มดังกล่าวได้ดีขึ้นดังรูปที่ 4.2 (พีกที่ 1 และ 2) และถ้าเพิ่มปริมาณน้ำเป็น 2 และ 5 เปอร์เซ็นต์ มีผลให้ใช้เวลาในการวิเคราะห์

มากขึ้นโดยมากกว่า 1 ชั่วโมง ในขณะที่การแยกสารองค์ประกอบต่าง ๆ ของไบโอดีเซลไม่มีการเปลี่ยนแปลงมากนัก



รูปที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลด้วยเทคนิค HPLC ในระบบเฟสเคลื่อนที่แบบ isocratic elution ของอะซิโตนและอะซิโตนไครล์ใน อัตราส่วน 2 : 1



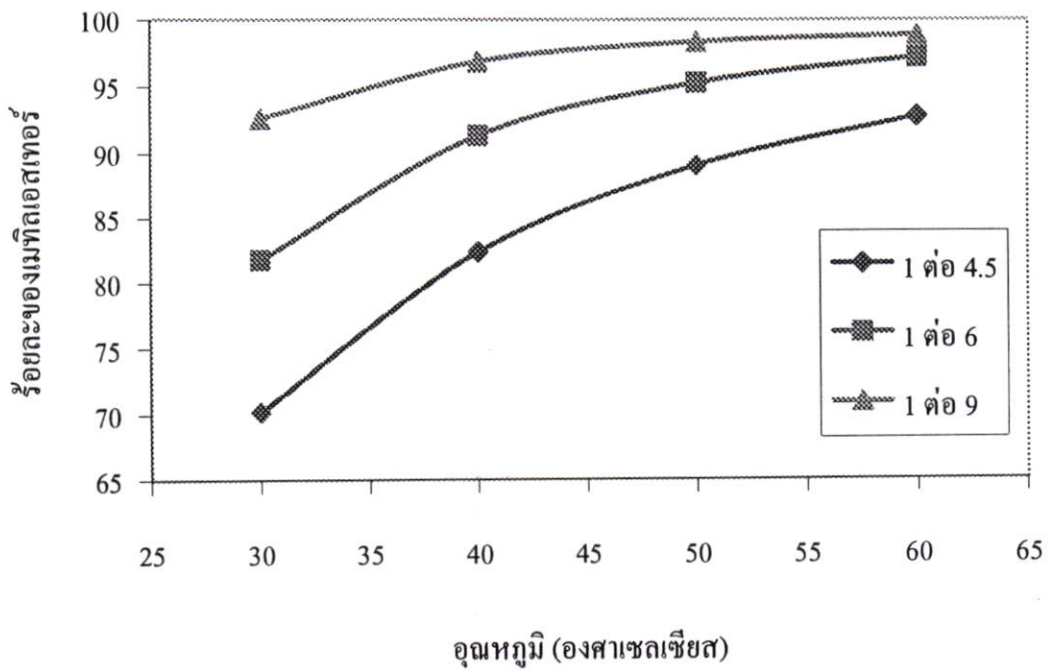
รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลด้วยเทคนิค HPLC ในระบบเฟสเคลื่อนที่แบบ isocratic elution ของอะซิโตนและอะซิโตนไครล์ใน อัตราส่วน 2 : 1 โดยเติมน้ำ 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของอะซิโตนต่ออะซิโตนไครล์ (พีกที่ 1 และ 2 ซึ่งเป็นโมนอกลิเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเล็กลงเกิดการแยกที่ดี)

#### 4.3 ผลการวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่สภาวะต่าง ๆ

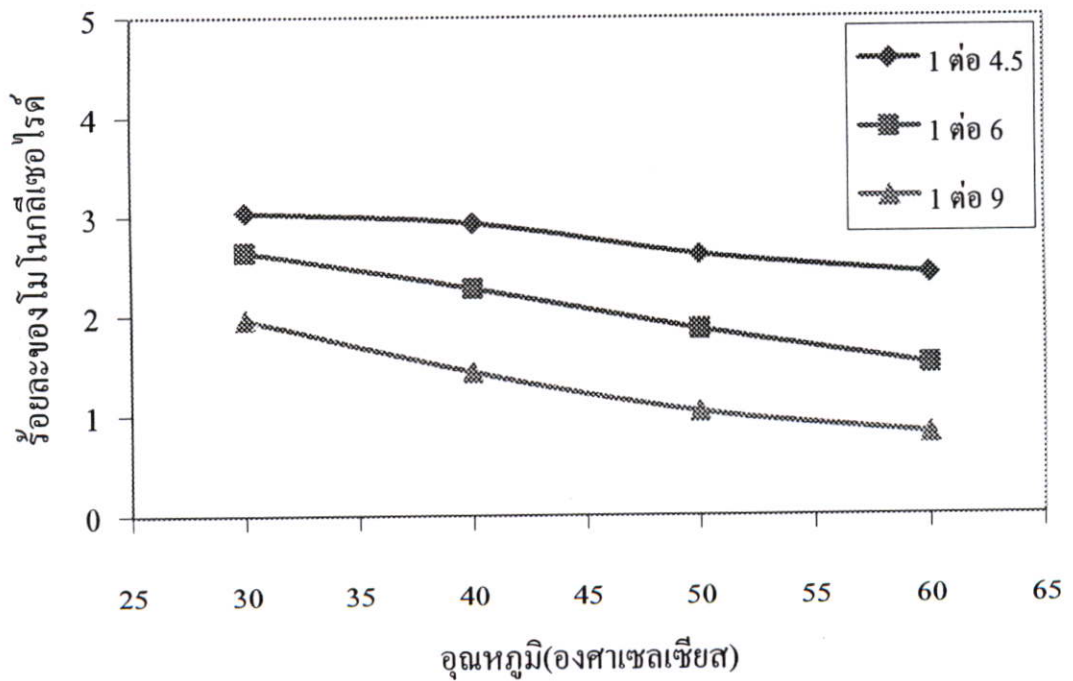
จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล ที่สภาวะต่าง ๆ และทิ้งไว้ให้ถึงสมดุลเป็นเวลา 10 ชั่วโมง ได้ผลแสดงดังตารางที่ 4.1 และภาคผนวก ก และรูปที่ 4.3 – 4.6 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ และอัตราส่วนจำนวน โมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล ในการทำปฏิกิริยา จะทำให้ได้ปริมาณร้อยละผลได้ (Yield) ของผลผลิตเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นทั้งสามอัตราส่วนดังแสดงในรูปที่ 4.3 และพบว่าที่อัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 1:9 จะมี yield ไบโอดีเซลที่สูงกว่าที่อัตราส่วน 1:6 และ 1:4.5 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.1 ปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ ในชั้นน้ำมันที่เก็บตัวอย่างมาที่เวลา 10 ชั่วโมง (ร้อยละโดยน้ำหนักของน้ำมัน)

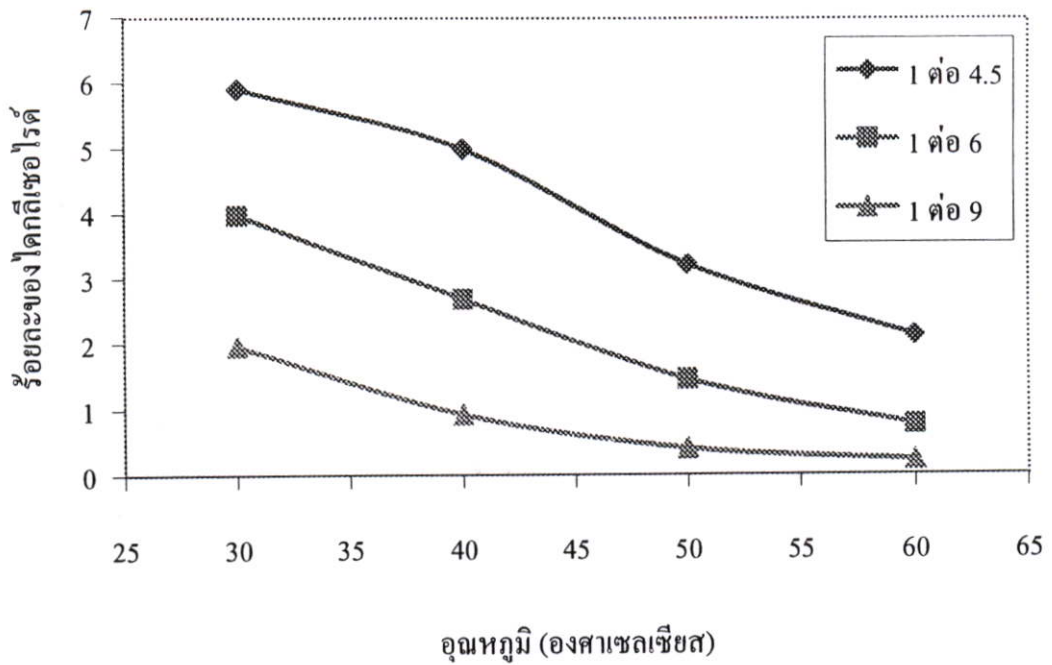
อุณหภูมิ (°C)	อัตราส่วน จำนวนโมลของ น้ำมันปาล์มต่อ เมทานอล	ปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ ในสารละลายตัวอย่าง (ร้อยละโดยน้ำหนักของน้ำมัน)			
		โมนอกลิเซอไรด์	ไดกลิเซอไรด์	ไตรกลิเซอไรด์	เมทิลเอสเทอร์
30	1 : 4.5	3.04	5.90	20.87	70.19
	1 : 6	2.64	3.97	11.64	81.75
	1 : 9	1.96	1.95	3.45	92.64
40	1 : 4.5	2.93	4.98	9.76	82.33
	1 : 6	2.27	2.67	3.75	91.31
	1 : 9	1.43	0.92	0.78	96.87
50	1 : 4.5	2.61	3.20	5.19	89.00
	1 : 6	1.86	1.45	1.41	95.28
	1 : 9	1.03	0.40	0.21	98.36
60	1 : 4.5	2.41	2.11	2.72	92.76
	1 : 6	1.50	0.76	0.56	97.18
	1 : 9	0.80	0.22	0.09	98.89



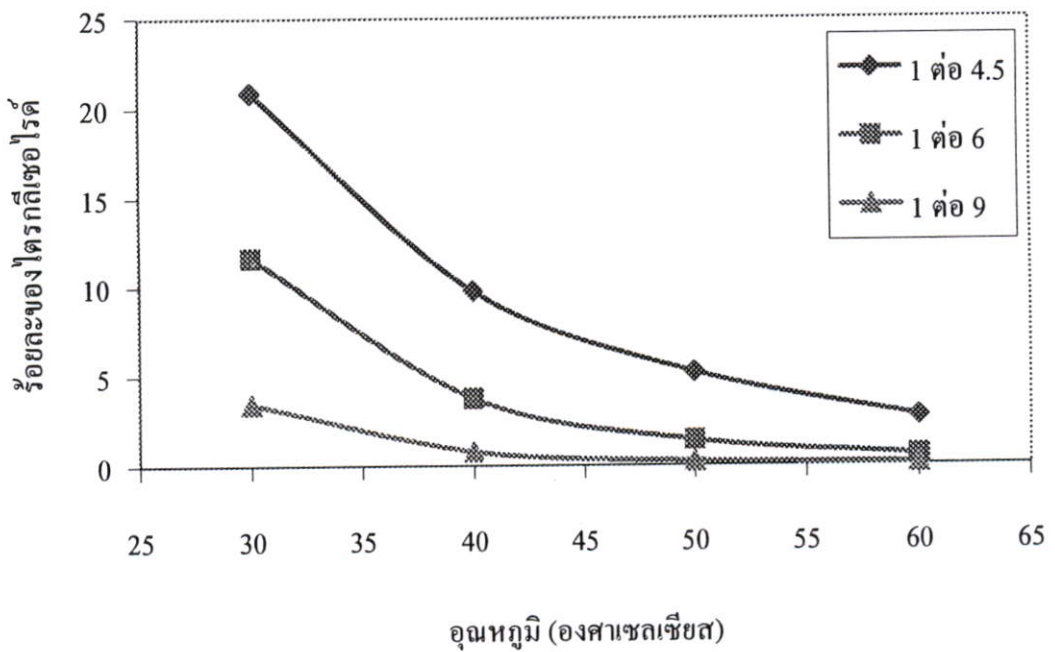
รูปที่ 4.3 ร้อยละของผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเตอร์หรือไบโอดีเซลที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 1:4.5, 1:6 และ 1:9



รูปที่ 4.4 ร้อยละของผลิตภัณฑ์โมโนกลีเซอไรด์ที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 1:4.5, 1:6 และ 1:9



รูปที่ 4.5 ร้อยละของผลิตภัณฑ์ไคกลีเซอไรด์ที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 1:4.5, 1:6 และ 1:9



รูปที่ 4.6 ร้อยละของผลิตภัณฑ์ไตรกลีเซอไรด์ที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 1:4.5, 1:6 และ 1:9

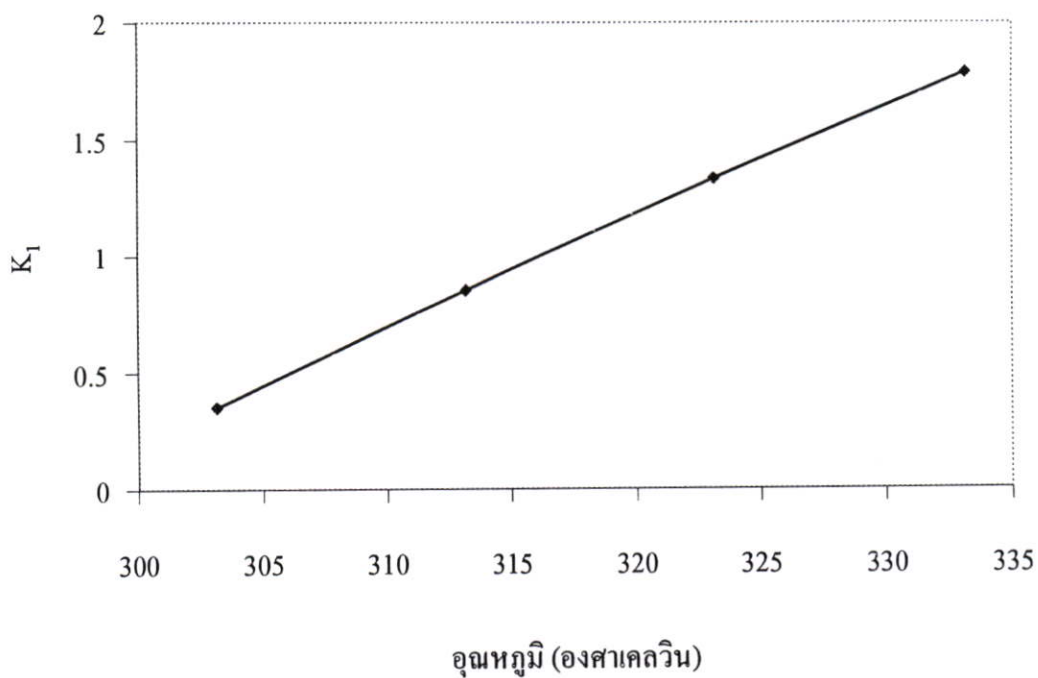
#### 4.4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูลทางอุณหพลศาสตร์ ได้แก่ ค่าคงที่สมดุล และค่าความร้อนของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอลในตัวทำละลาย

##### 4.4.1 ผลการคำนวณหาค่าคงที่สมดุล

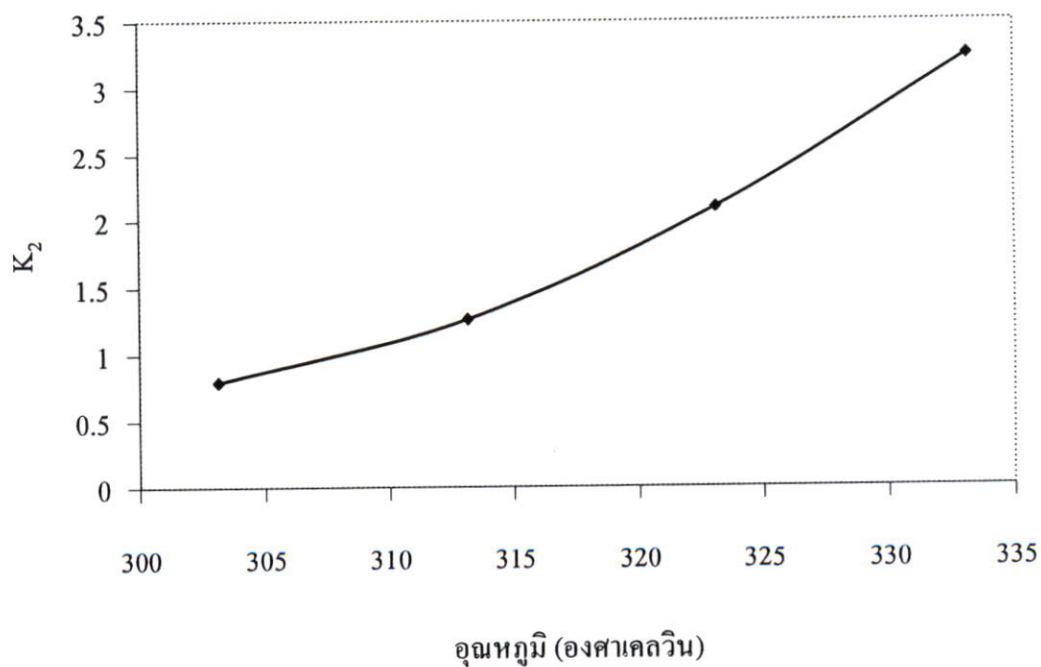
ค่าคงที่สมดุลของของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอลสามารถคำนวณได้จากสมการที่ (2.7), (2.8) และ (2.9) ตามลำดับ โดยพบว่าที่อุณหภูมิเดียวกันแม้มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล ค่าคงที่สมดุลของแต่ละปฏิกิริยาก็มีค่าใกล้เคียงกัน นั่นคือค่าคงที่สมดุลจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเท่านั้น ดังแสดงในตารางที่ 4.2 และพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ค่าคงที่สมดุลของแต่ละปฏิกิริยาก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย นั่นหมายถึงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ที่มีสมดุลไปทางขวามือ เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน

ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

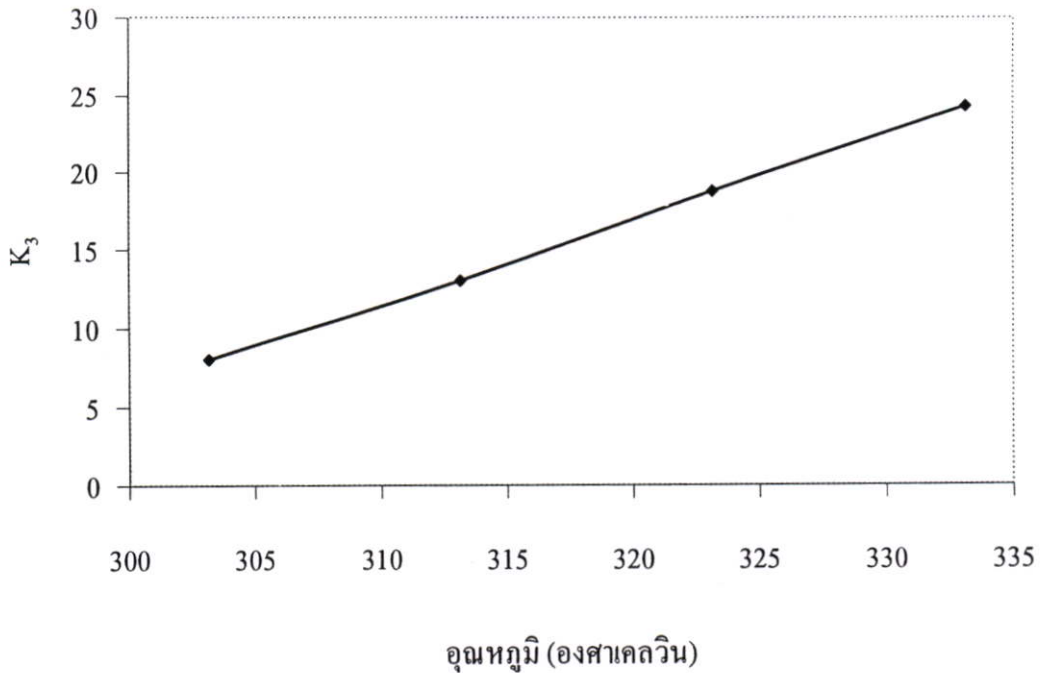
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนจำนวน โมลของ น้ำมันปาล์มต่อเมทานอล	ค่าคงที่สมดุล ( $K_p$ )		
		$K_1$	$K_2$	$K_3$
30	1:4.5	0.35	0.79	7.50
	1:6	0.34	0.80	8.22
	1:9	0.36	0.78	8.31
40	1:4.5	0.88	1.25	12.88
	1:6	0.86	1.25	13.22
	1:9	0.81	1.28	12.92
50	1:4.5	1.22	2.07	19.07
	1:6	1.34	2.04	18.50
	1:9	1.38	2.18	18.67
60	1:4.5	1.77	3.24	23.97
	1:6	1.82	3.27	24.47
	1:9	1.77	3.22	24.47



รูปที่ 4.7 ค่าคงที่สมดุล  $K_1$  ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล



รูปที่ 4.8 ค่าคงที่สมดุล  $K_2$  ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล



รูปที่ 4.9 ค่าคงที่สมดุล  $K_3$  ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

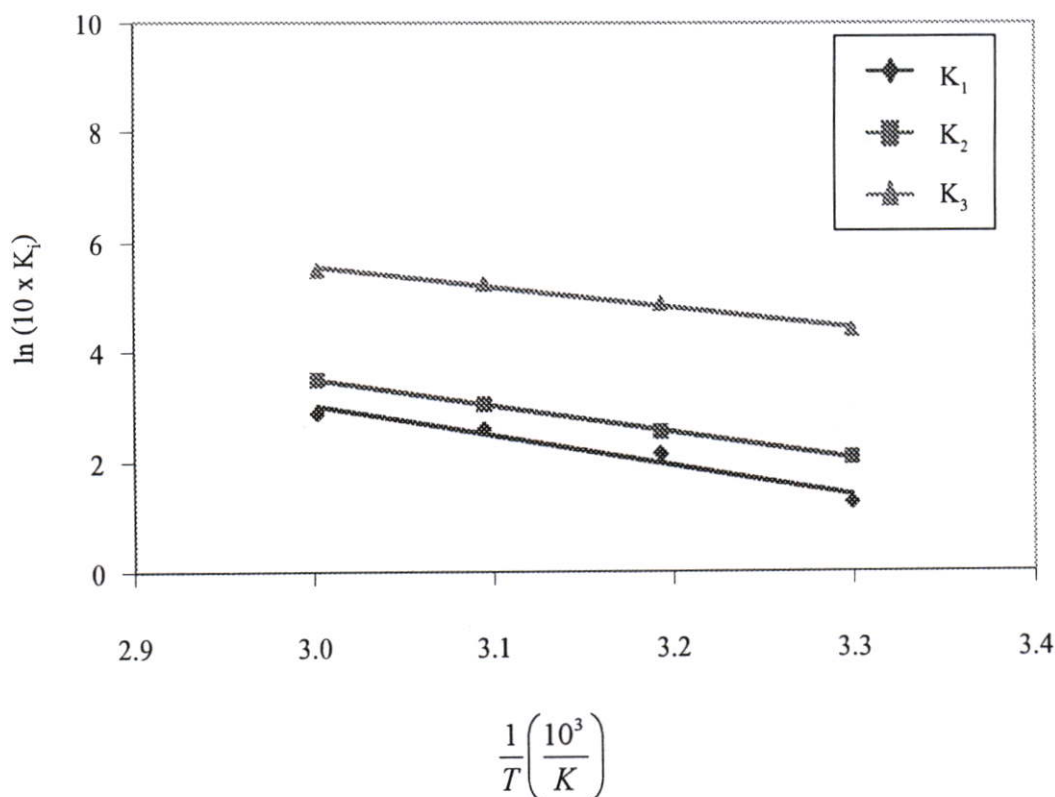
#### 4.4.2 ผลการวิเคราะห์หาค่าความร้อนของปฏิกิริยาต่าง ๆ

ในส่วนของการหาค่าความร้อนของปฏิกิริยาต่าง ๆ สามารถคำนวณได้จากความชันของกราฟที่พล็อตระหว่างค่า  $\ln K$  กับ  $1/T$  ดังรูปที่ 4.10 เมื่อนำไปคำนวณหาค่าความร้อนของปฏิกิริยาต่าง ๆ ตามสมการที่ (2.11), (2.12), (2.13), (2.14) จะให้ผลดังตารางที่ 4.3 โดยค่าความร้อนของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ได้จากการทดลองนี้ เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับค่าความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาที่สภาวะมาตรฐานของปฏิกิริยา  $i$  ( $\Delta H^\circ_i$ ) ซึ่งสามารถคำนวณได้จากเอนทาลปีมาตรฐานของการเกิดของสาร  $j$  ( $\Delta H^\circ_j$ ) ในวัฏภาคของเหลว ดังนี้

$$\Delta H^\circ_i \equiv \sum v_{ij} \Delta H^\circ_j; \quad i = 1, 2, \dots, q \quad (4.1)$$

ดังนั้นค่าความร้อนของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแต่ละปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\Delta H_1 = (\Delta H^\circ_{f\text{Bio}} + \Delta H^\circ_{f\text{DG}}) - (\Delta H^\circ_{f\text{TG}} + \Delta H^\circ_{f\text{MeOH}}) \quad (4.2)$$

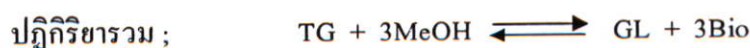


รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลกับอุณหภูมิ

$$\Delta H_2 = (\Delta H^\circ_{f\text{Bio}} + \Delta H^\circ_{f\text{MG}}) - (\Delta H^\circ_{f\text{DG}} + \Delta H^\circ_{f\text{MeOH}}) \quad (4.3)$$

$$\Delta H_3 = (\Delta H^\circ_{f\text{Bio}} + \Delta H^\circ_{f\text{GL}}) - (\Delta H^\circ_{f\text{MG}} + \Delta H^\circ_{f\text{MeOH}}) \quad (4.4)$$

แต่เนื่องจากไม่สามารถหาค่าความร้อนของการเกิดของสารไดกลีเซอไรด์ และ โมโนกลีเซอไรด์ได้ เนื่องจากสารเหล่านี้เป็นสารอินเทอร์มีเดียทที่มีความซับซ้อน และไม่พบว่ามีกรายงานค่าดังกล่าวไว้ จึงอาจคำนวณค่าความร้อนของการเกิดปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ดังนี้



$$\begin{aligned} \Delta H_T &= \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 \\ &= (3\Delta H^\circ_{f\text{Bio}} + \Delta H^\circ_{f\text{GL}}) - (\Delta H^\circ_{f\text{TG}} + 3\Delta H^\circ_{f\text{MeOH}}) \quad (4.5) \end{aligned}$$

โดยค่า Heat of formation ของสารต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องมีดังนี้ [44]

$\Delta H_f^\circ$ ของ Triolein	=	-2193.7 kJ/mol
$\Delta H_f^\circ$ ของ Tripalmitin	=	-2468.7 kJ/mol
$\Delta H_f^\circ$ ของ Methyl Oleate	=	-727.64 kJ/mol
$\Delta H_f^\circ$ ของ Methyl Palmitate	=	-774.02 kJ/mol
$\Delta H_f^\circ$ ของ Methanol	=	-238.4 kJ/mol
$\Delta H_f^\circ$ ของ Glycerin	=	-669.6 kJ/mol

ในการคำนวณค่าความร้อนของการเกิดปฏิกิริยาจะพิจารณาว่าน้ำมันปาล์มประกอบไปด้วยกรดไขมันชนิดปาล์มมิติก และโอเลอิก ในปริมาณที่เท่ากัน (จากตารางที่ 2.4) และผลการคำนวณที่ได้แสดงไว้ในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ค่าความร้อน (เอนทาลปี,  $\Delta H_r^\circ$ ) ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล

ปฏิกิริยาที่	$\Delta H_r^\circ$ จากการทดลอง (kJ/mol)	$\Delta H_r^\circ$ คำนวณจาก Heat of formation (kJ/mol)
1	45.01	-
2	39.74	-
3	31.12	-
ปฏิกิริยารวม	115.87	124.31

จากตารางที่ 4.3 พบว่าค่าความร้อนของปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับค่าความร้อนของปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่คำนวณได้จากค่าความร้อนของการเกิดสารแต่ละชนิด

จากค่าความร้อนของแต่ละปฏิกิริยา สามารถนำไปคำนวณหาค่าความร้อนของการเกิดสารไดกลีเซอไรด์และโมนอกลิเซอไรด์ โดยใช้การคำนวณจากสมการที่ (4.2) และ (4.4) พบว่าค่าความร้อนของการเกิดสาร ไดกลีเซอไรด์มีค่าเท่ากับ -1659.45 กิโลจูล/โมล และค่าความร้อนของการเกิดสาร โมนอกลิเซอไรด์มีค่าเท่ากับ -1127.72 กิโลจูล/โมล ตามลำดับ ซึ่งยังไม่เคยมีการรายงานค่าเหล่านี้เอาไว้ในเอกสารวิชาการใด ๆ

#### 4.4.3 การหาคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้น ณ สภาวะสมดุล (Equilibrium Conversion) ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

จากสมการที่ (2.17) (2.18) และ (2.19) สามารถคำนวณหาค่า  $\epsilon$  ของแต่ละปฏิกิริยาได้ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ค่า extent of reaction ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

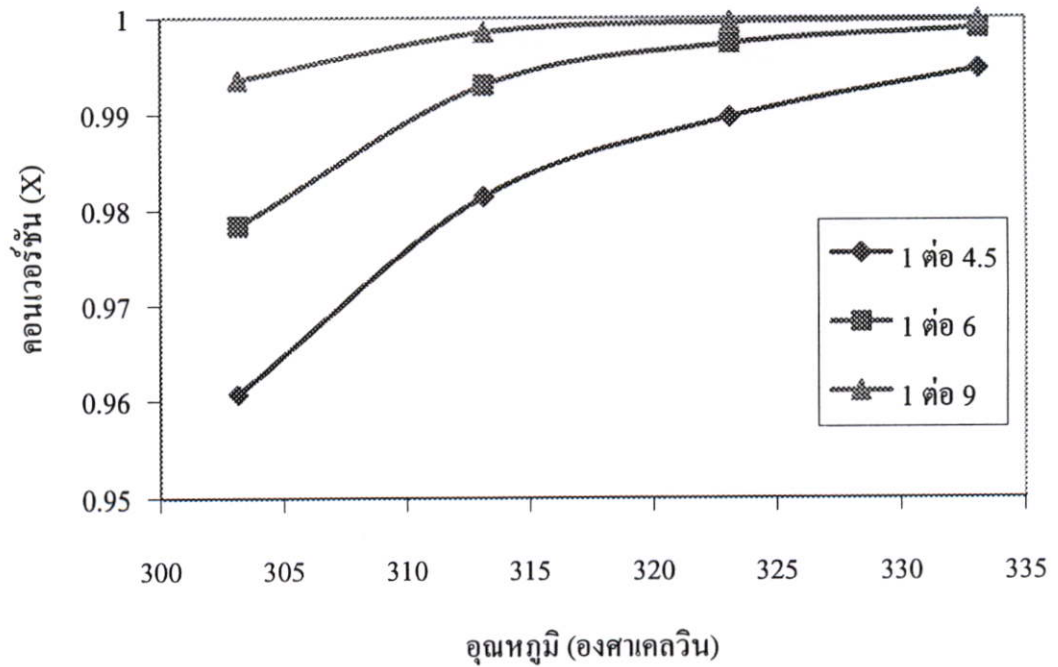
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนจำนวน โมลของน้ำมัน ปาล์มต่อเมทานอล	Extent of reaction		
		$\epsilon_1$	$\epsilon_2$	$\epsilon_3$
30	1:4.5	0.78	0.71	0.63
	1:6	0.88	0.83	0.76
	1:9	0.96	0.94	0.90
40	1:4.5	0.90	0.83	0.76
	1:6	0.96	0.93	0.87
	1:9	0.99	0.99	0.95
50	1:4.5	0.94	0.90	0.84
	1:6	0.98	0.97	0.93
	1:9	1.00	1.00	0.97
60	1:4.5	0.97	0.95	0.89
	1:6	0.99	0.99	0.95
	1:9	1.00	1.00	0.98

นำค่า  $\epsilon$  ของแต่ละปฏิกิริยาที่คำนวณได้ไปหาสัดส่วนโดยโมลของสารแต่ละชนิดที่สภาวะสมดุลจากสมการที่ (2.16) แล้วนำไปคำนวณหาคอนเวอร์ชันของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากสมการที่ (2.20) ได้ผลดังตารางที่ 4.5

ค่าคอนเวอร์ชัน ณ สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มได้ผลแสดงดังรูปที่ 4.11 พบว่าค่าคอนเวอร์ชัน ณ สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มในการเปลี่ยนเป็นน้ำมันไบโอดีเซลจะเพิ่มขึ้น เมื่ออุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (333.15 องศาเคลวิน) อัตราส่วนของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 1:9 จะให้ค่าร้อยละคอนเวอร์ชันสูงสุดเท่ากับ 99.98

ตารางที่ 4.5 คอนเวอร์ชันที่สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนจำนวนโมลของ น้ำมันปาล์มต่อเมทานอล	คอนเวอร์ชัน (X)
30	1:4.5	0.9607
	1:6	0.9784
	1:9	0.9935
40	1:4.5	0.9814
	1:6	0.9930
	1:9	0.9985
50	1:4.5	0.9897
	1:6	0.9974
	1:9	0.9996
60	1:4.5	0.9947
	1:6	0.9989
	1:9	0.9998



รูปที่ 4.11 คอนเวอร์ชัน ณ สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

#### 4.5 การหาค่าคงที่สมดุลในระบบที่ไม่เป็นอุดมคติด้วยแบบจำลองของ UNIFAC

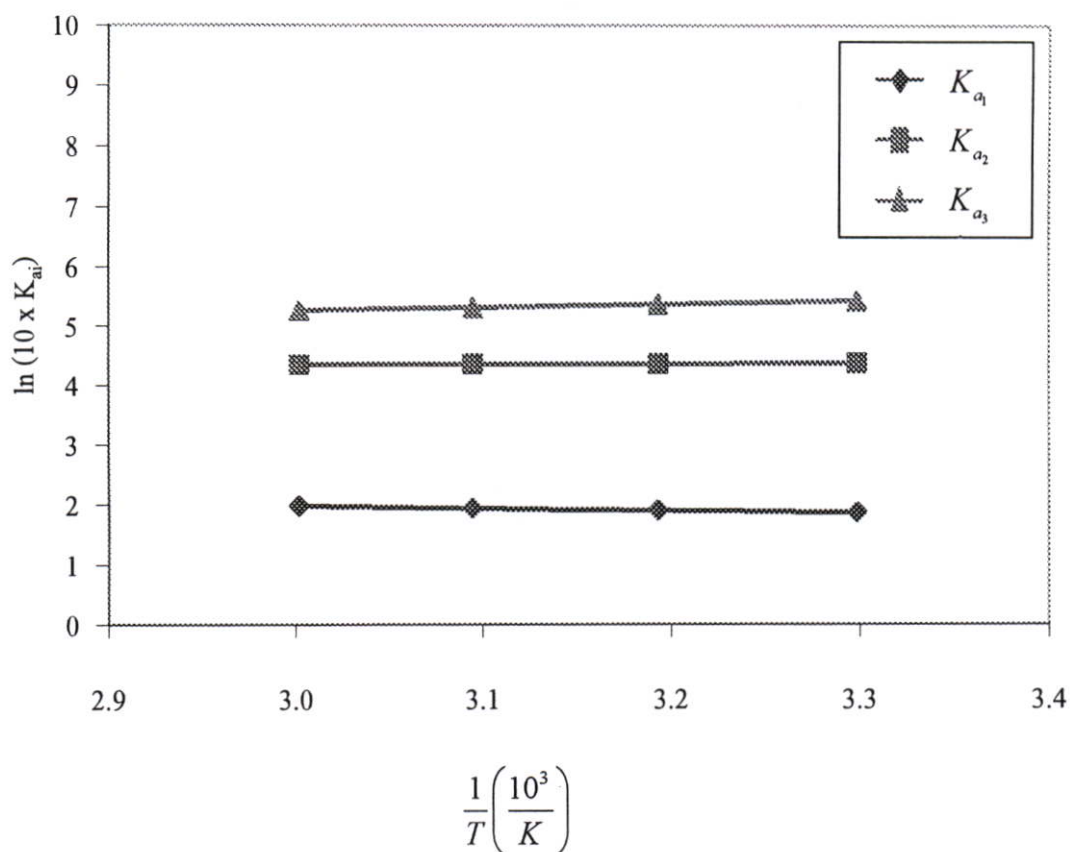
ทำการหาค่าคงที่สมดุลเมื่อพิจารณาว่าระบบไม่เป็นอุดมคติด้วยแบบจำลองของ UNIFAC โดยใช้โปรแกรม FORTRAN ในการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ตามหัวข้อที่ 2.8.1 ซึ่งมีค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ สำหรับสารแต่ละชนิดในปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ในการคำนวณ ดังแสดงในตารางที่ 2.6 และได้ผลการคำนวณค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของสารแต่ละชนิด และค่าคงที่สมดุลในรูปของแอกติวิตี้ ดังแสดงในตารางที่ 4.6 และ 4.7 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.6 ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของสารแต่ละชนิดในการทำปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

อุณหภูมิ (°C)	อัตราส่วน จำนวน โมลของ น้ำมัน ปาล์มต่อ เมทานอล	ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของสารแต่ละชนิด ( $\gamma_i$ )						เดคระ ไฮโดร ฟิว ราน
		โมโนกลี เซอไรด์	ไดกลี เซอไรด์	ไตรกลี เซอไรด์	เมทิล เอสเทอร์	เมทานอล	กลีเซอริน	
30	1:4.5	3.1208	0.6379	1.7306	2.2149	1.2911	36.3676	0.4967
	1:6	2.2710	0.6377	2.2169	2.7242	1.2319	22.1408	0.5741
	1:9	1.4703	0.6894	3.462	3.7990	1.1530	11.2463	0.7218
40	1:4.5	3.0757	0.6290	1.6250	2.1560	1.2820	34.5568	0.4956
	1:6	2.2598	0.6225	2.0312	2.6303	1.2256	21.4328	0.5737
	1:9	1.4755	0.6617	3.0925	3.6299	1.1487	11.1075	0.7234
50	1:4.5	3.0518	0.6211	1.5212	2.0992	1.2692	33.2867	0.4971
	1:6	2.2570	0.6081	1.8580	2.5431	1.2161	20.9414	0.5763
	1:9	1.4814	0.6358	2.7409	3.4749	1.1431	10.9967	0.7269
60	1:4.5	3.0327	0.6121	1.4190	2.0446	1.2553	32.2221	0.4999
	1:6	2.2547	0.5943	1.7017	2.4621	1.2052	20.4984	0.5798
	1:9	1.4849	0.6116	2.4403	3.3344	1.1368	10.8670	0.7311

ตารางที่ 4.7 ค่าคงที่สมดุลในรูปแบบแอกติวิตี้ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนจำนวนโมลของ น้ำมันปาล์มต่อเมทานอล	ค่าคงที่สมดุล ( $K_a$ )		
		$K_{a_1}$	$K_{a_2}$	$K_{a_3}$
30	1:4.5	0.6323	8.3929	19.9912
	1:6	0.6361	7.8750	21.5585
	1:9	0.6497	7.0270	25.2024
40	1:4.5	0.6510	8.2230	18.8955
	1:6	0.6577	7.7907	20.3544
	1:9	0.6762	7.0460	23.7879
50	1:4.5	0.6753	8.1266	18.0396
	1:6	0.6845	7.7613	19.4036
	1:9	0.7051	7.0828	22.5655
60	1:4.5	0.7026	8.0695	17.3053
	1:6	0.7134	7.7505	18.5725
	1:9	0.7351	7.1212	21.4656



รูปที่ 4.12 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลที่คำนวณจากสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้กับอุณหภูมิ

เมื่อนำค่าคงที่สมดุลที่คำนวณได้จากสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของสารแต่ละชนิดในของผสม มาเขียนกราฟกับอุณหภูมิในรูปแบบของ  $\ln K$  กับ  $1/T$  ดังรูปที่ 4.12 พบว่าหาความชันของกราฟได้น้อยมากหรือแทบไม่มี ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าอุณหภูมิมีผลต่อค่าคงที่สมดุลน้อยมาก เมื่อเทียบกับกราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่สมดุลที่ได้จากค่าความเข้มข้นจากการทดลองกับอุณหภูมิ (รูปที่ 4.10) และเมื่อนำเอาค่าความชันของกราฟในรูปที่ 4.12 ไปคำนวณหาค่าความร้อนของปฏิกิริยาในระบบที่ไม่เป็นอุดมคติโดยใช้แบบจำลอง UNIFAC พบว่าค่าความร้อนมีค่าน้อยมาก ซึ่งไม่สอดคล้องกับค่าความร้อนของปฏิกิริยารวมของการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรินจากไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลที่คำนวณได้จากค่าความร้อนของการเกิดสารแต่ละชนิดที่ได้มีรายงานไว้ในเอกสารอ้างอิง

## บทที่ 5

### สรุปและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาสมดุลปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวรานในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ด้วยอัตราส่วนจำนวนโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเริ่มต้นเป็น 1:4.5 1:6 และ 1:9 โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ การเติมตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟิวรานลงไปนั้น เพื่อให้ให้น้ำมันและเมทานอลสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เพื่อให้ได้ข้อมูลสมดุลปฏิกิริยาเคมีแบบเอกพันธ์ ผลลัพธ์ที่ได้จากปฏิกิริยานี้จะถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบต่าง ๆ ด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี ได้แก่ ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ ข้อมูลที่ได้จะถูกนำไปวิเคราะห์ถึงค่าคงที่สมดุลและค่าความร้อนของปฏิกิริยาต่าง ๆ ที่เกิดขึ้น โดยพบว่าที่อุณหภูมิเดียวกันแม้มีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนจำนวนโมลระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล ค่าคงที่สมดุลของแต่ละปฏิกิริยาจะมีค่าใกล้เคียงกัน นั่นคือค่าคงที่สมดุลจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิเท่านั้น และเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าคงที่สมดุลของแต่ละปฏิกิริยาก็จะมีค่าเพิ่มขึ้นตามไปด้วย นั่นหมายถึงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ที่มีสมดุลไปทางขวามือ เป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน

การหาค่าความร้อนของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอลพบว่าค่าความร้อนของปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับค่าความร้อนของปฏิกิริยารวมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่คำนวณได้จากค่าความร้อนของการเกิดสารแต่ละชนิด จากค่าความร้อนของแต่ละปฏิกิริยาสามารถนำไปคำนวณหาค่าความร้อนของการเกิดสารไดกลีเซอไรด์และ โมโนกลีเซอไรด์ได้ พบว่าค่าความร้อนของการเกิดสารไดกลีเซอไรด์มีค่าเท่ากับ -1659.45 กิโลจูล/โมล และค่าความร้อนของการเกิดสาร โมโนกลีเซอไรด์มีค่าเท่ากับ -1127.72 กิโลจูล/โมล ตามลำดับ ซึ่งยังไม่เคยมีการรายงานค่าเหล่านี้เอาไว้ในเอกสารวิชาการใด ๆ

การคำนวณหาคอนเวอร์ชันที่เกิดขึ้น ณ สภาวะสมดุล (Equilibrium Conversion) ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คำนวณได้จากค่าคงที่สมดุลที่ได้จากการทดลองและ extent of reaction ( $E_r$ ) ของแต่ละปฏิกิริยา พบว่าค่าคอนเวอร์ชัน ณ สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มในการเปลี่ยนเป็นน้ำมันไบโอดีเซลจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเพิ่มขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส (333.15 องศาเคลวิน) อัตราส่วนของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 1:9 จะให้ค่าร้อยละคอนเวอร์ชันสูงสุดเท่ากับ 99.98

เนื่องจากในระบบของของผสมดังกล่าวมีสารประเภทแอลกอฮอล์คือเมทานอลซึ่งมีความเป็นขั้วสูง และน้ำมันปาล์มที่มีส่วนประกอบของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนโซ่ยาวที่มีความเป็นขั้วต่ำ มีขนาด รูปร่าง และพื้นที่ผิวที่แตกต่างกัน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ระบบดังกล่าวน่าจะเป็นระบบที่ไม่เป็นอุดมคติ จึงทำการหาข้อมูลสมมูลของระบบที่ไม่เป็นอุดมคตินี้ด้วยแบบจำลองของ UNIFAC ซึ่งคำนวณได้จากค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของสารแต่ละชนิด ณ สภาวะสมดุล ซึ่งบ่งบอกถึงความเบี่ยงเบนไปจากระบบอุดมคติ โดยจะเป็นผลรวมของสองส่วน ส่วนแรกคือส่วน combinatorial ซึ่งเป็นส่วนที่เนื่องมาจากความแตกต่างในขนาดและรูปร่างของโมเลกุลในของผสม และอีกส่วนหนึ่งคือส่วน residual ซึ่งเป็นส่วนที่เนื่องมาจาก energy interaction พบว่าการทำนายข้อมูลสมมูลของระบบที่ไม่เป็นอุดมคติด้วยแบบจำลองของ UNIFAC ยังให้ผลที่ไม่ดีกับระบบของของผสมดังกล่าวมา และเมื่อนำมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln K_a$  และ  $1/T$  แล้วพบว่าค่าความร้อนของปฏิกิริยามีค่าน้อยมากจนอาจละทิ้งได้ ซึ่งไม่สัมพันธ์กับค่าความร้อนของปฏิกิริยาที่คำนวณได้จากเอกสารอ้างอิง จึงอาจกล่าวได้ว่าแบบจำลอง UNIFAC ไม่เหมาะสมในการทำนายค่าคงที่สมมูลของปฏิกิริยานี้ จึงจำเป็นต้องหาแบบจำลองอื่น ๆ ที่เหมาะสมกว่ามาใช้ในการทำนายข้อมูลสมมูลของระบบที่ไม่เป็นอุดมคตินี้ ในการทำนายข้อมูลสมมูลของระบบที่ไม่เป็นอุดมคติ นอกจากแบบจำลองของ UNIFAC แล้ว ยังมีสมการอื่น ๆ ที่สามารถนำมาใช้งานได้ ได้แก่ NRTL (Non-random two liquid equation) และ UNIQUAC (Universal Quasi-chemical) เป็นต้น แต่สมการดังกล่าวต้องมีค่าพารามิเตอร์ของสารในระบบของปฏิกิริยานี้ ซึ่งไม่สามารถหาค่าได้ครบทุกสาร ดังนั้นในขณะนี้จึงยังไม่สามารถหาแบบจำลองที่เหมาะสมและสามารถทำนายข้อมูลสมมูลของระบบที่ไม่เป็นอุดมคิตดังกล่าวได้ดีกว่าแบบจำลองของ UNIFAC ซึ่งอาจมีการพัฒนาหาแบบจำลองหรือสมการอื่น ๆ มาใช้งานกับระบบดังกล่าวได้ต่อไปในอนาคต

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Meher L.C., Sagar D.V. and Naik S.N. "Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review." **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, vol.10, Issue 3, 2004. Pp. 248-268
- [2] Energy information system development division, สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน, กระทรวงพลังงาน, Energy Database Notebook, 1988-2005, Table 2 Consumption of Petroleum Product, [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก <http://www.eppo.go.th/info/index.htm#2>
- [3] จินตนา อุบลวัฒน์., "ไบโอดีเซล: พลังงานชีวภาพแห่งยุค" วารสารพลังงาน, สถาบันวิจัยพลังงานจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, ปีที่ 6, ฉบับปี 2548.
- [4] "ดีเซลจากพืชทางเลือกใหม่ของพลังงาน." [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก <http://www.sn.ac.th>
- [5] Ma F. and Hanna M.A. "Biodiesel Production: a review." **Bioresource Technology**, vol.70, 1999. Pp. 1-15
- [6] Gerpen J.V. "Biodiesel Processing and Production." **Fuel Processing Technology**, vol.86, Issue 10, 2005 Pp. 1097-1107
- [7] Sridharan R. and Mathai I.M. "Transesterification Reactions." **J.Scient. Ind.Res.**, vol.33, 1974. Pp.178-187
- [8] Eckey E.W. "Esterification and Interesterification." **JAOCs**, vol.33, 1956. Pp.575-579
- [9] Vicente G., Martinez M. and Aracil J. "Integrated biodiesel production: a comparison of difference homogeneous catalysts systems." **Bioresource Technology**, vol.92, 2004. Pp.297-305
- [10] May C.Y. "Transesterification of Palm Oil : Effect of Reaction Parameters." **Journal of Oil Palm Research**, vol.16, no.2, 2004. Pp.1-11
- [11] Freedman B., Pryde E.H. and Mounts T.L. "Variables Affecting the Yields of Fatty ester from Transesterified vegetable oils." **JAOCs**, vol.61, no.10, 1984. Pp.1638-1643
- [12] Saka S. and Kusdiana D. "Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol" **Fuel**, vol.80, 2001. Pp.225-231
- [13] Wright H.J. "A Report on Ester Interchange." **Oil and Soap**, vol.21, 1944. Pp.145-148
- [14] Sprules F.J. and Price D. "**Production of Fatty Esters.**" U.S patent no.2, 1950. Pp.366-494
- [15] Bradshaw G.B. and Meuly W.C. "**Preparation of Detergents.**" U.S patent no.2, 1944. Pp.360-844

- [16] Feuge R.O. and Grose T. "Modification of Vegetable Oils. VII. Alkali Catalyzed Interesterification of Peanut Oil with Ethanol." **JAOCS**, vol.26, 1949. Pp.97-102
- [17] Darnoko D. and Cheryan M. "Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor." **JAOCS**, vol.77, no.12, 2000. Pp.1263-1267
- [18] Boocock D.G.B., Konar S.K., Mao V. and Sidi H. "Fast one-phase oil-rich process for the preparation of Vegetable oil methyl esters." **Biomass and Bioenergy**, vol.11, no.1, 1996. Pp.43-50
- [19] Lee K.T., Foglia T.A. and Chang K.S. "Production of Alkyl Ester as Biodiesel from Fractionated Lard and Restaurant Grease." **JAOCS**, vol.79, no.2, 2002. Pp.191-195
- [20] Connemann J. and Fischer J. "Biodiesel in Europe 1998" **International Liquid Biofuels Congress**, Parana, Brazil, 1998.
- [21] Salunkhe D.K., Chavan J.K., Adsule R.N. and Kadam S.S. **World Oilseeds**. Chemistry, Technology and Utilization. New York. 1992. Pp.217-242
- [22] Weiss E. A. **Oilseed Crops**. Harlow, Essex : Longman. 1983.
- [23] Maiti S., Hegde M.R. and Chattopadhyay S.B. **Handbook of Annual Oilseed Crops**. New Delhi : Oxford and IBH. 1988. Pp.279-289
- [24] Freedman B., Butterfield R.O. and Pryde E.H. "Transesterification Kinetics of Soybean Oil." **JAOCS**, vol.63, no.10, 1986. Pp.1375-1380
- [25] Cao W., Han H. and Zhang J. "Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent." **Fuel**, vol.84, 2005. Pp.347-351
- [26] แม้น อมรสิทธิ์, อมร เพชรสม. หลักการและเทคนิคการวิเคราะห์เชิงเครื่องมือ (Principles and Techniques of Instrument Analysis). กรุงเทพมหานคร : ชวนพิมพ์. 2539.
- [27] Swe P.Z., Che Man Y.B. and Ghazali H.M. "Composition of Crystals of Palm Olein Formed at Room Temperature." **JAOCS**, vol.72, no.3, 1995. Pp.343-347
- [28] Foglia T.A. and Jones K.C. "Quantitation of Neutral Lipid Mixtures Using High Performance Liquid Chromatography with Light Scattering Detection." **J. Liq. Chrom. and Rel. Technol.**, vol.20, no.12, 1997. Pp.1829-1838
- [29] Nouredini H., Harkey D. and Medikonduru V. "A Continuous Process for the Conversion of Vegetable Oils into Methyl Esters of Fatty Acids." **JAOCS**, vol.75, no.12, 1998. Pp.1775-1783

- [30] Holcapek M., Jandera P., Fischer J. and Prokes B. "Analytical monitoring of the production of biodiesel by high performance liquid chromatography with various detection methods." **Journal of Chromatography A**, vol.858, 1999. Pp.13-31
- [31] Komers K., Stloukal R., Machek J. and Skopal F. "Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH 3. Analysis of composition of actual reaction mixture." **Eur. J. Lipid Sci. Technol.**, vol.103, 2001. Pp.363-371
- [32] รศ.ดร.มนตรี พิรุณเกษตร. อุณหพลศาสตร์ 2 (Thermodynamics II). กรุงเทพมหานคร : วิทยพัฒน์. 2542.
- [33] Smith J.M., Van Ness H.C. and Abbott M.M. **Chemical Engineering Thermodynamics**. 6th ED. : Mc Graw Hill. 2001.
- [34] Kitchaiya P. and Datta R. "Esters from Ethanol. 2. Reaction Equilibria of Simultaneous *tert*-Amyl Ethyl Ether Synthesis and Isoamylene Isomerization." **Ind. Eng. Chem. Res.**, vol.34, no.4, 1995. Pp.1092-1101
- [35] Lyman W.J., Reehl W.F. and Rosenblatt D.H. **Handbook of Chemical Property Estimation Methods**. ACS Washington D.C. 1990.
- [36] Langmuir I. "The Distribution and Orientation of Molecules." **Third Colloid Symposium Monograph**, vol.48, 1925.
- [37] Derr E.L. and Deal C.H. "Analytical Solutions of Groups: Correlation of Activity Coefficients Through Structural Group Parameters." **I. Chem. E. Symp. Ser.**, vol.40, no.32, 1969.
- [38] Wilson G.M. and Deal C.H. "Activity Coefficients and Molecular Structure." **Ind. Eng. Chem. Fundam.**, vol.20, 1962.
- [39] Walas S.M. **Phase Equilibria in Chemical Engineering**. : Butterworth Publishers. 1985 Pp.201-205
- [40] ชีระพล บูรณะไอสถ "การสกัดเอทานอลจากน้ำ ด้วย 2-เอทิลเฮกซานอล." วิทยานิพนธ์ วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมปิโตรเคมี บัณฑิตวิทยาลัย, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง. 2546.
- [41] Bucala V.B., Trubiano F.G., Ferreira M.L. and Bottini S. "Analysis of solvent-free ethyl oleate enzymatic synthesis at equilibrium conditions." **Enzyme and Microbial Technology**, 2005.

- [42] Chiu C.W., Goff M.J. and Suppes G.J. "Distribution of Methanol and Catalysts between Biodiesel and Glycerin Phases." *AIChE Journal*, vol.51, no.4, 2005. Pp.1274-1278
- [43] Yanhui D. and Yao C. "Quaternary liquid-liquid equilibria for (water + 2-propanol + methyl *tert*-butyl ether + toluene) at 298.15 K." [Online]. Available : <http://www.chemistrymag.org/cgi/2005/07a068pe.htm>
- [44] NIST [Online]. Available : <http://www.nist.com>

## ภาคผนวก ก

## ผลการคำนวณความเข้มข้นของสารแต่ละชนิด

ตารางที่ ก.1 สัดส่วนโดยโมลของสารแต่ละชนิด ณ สภาวะสมดุลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลที่อุณหภูมิต่าง ๆ

อุณหภูมิ (°C)	อัตราส่วนจำนวนโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล	สัดส่วนโดยโมล (mole fractions)						เดครไฮโดรฟิวแรน
		โมนอกลิเซอไรด์	ไดกลีเซอไรด์	ไตรกลีเซอไรด์	เมทิลเอสเทอร์	เมทานอล	กลีเซอริน	
30	1:4.5	0.0137	0.0153	0.0379	0.3811	0.4334	0.1170	0.0016
	1:6	0.0094	0.0081	0.0167	0.3504	0.5034	0.1112	0.0008
	1:9	0.0049	0.0028	0.0035	0.2775	0.6201	0.0907	0.0006
40	1:4.5	0.0132	0.0129	0.0177	0.4470	0.3675	0.1401	0.0016
	1:6	0.0081	0.0055	0.0054	0.3910	0.4628	0.1265	0.0009
	1:9	0.0035	0.0013	0.0008	0.2898	0.6078	0.0962	0.0006
50	1:4.5	0.0118	0.0083	0.0094	0.4826	0.3318	0.1545	0.0016
	1:6	0.0066	0.0030	0.0020	0.4075	0.4462	0.1338	0.0009
	1:9	0.0026	0.0006	0.0002	0.2940	0.6036	0.0985	0.0006
60	1:4.5	0.0109	0.0054	0.0049	0.5029	0.3119	0.1623	0.0016
	1:6	0.0053	0.0015	0.0008	0.4153	0.4385	0.1377	0.0009
	1:9	0.0020	0.0003	0.0001	0.2955	0.6021	0.0994	0.0006

## ภาคผนวก ข

### การหาปริมาณกรดไขมันอิสระ

การหาปริมาณกรดไขมันอิสระของน้ำมันปาล์มที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์  
ฟิเคชัน (A.O.C.S. Official Method Ca 5a-40)

#### สารเคมีที่ใช้

1. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มอล (0.1 N NaOH)
2. สารมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต 0.1 นอร์มอล (0.1 N KHP)
3. เตรียมเอทานอลให้เป็นกลาง

นำเอทานอล 95 % 50 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ที่สะอาด ขนาด 250 มิลลิลิตร ที่แห้ง  
แล้วเติมฟีนอล์ฟทาลีน 4 หยด ให้ความร้อนแล้วทำการไตเตรทด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอก  
ไซด์ 0.1 นอร์มอล จนได้สารละลายสีชมพู

#### วิธีการทดลอง

1. ตวงเอทานอลที่เป็นกลาง 50 มิลลิลิตร ที่ผ่านการให้ความร้อนแล้ว ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ที่มี  
น้ำมันปาล์มอยู่ 56.4 กรัม และใส่ฟีนอล์ฟทาลีนจำนวน 2 มิลลิลิตร
2. ไตเตรทด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มอล เขย่าจนได้สารละลายสีชมพู  
บันทึกปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไป

#### การคำนวณ

1. หาค่าความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยการไตเตรทด้วยสาร  
มาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP)
    - น้ำหนักสาร KHP 2.020 กรัม ในสารละลาย 100 มิลลิลิตร
    - น้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.415 กรัม ในสารละลาย 100 มิลลิลิตร
- ไตเตรทสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต 10 มิลลิลิตร ด้วย  
สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์

ตารางที่ ข.1 ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไตเตรตสารละลายมาตรฐานปฐุม  
ภูมิโพแทสเซียมไฮโครเจนพาทาเลด

ครั้งที่	ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ (มิลลิลิตร)
1	9.65
2	10.00
3	10.05
เฉลี่ย	9.90

$$\text{Mol NaOH} = \text{Mol KHP}$$

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$M_1 (9.90) = (0.1)(10)$$

$$M_1 = 0.1010$$

ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย NaOH คือ  $M_1 = 0.1010$  นอร์มอล

2. หาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม

คำนวณหาปริมาณของกรดไขมันอิสระ ดังสมการ

$$\text{ร้อยละปริมาณกรดโอเลอิก} = (V \times N \times 28.2) / M$$

เมื่อ V คือ ปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ในการไตเตรต (มิลลิลิตร)

N คือ ความเข้มข้น NaOH (N)

M คือ น้ำหนักตัวอย่างน้ำมัน

ตารางที่ ข.2 ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

ครั้งที่	น้ำหนักน้ำมันปาล์ม (กรัม)	ปริมาตรโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ใช้ไป (มิลลิลิตร)	ร้อยละปริมาณกรดโอเลอิก
1	56.4175	1.10	0.0555
2	56.4175	1.10	0.0555
3	56.4093	1.00	0.0505
เฉลี่ย	56.4148	1.07	0.0538

## ภาคผนวก ค

## การคำนวณหาความเข้มข้นของสารเริ่มต้นในแต่ละอัตราส่วน

เตรียมน้ำมันปาล์มผสมเมทานอล, เตตระไฮโดรฟิวแรน และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ทั้ง 3 อัตราส่วน ตามตารางที่ 3.2 ดังนี้

## อัตราส่วน ก (1:4.5)

$$\begin{aligned} \text{น้ำมันปาล์ม คิดเป็นจำนวนกรัม} &= \text{จำนวนโมลของน้ำมันปาล์ม} \times \text{มวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์ม} \\ &= 1 \times 885.46 \\ &= 885.46 \quad \text{กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{เมทานอล คิดเป็นจำนวนกรัม} &= \text{จำนวนโมลของเมทานอล} \times \text{มวลโมเลกุลของเมทานอล} \\ &= 4.5 \times 32.04 \\ &= 144.18 \quad \text{กรัม} \end{aligned}$$

จะได้สัดส่วนของเมทานอล : น้ำมันปาล์ม = 1 กรัม : 6.14 กรัม

ดังนั้นถ้าใช้น้ำมันปาล์ม 100 กรัม จะต้องเตรียมเมทานอล 16.29 กรัม

ใช้เตตระไฮโดรฟิวแรน 50 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน จะเตรียมได้เท่ากับ 50 กรัม

ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน จะเตรียมได้เท่ากับ 0.1 กรัม

## อัตราส่วน ข (1:6)

$$\begin{aligned} \text{น้ำมันปาล์ม คิดเป็นจำนวนกรัม} &= \text{จำนวนโมลของน้ำมันปาล์ม} \times \text{มวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์ม} \\ &= 1 \times 885.46 \\ &= 885.46 \quad \text{กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{เมทานอล คิดเป็นจำนวนกรัม} &= \text{จำนวนโมลของเมทานอล} \times \text{มวลโมเลกุลของเมทานอล} \\ &= 6 \times 32.04 \\ &= 192.24 \quad \text{กรัม} \end{aligned}$$

จะได้สัดส่วนของเมทานอล : น้ำมันปาล์ม = 1 กรัม : 4.61 กรัม

ดังนั้นถ้าใช้น้ำมันปาล์ม 100 กรัม จะต้องเตรียมเมทานอล 21.69 กรัม

ใช้เตตระไฮโดรพิวราน 50 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน จะเตรียมได้เท่ากับ 50 กรัม

ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน จะเตรียมได้เท่ากับ 0.1 กรัม

#### อัตราส่วน ค (1:9)

$$\begin{aligned} \text{น้ำมันปาล์ม คิดเป็นจำนวนกรัม} &= \text{จำนวนโมลของน้ำมันปาล์ม} \times \text{มวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์ม} \\ &= 1 \times 885.46 \\ &= 885.46 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{เมทานอล คิดเป็นจำนวนกรัม} &= \text{จำนวนโมลของเมทานอล} \times \text{มวลโมเลกุลของเมทานอล} \\ &= 9 \times 32.04 \\ &= 288.36 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จะได้สัดส่วนของเมทานอล : น้ำมันปาล์ม = 1 กรัม : 3.07 กรัม

ดังนั้นถ้าใช้น้ำมันปาล์ม 100 กรัม จะต้องเตรียมเมทานอล 32.57 กรัม

ใช้เตตระไฮโดรพิวราน 50 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน จะเตรียมได้เท่ากับ 50 กรัม

ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน จะเตรียมได้เท่ากับ 0.1 กรัม

## ภาคผนวก ง

## การคำนวณหาปริมาณกรดฟอสฟอริกในการหยุดปฏิกิริยา

เมื่อเก็บตัวอย่างมาครั้งละ 5 ml ทำการหยุดปฏิกิริยาด้วยกรดฟอสฟอริกเข้มข้น 85 % โดยเตรียมให้มีความเข้มข้นเป็น 2 เท่าของค่าที่ใช้เร่งปฏิกิริยา คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์

$$\text{น้ำหนักโมเลกุลของโซเดียมไฮดรอกไซด์} = 40 \text{ กรัม/โมล}$$

$$\text{น้ำหนักโมเลกุลของกรดฟอสฟอริก} = 97.974 \text{ กรัม/โมล}$$

ดังนั้นถ้าใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1% โดยน้ำหนักของน้ำมัน

ถ้าส่วนผสมสารตั้งต้นทั้งหมด 200 มิลลิลิตร จะมีโซเดียมไฮดรอกไซด์อยู่ 0.1 กรัม

$$\text{ถ้าเก็บตัวอย่างมา} \quad 5 \text{ มิลลิลิตร} \quad \text{จะมีโซเดียมไฮดรอกไซด์} = \frac{0.1 \times 5}{200}$$

$$= 0.0025 \text{ กรัม}$$

$$\text{คิดเป็นจำนวนโมล} = 0.0025 / 40$$

$$= 6.25 \times 10^{-5} \text{ โมล}$$

เตรียมกรดเป็น 2 เท่าของจำนวนโมลโซเดียมไฮดรอกไซด์  $= 2 \times 6.25 \times 10^{-5} = 1.25 \times 10^{-4}$  โมล

โดยกรดฟอสฟอริก 1 โมล จะให้  $\text{H}^+$  3 โมล

$$\text{ดังนั้นต้องใช้กรดฟอสฟอริก} = (1.25 \times 10^{-4}) / 3 \text{ โมล} = 4.17 \times 10^{-5} \text{ โมล}$$

$$\text{คิดเป็นกรดฟอสฟอริกเข้มข้น} = 4.17 \times 10^{-5} \times 1000 = \frac{8.33 \times 10^{-3} \text{ โมล/ลิตร}}{5}$$

$$= 8.33 \times 10^{-3} \times 97.974$$

$$= 0.8164 \text{ กรัม/ลิตร}$$

ต้องเตรียมกรดฟอสฟอริกเข้มข้นร้อยละ 85

$$= 0.8164 \times 100 / 85$$

$$= 0.9605 \text{ กรัม/ลิตร}$$

## ภาคผนวก จ

## ข้อกำหนดมาตรฐานน้ำมันดีเซล ไบโอดีเซลประเภทเมทิล เอสเทอร์ของกรดไขมันในประเทศไทย

ตารางที่ จ.1 ลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	น้ำมันดีเซล			วิธีทดสอบ <sup>1/</sup>
			หมุนเร็ว		หมุนช้า	
			ธรรมดา	บี5		
1	ความถ่วงจำเพาะ ณ อุณหภูมิ 15.6/15.6 องศาเซลเซียส (Specific Gravity at 15.6/15.6°C)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	0.81	0.81	-	ASTM D 1298
2	จำนวนซีเทน (Cetane Number) หรือ คำนวณซีเทน (Calculate Cetane Index)	ไม่ต่ำกว่า	47	47	45	ASTM D 613 ASTM D 976
3	ความหนืด เซนติสโตกส์ (Viscosity, cST)					ASTM D 445
	3.1 ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (at 40°C)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	1.8	1.8	-	
	หรือ					
	3.2 ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (at 50°C)	ไม่สูงกว่า	-	-	6.0	
4	จุดไหลเท องศาเซลเซียส (Pour Point, °C)	ไม่สูงกว่า	10	10	16	ASTM D 97
5	กำมะถันร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulphur, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.035	0.035	1.5	ASTM D 4294
6	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion)	ไม่สูงกว่า	หมายเลข 1	หมายเลข 1	-	ASTM D 130
7	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ,กรัม/ลูกบาศก์เมตร (Oxidation Stability, g/m <sup>3</sup> )	ไม่สูงกว่า	-	25	-	ASTM D 2274
8	กากถ่านร้อยละโดยน้ำหนัก (Carbon Residue, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.05	0.05	-	ASTM D 189
9	น้ำและตะกอนร้อยละโดยน้ำหนัก (Water and Sediment, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.05	0.05	0.3	ASTM D 2709
10	เถ้าร้อยละโดยน้ำหนัก (Ash, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.01	0.01	0.02	ASTM D 482
11	จุดวาบไฟ องศาเซลเซียส (Flash Point, °C)	ไม่ต่ำกว่า	52	52	52	ASTM D 93

ตารางที่ จ.1 (ต่อ)

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	น้ำมันดีเซล			วิธีทดสอบ
			หมุนเร็ว		หมุนช้า	
			ธรรมดา	ปี 5		
12	การกลั่น องศาเซลเซียส (Distillation, °C) อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้โดย ปริมาตรในอัตราร้อยละเก้าสิบ (90% recovered)	ไม่สูงกว่า	357	357	-	ASTM D 86
13	สี (Colour) 13.1 ชนิดของสี (Hue) 13.2 เนื้อสี มิลลิกรัม/ลิตร (Dye, mg/l)	ไม่ต่ำกว่า		น้ำเงิน <sup>2/</sup>		(1) เปรียบเทียบสี และปริมาณเนื้อสี กับน้ำมันมาตรฐาน ที่เตรียมขึ้นใหม่ โดยใช้สีละลายใน น้ำมันก่อนการข้อม สีให้มีปริมาณ เท่ากับที่กำหนด แล้วนำมาบรรจุ แยกกันในภาชนะที่ ใช้ในการวัดสีตาม วิธีทดสอบ ASTM D 1500 แล้วตรวจ พินิจด้วยสายตา หรือ (2) ASTM D 2392
	13.3 ความเข้มของสี (Intensity)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	- 4.0		4.5 7.5	ASTM D 1500
14	ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของ กรดไขมัน ร้อยละโดยปริมาตร (Methyl Ester of Fatty Acid, % vol.)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า		4 5		EN 14078
15	คุณสมบัติการหล่อลื่น ไมโครเมตร (Lubricity, µm)	ไม่สูงกว่า	460	460	-	CEC F-06-A-96
16	สารเติมแต่ง (ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน				

หมายเหตุ 1/ วิธีทดสอบอาจใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าก็ได้ แต่ในกรณีที่มิข้อได้แย้งให้ใช้วิธีที่กำหนดในรายละเอียด  
แนบท้ายนี้

2/ ใช้สารประกอบประเภท 1,4 dialkylamino anthraquinone และใช้วิธีทดสอบตาม (1) และ (2)

ตารางที่ จ.2 ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ		วิธีทดสอบ <sup>1)</sup>
1	เมทิลเอสเตอร์ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Methyl Ester, % wt.)	ไม่ต่ำกว่า	96.5	EN 14103
2	ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส กิโลกรัม/เมตร <sup>3</sup> (Density at 15°C, kg/m <sup>3</sup> )	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	860 900	ASTM D 1298
3	ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เซนติสโตกส์ (Viscosity at 40°C, cST)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	3.5 5.0	ASTM D 445
4	จุดวาบไฟ องศาเซลเซียส (Flash Point, °C)	ไม่ต่ำกว่า	120	ASTM D 93
5	กำมะถันร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulphur, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 2622
6	กากถ่านร้อยละโดยน้ำหนัก (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น) (Carbon Residue, on 10% distillation residue, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.30	ASTM D 4530
7	จำนวนซีเทน (Cetane Number)	ไม่ต่ำกว่า	51	ASTM D 613
8	เถ้าซัลเฟตร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulfated Ash, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.02	ASTM D 874
9	น้ำร้อยละโดยน้ำหนัก (Water, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.050	ASTM D 2709
10	สิ่งปนเปื้อนทั้งหมดร้อยละโดยน้ำหนัก (Total Contaminate, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0024	ASTM D 5452
11	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion)	ไม่สูงกว่า	หมายเลข 1	ASTM D 130
12	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ชั่วโมง (Oxidation Stability at 110°C, hours)	ไม่ต่ำกว่า	6	EN 14112
13	ค่าความเป็นกรด มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม (Acid Value, mg KOH/g)	ไม่สูงกว่า	0.50	ASTM D 664
14	ค่าไอโอดีน กรัมไอโอดีน/100 กรัม (Iodine Value, g Iodine/100 g)	ไม่สูงกว่า	120	EN 14111
15	กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเตอร์ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Linolenic Acid Methyl Ester, %wt.)	ไม่สูงกว่า	12.0	EN 14103
16	เมทานอล ร้อยละโดยน้ำหนัก (Methanol, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14110
17	โมโนกลีเซอไรด์ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Monoglyceride, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.80	EN 14105
18	ไดกลีเซอไรด์ ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105

ตารางที่ จ.2 (ต่อ)

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงสุด		วิธีทดสอบ
19	ไตรกลีเซอไรด์ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Triglyceride, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
20	กลีเซอรินอิสระ ร้อยละโดยน้ำหนัก (Free glycerin, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.02	EN 14105
21	กลีเซอรินทั้งหมด ร้อยละโดยน้ำหนัก (Total glycerin, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.25	EN 14105
22	โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียมและโปแตสเซียม) มิลลิกรัม/กิโลกรัม (Group I metals (Na+K) mg/kg)	ไม่สูงกว่า	5.0	EN 14108 และ EN 14109
	โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม) มิลลิกรัม/กิโลกรัม (Group II metals (Ca+Mg) mg/kg)	ไม่สูงกว่า	5.0	prEN 14538
23	ฟอสฟอรัส ร้อยละโดยน้ำหนัก (Phosphorus, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 4951
24	สารเติมแต่ง (ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดี กรมธุรกิจพลังงาน		

หมายเหตุ 1/ วิธีทดสอบอาจใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าได้ แต่ในกรณีที่มีข้อโต้แย้งให้ใช้วิธีที่กำหนดในรายละเอียดแนบท้ายนี้

ที่มา : ประกาศกรมทะเบียนการค้า พ.ศ. 2548

## ภาคผนวก ง

# โปรแกรมฟอร์แทรน (FORTRAN) สำหรับการคำนวณหาค่าคงที่ สมดุลจากสัมประสิทธิ์แอกติวิตี

```

PROGRAM ACTIVITY_COEFFICIENT
IMPLICIT NONE
INTEGER, PARAMETER :: nocpd = 7
INTEGER :: I
REAL :: T, K1, K2, K3
REAL, DIMENSION(nocpd) :: ac, lnaccom, lnacres, x

PRINT *, "give value of temperature, (K)"
READ *, T

PRINT *, "Give value of composition(x) in each component"
  DO I = 1, nocpd
    READ *, x(I)
  END DO

! Calcaculation lnactivity coefficient for combinatoriel part
  CALL nlaccom(lnaccom, x)

! Calcaculation lnactivity coefficient for residual part
  CALL nlacres(x, lnacres, T)

! Calculattion of activity coefficient by using UNIFAC method
  DO I = 1, nocpd
    ac(I) = EXP(lnaccom(I) + lnacres(I))
  END DO

```

$$K1 = (ac(3)*ac(4)) / (ac(1)*ac(2))$$

$$K2 = (ac(3)*ac(5)) / (ac(2)*ac(4))$$

$$K3 = (ac(3)*ac(6)) / (ac(2)*ac(5))$$

```
PRINT '(// 1X, A5, T10, A7, T20, A7, T32, A3 / 1X, 40("=")), "I", "lnaccom", "lnacres", "ac"
```

```
DO I = 1, nocpd
```

```
PRINT '(1X, I5, 3F10.4)', I, lnaccom(I), lnacres(I), ac(I)
```

```
END DO
```

```
PRINT *, "equilibrium constant of reaction "
```

```
PRINT '(// 1X, A8, T12, A8, T24, A6 / 1X, 40("=")), "K1", "K2", "K3"
```

```
PRINT '(1X, 3F10.4)', K1, K2, K3
```

```
END PROGRAM ACTIVITY_COEFFICIENT
```

```
*****
```

```
SUBROUTINE nllaccom(lnaccom, x)
```

```
INTEGER, PARAMETER :: nocpd = 7, nogr = 8
```

```
INTEGER :: I, J
```

```
REAL, DIMENSION(nocpd), INTENT(OUT) :: lnaccom
```

```
REAL, DIMENSION(nocpd), INTENT(IN) :: x
```

```
REAL, DIMENSION(nocpd) :: l, phi, q, r, theta
```

```
REAL, DIMENSION(nogr) :: BR, BQ
```

```
REAL, DIMENSION(nocpd,nogr) :: nu
```

```
REAL, DIMENSION(nogr,nogr) :: a
```

```
REAL :: sumrx, sumqx, sumlx
```

```
! Read BR(nogr), BQ(nogr), a(nogr,nogr), nu(nocpd,nogr)
```

```
CALL getdata(BR, BQ, a, nu)
```

! Compute r(nocpd), q(nocpd)

DO I = 1, nocpd

    r(I) = 0

    q(I) = 0

    phi(I) = 0

    theta(I) = 0

    l(I) = 0

END DO

    sumrx = 0

    sumqx = 0

    sumlx = 0

DO I = 1, nocpd

    DO J = 1, nogr

        r(I) = nu(I,J)\*BR(J) + r(I)

        q(I) = nu(I,J)\*BQ(J) + q(I)

    END DO

END DO

DO I = 1, nocpd

    sumrx = r(I)\*x(I) + sumrx

    sumqx = q(I)\*x(I) + sumqx

END DO

!Compute phi, theta, l

DO I = 1, nocpd

    phi(I) = r(I)\*x(I) / sumrx

    theta(I) = q(I)\*x(I) / sumqx

    l(I) = 5\*(r(I) - q(I)) - (r(I) - 1)

END DO

```

DO I = 1, nocpd
    sumlx = l(I)*x(I) + sumlx
END DO

!Compute lnaccom(I)

DO I = 1, nocpd
    lnaccom(I) = log(phi(I) / x(I)) + 5*q(I)*log(theta(I) / phi(I)) + l(I) -
(phi(I)/x(I))*sumlx
END DO

END SUBROUTINE nlaccom

*****
SUBROUTINE nlacres(x, lnacres, T)
INTEGER, PARAMETER :: nocpd = 7, nogr = 8
INTEGER :: jx, jy, I, J
REAL, DIMENSION(nocpd), INTENT(IN) :: x
REAL, INTENT(IN) :: T
REAL, DIMENSION(nocpd), INTENT(OUT) :: lnacres
REAL, DIMENSION(nogr) :: BR, BQ, lngresac
REAL, DIMENSION(nocpd,nogr) :: nu, lnresacgr
REAL, DIMENSION(nogr,nogr) :: sci, a

CALL getdata(BR, BQ, a, nu)

! Compute sci[group interaction parameter]

DO jx = 1, nogr
    DO jy = 1, nogr
        sci(jx,jy) = exp(-a(jx,jy) / T)
    END DO

```

```

END DO

CALL nlresacgr(BQ, sci, nu, lnresacgr)
CALL nlgrresac(BQ, sci, nu, lngresac, x)

! Compute lnacres[residual part of activity coefficient

DO I = 1, nocpd
    lnacres(I) = 0.0
END DO

DO I = 1, nocpd
    DO J = 1, nogr
        lnacres(I) = nu(I,J)*(lngresac(J) - lnresacgr(I,J)) + lnacres(I)
    END DO
END DO

END SUBROUTINE nlacres

*****
SUBROUTINE nlresacgr(BQ, sci, nu, lnresacgr)
INTEGER, PARAMETER :: nocpd = 7, nogr = 8
INTEGER :: I, J, K
REAL, DIMENSION(nogr) :: BQ
REAL, DIMENSION(nocpd) :: sumnu, sumQxgr
REAL, DIMENSION(nogr,nogr) :: sci
REAL, DIMENSION(nocpd,nogr) :: nu, sumthesci, sumthescirat, lnresacgr, xgr, thgr

! Compute xgr(nocpd,nogr)[fraction of group j in pure i]

DO I = 1, nocpd
    sumnu(I) = 0

```

```

        sumQxgr(I) = 0
    END DO

    DO I = 1, nocpd
        DO J = 1, nogr
            sumnu(I) = nu(I,J) + sumnu(I)
        END DO
    END DO

```

```

    DO I = 1, nocpd
        DO J = 1, nogr
            xgr(I,J) = nu(I,J) / sumnu(I)
        END DO
    END DO

```

! Compute thgr(nocpd,nogr)[area fraction of group j in pure i]

```

    DO I = 1, nocpd
        DO J = 1, nogr
            sumQxgr(I) = BQ(J)*xgr(I,J) + sumQxgr(I)
        END DO
    END DO

```

```

    DO I = 1, nocpd
        DO J = 1, nogr
            thgr(I,J) = BQ(J)*xgr(I,J) / sumQxgr(I)
        END DO
    END DO

```

! Initialize sumthesci(i,j), sumthescirat(i,j)

```

    DO I = 1, nocpd

```

```

DO J = 1, nogr
    sumthesci(I,J) = 0.0
    sumthescirat(I,J) = 0.0
END DO
END DO

```

! Compute sumthesci

```

DO I = 1, nocpd
DO J = 1, nogr
DO K = 1, nogr
    sumthesci(I,J) = thgr(I,K)*sci(K,J) + sumthesci(I,J)
END DO
END DO
END DO

```

! Compute sumthescirat

```

DO I = 1, nocpd
DO J = 1, nogr
DO K = 1, nogr
    sumthescirat(I,J) = thgr(I,K)*sci(J,K) / sumthesci(I,K) + sumthescirat(I,J)
END DO
END DO
END DO

```

! Compute lnresacgr(nocpd,nogr)

```

DO I = 1, nocpd
DO J = 1, nogr
    lnresacgr(I,J) = BQ(J)*(1 - log(sumthesci(I,J)) - sumthescirat(I,J))
END DO

```

END DO

END SUBROUTINE nlrresacgr

\*\*\*\*\*

SUBROUTINE nlgrrresac(BQ, sci, nu, lngrrresac, x)

INTEGER, PARAMETER :: nocpd = 7, nogr = 8

INTEGER :: I, J, jx, jy

REAL, DIMENSION(nocpd), INTENT(IN) :: x

REAL, DIMENSION(nogr) :: BQ, thegr, sumthescigr, sumthescigrat, grx, lngrrresac

REAL, DIMENSION(nocpd,nogr) :: nu

REAL, DIMENSION(nogr,nogr) :: sci

REAL :: totalgrx, totthegr

totalgrx = 0.0

DO I = 1, nocpd

DO J = 1, nogr

totalgrx = x(I)\*nu(I,J) + totalgrx

END DO

END DO

DO J = 1, nogr

grx(J) = 0.0

thegr(J) = 0.0

sumthescigr(J) = 0.0

sumthescigrat(J) = 0.0

END DO

DO J = 1, nogr

DO I = 1, nocpd

grx(J) = x(I)\*nu(I,J) / totalgrx + grx(J)

```

END DO
END DO

tothegr = 0.0

DO J = 1, nogr
    tothegr = grx(J)*BQ(J) + tothegr
END DO

DO J = 1, nogr
    thegr(J) = grx(J)*BQ(J) / tothegr
END DO

DO jx = 1, nogr
    DO jy = 1, nogr
        sumthescigr(jx) = thegr(jy)*sci(jy,jx) + sumthescigr(jx)
    END DO
END DO

DO jx = 1, nogr
    DO jy = 1, nogr
        sumthescigrat(jx) = thegr(jy)*sci(jx,jy) / sumthescigr(jy) + sumthescigrat(jx)
    END DO
END DO

! Compute lngrrwsac(nogr)[group residual activity coefficients of group J in mixture]

DO J = 1, nogr
    lngrrwsac(J) = BQ(J)*(1 - log(sumthescigr(J)) - sumthescigrat(J))
END DO

END SUBROUTINE nlgrrwsac
*****

```

```
SUBROUTINE getdata(BR, BQ, a, nu)
INTEGER, PARAMETER :: nocpd = 7, nogr = 8
INTEGER :: jx, jy, I, J
REAL, DIMENSION(nogr) :: BR, BQ
REAL, DIMENSION(nocpd,nogr) :: nu
REAL, DIMENSION(nogr,nogr) :: a
```

```
! Group volume parameter [BR(nogr)]
```

```
BR(1) = 0.9011
```

```
BR(2) = 0.6744
```

```
BR(3) = 0.4469
```

```
BR(4) = 1.1167
```

```
BR(5) = 1.0000
```

```
BR(6) = 1.4311
```

```
BR(7) = 1.6764
```

```
BR(8) = 0.9183
```

```
! Group area parameter [BQ(nogr)]
```

```
BQ(1) = 0.8480
```

```
BQ(2) = 0.5400
```

```
BQ(3) = 0.2280
```

```
BQ(4) = 0.8670
```

```
BQ(5) = 1.2000
```

```
BQ(6) = 1.4320
```

```
BQ(7) = 1.4200
```

```
BQ(8) = 0.780
```

```
! Group interaction parameters [a(jx,jy)]
```

```
! Initialize a(jx,jy)
```

```
DO jx = 1, nogr
  DO jy = 1, nogr
    a(jx,jy) = 0.0
  END DO
END DO
```

! Input some a(jx,jy) value

```
jx = 2
jy = 8
  a(jx,jy) = 251.5
```

```
DO jx = 1, 3
  jy = 4
    a(jx,jy) = -200
  jy = 5
    a(jx,jy) = 986.5
  jy = 6
    a(jx,jy) = 697.2
  jy = 7
    a(jx,jy) = 232.1
END DO
```

```
DO jy = 1, 3
  jx = 4
    a(jx,jy) = 2520
  jx = 5
    a(jx,jy) = 156.4
  jx = 6
    a(jx,jy) = 16.51
  jx = 7
    a(jx,jy) = 114.8
```

END DO

DO jx = 4, 7

IF (jx == 4) THEN

  jy = 5

    a(jx,jy) = 693.9

  jy = 6

    a(jx,jy) = 1059

  jy = 7

    a(jx,jy) = 4.826

ELSE IF (jx == 5) THEN

  jy = 4

    a(jx,jy) = 8694

  jy = 6

    a(jx,jy) = -137.1

  jy = 7

    a(jx,jy) = 101.1

ELSE IF (jx == 6) THEN

  jy = 4

    a(jx,jy) = -52.39

  jy = 5

    a(jx,jy) = 249.1

  jy = 7

    a(jx,jy) = -10.72

ELSE

  jy = 4

    a(jx,jy) = 362.4

  jy = 5

```
                a(jx,jy) = 245.4
            jy = 6
                a(jx,jy) = 249.63
        END IF

    END DO

    jx = 8
    jy = 2
        a(jx,jy) = 33.36

! Number of group j in each i [nu(i,j)]
! Initialize nu(i,j)

    DO I = 1, nocpd
        DO J = 1, nogr
            nu(I,J) = 0.0
        END DO
    END DO

! Input nu(i,j) value

    nu(1,1) = 3
    nu(1,2) = 41
    nu(1,3) = 1
    nu(1,4) = 3
    nu(1,7) = 3
    nu(2,6) = 1
    nu(3,1) = 2
    nu(3,2) = 13
    nu(3,4) = 1
    nu(3,7) = 1
```

nu(4,1) = 2  
nu(4,2) = 28  
nu(4,3) = 1  
nu(4,4) = 2  
nu(4,5) = 1  
nu(4,7) = 2  
nu(5,1) = 1  
nu(5,2) = 2  
nu(5,3) = 1  
nu(5,4) = 1  
nu(5,5) = 2  
nu(5,7) = 1  
nu(6,2) = 2  
nu(6,3) = 1  
nu(6,5) = 3  
nu(7,2) = 3  
nu(7,8) = 1

END SUBROUTINE getdata

\*\*\*\*\*

## ภาคผนวก ข

### รายการสัญลักษณ์

$a_j$	=	แอกติวิตี้ของสาร j
$a_{je}$	=	แอกติวิตี้ของสาร j ณ สภาวะสมดุล
$a_{nm}, a_{mn}$	=	ตัวแปรของอันตรปฏิกิริยาระหว่างหมู่ฟังก์ชัน (Group Interaction Parameters)
$C_j$	=	ค่าความเข้มข้นของสาร j (โมล/ลิตร)
$K_a$	=	ค่าคงที่สมดุลในรูปของแอกติวิตี้ของปฏิกิริยา i
$K_i$	=	ค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา i
$K_{\gamma_i}$	=	ค่าคงที่สมดุลในรูปของสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของปฏิกิริยา i
$K_{x_i}$	=	ค่าคงที่สมดุลในรูปของสัดส่วนโดยโมลของปฏิกิริยา i
$l_j$	=	พารามิเตอร์ในสมการ UNIQUAC
$n_A$	=	จำนวน โมลของสาร A ที่เวลาใด ๆ
$n_{A0}$	=	จำนวน โมลเริ่มต้นของสาร A
$n_j$	=	จำนวน โมลของสาร j ที่เวลาใด ๆ
$n_{j0}$	=	จำนวน โมลเริ่มต้นของสาร j
$q_j$	=	van der Waals surface-area ของสาร j
$Q_k$	=	van der Waals surface-area ของหมู่ k
$r_j$	=	van der Waals volume ของสาร j
R	=	ค่าคงที่แก๊สอุดมคติ (8.3143 จูล/โมล-เคลวิน)
$R_k$	=	van der Waals volume ของหมู่ k
T	=	อุณหภูมิ (องศาเคลวิน)
$x_j$	=	สัดส่วนโดยโมลของสาร j
$x_{je}$	=	สัดส่วนโดยโมลของสาร j ณ สภาวะสมดุล
$X_A$	=	ค่าคอนเวอร์ชันของสาร A
$X_m$	=	สัดส่วนโดยหมู่ฟังก์ชัน
z	=	coordination number (มีค่าเท่ากับ 10)

#### อักษรกรีก (Greek letters)

$\varepsilon_i$	=	extent of reaction ของปฏิกิริยา i
$\gamma_j$	=	ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของสาร j

$\gamma_{je}$	=	ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของสาร $j$ ณ สภาวะสมดุล
$\nu_j$	=	ค่าสัมประสิทธิ์ปริมาณสารสัมพันธ์ของสาร $j$
$\nu_k$	=	ค่าสัมประสิทธิ์ปริมาณสารสัมพันธ์ของหมู่ฟังก์ชัน $k$
$\phi_j$	=	สัดส่วนโดยปริมาตรของสาร $j$
$\theta_j$	=	สัดส่วนโดยพื้นที่ผิวของสาร $j$
$\Gamma_k$	=	ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของกลุ่ม
$\Gamma_k^{(i)}$	=	ค่าสัมประสิทธิ์แอกติวิตี้ของกลุ่มสำหรับสารบริสุทธิ์ $j$
$\Theta_m$	=	สัดส่วนโดยพื้นที่ผิวของหมู่ฟังก์ชัน
$\alpha_{ij}$	=	พารามิเตอร์ในสมการ NRTL
$\Delta G$	=	พลังงานอิสระ (Gibbs free energy) [กิโลจูล/โมล]
$\Delta G^\circ$	=	พลังงานอิสระมาตรฐาน
$\Delta H_i^\circ$	=	ค่าความร้อนของปฏิกิริยา $i$ (กิโลจูล/โมล)
$\Delta H_f^\circ$	=	ค่าความร้อนของปฏิกิริยาก่อเกิด (heat of formation) [กิโลจูล/โมล]
$\Delta H_r^\circ$	=	ค่าความร้อนของปฏิกิริยา (heat of reaction) [กิโลจูล/โมล]

#### ตัวห้อยบน (Superscripts)

$^\circ$	=	อ้างอิงสถานะมาตรฐาน
c	=	combinatorial
R	=	residual

#### ตัวห้อยล่าง (Subscripts)

$i$	=	ปฏิกิริยา $i$
$j$	=	สาร $j$
$k$	=	หมู่ฟังก์ชันย่อย
$m$	=	หมู่ฟังก์ชันย่อย
$n$	=	หมู่ฟังก์ชันย่อย
$mn$	=	อันตรปฏิกิริยาระหว่างหมู่ $m$ และ $n$
$nm$	=	อันตรปฏิกิริยาระหว่างหมู่ $n$ และ $m$
0	=	อ้างอิงค่าเริ่มต้น

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ-นามสกุล	นางสาววิชุดา ไชยเขตต์
วัน เดือน ปีเกิด	27 ตุลาคม 2524 ที่กรุงเทพมหานคร
ที่อยู่	333/110 หมู่บ้านซิลค์วิลเลจ ถ.สายไหม แขวงสายไหม เขตสายไหม กรุงเทพฯ 10200 โทร.0-2990-5836
ประวัติการศึกษา	2544 วิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ
ผลงานทางวิชาการ	1) “สมบัติของโพลีเมอร์ผสมระหว่าง PMMA กับผง LDPE ที่ผ่านการ ปรับเปลี่ยนผิวหน้าให้มีหมู่อะมิโน” การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 28. 2545. 2) “การวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอโอดีเซลโดยใช้ Isocratic HPLC” การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 15. 2548