

จลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ
จากน้ำมันปาล์มในตัวทำละลาย

KINETICS OF BIODIESEL SYNTHESIS FROM
PALM OIL IN A SOLVENT

จักรพงษ์ ไชยบุรี

CHAKKRAPONG CHAIBURI

วิทยานิพนธ์ระดับปริญญาโท สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2546

ISBN 974-324-002-8

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

จลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ
จากน้ำมันปาล์มในตัวทำละลาย

KINETICS OF BIODIESEL SYNTHESIS FROM
PALM OIL IN A SOLVENT



จักรพงษ์ ไชยบุรี

CHAKKRAPONG CHAIBURI

เลขหมู่.....
เลขทะเบียน 49583
วัน, เดือน, ปี 24 ก.พ. 2547

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมปิโตรเคมี

บัณฑิตวิทยาลัย

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ.2546

ISBN 974 - 324 - 902 - 8

**KINETICS OF BIODIESEL SYNTHESIS FROM
PALM OIL IN A SOLVENT**

CHAKKRAPONG CHAIBURI

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

2003

ISBN 974 – 324 – 902 - 8






COPYRIGHT 2003

SCHOOL OF GRADUATE STUDIES

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

บัณฑิตวิทยาลัย
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ จลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในตัว
ทำละลาย
KINETICS OF BIODIESEL SYNTHESIS FROM PALM OIL IN
A SOLVENT
ชื่อนักศึกษา นายจักรพงษ์ ไชยบุรี
รหัสประจำตัว 42061215
ปริญญา วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชา วิศวกรรมปิโตรเคมี
อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ รศ.ดร.ประกอบ กิจไชยา

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์		ลายมือชื่อ
อาจารย์บุญชูชัย	โชติวิริยวาณิชย์	
ดร.ดวงกมล	ณ ระนอง	
ดร.อภิวัฒน์	นัมคณิศรณ	
อาจารย์สุธาสิทธิ์	เนรมิตตกพงศ์	
รศ.ดร.ประกอบ	กิจไชยา	

วัน/เดือน/ปี ที่สอบ 16 ตุลาคม 2546 เวลา 14.00-16.00 น.

สถานที่สอบ ณ อาคาร 12 ชั้น ชั้น 4 (ห้อง E12-403)



วันที่.....1.....เดือน.....ธันวาคม.....พ.ศ.....2546

หัวข้อวิทยานิพนธ์

จลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ
จากน้ำมันปาล์มในตัวทำละลาย

นักศึกษา

นายจักรพงษ์ ไชยบุรี

รหัสประจำตัว

42061215

ปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชา

วิศวกรรมปิโตรเคมี

พ. ศ.

2546

อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์

รศ. ดร. ประกอบ กิจไชยา

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ จากน้ำมันปาล์มและเมทานอล โดยใช้อัตราส่วนจำนวนโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเป็น 1 : 4.5 และ 1 : 6 โดยเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส ตามลำดับ และเติมตัวทำละลายร่วมเตตระไฮโดรฟูราล เพื่อให้ น้ำมันปาล์มและเมทานอลผสมเป็นเนื้อเดียวกัน ของเหลวตัวอย่างจะถูกวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยา ข้อมูลที่ได้เมื่อนำมาวิเคราะห์โดยให้ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐานอันดับสองแบบผันกลับ ได้ พบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 11.9 – 20.6 กิโลแคลอรี/โมล

Thesis Title	Kinetics of Biodiesel Synthesis from Palm Oil in a Solvent
Student	Mr. Chakkramong Chaiburi
Student ID.	42061215
Degree	Master of Engineering
Programme	Petrochemical Engineering
Year	2003
Thesis Advisor	Assoc. Prof. Dr. Prakob Kitchaiya

ABSTRACT

This research is the kinetics study of biodiesel synthesis from palm oil and methanol at the molar ratio of 1 : 4.5 and 1 : 6 in the presence of NaOH catalyst at the temperature of 30, 40, 50 and 60°C, respectively. The mixture of palm oil and methanol was homogenized by a cosolvent namely tetrahydrofuran. Liquid samples were taken at any time and determined for the compositions. The observed data were analysed based on reversible, second order, elementary reactions and it was found that the activation energies were in the range of 11.9 to 20.6 kcal/mol.

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงด้วยดี จากความช่วยเหลือของบุคคลหลายท่านและผู้วิจัยขอ
ขอบพระคุณ รศ. ดร. ประกอบ กิจไชยา อาจารย์ผู้ควบคุมวิทยานิพนธ์ที่ให้คำแนะนำ คำปรึกษาใน
งานวิจัยและตรวจแก้ไขข้อบกพร่องของวิทยานิพนธ์ ผู้วิจัยรู้สึกซาบซึ้งในความอนุเคราะห์จากท่าน

ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และสำนักงานนโยบายและแผนพลัง
งาน กระทรวงพลังงาน ที่ให้ทุนสนับสนุนการวิจัย และบัณฑิตวิทยาลัย สถาบันเทคโนโลยีพระจอม
เกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบังที่ให้ทุนบางส่วนสนับสนุนการวิจัย

ขอขอบคุณ คุณพิสันต์ ผลโพธิ์ เจ้าหน้าที่ประจำภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรม
ศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่ให้คำแนะนำต่าง ๆ

ขอขอบคุณ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ที่ให้ความช่วยเหลือด้านต่างๆ กราบขอบพระคุณ คุณ
พ่อ คุณแม่ และทุกคนในครอบครัวที่ทำให้กำลังใจและสนับสนุนโดยตลอด

คุณค่าและประโยชน์อันพึงมีจากวิทยานิพนธ์ฉบับนี้ ผู้วิจัยขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน
หากมีข้อผิดพลาดประการใด ผู้วิจัยขอน้อมรับ ณ ที่นี้

จักรพงษ์ ไชยบุรี

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์.....	2
1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์.....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	2
บทที่ 2 การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	3
2.1 คุณสมบัติขั้นต้นของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	4
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	5
2.3 ข้อดีและข้อด้อยของน้ำมันดีเซลชีวภาพ.....	8
2.4 คุณภาพและมาตรฐานของน้ำมันดีเซลชีวภาพ.....	9
บทที่ 3 ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง.....	10
3.1 จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics).....	10
3.2 การวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic analysis).....	18
บทที่ 4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	22
บทที่ 5 เครื่องมือและการดำเนินงานวิจัย.....	26
5.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	26
5.2 อุปกรณ์.....	26

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
5.3 สารเคมี.....	27
5.4 วิธีทดลอง.....	27
บทที่ 6 ผลการทดลองและวิเคราะห์ข้อมูล.....	31
6.1 ปริมาณกรดไขมันอิสระ.....	31
6.2 ผลการทดลอง.....	31
6.3 การวิเคราะห์ข้อมูล.....	37
บทที่ 7 สรุปผลการทดลอง.....	50
เอกสารอ้างอิง.....	51
ภาคผนวก ก สมบัติของน้ำมันปาล์ม.....	55
ภาคผนวก ข การหาปริมาณกรดไขมันอิสระ.....	56
ภาคผนวก ค การคำนวณหาปริมาณสารเริ่มต้นแต่ละอัตราส่วน.....	59
ภาคผนวก ฉ ผลการทดลองการหาปริมาณผลิตภัณฑ์.....	62
ภาคผนวก ง การคำนวณการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค.....	68
ประวัติผู้เขียน.....	70

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 มาตรฐานของน้ำมันดีเซลชีวภาพของประเทศเยอรมันและประเทศสหรัฐอเมริกา.....	9
6.1 ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิต่าง ๆ.....	37
6.2 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์และแฟกเตอร์ความถี่ของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ ในตัวทำละลาย.....	44
6.3 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เปรียบเทียบ.....	45
6.4 ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที จากงานวิจัยนี้ กับงานวิจัยของ Nouredini และคณะ.....	48

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	7
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	8
3.1 การเคลื่อนที่ของความเข้มข้นของสาร A.....	11
3.2 แผนภูมิวิธีคำนวณหาค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา.....	21
4.1 แสดงผลของการกวนที่มีผลต่อการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ที่เวลาใด ๆ ณ อุณหภูมิ 50 ° ซ 23	23
5.1 ชุดปฏิบัติการทดลอง.....	26
6.1 ปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพที่สังเคราะห์ได้ ที่อุณหภูมิ และเวลาต่าง ๆ ที่อัตราส่วน ก (อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 1: 6).....	31
6.2 ปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพที่สังเคราะห์ได้ ที่อุณหภูมิ และเวลาต่าง ๆ ที่อัตราส่วน ข (อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 1: 4.5).....	32
6.3 ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทา- นอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่อัตราส่วน ก.....	32
6.4 ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทา- นอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่อัตราส่วน ข.....	35
6.5 เปรียบเทียบความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมัน ปาล์มกับเมทานอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่อัตราส่วน ก.....	38
6.6 ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทา- นอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่อัตราส่วน ก เส้นทึบ คือ ผลการคำนวณหาค่าอัตราเร็ว ของปฏิกิริยาจากแบบจำลองจลนพลศาสตร์.....	39
6.7 เปรียบเทียบความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมัน ปาล์มกับเมทานอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่อัตราส่วน ข.....	41
6.8 ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทา- นอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่อัตราส่วน ข เส้นทึบ คือ ผลการคำนวณหาค่าอัตราเร็ว ของปฏิกิริยาจากแบบจำลองจลนพลศาสตร์.....	42
6.9 กราฟอาร์เรเนียสของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในตัวทำละลาย เตตระไฮโดรฟูรัล.....	44
6.10 กราฟลอการิทึมของ k_c (ช่วง MG เปลี่ยนเป็น GL) กับ $1/T$ เทียบกับกราฟลอการิทึมของ k_s	

สารบัญรูป (ต่อ)

รูปที่	หน้า
และ k_s' กับ $1/T$	47
6.11 ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับ เมทานอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ จากงานวิจัยของ Nouredдини และคณะ	48
6.12 ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทา นอลในตัวทำละลายที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ จากงานวิจัยนี้ อัตราส่วน ก	49

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา

โลกใช้น้ำมันดิบในอัตราที่เพิ่มขึ้นโดยตลอด จากรายงานขององค์การพลังงานระหว่างประเทศ (International Energy Agency-IEA) รายงานการใช้น้ำมันดิบจากวันละ 73 ล้านบาร์เรล ในปี พ.ศ.2540 เป็น 76.9 ล้านบาร์เรลต่อวันในปี พ.ศ. 2545 หากอัตราการใช้น้ำมันของโลกไม่เปลี่ยนแปลง และด้วยปริมาณสำรองที่เหลืออยู่ คาดว่าความต้องการน้ำมันดิบของโลกจะเพิ่มขึ้นประมาณ 1 ล้านบาร์เรลต่อวัน อยู่ที่ระดับ 77.9 ล้านบาร์เรลต่อวันในปี พ.ศ. 2546 และคาดว่าราคาน้ำมันดิบในตลาดโลกจะอยู่ในระดับใกล้เคียงกับปี พ.ศ. 2545 อย่างไรก็ตาม ระดับราคาน้ำมันอาจเปลี่ยนแปลงหรือผันผวนได้จากปัจจัยระยะสั้นที่ส่งผลกระทบต่อราคาน้ำมันอีกหลายประการ อาทิ ความตึงเครียดของประเทศในแถบตะวันออกกลาง[1] ถึงแม้ว่าน้ำมันดิบจะเป็นทรัพยากรพลังงานชนิดใช้แล้วหมดไป แต่คาดว่าในรอบศตวรรษนี้ น้ำมันยังคงจะมีใช้อยู่ตลอดไป แต่จะค่อยๆ ลดบทบาทลงด้วยการทดแทนของพลังงานทางเลือก (Alternative Energy) ซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียน (Renewable Energy) นอกจากพลังงานไฟฟ้าซึ่งกำลังจะมีบทบาทต่อการขับเคลื่อนยานยนต์ในอนาคตแล้ว การเลือกใช้เชื้อเพลิงชีวภาพก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่จะยืดอายุการใช้น้ำมันของโลกให้ยาวนานออกไป และการใช้น้ำมันพืชหรือน้ำมันดีเซลชีวภาพแทนน้ำมันดีเซลโดยน้ำมันดีเซลชีวภาพก็เป็นหนึ่งในเชื้อเพลิงชีวภาพที่อาจจะเป็นที่นิยมใช้กันแพร่หลายในอนาคต

การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลไม่ใช่ของใหม่ ดร.รูคอล์ฟ ดีเซล ชาวเยอรมันซึ่งเป็นผู้คิดค้นเครื่องยนต์ดีเซลได้สำเร็จในปี ค.ศ. 1900 ในขณะนั้น ดร.รูคอล์ฟ ดีเซล ได้ใช้น้ำมันถั่วลิสงเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงในการทดสอบเครื่องยนต์ของเขาจนประสบความสำเร็จ และเป็นต้นแบบของเครื่องยนต์ดีเซลจนถึงปัจจุบัน แต่เนื่องจากในขณะนั้นน้ำมันจากปิโตรเลียมมีราคาถูกและหาได้ง่าย น้ำมันพืชจึงไม่เป็นที่ยอมรับเพราะมีราคาแพงกว่าน้ำมันปิโตรเลียม ในปัจจุบันทั่วโลกประสบปัญหาด้านราคาน้ำมันที่สูงขึ้น นับตั้งแต่วิกฤตน้ำมันในปี ค.ศ. 1973 เป็นต้นมา[2] จึงเป็นสาเหตุให้มีการศึกษาแหล่งเชื้อเพลิงอื่นๆ

การคิดแปลงน้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์สันดาปภายในเป็นสิ่งที่มีความสำคัญสูงในการผลิตเชิงอุตสาหกรรม เพราะน้ำมันพืชเป็นแหล่งพลังงานที่อาจกล่าวได้ว่าสามารถผลิตขึ้นมาได้ใหม่ในเวลาไม่นานนัก อีกทั้งมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้พลังงานจาก ไฮโดรเจน พลังงานนิวเคลียร์ หรือถ่านหินที่เพิ่มก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นในบรรยากาศของโลก ในยุโรปและอเมริกาได้คิดแปลงน้ำมันพืชให้เป็นน้ำมันดีเซลชีวภาพโดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันและได้รับ

การยอมรับว่ามีคุณภาพเท่าเทียม และดีกว่าน้ำมันดีเซลในหลายด้าน โดยสามารถใช้แทนน้ำมันดีเซล หรือผสมเป็นหัวเชื้อ อีกทั้งการนำผลผลิตทางการเกษตรมาทำน้ำมันดีเซลชีวภาพ จะช่วยผลักดันให้ผลผลิตการเกษตร มีแหล่งตลาดขนาดใหญ่ภายในประเทศอย่างมหาศาลส่งผลให้มีการกระตุ้นการผลิตภาคเกษตรกรรมแนวใหม่ เป็นตลาดซึ่งสามารถสร้างให้มีเสถียรภาพ มีการวางแผนและประเมินขนาดของตลาดได้ชัดเจน โดยลดการพึ่งพาสถานต่างประเทศ อีกทั้งเป็นการสร้างรากฐานยุทธศาสตร์ ความมั่นคงด้านพลังงานทดแทนของชาติที่สำคัญยิ่ง โดยงานวิจัยนี้เป็นการรวบรวมข้อมูลพื้นฐานทางจลนพลศาสตร์ในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลในตัวทำละลาย

1.2 วัตถุประสงค์ของวิทยานิพนธ์

1. ทำการทดลองและวิเคราะห์หาข้อมูลพื้นฐานทางจลนพลศาสตร์ในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มด้วยเมทานอลในตัวทำละลาย
2. สังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลในตัวทำละลาย

1.3 ขอบเขตของวิทยานิพนธ์

1. ศึกษาปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน
2. ศึกษาอันดับการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน
3. ศึกษาค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ
4. ศึกษาค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

1. ทราบข้อมูลพื้นฐานทางจลนพลศาสตร์ในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลในตัวทำละลาย
2. ทราบถึงสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลในตัวทำละลาย
3. เป็นข้อมูลในการพัฒนาการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์ม

บทที่ 2

การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

น้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากสิ่งมีชีวิตจำพวกพืชและสัตว์ และได้นำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซล ได้ถูกจัดเป็นพลังงานหมุนเวียนชนิดหนึ่งซึ่งจะเป็นผลดีในระยะยาวในการนำมาใช้แทนน้ำมันดีเซลที่มีปริมาณจำกัด โดยมีวิธีการของการนำน้ำมันจากพืชหรือสัตว์มาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล ดังนี้[3,4]

1. การนำน้ำมันสิ่งมีชีวิตจากพืชและ/หรือสัตว์มาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรง เช่น น้ำมันมะพร้าวดิบ น้ำมันปาล์มดิบ ตลอดจนน้ำมันพืชที่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์แล้วก็ตามเช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง

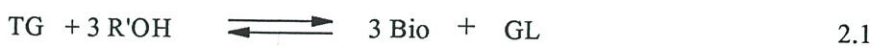
2. การนำน้ำมันพืชมาผสมกับน้ำมันดีเซลโดยตรง และสามารถทำได้ในอัตราส่วนต่างๆกันออกไปเช่น ใช้อัตราส่วนโดยมวลของน้ำมันดีเซลต่อน้ำมันพืชเป็น 80 : 20 เป็นต้น

3. การทำไมโครอิมัลชัน ไมโครอิมัลชันเป็นกระบวนการที่ทำให้ของเหลวเกิดการกระจายตัวที่สมดุล ซึ่งเป็นหนึ่งในวิธีการแก้ปัญหาความหนืดของน้ำมันพืช ทั้งยังช่วยให้การเผาไหม้ดีขึ้นอีกด้วย เช่น การผสมน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ เป็นต้น

4. การทำการแตกสลายด้วยความร้อน เป็นการนำน้ำมันพืชมาให้ความร้อนในสถานะที่ไร้ออกซิเจน เพื่อให้ไขมันแตกตัวเป็นโมเลกุลที่เล็กลง ให้ความความหนืดของน้ำมันพืชลดลง

5. การทำน้ำมันดีเซลชีวภาพโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน เป็นการนำน้ำมันพืชมาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ โดยใช้กรด หรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็น เอสเทอร์ คือน้ำมันดีเซลชีวภาพและกลีเซอริน โดยแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้เป็นเมทานอล หรือเอทานอล ซึ่งเอสเทอร์ที่ได้นั้นอาจเป็นเมทิลเอสเทอร์ หรือเอทิลเอสเทอร์ ตามแต่แอลกอฮอล์ที่เลือกใช้ โดยการผลิตวิธีนี้เป็นวิธีที่นิยมแพร่หลายมากที่สุดเนื่องจากมีคุณสมบัติใกล้เคียงน้ำมันดีเซลมากที่สุด และเป็นวิธีที่ใช้ในงานวิจัยนี้

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาของไขมันหรือน้ำมัน(TG) ที่ได้จากพืชและสัตว์กับแอลกอฮอล์(R'OH) เพื่อเกิดเอสเทอร์(Bio)และกลีเซอริน(GL) มักจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาและผลผลิตด้วย ดังสมการต่อไปนี้

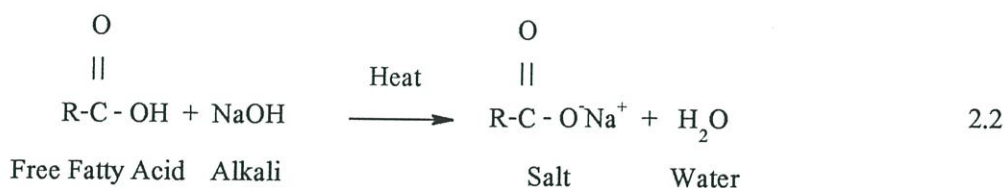


อะลิฟาติกแอลกอฮอล์ชนิดปฐมภูมิและทุติยภูมิที่มีหมู่ไฮดรอกซิลหมู่เดียวและมีคาร์บอน 1 ถึง 8 อะตอมสามารถนำมาใช้ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเช่น เมทานอล เอทานอล โพรพา-

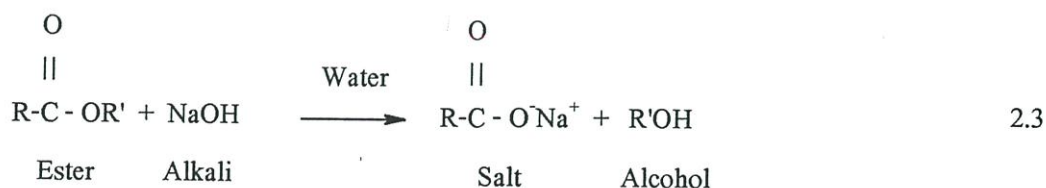
นอล บิวทานอล และเอมิลแอลกอฮอล์ ซึ่งระหว่างแอลกอฮอล์ต่างๆ เหล่านี้เมทานอลและเอทานอลถูกนำมาใช้บ่อยที่สุด โดยเฉพาะเมทานอล เพราะมีราคาถูกและมีคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของมัน (ความมีขี้ว และเป็นแอลกอฮอล์ที่มีโซ่สั้นที่สุด) ซึ่งจะสามารถทำปฏิกิริยาได้รวดเร็วกับไตรกลีเซอไรด์ เมื่อใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มวลสารสัมพันธ์ของการทำปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชันอย่างสมบูรณ์คือ ใช้อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 3:1 ของแอลกอฮอล์กับไตรกลีเซอไรด์ ในทางปฏิบัติจะต้องใช้อัตราส่วนที่สูงกว่านี้เพื่อให้สมดุลของปฏิกิริยามีทิศทางที่จะได้ผลผลิตของเอสเทอร์มากที่สุด ปฏิกิริยาสามารถถูกเร่งด้วยด่าง กรด หรือเอนไซม์ โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างประกอบด้วย NaOH, KOH, คาร์บอเนต และพวกโซเดียมหรือแคลเซียมอัลคอกไซด์ เช่น โซเดียมเมทอกไซด์ โซเดียมเอทอกไซด์ โซเดียมโพรพอกไซด์ และโซเดียมบิวทอกไซด์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดนั้นมักจะใช้กรดซัลฟิวริก กรดซัลโฟนิก และกรดไฮโดรคลอริก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาทางชีวภาพนั้นสามารถใช้เอนไซม์ไลเปส (Lipases) ได้ การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร็วกว่าการใช้กรดเป็นตัวเร่ง และใช้มากที่สุดในการค้า [5]

2.1 คุณสมบัติขั้นต้นของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง สารเริ่มต้นทุกตัวควรปราศจากน้ำ (Anhydrous) และไตรกลีเซอไรด์ (ไขมันหรือน้ำมันที่ได้จากพืชและสัตว์) ควรจะมีค่ากรดไขมันอิสระน้อยกว่า 1 % ถ้าค่ากรดไขมันอิสระมากกว่า 1 % [6] ต้องมีการทำปฏิกิริยาสะเทินกรดไขมันอิสระโดยใช้ด่างก่อนนำไตรกลีเซอไรด์ไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน[7] มิฉะนั้นจะทำให้ได้น้ำมันดีเซลชีวภาพลดลง เนื่องจากจะเกิดปฏิกิริยาซาปอนิฟิเคชัน(Saponification) จากกรดไขมันอิสระ ทำให้เกิดน้ำขึ้นในปฏิกิริยา ดังนี้



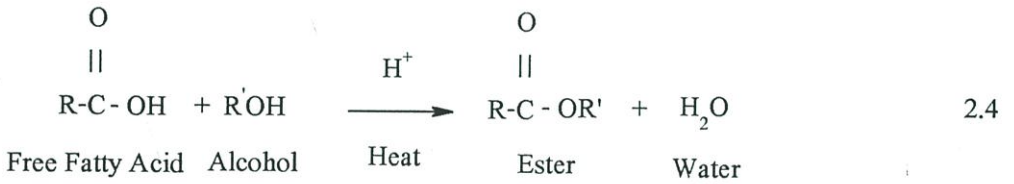
เนื่องจากน้ำเป็นสาเหตุของการเกิดสบู่และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกใช้ ดังนี้



ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เกิดสบู่ขึ้นซึ่งเป็นสาเหตุให้มีความหนืดของน้ำมันเพิ่มขึ้น ทำให้เกิดเจลและทำให้การแยกกลีเซอรินออกยากขึ้น[8,9]

จากการศึกษาของ Ma และคณะ [5] ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไขมันกับเมทานอล พบว่าไตรกลีเซอไรด์ของไขมันควรมีปริมาณกรดไขมันอิสระ 0.5 % และน้ำไม่เกิน 0.06 %

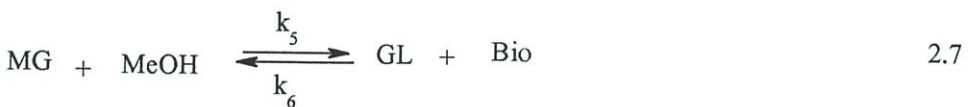
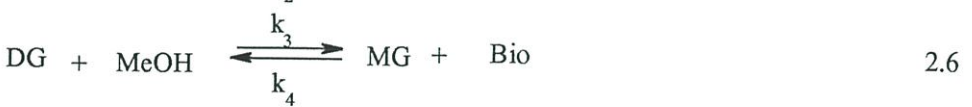
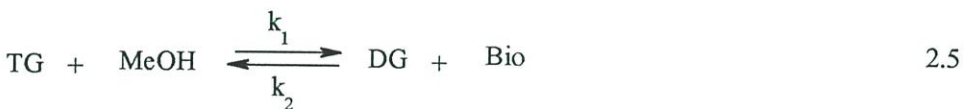
เมื่อไตรกลีเซอไรด์มีส่วนประกอบของกรดไขมันอิสระและน้ำอยู่มาก การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดจะดีกว่า[7,10] กรดที่ใช้ควรเป็นกรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก กรดไฮโดรคลอริก หรือ กรดซัลโฟนิก ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ดังนี้



หลังจากนั้นแยกน้ำออกจากผลิตภัณฑ์ แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต่อไปด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง

2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เกิดจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นอนุกรมกันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้[5] โดยในขั้นตอนแรกไตรกลีเซอไรด์(TG) จะถูกเปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์(DG) และน้ำมันดีเซลชีวภาพ(Bio) โมโนกลีเซอไรด์(MG) และเป็นกลีเซอริน(GL)ในที่สุด ตามสมการที่ 2.5, 2.6 และ 2.7 ปฏิกิริยาเป็นแบบผันกลับ และสมดุลจะมีทิศทางไปทางด้านการผลิตเอสเทอร์ของกรดไขมันและกลีเซอริน

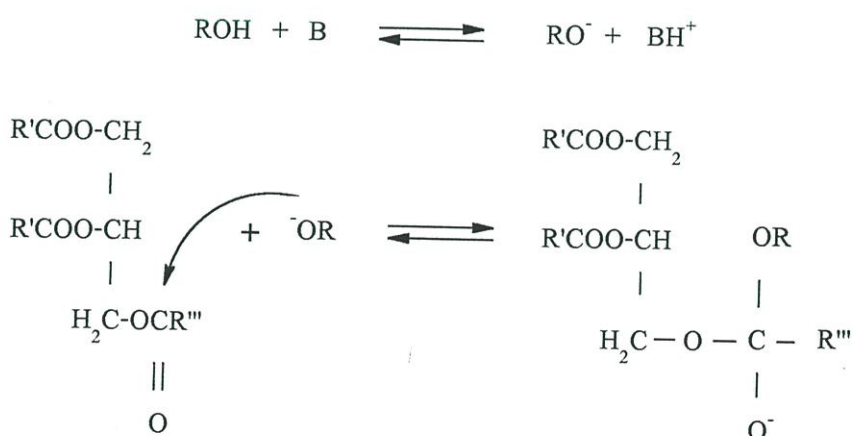


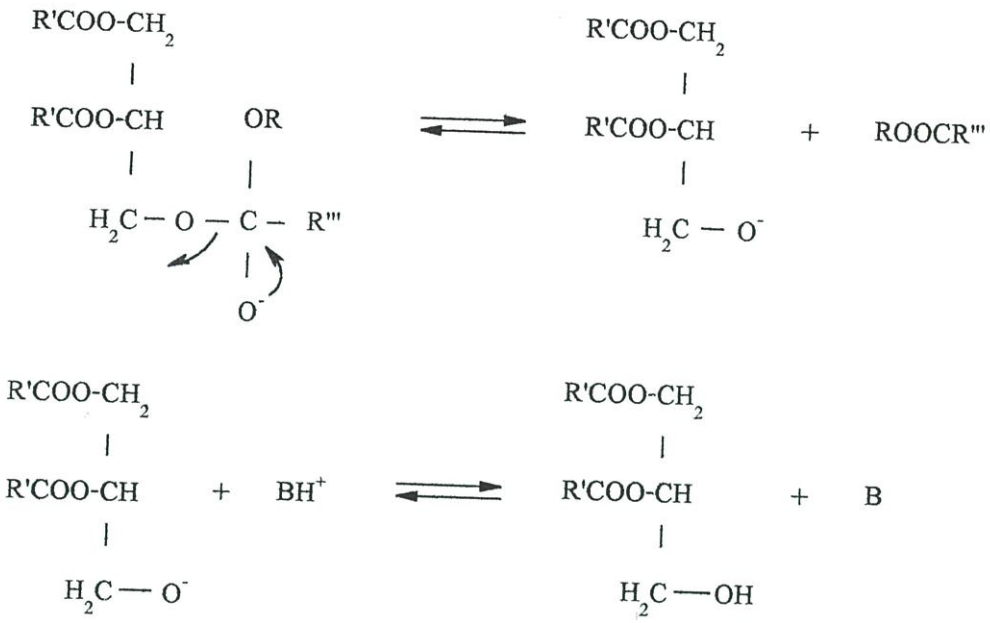
กลไกการเกิดปฏิกิริยาสำหรับการทำปฏิกิริยาโดยใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถอธิบายได้ดังนี้ เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง (B) เช่น NaOH, KOH, K₂CO₃ ลงไปผสมกับแอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริงจะเกิดขึ้นในรูปของอนุมูลออกไซด์ (RO⁻) [11] หลังจากนั้นจะเกิดปฏิกิริยาเป็น 3 ขั้นตอน [12] ขั้นแรกคืออนุมูลออกไซด์จะเข้าชนหมู่คาร์บอนิลของอะตอมคาร์บอนของโมเลกุล

ของไตรกลีเซอไรด์ เพื่อจัดรูปเป็นอินเทอร์มีเดียท (Intermediate) ที่มีโครงสร้างเป็นทรงเหลี่ยมสี่หน้า (Tetrahedral) ในขั้นที่สองสารที่ไม่เสถียรนี้จะแตกตัวได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันและไตรกลีเซอไรด์ จากไตรกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นโมโนกลีเซอไรด์ หรือโมโนกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นกลีเซอรินที่มีรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาเหมือนข้างต้น รูปที่ 2.1 ได้สรุปกลไกของการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้อัลคาไล(ด่าง)เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

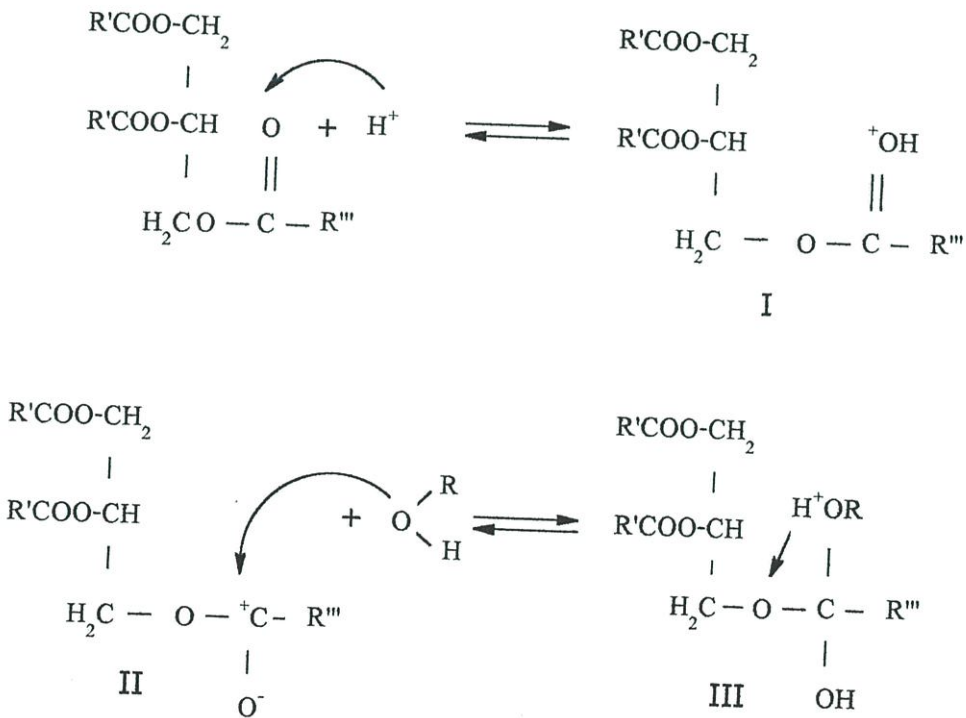
กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กรดซัลโฟนิค [13] และ กรดซัลฟูริก [13,14] ตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะให้ผลิตภัณฑ์อัลคิลเอสเทอร์ (alkyl ester) สูงแต่ปฏิกิริยาจะเกิดช้า ต้องการอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส และต้องใช้เวลาทำปฏิกิริยามากกว่า 3 ชั่วโมง ปฏิกิริยาจึงจะสมบูรณ์ [10]

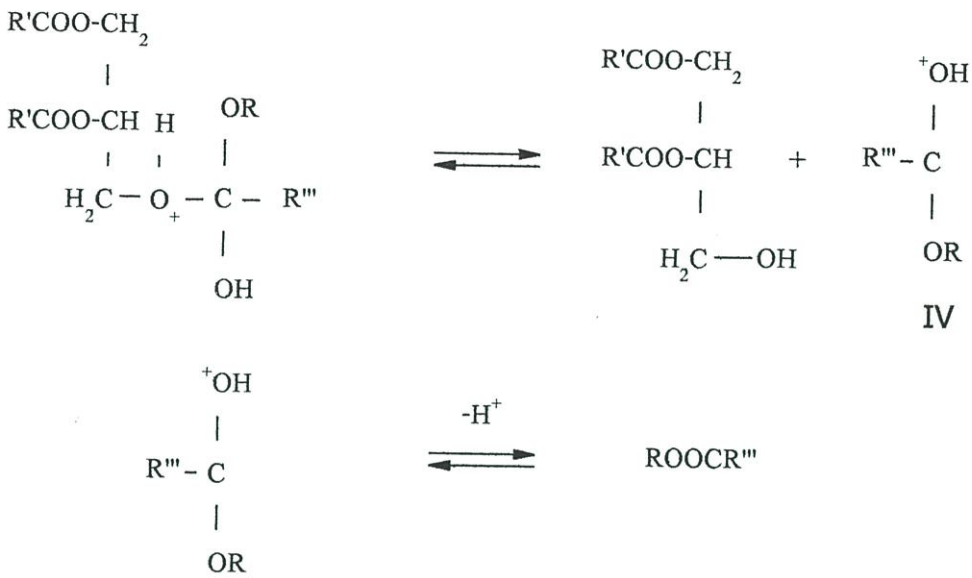
กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันพืชแสดงดังรูปที่ 2.2 โดยขั้นแรกไอออนของหมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ (I) เกิดการเคลื่อนที่จัดเรียงตัวใหม่กลายเป็นคาร์บอกไซออน (II) ขั้นตอนที่ 2 แอลกอฮอล์ ทำปฏิกิริยากับคาร์บอกไซออน (II) เกิดผลิตภัณฑ์อินเทอร์มีเดียทในรูปทรงเหลี่ยมสี่หน้า (III) ขั้นตอนที่ 3 อินเทอร์มีเดียท (III) เกิดการแตกตัวให้ไตรกลีเซอไรด์ และอินเทอร์มีเดียทไอออน (IV) ก่อนที่จะแตกตัวอีกครั้งให้เป็นผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ของกรดไขมัน และโปรตอนคืนมา หลังจากนั้นไตรกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นโมโนกลีเซอไรด์ หรือโมโนกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาเป็นกลีเซอรินที่มีรูปแบบการเกิดปฏิกิริยาในทำนองเดียวกัน





รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา[13]





รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา[13]

2.3 ข้อดีและข้อด้อยของน้ำมันดีเซลชีวภาพ

ก. ข้อดีของน้ำมันดีเซลชีวภาพ

1. สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลได้โดยไม่ต้องทำการดัดแปลงเครื่องยนต์แต่อย่างใดหรือทำแค่เพียงน้อย
2. สามารถเก็บไว้ได้ในที่ที่สำหรับเก็บดีเซลที่มีอยู่แล้ว
3. สามารถใช้ผสมกับน้ำมันดีเซลหรือใช้เพียงแต่น้ำมันดีเซลชีวภาพเพียงอย่างเดียวก็ได้
4. ช่วยรักษาอายุการใช้งานของเครื่องยนต์เพราะหล่อลื่นมากกว่าการใช้น้ำมันดีเซล ในขณะที่การบริโภคเชื้อเพลิง การจุดติดไฟได้เอง กำล้างงาน และแรงขับเคลื่อน ไม่ได้เปลี่ยนไปมากนัก
5. ปลอดภัยในการขนส่งและการจัดเก็บเนื่องจากไม่เป็นพิษและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม โดยสามารถย่อยสลายได้ทางชีวภาพในธรรมชาติ นอกจากนี้ยังมีจุดวาบไฟที่สูงกว่าน้ำมันดีเซลอีกด้วย
6. มีปริมาณของกำมะถันต่ำกว่าในน้ำมันดีเซลอย่างมากและมีการปล่อยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และ ไฮโดรคาร์บอนซึ่งเป็นมลพิษน้อยกว่าเมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล
7. ช่วยลดปริมาณการสะสมของก๊าซ CO_2 ซึ่งเป็นก๊าซเรือนกระจก
8. เป็นพลังงานหมุนเวียน ช่วยยืดอายุการใช้ปิโตรเลียม

ข. ข้อดีของน้ำมันดีเซลชีวภาพ

1. ในช่วงเริ่มต้นของการใช้อาจต้องตรวจสอบและเปลี่ยนไส้กรองในเครื่องยนต์บ่อย ๆ เนื่องจากน้ำมันดีเซลชีวภาพมีคุณสมบัติเป็นตัวทำลายที่ดี จึงสามารถละลายสิ่งสกปรกจากถังเก็บหรือระบบท่อทางเดินน้ำมัน ซึ่งอาจอุดตันไส้กรองได้
2. ในการใช้งานที่อุณหภูมิค่าอาจมีความจำเป็นต้องเติมสารช่วยลดจุดไหลเท
3. มีปริมาณของการปล่อยก๊าซพวกไนโตรเจนออกไซด์มากกว่าน้ำมันดีเซล

2.4 คุณภาพและมาตรฐานของน้ำมันดีเซลชีวภาพ

ในปัจจุบันมีการนำน้ำมันดีเซลชีวภาพมาใช้กันอย่างกว้างขวางในต่างประเทศ จึงมีการพัฒนามาตรฐานของน้ำมันดีเซลชีวภาพให้มีคุณภาพสูงเทียบเท่ากับน้ำมันดีเซลและเป็นที่ยอมรับกันในระดับผู้ผลิตเครื่องยนต์และเครื่องยนต์ บรรดาประเทศผู้ผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพชั้นนำจึงมีการกำหนดมาตรฐานการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพขึ้น เช่น ประเทศสหรัฐอเมริกากำหนดมาตรฐาน ASTM ประเทศเยอรมันกำหนดมาตรฐาน DIN E 51606 เป็นต้น ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 มาตรฐานของน้ำมันดีเซลชีวภาพของประเทศเยอรมันและประเทศสหรัฐอเมริกา

คุณสมบัติ	DIN 51606	US ASTM
1. จุดวาบไฟ, °ซ	ไม่น้อยกว่า 100	ไม่น้อยกว่า 100
2. น้ำและตะกอน, ร้อยละโดยปริมาตร	-	ไม่มากเกินไป 0.050
3. กากถ่าน, ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่มากเกินไป 0.30	ไม่มากเกินไป 0.05
4. เถ้า, ร้อยละโดยน้ำหนัก	-	ไม่มากเกินไป 0.020
5. ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 °ซ, เซนติสโตกส์	3.5 – 5.0	1.9 – 6.5
6. ฆาตุกำมะถัน, ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่มากเกินไป 0.01	ไม่มากเกินไป 0.05
7. คีซีเทนหรือจำนวนซีเทน	ไม่น้อยกว่า 49	ไม่น้อยกว่า 40
8. จุดเริ่มขุ่น, °ซ	-	3
9. การกัดกร่อนแผ่นทองแดง, หมายเลข	ไม่มากเกินไป 1	ไม่มากเกินไป 3
10. Total Acid number, มิลลิกรัม KOH/กรัม	ไม่มากเกินไป 0.50	ไม่มากเกินไป 0.80
11. Free Glycerin, ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่มากเกินไป 0.02	ไม่มากเกินไป 0.02
12. ปริมาณกลีเซอรินทั้งหมด, ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่มากเกินไป 0.25	ไม่มากเกินไป 0.24

ที่มา <http://www.biodiesel.com>

บทที่ 3

ทฤษฎีและหลักการที่เกี่ยวข้อง

3.1 จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics)

จลนพลศาสตร์เคมี เป็นสาขาหนึ่งของวิชาเคมีที่ว่าด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาและกลไกของการเกิดปฏิกิริยาเคมี อัตราการเกิดปฏิกิริยาบอกให้ทราบว่าสารตั้งต้นของปฏิกิริยาถูกใช้ไปและมีสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นแล้วมากน้อยเพียงใด การวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยานั้น โดยมากวัดเป็นความเข้มข้นของสารใดสารหนึ่งที่เปลี่ยนไปในช่วงระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งถ้าสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ที่ทำปฏิกิริยากันเป็นแก๊สอาจวัดเป็นความดันย่อยของสารที่เปลี่ยนไปต่อหน่วยเวลาได้ จลนพลศาสตร์เคมีอธิบายให้ทราบถึงอิทธิพลปัจจัยต่าง ๆ ที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งได้แก่ สมบัติของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิของระบบ ความดันของระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี และจำนวนวัฏภาคของระบบ เป็นต้น

ปฏิกิริยาเคมีจำแนกไว้หลายวิธี วิธีหนึ่งที่นิยมในทางจลนพลศาสตร์คือพิจารณาจากจำนวนวัฏภาค (phase) ซึ่งแบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ

ก) ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction) คือปฏิกิริยาที่เกิดในวัฏภาคเดียวหรือที่เป็นเนื้อเดียวกัน

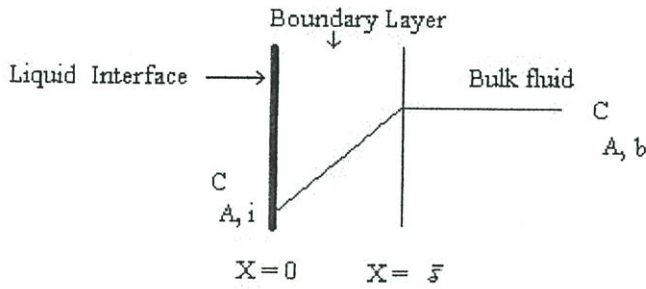
ข) ปฏิกิริยಾವิวิพันธ์ (Heterogeneous reaction) คือปฏิกิริยาที่เกิดในหลายวัฏภาคหรือที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน [15]

เมื่อเปรียบเทียบปฏิกิริยಾವิวิพันธ์กับปฏิกิริยาเอกพันธ์แล้วพบว่าปฏิกิริยಾವิวิพันธ์ มีความซับซ้อนมากกว่าปฏิกิริยาเอกพันธ์เนื่องจาก

1. ที่บริเวณผิวสัมผัสระหว่างวัฏภาคมีการเกิดปฏิกิริยาเคมีและการถ่ายเทมวลเกิดขึ้นพร้อมกัน ดังนั้นการวิเคราะห์อัตราเร็วปฏิกิริยาและการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ต้องรวมกระบวนการทางเคมีและทางกายภาพเข้าด้วยกัน

2. ในเครื่องปฏิกรณ์แบบวิวิพันธ์อย่างน้อยจะต้องมีวัฏภาคมากกว่า 2 วัฏภาค ลักษณะการสัมผัสของวัฏภาค และลักษณะพลวัตของการไหล (Fluid dynamics) จะทวีความสลับซับซ้อนมากขึ้น

การหาอัตราเร็วของปฏิกิริยานั้นไม่สามารถตรวจวัดได้โดยตรง แต่จะต้องวิเคราะห์จากข้อมูลที่ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ โดยอัตราเร็วปฏิกิริยานั้นอาจมีอิทธิพลของอัตราการถ่ายเทมวลหรือความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้อง เช่น เมื่อพิจารณาที่รอยต่อระหว่างวัฏภาคของของเหลว 2 ชนิด ที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน และอัตราการเกิดปฏิกิริยาถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวลของสาร A จากใน Bulk fluid ไปที่รอยต่อระหว่างวัฏภาคดังรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 รูปแบบของความเข้มข้นของสาร A ที่รอยต่อระหว่างวัฏภาค [16]

ดังนั้นอัตราการถ่ายเทของมวลของ A ตามทฤษฎีฟิล์ม (Film theory) สามารถเขียนให้อยู่ในรูปโมลาร์ฟลักซ์ (Molar flux) ได้ดังนี้

$$N_{AX} = (-D_{AB}/\delta)(C_{A,b} - C_{A,i}) \quad 3.1$$

เมื่อ D_{AB} คือพจน์ของการแพร่ (Diffusivity) และ δ คือชั้นฟิล์มบาง ๆ (Boundary layer thickness) หรืออาจเขียนสมการ 3.1 ใหม่ในรูปของสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (k_c) (Mass transfer coefficient) ได้เป็น

$$N_A = k_c(C_{A,b} - C_{A,i}) \quad 3.2$$

ถ้าอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาที่รอยต่อระหว่างวัฏภาคของของเหลวเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง จะได้ว่า

$$r = kC_{A,i} \quad 3.3$$

เนื่องจากอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาที่รอยต่อระหว่างวัฏภาคจะเท่ากับการถ่ายเทมวลจากใน Bulk fluid ไปที่รอยต่อ (เพื่อไม่ให้มีการสะสมของสาร A ใน Boundary layer) หรือ

$$kC_{A,i} = k_c(C_{A,b} - C_{A,i}) \quad 3.4$$

เนื่องจากไม่สามารถหาค่าความเข้มข้นที่รอยต่อระหว่างวัฏภาค ($C_{A,i}$) ได้ แต่สามารถทราบค่าความเข้มข้นที่อยู่ในชั้น Bulk fluid ($C_{A,b}$) จะเขียนสมการค่าความเข้มข้นที่ผิวรอยต่อระหว่างวัฏภาค ได้ดังนี้

$$C_{A,i} = k_c C_{A,b} / (k + k_c) \quad 3.5$$

นำค่าความเข้มข้นที่ผิวรอยต่อระหว่างวัฏภาค แทนค่าในสมการ 3.3 จะได้

$$r = (kk_c / (k + k_c)) C_{A,b} = C_{A,b} / ((1/k) + (1/k_c)) \quad 3.6$$

ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สังเกตหรือวัดได้สามารถเขียนในพจน์ของค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวรอยต่อระหว่างวัฏภาค (k) และค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (k_c) ได้ดังนี้

$$1/k_{obs} = (1/k) + (1/k_c) \quad 3.7$$

ตัวอย่าง ของความสัมพันธ์ เมื่อให้ $k = k_c$ แทนค่าในสมการ 3.7 จะได้

$$1/k_{obs} = (1/k) + (1/k) = 2/k$$

$$k_{obs} = k/2$$

หรือ เมื่อให้ $k = 10k_c$ แทนค่าในสมการ 3.7 จะได้

$$1/k_{obs} = (1/k) + (1/0.1k) = 11/k$$

$$k_{obs} = k/11$$

ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ผิวรอยต่อระหว่างวัฏภาค k มีค่าสูงกว่าค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล k_c มากทำให้การหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้ k_{obs} มีค่าต่ำกว่าค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาแท้จริง (k , intrinsic rate) ที่ต้องการมาก

ดังนั้นในการหาอัตราเร็วปฏิกิริยาแท้จริงในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะจะต้องควบคุมให้ความเข้มข้นของสารทำปฏิกิริยา หรือผลิตภัณฑ์ และอุณหภูมิเท่ากันตลอดทุกจุดในเครื่องปฏิกรณ์ และให้การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นเกิดขึ้นได้จากปฏิกิริยาเท่านั้น [17]

การหาสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาโดยทั่วไป คือ การหาว่าความเข้มข้นของสารและอุณหภูมิมีผลอย่างไรต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิหนึ่งๆ การนำผลจากการทดลองที่ได้มาหาอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาได้หลายวิธี คือ

ก) วิธีอินทิกรัล (Integral method) [18] มีวิธีการหาสมการอัตราเร็วปฏิกิริยา ดังนี้

นำข้อมูลต่าง ๆ ที่ได้จากการทดลองมาแปลงให้เป็นความเข้มข้นที่เปลี่ยนไปกับเวลาขององค์ประกอบที่สนใจแล้วมาดำเนินการตามขั้นตอนต่อไปนี้

1) สมมติว่าเป็นสมการเคมีแบบใด เช่น อันดับศูนย์, อันดับหนึ่ง หรืออันดับสอง โดยจะมีความสัมพันธ์ ดังนี้

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์

$$-r_A = -dC_A/dt = k \quad 3.8$$

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$-r_A = -dC_A/dt = kC_A \quad 3.9$$

ปฏิกิริยาอันดับสอง

$$-r_A = -dC_A/dt = kC_A^2 \quad 3.10$$

2) เมื่ออินทิเกรตสมการข้างต้นทั้งสามจะได้สมการความเข้มข้นเป็นฟังก์ชันกับเวลา ดังนี้

ปฏิกิริยาอันดับศูนย์

$$C_A - C_{A_0} = -kt \quad 3.11$$

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$-\ln(C_A/C_{A_0}) = kt \quad 3.12$$

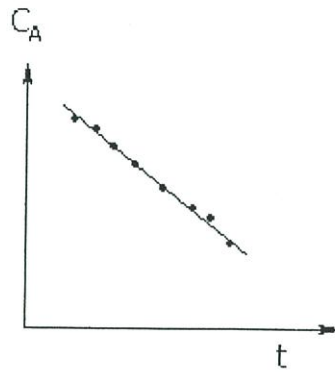
ปฏิกิริยาอันดับสอง

$$1/C_A - 1/C_{A_0} = kt \quad 3.13$$

3) เมื่อนำข้อมูลจากการทดลองมาเขียนกราฟความสัมพันธ์ ถ้าหากได้กราฟเป็นเส้นตรงสอดคล้องกับสมการในข้อ 2 ก็แสดงว่า สมการอัตราเร็วที่สมมตินั้นใช้ได้ เช่น

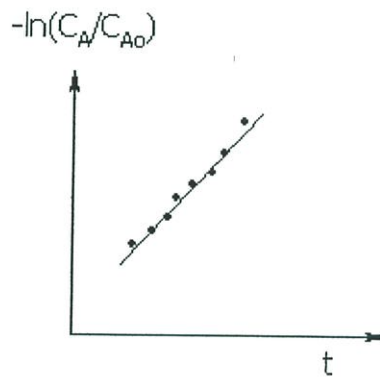
ปฏิกิริยาอันดับศูนย์

จากสมการ 3.11 เขียนกราฟระหว่าง C_A กับ เวลา จะได้กราฟเป็นเส้นตรง มีค่าความชันคือค่าลบของค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิที่ทำการทดลอง



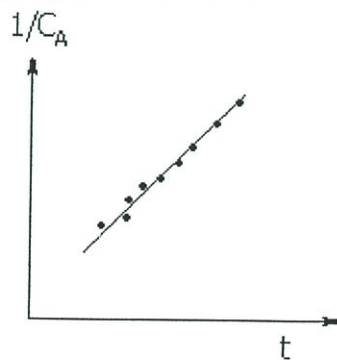
ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

จากสมการ 3.12 เขียนกราฟระหว่าง $-\ln(C_A/C_{A0})$ กับ เวลา จะได้กราฟเป็นเส้นตรง มีค่าความชัน คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิที่ทำการทดลอง



ปฏิกิริยาอันดับสอง

จากสมการ 3.13 เขียนกราฟระหว่าง $1/C_A$ กับ เวลา จะได้กราฟเป็นเส้นตรง มีค่าความชัน คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิที่ทำการทดลอง



ข) วิธีอนุพันธ์ (Differential method)[15,18] โดยจะหาสมการจลนพลศาสตร์ตามวิธีอนุพันธ์ ซึ่งสามารถหาได้หลายแบบต่าง ๆ ดังนี้

1. การวิเคราะห์หาสมการอัตราเร็วในรูปแบบเต็ม (Analysis of the complete rate equation) สำหรับวิธีอนุพันธ์ สรุปลงเป็นขั้นตอนต่าง ๆ ได้ดังนี้

พิจารณาปฏิกิริยา



1.1 สมมติกลไกปฏิกิริยา

1.2 จากกลไกปฏิกิริยาที่สมมติขึ้นสามารถเขียนสมการอัตราเร็ว เมื่อค่าคงที่อัตราเร็วมีค่าคงที่ได้เป็น

$$\begin{aligned} -r_A &= -dC_A/dt = kf(C) \\ &= kC_A^n \end{aligned} \tag{3.14}$$

หรือ

$$\ln(-dC_A/dt) = \ln k + n \ln C_A \tag{3.15}$$

1.3 นำข้อมูลของความเข้มข้นกับเวลาที่ได้จากการทดลองมาเขียนลงในกระดาษกราฟ

1.4 ลากเส้นผ่านข้อมูลที่ได้จากข้อ 1.3

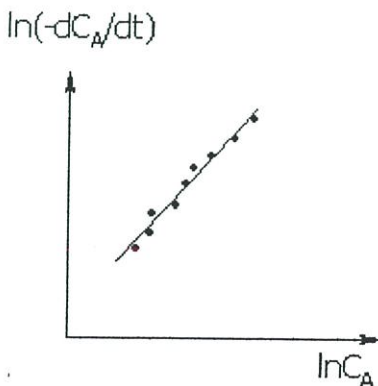
1.5 หาความชันของเส้นกราฟที่ค่าความเข้มข้นต่าง ๆ ความชันต่าง ๆ ที่ได้ $-dC_A/dt$ คือ อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ซึ่งในการหาค่า $-dC_A/dt$ อาจหาได้จากวิธีการต่างๆ ดังต่อไปนี้

1.4.1 Graphical method

1.4.2 Numerical method

1.4.3 Polynomial method

1.6 เขียนกราฟระหว่าง $\ln(-dC_A/dt)$ กับ $\ln C_A$ ถ้าได้เส้นตรงที่ผ่านจุดกำเนิดแสดงว่าสมการจลนพลศาสตร์นั้นถูกต้อง ความชัน คือ อันดับของปฏิกิริยา (n) และข้อมูล ณ จุดใดๆ บนเส้นตรงนี้สามารถนำมาหาค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา ณ อุณหภูมินั้นๆ ได้จาก $k = -(dC_A/dt)/C_A^n$



ค) วิธีกำลังสองน้อยที่สุดเชิงเส้น (Method of linear least squares) [15]

วิธีการนี้มีประโยชน์อย่างมากสำหรับการหาสมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา

$$-dC_A/dt = kC_A^a C_B^b \dots \quad 3.16$$

เมื่อ a, b, \dots เป็นอันดับปฏิกิริยาที่ต้องการหาค่า โดยถ้าใส่ \log สมการ (3.16) จะได้

$$\log(-dC_A/dt) = \log k + a \log C_A + b \log C_B + \dots \quad 3.17$$

สำหรับกรณีที่มีแต่ความเข้มข้นของสาร A และสาร B จะเขียนได้ในรูป

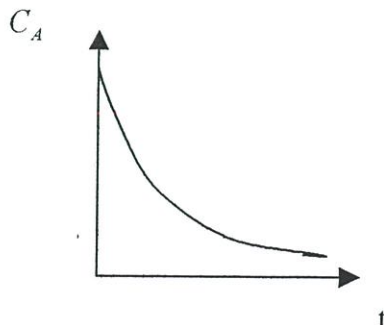
$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2 \quad 3.18$$

เมื่อ $a_0 = \log k$, $a_1 = a$, $a_2 = b$, $x_1 = \log C_A$, $x_2 = \log C_B$ ซึ่งสามารถแก้สมการหาค่า a_0, a_1, a_2 ได้โดยวิธีกำลังสองน้อยที่สุดเชิงเส้นจากการแก้สมการเชิงเส้นสามสมการ คือ

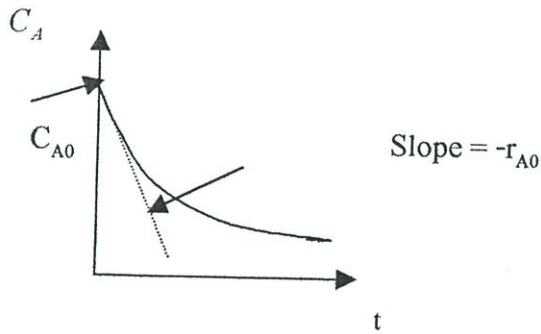
$$\begin{aligned} \sum y_j &= n a_0 + a_1 \sum x_{1j} + a_2 \sum x_{2j} \\ \sum x_{1j} y_j &= a_0 \sum x_{1j} + a_1 \sum x_{1j}^2 + a_2 \sum x_{1j} x_{2j} \\ \sum x_{2j} y_j &= a_0 \sum x_{2j} + a_1 \sum x_{1j} x_{2j} + a_2 \sum x_{2j}^2 \\ \text{เมื่อ } j &= 1 \text{ ถึง } n \end{aligned}$$

ง) วิธีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาเริ่มต้น (Method of initial rates) [18]

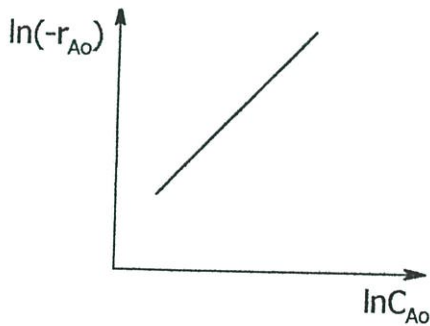
วิธีนี้จะมีประโยชน์มากโดยเฉพาะปฏิกิริยาที่เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ เนื่องจากจะมีความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นปริมาณน้อยๆ ที่เวลาเริ่มต้น ยังผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้เป็นปฏิกิริยาไปข้างหน้าอย่างเดียว ไม่มีการรบกวนจากปฏิกิริยาย้อนกลับ เช่น ปฏิกิริยา $-r_A = kC_A^a - k'C_B^b$ โดยวิธีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาเริ่มต้นจะได้ว่า $-r_{A0} = kC_{A0}^a$ หรือ $\ln(-r_{A0}) = \ln k + a \ln C_{A0}$ ในการทดลองที่อุณหภูมิหนึ่ง เมื่อวัดค่าความเข้มข้นที่เวลาต่างๆ และนำมาเขียนกราฟ ดังรูป



จากกราฟความเข้มข้นของสารตั้งต้นและเวลาดังรูป เมื่อนำไปหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาเริ่มต้น ($-r_A$) จะหาค่าได้จากค่าความชัน ที่เวลา $t=0$



จะเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นไปหลายๆ ค่าเมื่อนำค่าลอการิทึมของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาเริ่มต้น ไปเขียนกราฟ กับค่าลอการิทึมของความเข้มข้นเริ่มต้นเพื่อหาอันดับของปฏิกิริยาจากค่าความชัน และ ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาจากจุดตัดแกน ได้ดังรูป



จ) วิธีครึ่งชีวิต (Method of half-life, $t_{1/2}$) [18]

วิธีนี้จะหาเวลาที่ทำให้สารตั้งต้นมีความเข้มข้นเหลือครึ่งหนึ่งของที่เวลาเริ่มต้น

$$C_A = C_{A0}/2 \text{ เช่น}$$

ปฏิกิริยา $A \rightarrow B$ ซึ่งไม่ทราบอันดับ มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

$$-r_A = -dC_A/dt = kC_A^n \tag{3.19}$$

เมื่ออินทิเกรตสมการนี้เมื่อสถานะเริ่มต้นคือ $t=0, C_A = C_{A0}$

$$\begin{aligned} t &= [1/k(n-1)][1/C_A^{n-1} - 1/C_{A0}^{n-1}] \\ &= [1/kC_{A0}^{n-1}(n-1)][(C_{A0}/C_A)^{n-1} - 1] \end{aligned} \tag{3.20}$$

จะได้ว่าที่เวลาครึ่งชีวิต

$$t = t_{1/2}, C_A = C_{A_0}/2 \quad 3.21$$

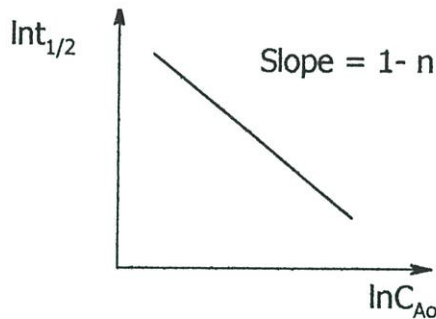
ดังนั้นสมการ 3.21 ข้างบนจะเขียนเป็น

$$t_{1/2} = [(2^{n-1} - 1)/(k(n-1))][1/C_{A_0}^{n-1}]$$

หรือ

$$\ln t_{1/2} = \ln[(2^{n-1} - 1)/(k(n-1))] - (n-1)\ln C_{A_0} \quad 3.22$$

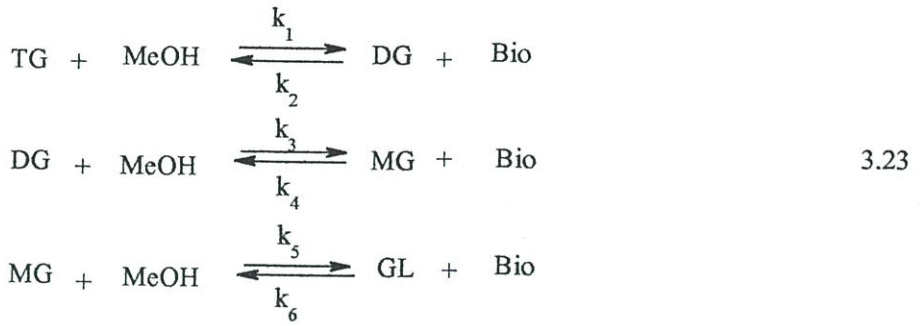
เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นต่างๆ กัน จะได้เวลาครึ่งชีวิตต่าง ๆ และนำมาเขียนกราฟระหว่าง $\ln t_{1/2}$ กับ $\ln C_{A_0}$ จะได้ค่าอันดับของปฏิกิริยา และ ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา ดังรูป



3.2 การวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic analysis)

ในการศึกษาทางด้านจลนพลศาสตร์เบื้องต้นของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไขมันหรือน้ำมันที่ได้จากพืชและสัตว์ด้วยแอลกอฮอล์ เพื่อเกิดเอสเทอร์(น้ำมันดีเซลชีวภาพ) และกลีเซอริน ถ้าปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐาน (Elementary reaction) ซึ่งจะต้องผ่านปฏิกิริยานุกรมย่อย ๆ ทำให้เกิดสารกึ่งผลิตภัณฑ์ (Intermediate product) ขึ้นมาก่อนแล้วจึงเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ในที่สุด ซึ่งจะทำให้เกิดความยุ่งยากมาก ดังนั้นจึงทำการศึกษาทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา โดยใช้ระเบียบเชิงตัวเลขของออยเลอร์ [19] ร่วมกับวิธีหาค่าความแตกต่างระหว่างค่าที่ได้จากการทดลอง และการคำนวณมีค่ายกกำลังสองน้อยที่สุด ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้ในงานวิจัยนี้สรุปเป็นขั้นตอนต่าง ๆ ได้ดังนี้

พิจารณาปฏิกิริยา



เมื่อ	TG	คือ ไตรกลีเซอไรด์
	DG	คือ ไดกลีเซอไรด์
	MG	คือ โมโนกลีเซอไรด์
	Bio	คือ น้ำมันดีเซลชีวภาพ
	MeOH	คือ เมทานอล
	GL	คือ กลีเซอริน
	k_1 และ k_2	คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากไตรกลีเซอไรด์และเมทานอล ตามลำดับ
	k_3 และ k_4	คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากไดกลีเซอไรด์และเมทานอล ตามลำดับ
	k_5 และ k_6	คือ ค่าคงที่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากโมโนกลีเซอไรด์และเมทานอล ตามลำดับ

3.2.1 จากสมการ (3.23) สมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อสมมติให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นมีกลไกเป็นปฏิกิริยामูลฐาน จะสามารถเขียนสมการจลนพลศาสตร์ ได้ดังนี้

$$dC_{\text{TG}}/dt = -k_1 C_{\text{TG}} C_{\text{MeOH}} + k_2 C_{\text{DG}} C_{\text{Bio}} \tag{3.24}$$

$$\begin{aligned}
 dC_{\text{DG}}/dt = & k_1 C_{\text{TG}} C_{\text{MeOH}} - k_2 C_{\text{DG}} C_{\text{Bio}} \\
 & -k_3 C_{\text{DG}} C_{\text{MeOH}} + k_4 C_{\text{MG}} C_{\text{Bio}}
 \end{aligned}
 \tag{3.25}$$

$$\begin{aligned}
dC_{MG}/dt &= k_1 C_{DG} C_{MeOH} - k_2 C_{MG} C_{Bio} \\
&\quad - k_3 C_{MG} C_{MeOH} + k_4 C_{GL} C_{Bio}
\end{aligned}
\tag{3.26}$$

$$\begin{aligned}
dC_{Bio}/dt &= k_1 C_{TG} C_{MeOH} - k_2 C_{DG} C_{Bio} \\
&\quad + k_3 C_{DG} C_{MeOH} - k_4 C_{MG} C_{Bio} \\
&\quad + k_5 C_{MG} C_{MeOH} - k_6 C_{GL} C_{Bio}
\end{aligned}
\tag{3.27}$$

$$\begin{aligned}
dC_{MeOH}/dt &= -k_1 C_{TG} C_{MeOH} + k_2 C_{DG} C_{Bio} \\
&\quad - k_3 C_{DG} C_{MeOH} + k_4 C_{MG} C_{Bio} \\
&\quad - k_5 C_{MG} C_{MeOH} + k_6 C_{GL} C_{Bio}
\end{aligned}
\tag{3.28}$$

$$dC_{GL}/dt = k_5 C_{MG} C_{MeOH} - k_6 C_{GL} C_{Bio}
\tag{3.29}$$

3.2.2 จากสมการดิฟเฟอเรนเชียล (3.24) ถึง (3.29) สามารถจัดรูปแบบสมการตามระเบียบวิธีของออยเลอร์ได้เป็นดังนี้

$$C_{TG, t+Dt} = C_{TG, t} + Dt[dC_{TG}/dt]_t
\tag{3.30}$$

$$C_{DG, t+Dt} = C_{DG, t} + Dt[dC_{DG}/dt]_t
\tag{3.31}$$

$$C_{MG, t+Dt} = C_{MG, t} + Dt[dC_{MG}/dt]_t
\tag{3.32}$$

$$C_{Bio, t+Dt} = C_{Bio, t} + Dt[dC_{Bio}/dt]_t
\tag{3.33}$$

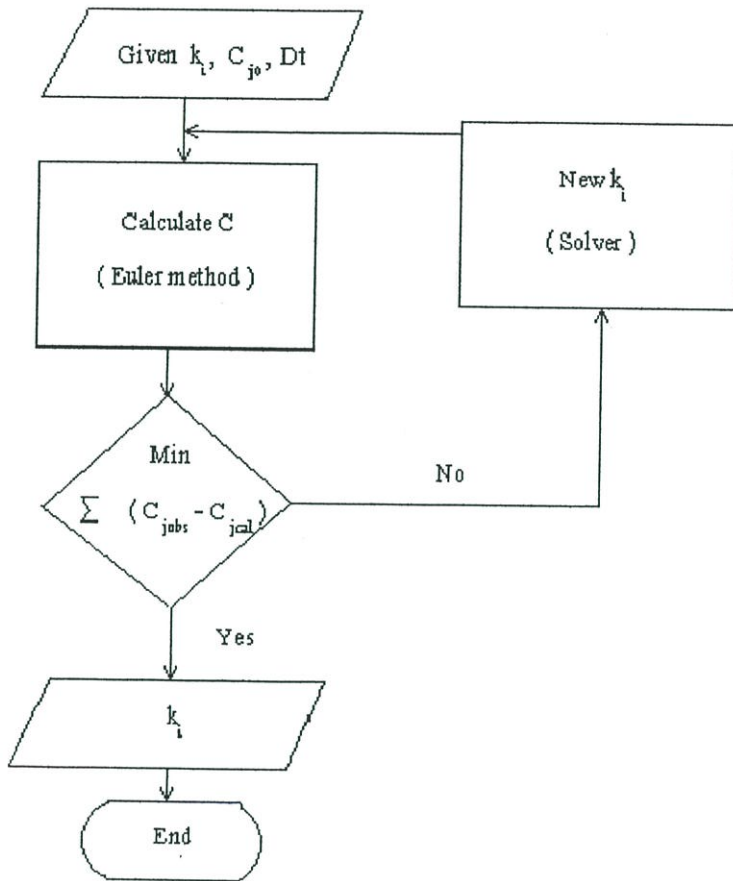
$$C_{MeOH, t+Dt} = C_{MeOH, t} + Dt[dC_{MeOH}/dt]_t
\tag{3.34}$$

$$C_{GL, t+Dt} = C_{GL, t} + Dt[dC_{GL}/dt]_t
\tag{3.35}$$

- เมื่อ t คือ เวลาใด ๆ
- Dt คือ Step size
- $t+Dt$ คือ เวลาถัดไปจากเวลา t

โดยสมมติค่า k_1, k_2, \dots, k_6 และกำหนดค่าเริ่มต้นในแต่ละพจน์ความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดรวมถึงค่า Step size คำนวณหาค่าความเข้มข้นของสารแต่ละชนิด ณ เวลาต่าง ๆ โดยวิธีออยเลอร์ นำค่าความเข้มข้นของสารแต่ละชนิดที่ได้จากการคำนวณเทียบกับค่าจากการทดลองของสารแต่ละชนิดจากนั้นคำนวณปรับหาค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาใหม่โดยใช้ฟังก์ชัน Solver[20] ในโปรแกรม Excel ฟังก์ชัน Solver จะทำการปรับค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา($k_1,$

k_2, \dots, k_6) เพื่อให้ความแตกต่างระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและการคำนวณมีค่ายกกำลังสองน้อยที่สุด โดยมีแผนภูมิการคำนวณ ดังรูปที่ 3.2



- เมื่อ C_{jobs} คือ ค่าความเข้มข้นที่ได้จากการทดลองของสาร j
 C_{jcal} คือ ค่าความเข้มข้นที่ได้จากการคำนวณของสาร j
 C_{j0} คือ ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร j
 k_i คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา i

รูปที่ 3.2 แผนภูมิวิธีคำนวณหาค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา

บทที่ 4

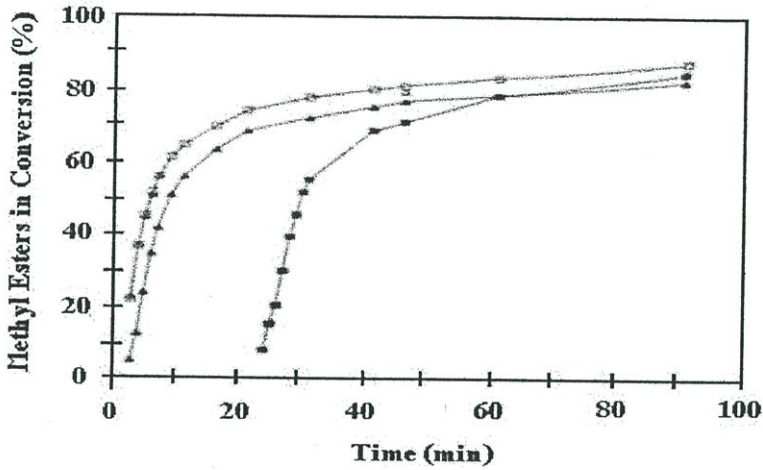
งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในบทนี้จะกล่าวถึงงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยเฉพาะงานวิจัยในด้านการศึกษากลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ดังต่อไปนี้

ค.ศ.1986 Freedman และคณะ[14] ได้ศึกษากลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง การสังเคราะห์เอสเทอร์เมื่อใช้บิวทานอลและน้ำมันถั่วเหลือง ในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 30 : 1 โดยใช้ H_2SO_4 1% โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 77 - 117 องศาเซลเซียส โดยสังเกตผลที่เกิดขึ้นเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนไปครั้งละ 10 องศาเซลเซียส พบว่าผลของเวลาต่อความเข้มข้นของเอสเทอร์ที่ได้เป็นเส้นโค้งรูปตัวเอส (S) ซึ่งอธิบายได้ว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ในช่วงแรก แล้วค่อยๆ เกิดเร็วขึ้น และจะลดลงอีกครั้งที่ปฏิกิริยาใกล้เสร็จสมบูรณ์ ไม่ว่าจะใช้กรดหรือด่างเป็นตัวเร่ง เมื่อใช้บิวทานอล : น้ำมันถั่วเหลือง ในอัตราส่วนโดยโมล 30 : 1 โดยใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐาน (Elementary reaction) ปฏิกิริยาไปข้างหน้าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม เมื่อเทียบกับน้ำมันถั่วเหลือง ปฏิกิริยาไปย้อนกลับเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง เมื่อเทียบกับน้ำมันถั่วเหลือง และบิวทานอล ส่วนเมื่อใช้บิวทานอล : น้ำมันถั่วเหลือง ในอัตราส่วนโดยโมล 6 : 1 โดยเติมโซเดียมเมทอกไซด์ 0.5% โดยน้ำหนัก ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐาน ปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง เมื่อเทียบกับน้ำมันถั่วเหลือง และบิวทานอล ที่เกิดขึ้นต่อเนื่องกัน (Consecutive reactions) เกิดร่วมกับปฏิกิริยาชัณฑ์ (Shunt reactions) คือปฏิกิริยาที่เมทานอลทั้ง 3 โมล พร้อมกันเข้าทำปฏิกิริยาโดยตรงกับน้ำมันถั่วเหลือง 1 โมล เกิดผลิตภัณฑ์น้ำมันดีเซลชีวภาพ และกลีเซอริน โดยไม่ผ่านกลไกปฏิกิริยาต่อเนื่องกัน ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate constant) ของปฏิกิริยาที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งจะมากกว่าเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พลังงานกระตุ้น (Activation energy, E_a) มีค่าอยู่ในช่วง 8 - 20 กิโลแคลอรี/โมล ค่าพลังงานกระตุ้นในปฏิกิริยาชัณฑ์ของการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นกลีเซอรินมีค่า 20 กิโลแคลอรี/โมล

ค.ศ.1997 Noureddini และคณะ[21] ได้ศึกษากลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง การสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพใช้เมทานอลและน้ำมันถั่วเหลืองในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 6 : 1 โดยใช้ NaOH 0.2 % โดยน้ำหนักของน้ำมันถั่วเหลือง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้ความเร็วรอบ 4 ระดับในการกวน คือ 150, 300, 600 และ 900 รอบต่อนาที ได้ผลการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ที่เวลาใด ๆ ดังรูปที่ 4.1 โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30 - 70 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐาน ปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง เมื่อเทียบกับน้ำมันถั่วเหลือง และเมทานอล ที่ความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที ค่าพลังงาน

กระตุ้น มีค่าอยู่ในช่วง 6.4 – 13.4 กิโลแคลอรี/โมล ที่ความเร็วรอบ 600 รอบต่อนาที ค่าพลังงานกระตุ้น มีค่าอยู่ในช่วง 5.1 – 18.7 กิโลแคลอรี/โมล



รูปที่ 4.1 แสดงผลของการกวนที่มีผลต่อการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ที่เวลาใด ๆ ณ อุณหภูมิ 50°C สัญญลักษณ์ที่ใช้ คือ 150 รอบต่อนาที (■), 300 รอบต่อนาที (▲), 600 รอบต่อนาที (□) และ 900 รอบต่อนาที (△)

ค.ศ.1998 Papayannakos และคณะ[22] ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองที่อุณหภูมิสูง คือ 220 และ 235 องศาเซลเซียส โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การทำน้ำมันดีเซลชีวภาพใช้เมทานอลและน้ำมันถั่วเหลืองในอัตราส่วนโดยโมล 6 : 1, 12 : 1, 21 : 1 และ 27 : 1 ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐาน ปฏิกิริยาไปข้างหน้าเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง เมื่อเทียบกับน้ำมันถั่วเหลือง และเมทานอล ปฏิกิริยาไม่ผันกลับ

ค.ศ.2000 Darnoko และคณะ[23] ทำการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (batch reactor) จะสูงขึ้นจนกระทั่งอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นกว่านี้ จะไม่มีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา การเปลี่ยนไปของไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ เกิดขึ้นใน 30 นาทีแรกของปฏิกิริยา ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 6.4 – 14.7 กิโลแคลอรี/โมล ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐาน ปฏิกิริยาไปข้างหน้าเป็นปฏิกิริยาอันดับสองเมื่อเทียบกับน้ำมันปาล์ม ปฏิกิริยาไม่ผันกลับ

ค.ศ.2001 Saka และคณะ[24] ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่พัฒนาวิธีการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยใช้เมทานอลที่สภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical condition) ที่ความดัน 45 – 65 เมกะปาสคาล ที่อุณหภูมิ 350 ถึง 500 องศาเซลเซียส จากการวิจัยพบว่าประสิทธิภาพสูงกว่าการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบเดิม และใช้เวลาดสั้นกว่ามาก โดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ทั้งนี้ต้องพิจารณาในด้านต้นทุน และความปลอดภัยในการผลิต ปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยามูลฐาน ปฏิกิริยาไปข้างหน้าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง เมื่อเทียบกับน้ำมันเรปซิด ปฏิกิริยาไม่ผันกลับ

ส่วนการศึกษาด้านพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในประเทศไทย พบเฉพาะการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยไม่ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา ดังนี้

พ.ศ.2524 [25] เป็นต้นมา ประเทศไทยได้มีงานวิจัยเรื่องการใช้น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันเมล็ดสบู่ดำ น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม รวมถึงเอสเทอร์ของน้ำมันปาล์มเป็นพลังงานทดแทนในเครื่องยนต์ดีเซล สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทยได้ทดลองนำเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester) จากน้ำมันปาล์ม มาเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลด้วย เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่นำมาใช้ทดลองนี้ได้วิจัยผลิตขึ้นในห้องปฏิบัติการ โดยใช้น้ำมันปาล์มดิบทำปฏิกิริยากับเมทานอล มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เอสเทอร์ของน้ำมันปาล์มที่ได้มีความหนืดใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และมีค่าซีเทนสูงกว่าน้ำมันดีเซล ในการทดลองกับเครื่องยนต์พบว่าเครื่องยนต์ให้กำลังเทียบเท่ากับการใช้น้ำมันดีเซลทุกประการ อย่างไรก็ตามไม่มีรายงานการทดลองและผลที่มีต่อเครื่องยนต์เมื่อใช้ในระยะเวลา

พ.ศ.2543 [26] สิทธิศักดิ์ เตรียมเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันจากน้ำมันพืชที่ใช้แล้วของร้านแมคโดนัลด์ พบสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยา คือ ใช้โซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH_3) 1% โดยน้ำหนักในเมทานอล ในอัตราส่วนของน้ำมันพืชที่ใช้แล้วละลายในโทลูอีน 1 : 1 ในอัตราส่วนการทำปฏิกิริยาของน้ำมันพืชที่ใช้แล้วกับเมทานอลเป็น 3.5 : 1 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการศึกษาน้ำมันผสมระหว่างเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่เตรียมได้กับน้ำมันดีเซลที่อัตราส่วนต่าง ๆ และนำมาเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล พบว่าน้ำมันที่ผสมเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน 20 – 50 % โดยปริมาตร มีคุณสมบัติที่อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานของน้ำมันดีเซล

จากรายงานการวิจัยที่ผ่านมาในการหาข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพ ยังไม่มีงานวิจัยใด ๆ เลยที่กล่าวถึง จลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาที่ไม่ถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวล เนื่องมาจากการไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันของน้ำมันพืชกับเมทานอลในส่วนของผลงานวิจัยของ Noureddini และคณะ[21] จะเห็นได้ว่า อัตราการกวนผสม ซึ่งเป็นการยืนยันว่าอัตราการถ่ายเท

มวระหว่างวัฏภาคของน้ำมันและเมทานอล มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้ ในงานวิจัยนี้จะทำการกำจัดปัญหาอัตราการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค โดยการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา เตตระไฮโดรฟูรัล ซึ่งสามารถละลายสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิด ได้ดียังผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้ เป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริง (Intrinsic reaction rate) ไม่ถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาคเป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงสุด หรือเพดานของอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ซึ่งเป็นสาเหตุหลักของการทำงานวิจัยนี้ และจะได้ข้อมูลที่เป็นเกณฑ์อัตราเร็วที่ไว้ใช้อ้างอิงต่อไปในอนาคต

บทที่ 5

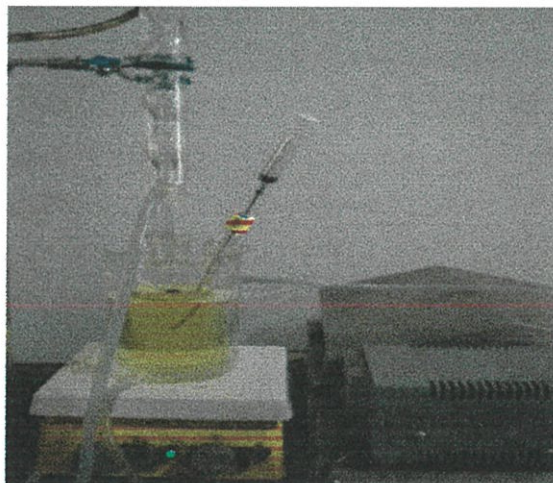
เครื่องมือและการดำเนินงานวิจัย

5.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาข้อมูลจากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ศึกษาสมบัติของวัตถุดิบ
3. ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล
4. วิเคราะห์ความเข้มข้นของแต่ละผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการเก็บตัวอย่าง
5. คำนวณค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ฟังก์ชัน Solver ในโปรแกรม Excel

5.2 อุปกรณ์

1. บิวเรต (Burette)
2. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
3. ปิเปตพร้อมลูกยางแดง (Pipette & bulb)
4. เครื่องชั่งน้ำหนักไฟฟ้า (Analytical balance)
5. บีกเกอร์ (Beaker)
6. ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask)
7. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask)
8. กระจกบอกตวง (Graduated Cylinder)
9. เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ (Gas Chromatograph)
10. ชุดปฏิบัติการทดลอง ดังแสดงในรูป 5.1



รูปที่ 5.1 ชุดปฏิบัติการทดลอง

5.3 สารเคมี

1. น้ำมันปาล์ม ธรรมชาติ
2. เมทานอล 99 % (CH₃OH) เกรดวิเคราะห์
3. เอทานอล 95 % (C₂H₅OH)
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เกรดวิเคราะห์
5. ฟีนอล์ฟทาลีน (1 % ในเอทานอล 95 %)
6. โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเตต (KHP) เกรดวิเคราะห์
7. น้ำกลั่น
8. ไตรแคปรีน (Tricaprin) เป็นสารอ้างอิงมาตรฐาน (Internal standard)
9. Triolein เป็นสารมาตรฐาน (Standard)
10. 1,2-Dioleoylglycerol เป็นสารมาตรฐาน (Standard)
11. 1-Monooleoylglycerol เป็นสารมาตรฐาน (Standard)
12. เตตระไฮโดรฟูราล เกรดวิเคราะห์
13. N-Methyl-N-(Trimethylsilyl) Trifluoroacetamide (MSTFA)
14. ไพรีดีน เกรดวิเคราะห์
15. โซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส
16. กรดไฮโดรคลอริก เกรดวิเคราะห์

5.4 วิธีการทดลอง

5.4.1 ศึกษาสมบัติของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ

หาปริมาณกรดไขมันอิสระ (A. O. C. S. Official Method Ca 5a-40) [27]

5.4.2 การเตรียมสารมาตรฐาน

5.4.2.1 เตรียมสารละลายมาตรฐาน Triolein, 1,2-Dioleoylglycerol, 1-Monooleoylglycerol, น้ำมันดีเซลชีวภาพ ไตรแคปรีน ซึ่งเป็น Internal standard ในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูราล โดยสารละลายมาตรฐานมีความเข้มข้น 80 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

5.4.2.2 นำสารมาตรฐานที่เตรียมได้แต่ละชนิดยกเว้นสารละลายไตรแคปรีนมาผสมกัน ให้มีปริมาตรรวม 2 มิลลิลิตร

5.4.2.3 เติมสารละลายไตรแคปรีนที่เตรียมไว้ 0.1 มิลลิลิตร

5.4.2.4 เติม MSTFA และไพรีดีน อย่างละ 0.1 มิลลิลิตร

5.4.2.5 เขย่า 15 นาที แล้วนำตัวอย่างที่ได้ไปวิเคราะห์ผลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ เพื่อนำผลมาทำกราฟมาตรฐานของสารแต่ละชนิด

5.4.3 การหาค่าความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ [28,29]

คอลัมน์ที่ใช้	Capillary column BP-1
ขนาด	ยาว 2 เมตร X 0.32 มิลลิเมตร
ก๊าซพา (Carrier gas)	ก๊าซฮีเลียม ความดัน 70 psi
Detector	FID อุณหภูมิที่ใช้ 350 องศาเซลเซียส
Injection	อุณหภูมิที่ใช้ 350 องศาเซลเซียส
โปรแกรมอุณหภูมิ	อุณหภูมิคู่อบเริ่มต้นที่ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที อัตราเพิ่มอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียสต่อนาที มีอุณหภูมิสุดท้ายคือ 350 องศาเซลเซียส และทิ้งไว้เป็นเวลา 2 นาที
Split ratio	50 ต่อ 1
ความดันย้อนกลับ	7.5 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร (Back Pressure)

5.4.4 การสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ

5.4.4.1 เตรียมน้ำมันปาล์มผสมเมทานอล เตะตระไฮโดรฟูราลและโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 2 อัตราส่วน ดังนี้

อัตราส่วน ก 1 โมล : 6 โมล : 30 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน : 0.1 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน

อัตราส่วน ข 1 โมล : 4.5 โมล : 30 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน : 0.1 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน

5.4.4.2 นำเมทานอล 1/3 ส่วน ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน ทั้งอัตราส่วน ก และ อัตราส่วน ข เตรียมไว้ก่อน

5.4.4.3 หลังจากนั้นนำตัวอย่างอัตราส่วน ก หรือ ข โดยมีปริมาณเมทานอล 2/3 ส่วน ปริมาณน้ำมันปาล์ม และปริมาณตะตระไฮโดรฟูราล ไม่เปลี่ยนแปลง ยกเว้น โซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) ที่ต่อเข้ากับเครื่องควบแน่น โดยมีการกวนผสมความเร็วรอบประมาณ 300 รอบต่อนาที แขนในอ่างน้ำที่ควบคุมอุณหภูมิ ตามรูปที่ 5.1 ช่วงอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพคือ 30 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส

- 5.4.4.4 เมื่อได้อุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ นำเมทานอล 1/3 ส่วน ที่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์ละลายอยู่ที่เตรียมไว้ในข้อที่ 5.4.4.2 ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ
- 5.4.4.5 เก็บตัวอย่างของเหลวที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ณ เวลาใด ๆ ตัวอย่าง 2 มิลลิลิตร ที่เก็บได้จะถูกนำมาหยุดปฏิกิริยาด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ปริมาตร 2 มิลลิลิตร
- 5.4.4.6 นำชั้นบนของตัวอย่างล้างด้วยน้ำอุ่น 2 ครั้ง จากนั้นอบในตู้อบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำตัวอย่างดูดซับปริมาณน้ำที่หลงเหลืออยู่ด้วยโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส
- 5.4.4.7 นำตัวอย่างที่ได้ไปเตรียมวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ ตามข้อที่ 5.4.5

5.4.5 การเตรียมตัวอย่างเพื่อวิเคราะห์ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์และน้ำมันดีเซลชีวภาพ ในตัวอย่าง

- 5.4.5.1 ชั่งตัวอย่าง 160 มิลลิกรัม เติมเตตระไฮโดรฟูรอล 1.81 มิลลิลิตร
- 5.4.5.2 เติม สารละลายไตรเคปรีน MSTFA และไพรีดีน อย่างละ 0.1 มิลลิลิตร
- 5.4.5.3 เขย่า 15 นาที นำตัวอย่างที่เตรียมได้ไปวิเคราะห์หาความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

5.4.6 การคำนวณผลการทดลอง

- 5.4.6.1 ความเข้มข้นของโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์และน้ำมันดีเซลชีวภาพ ที่ได้จากการทดลอง ณ อุณหภูมิใด ๆ นำมาคำนวณหาค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาตามแบบจำลองจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ซึ่งแสดงอยู่ที่หัวข้อ 3.2.1 การวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์
- 5.4.6.2 นำค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ มาเขียนกราฟอาร์เรเนียส (Arrhenius plot) ระหว่างค่า $\ln k$ กับ $1/T$ โดยทั่วไปอุณหภูมิจะมีผลต่ออัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งสามารถเขียนให้อยู่ในรูปของฟังก์ชันอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) คือ

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad 5.1$$

เมื่อ A หมายถึง แฟกเตอร์ความถี่ (Frequency factor) หน่วยของ A จะมีหน่วย

เดียวกับ k ซึ่งขึ้นกับว่าเป็นปฏิกิริยาแบบใด

E_a หมายถึง พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy) ($\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}$)

R หมายถึง ค่าคงที่ของแก๊สอุดมคติ (Gas constant) ($=1.987 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $\cdot \text{K}^{-1}$)

T หมายถึง อุณหภูมิ (K)

จัดรูปสมการใหม่จะได้

$$\ln k = \ln A - E_a/RT \quad 5.2$$

ได้ความชันมีค่าเท่ากับ $-E_a/2.303R$ จากความชันนี้สามารถหาค่าพลังงานก่อกัม-
มันต์ (E_a) ส่วนค่าแฟกเตอร์ความถี่ (A) คำนวณจากสมการ 5.2

บทที่ 6

ผลการทดลองและวิเคราะห์ข้อมูล

ในบทนี้จะแสดงผลการทดลองและผลวิเคราะห์ที่สำคัญที่นำไปสู่ข้อสรุปตามวัตถุประสงค์ของการทดลองเท่านั้นสำหรับผลการทดลองทั้งหมดจะแสดงอยู่ในภาคผนวก

6.1 ปริมาณกรดไขมันอิสระ[27]

ปริมาณกรดไขมันอิสระ, % โดยน้ำหนัก

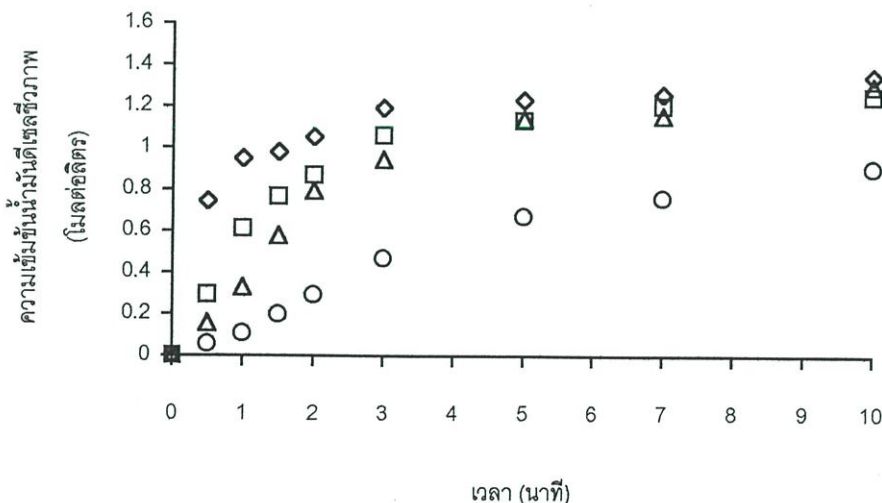
ที่ใช้ในอัตราส่วน ก คือ 0.106 %

ที่ใช้ในอัตราส่วน ข คือ 0.104 %

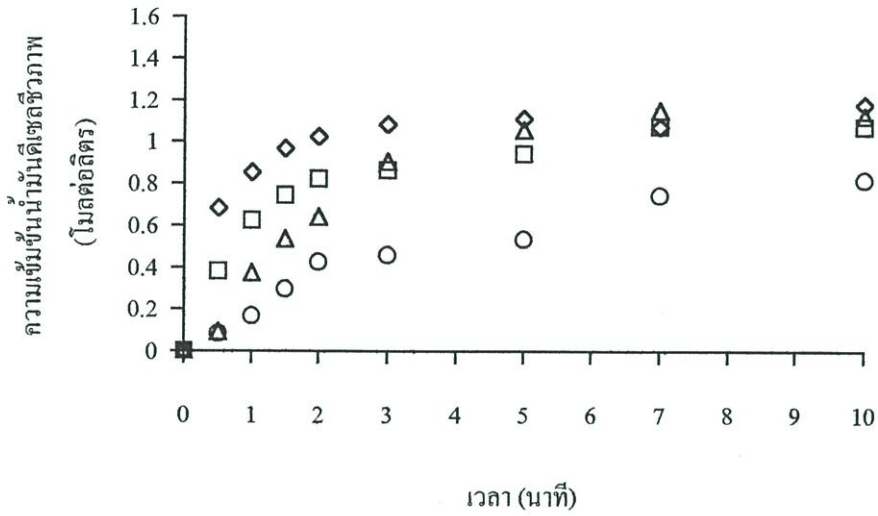
ซึ่งแสดงว่าน้ำมันที่ใช้มีกรดไขมันอิสระน้อยมาก จนอาจจะทิ้งได้ และปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพียงอย่างเดียว

6.2 ผลการทดลอง

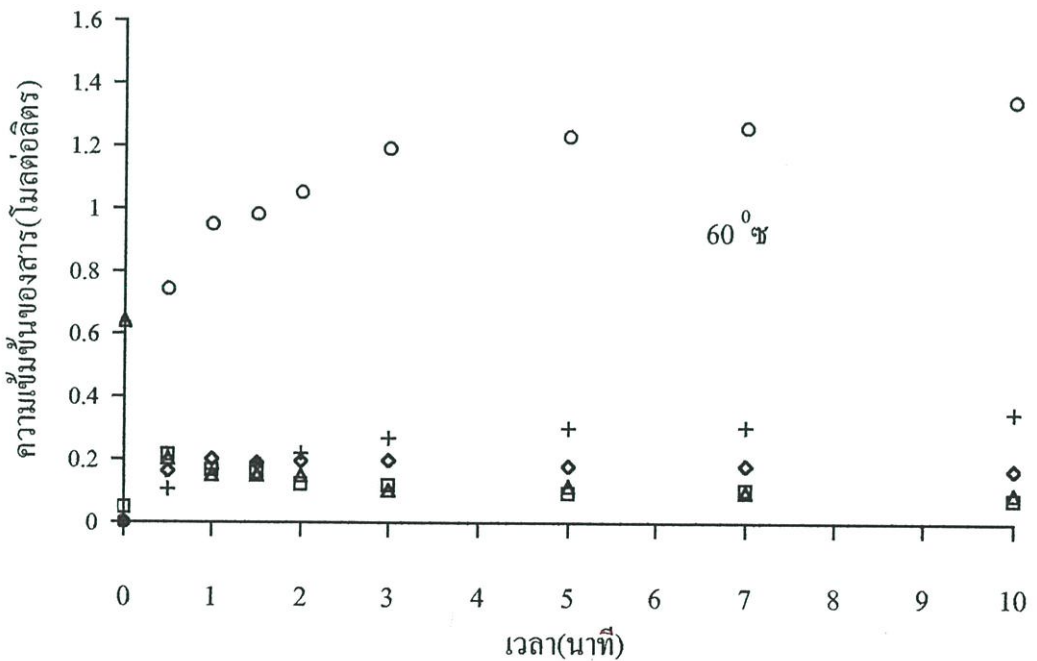
จากการทดลองอุณหภูมิจะมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา คือ ถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้เกิดน้ำมันดีเซลชีวภาพในปริมาณที่สูงขึ้น ดังรูป 6.1 และ 6.2 นอกจากนี้ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่เวลาใด ๆ ได้แสดงไว้ดังรูป 6.3 และ 6.4



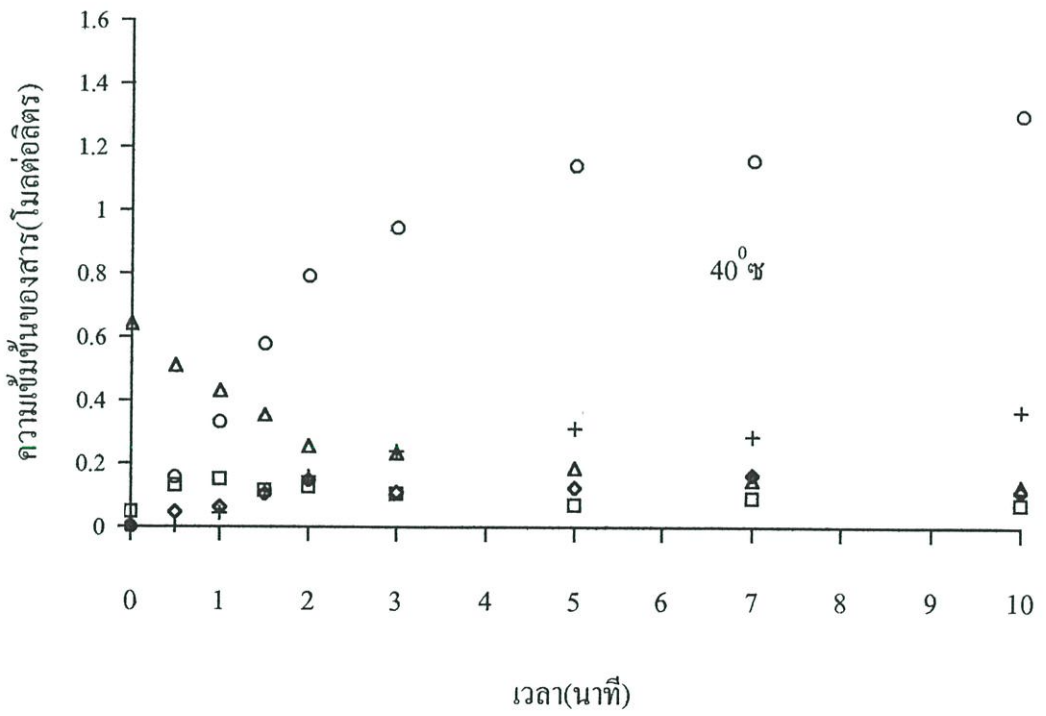
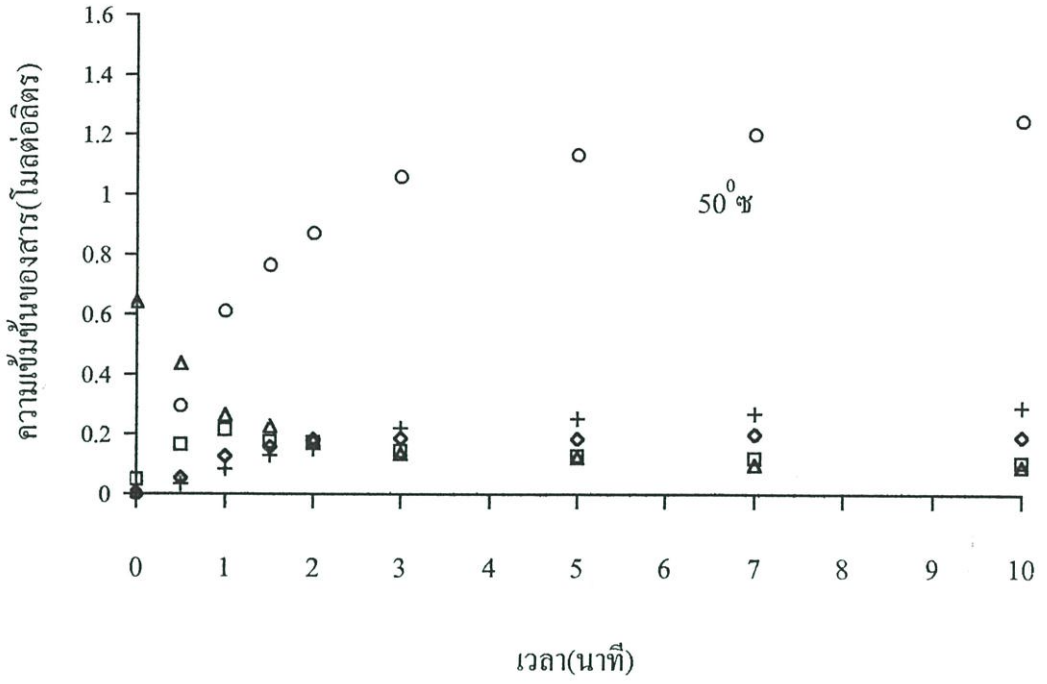
รูปที่ 6.1 ปริมาณน้ำมันดีเซลชีวภาพที่สังเคราะห์ได้ ที่อุณหภูมิ และเวลาต่าง ๆ ที่อัตราส่วน ก (อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 1: 6) สัญลักษณ์ที่ใช้ คือ 60°C (◇), 50°C (□), 40°C (△) และ 30°C (○)



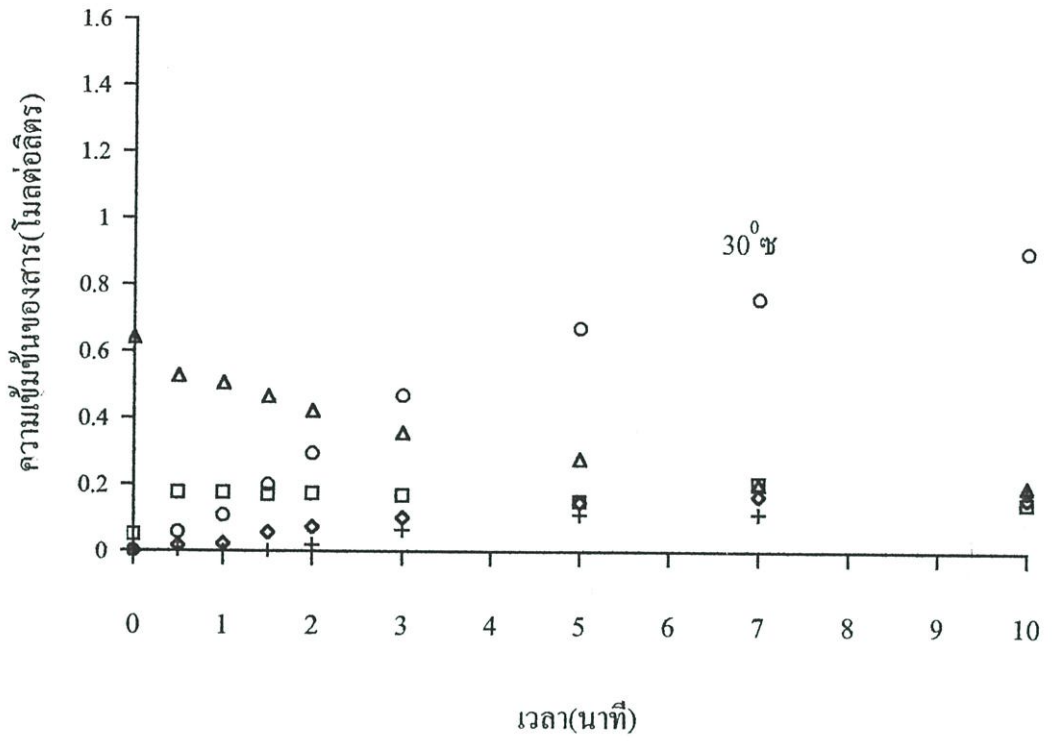
รูปที่ 6.2 ปริมาณน้ำมันคีเลสเตอรอลที่สังเคราะห์ได้ ที่อุณหภูมิ และเวลาต่าง ๆ ที่อัตราส่วน ข (อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปลาล์มต่อเมทานอล 1: 4.5) สัญลักษณ์ที่ใช้ คือ 60°C (◇), 50°C (□), 40°C (△) และ 30°C (○)



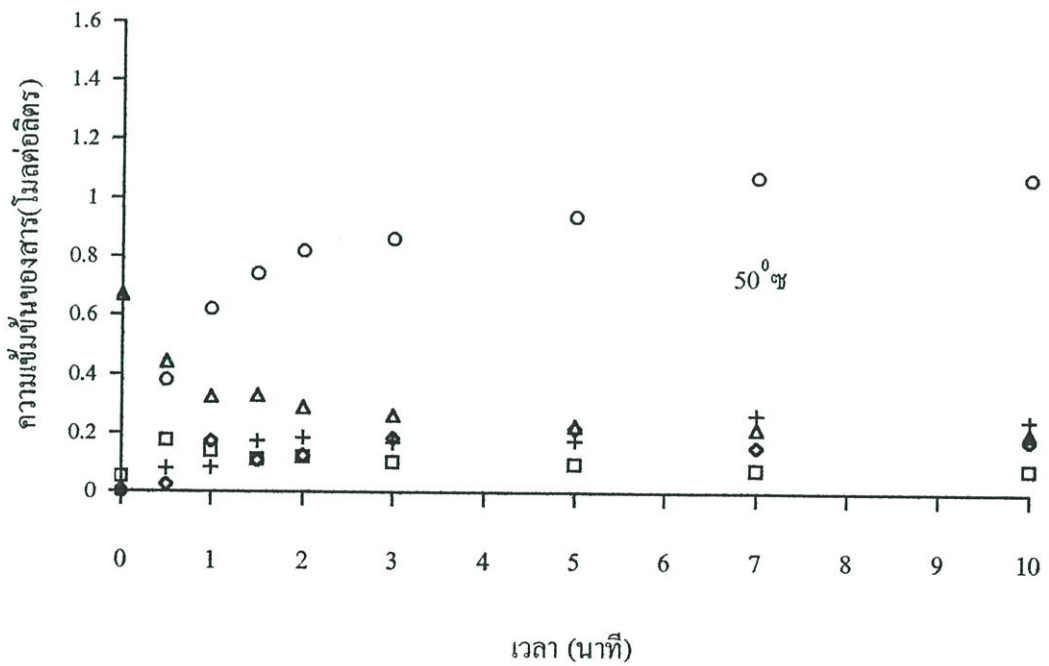
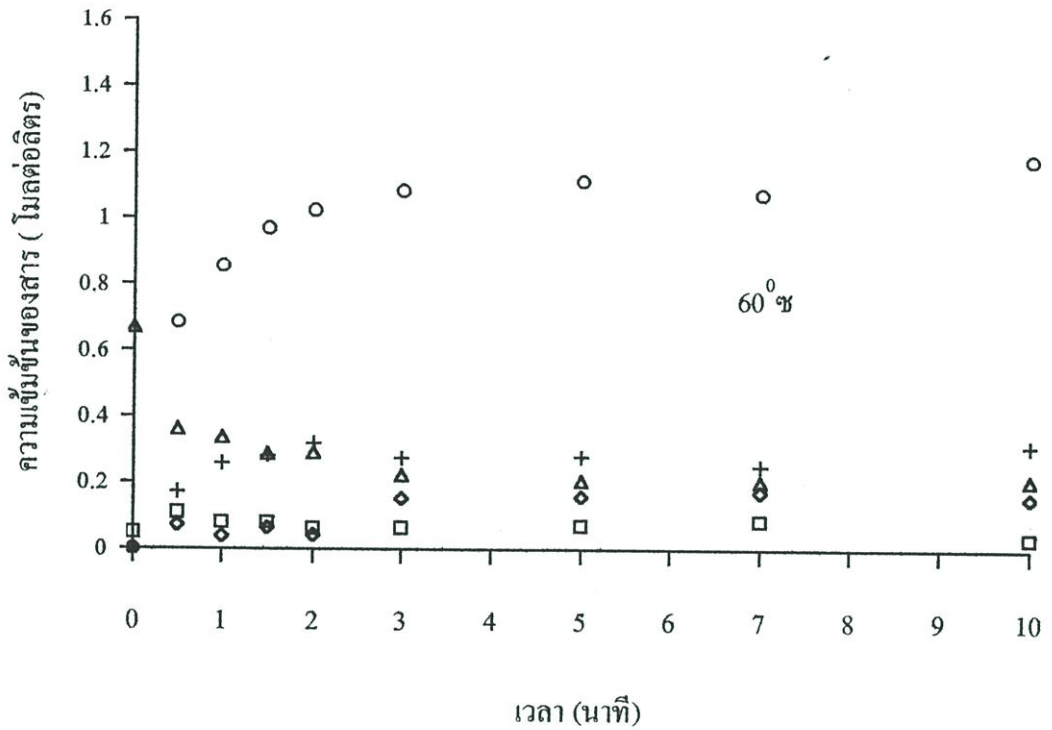
รูปที่ 6.3 ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปลาล์มกับเมทานอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่อัตราส่วน ข สัญลักษณ์ที่ใช้ คือ น้ำมันคีเลสเตอรอล(O), โมโนคลอไรด์ (◇), ไดคลอไรด์ (□), ไตรคลอไรด์ (△), คลอรีน (+)



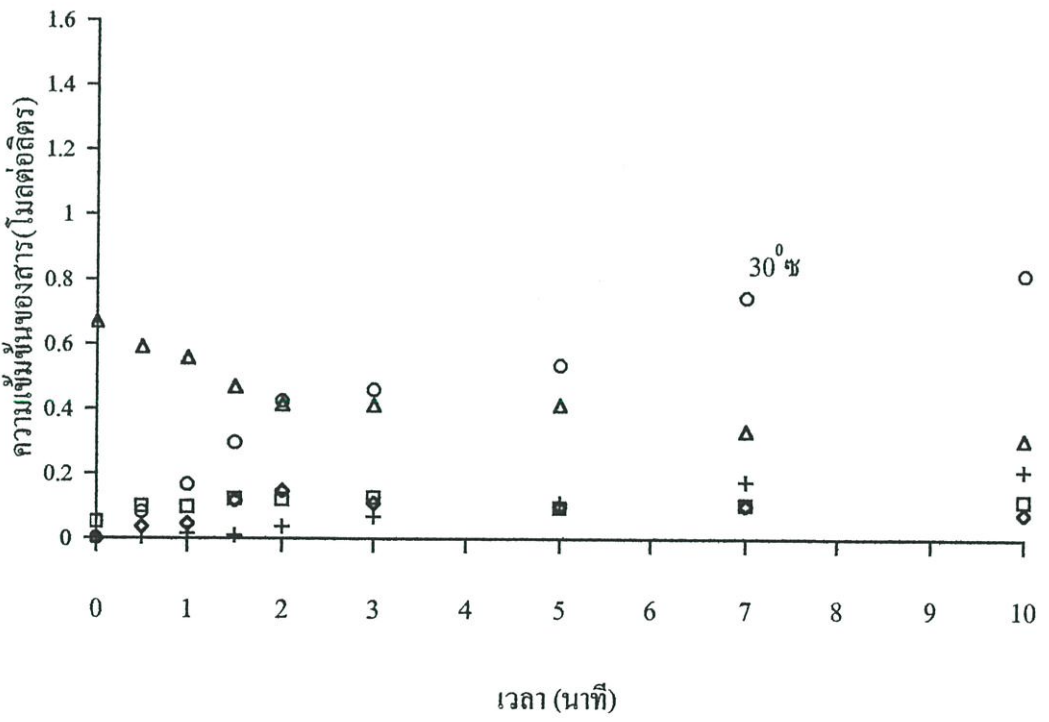
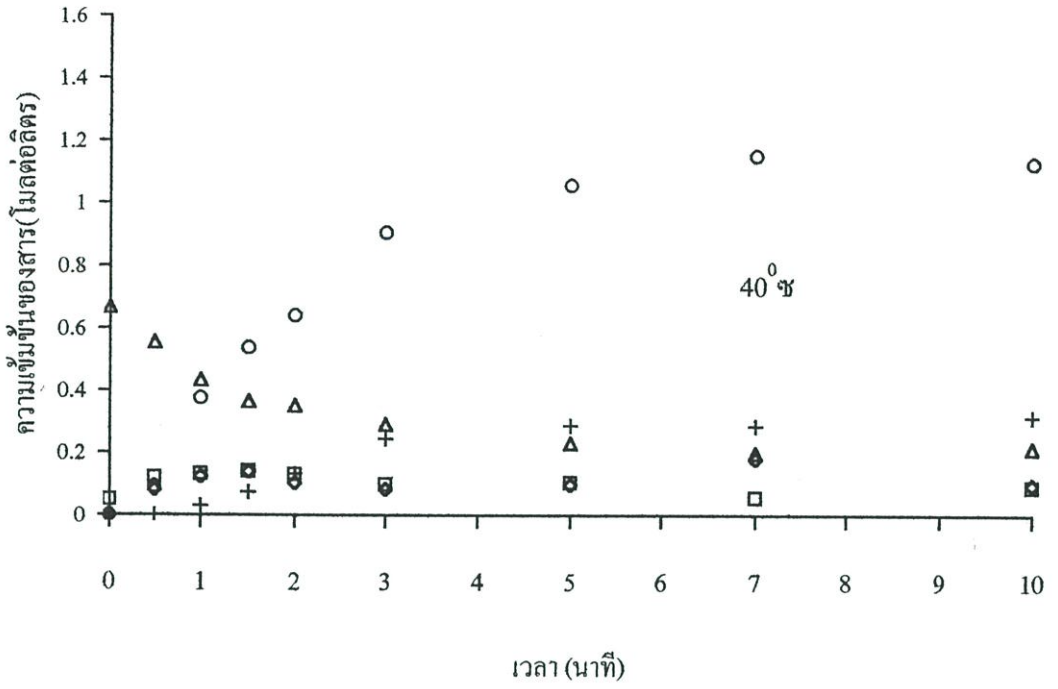
รูปที่ 6.3 (ต่อ)



รูปที่ 6.3 (ต่อ)



รูปที่ 6.4 ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่อัตราส่วน x สัญญลักษณ์ที่ใช้ คือ น้ำมันดีเซลชีวภาพ(O), โมโนกลีเซอไรด์ (◇), ไดกลีเซอไรด์ (□), ไตรกลีเซอไรด์ (Δ), กลีเซอริน (+)



รูปที่ 6.4 (ต่อ)

6.3 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

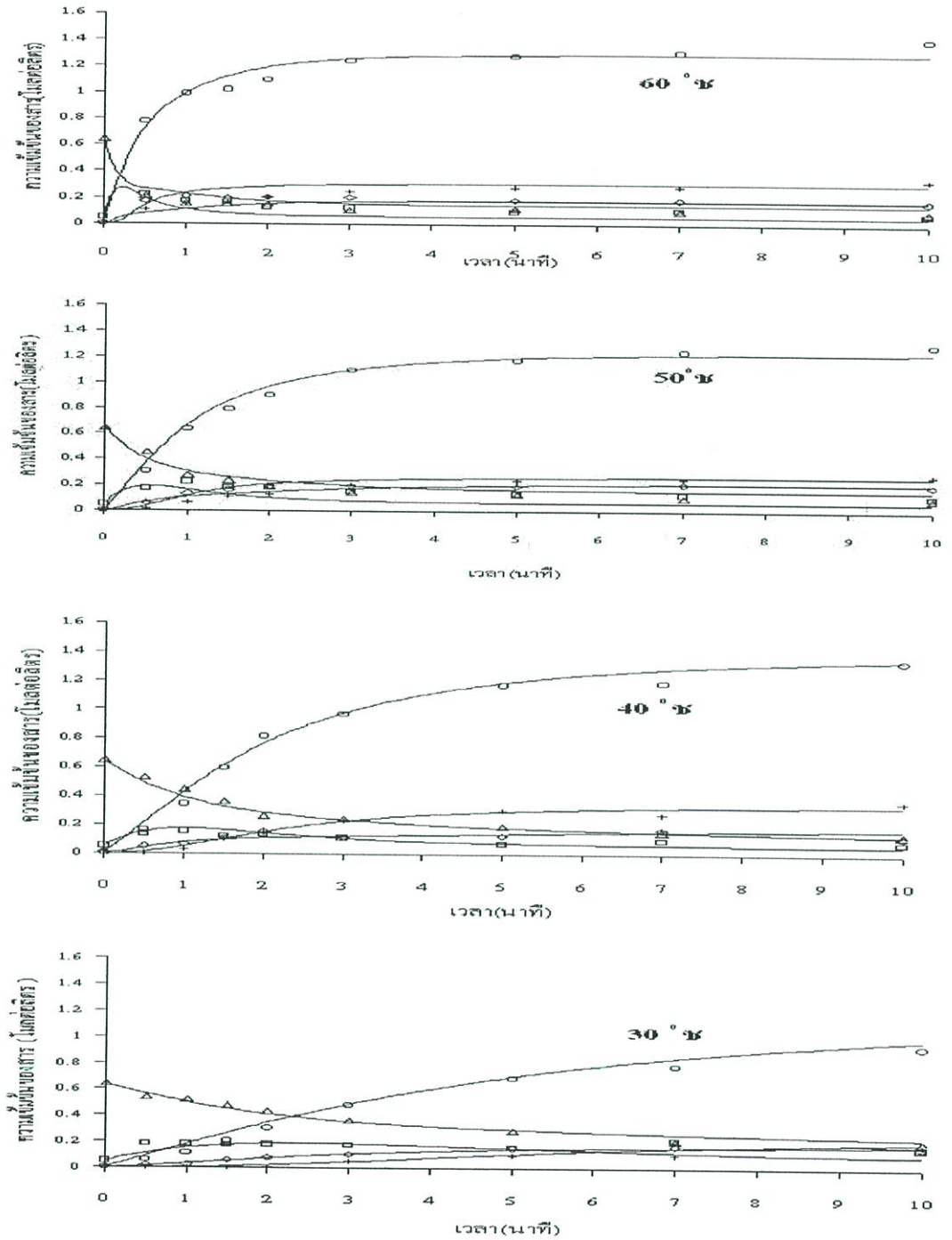
6.3.1 ผลของค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา

เนื่องจากค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ \ln อุณหภูมิเดียวกันผลการทดลองจากอัตราส่วน k และ x จะมีค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเดียวกัน และผลจากการคำนวณโดยใช้ฟังก์ชัน Solver ได้ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา ดังตารางที่ 6.1 และให้ผลรวมความแตกต่างระหว่างค่าที่ได้จากการทดลองและการคำนวณมีค่ายกกำลังสองน้อยที่สุดของอัตราส่วน k และ x ที่อุณหภูมิ 30 40 50 และ 60°ซ เป็น 0.066 0.066 0.107 และ 0.176 (โมลต่อลิตร)² และ 0.140 0.085 0.087 และ 0.102 (โมลต่อลิตร)² ตามลำดับ

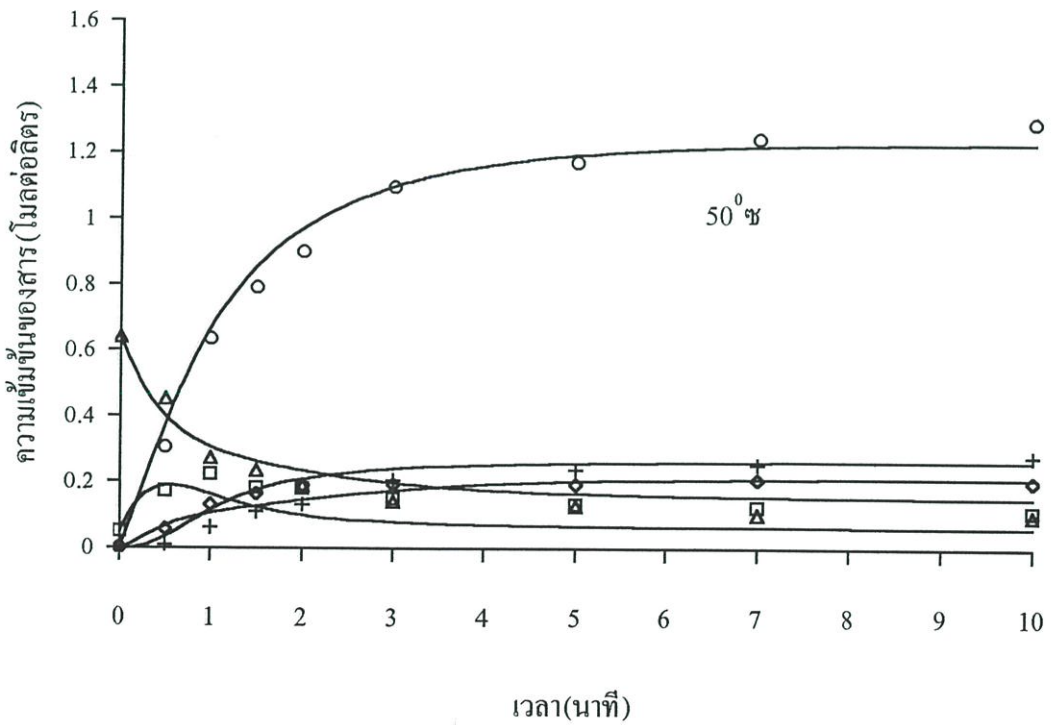
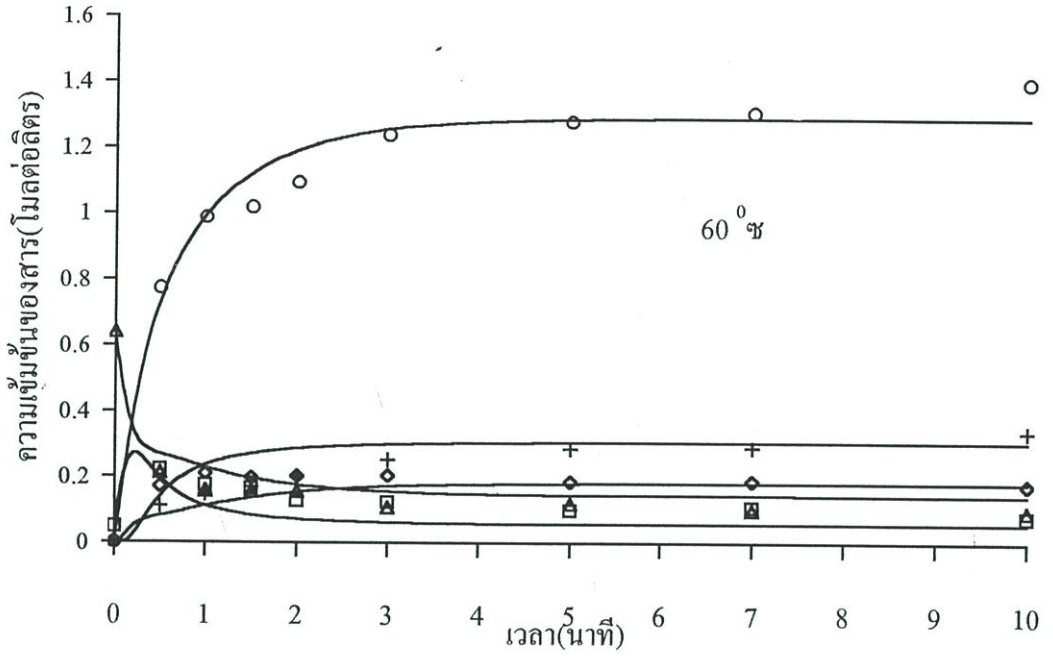
ตารางที่ 6.1 ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา [k_i ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)] ณ อุณหภูมิต่าง ๆ

k_i	30°ซ	40°ซ	50°ซ	60°ซ
k_1	0.063	0.139	0.257	0.785
k_2	0.396	0.595	1.427	4.249
k_3	0.090	0.253	0.391	0.587
k_4	0.066	0.155	0.263	0.395
k_5	0.088	0.374	0.686	2.219
k_6	0.199	0.373	1.272	2.805

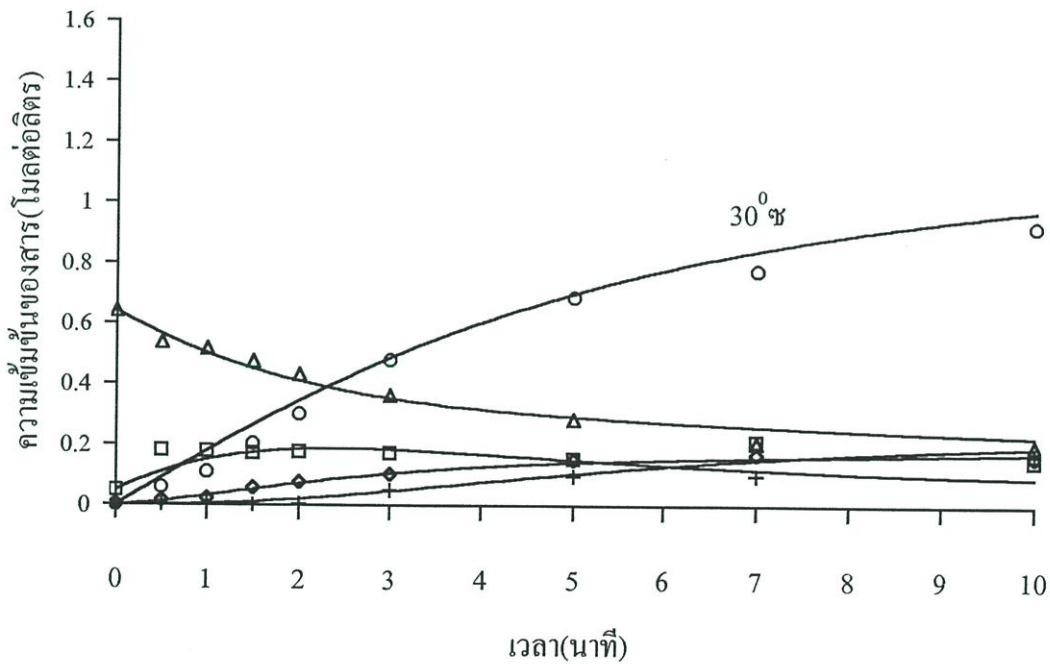
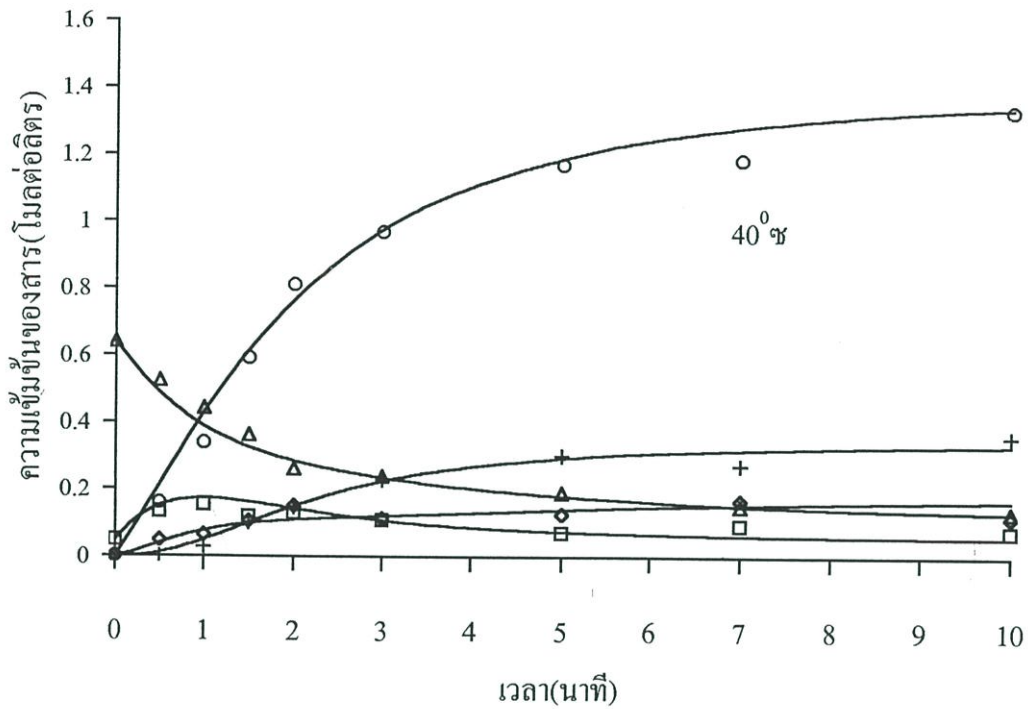
เมื่อนำค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาที่ได้ในตารางที่ 6.1 มาใช้คำนวณหาความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ด้วยสมการ 3.24 – 3.29 ตามวิธีของการคำนวณเชิงตัวเลขของออยเลอร์ (ตามสมการ 3.30 – 3.35) จะได้ผลเป็นเส้นกราฟแสดงความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาที่รานส์เอสเตอร์ฟิเลชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่อัตราส่วน k และ x ดังแสดงในรูปที่ 6.5 - 6.8



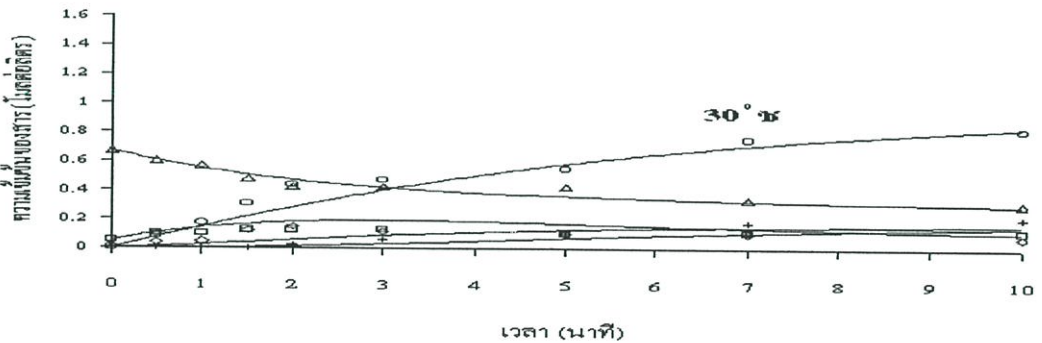
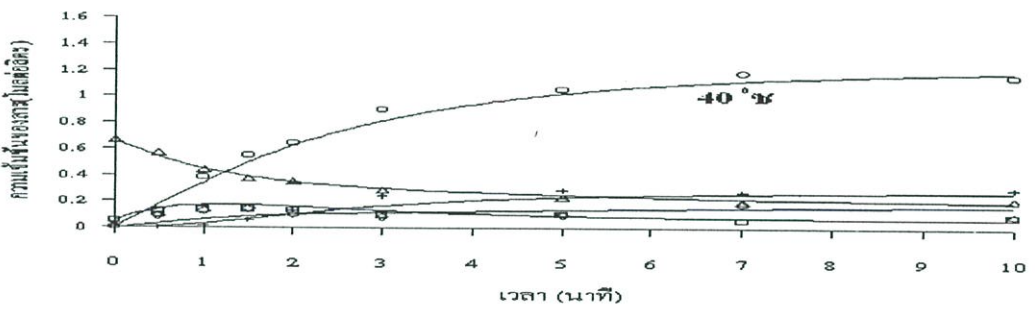
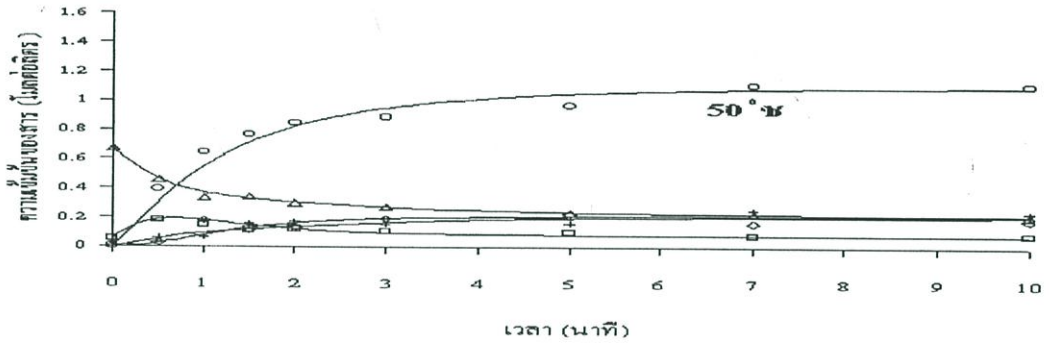
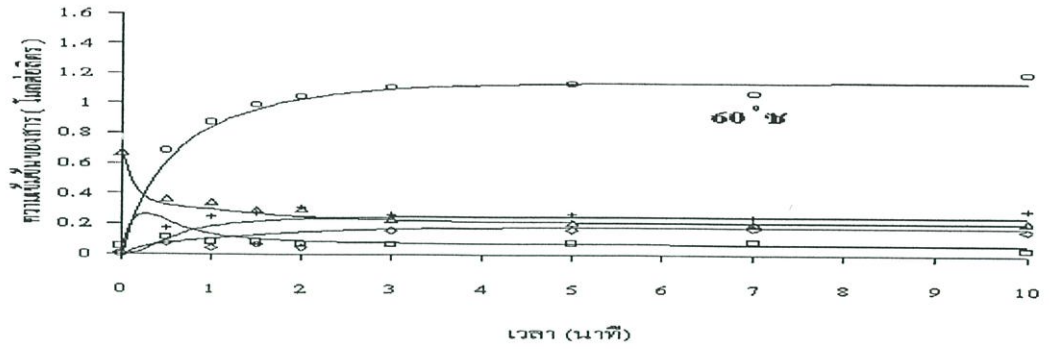
รูปที่ 6.5 เปรียบเทียบความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมัน-ปาล์มกับเมทานอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่อัตราส่วน ก สัมมูลลักษณะที่ใช้ คือ น้ำมันดีเซลชีวภาพ(○), โมโนกลีเซอไรด์ (◇), ไดกลีเซอไรด์ (□), ไตรกลีเซอไรด์ (Δ), กลีเซอริน (+) เส้นทึบ คือ ผลการคำนวณหาค่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาจากแบบจำลองจลนพลศาสตร์



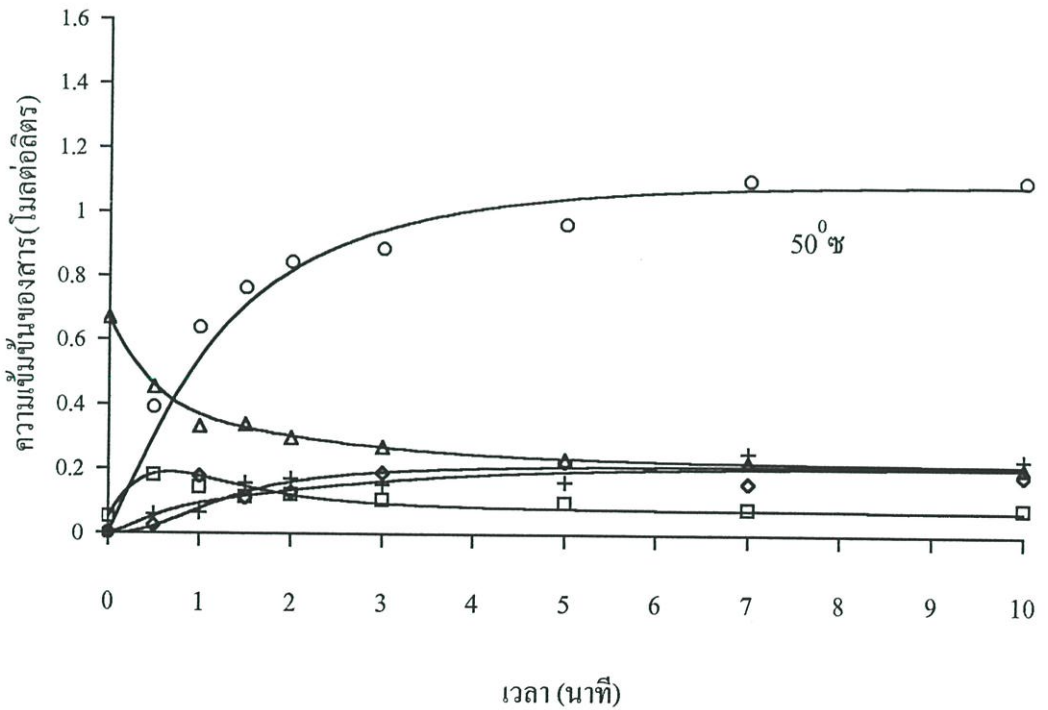
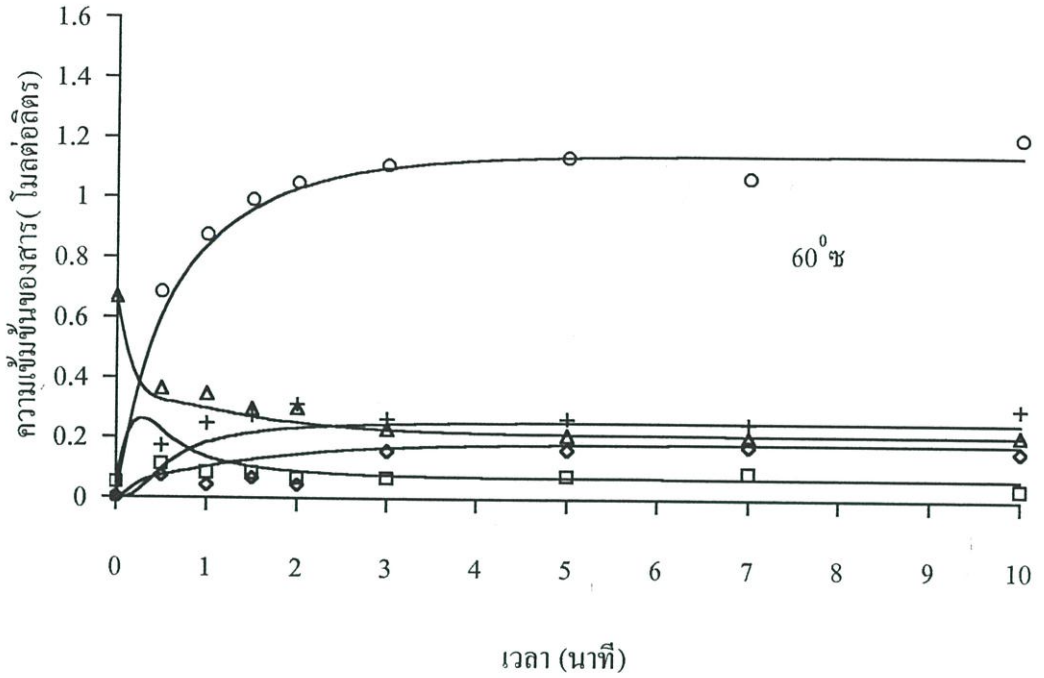
รูปที่ 6.6 ความเข้มข้นของสารต่างๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่อัตราส่วน η สัญลักษณ์กษณ์ที่ใช้ คือ น้ำมันดีเซลชีวภาพ (○), โมโนกลีเซอไรด์ (◇), ไดกลีเซอไรด์ (□), ไตรกลีเซอไรด์ (△), กลีเซอริน (+) เส้นทึบ คือ ผลการคำนวณหาค่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาจากแบบจำลองจลนพลศาสตร์



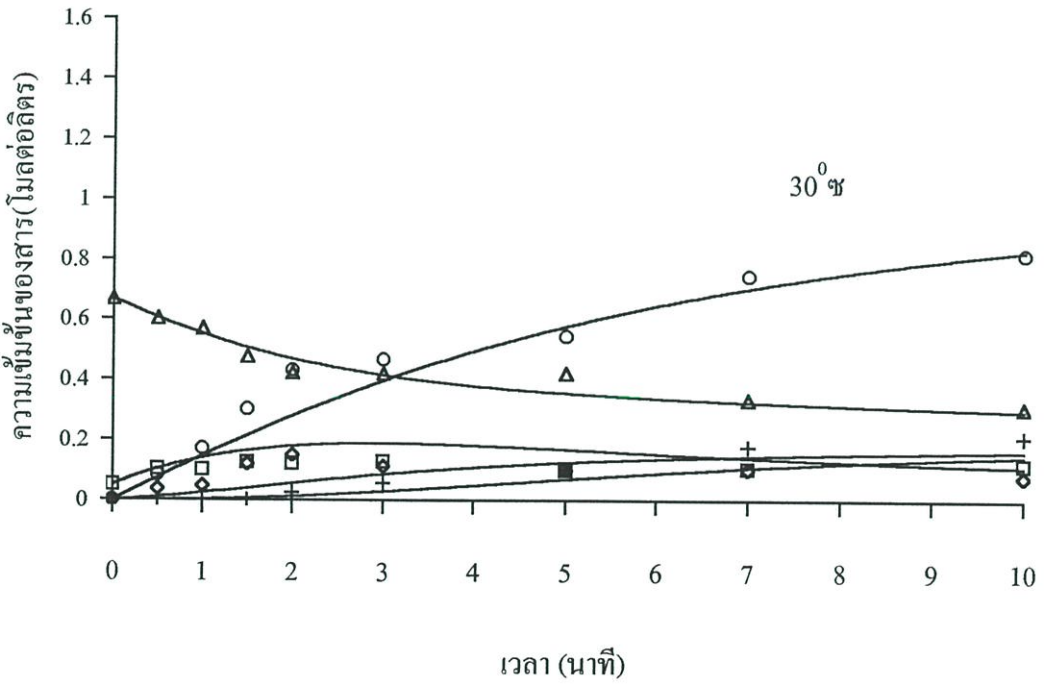
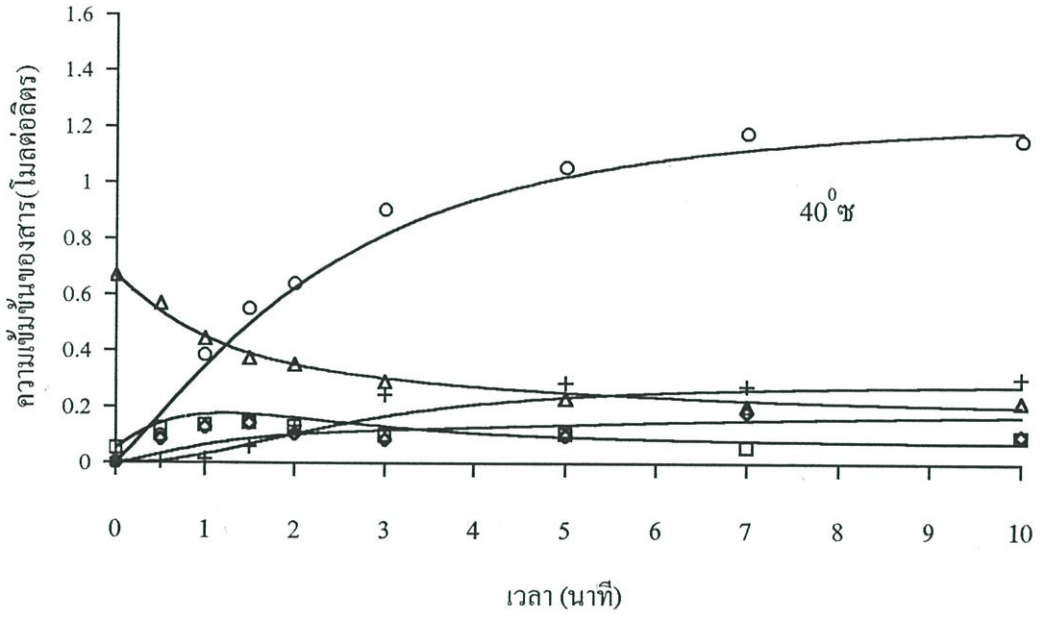
รูปที่ 6.6 (ต่อ)



รูปที่ 6.7 เปรียบเทียบความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริเฟเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่อัตราส่วน x ตัวถูกละลายที่ใช้ คือ น้ำมันดีเซลชีวภาพ(O), โมโนกลีเซอไรด์ (\diamond), ไดกลีเซอไรด์ (\square), ไตรกลีเซอไรด์ (Δ), กลีเซอริน (+) เส้นทึบ คือ ผลการคำนวณหาค่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาจากแบบจำลองจลนพลศาสตร์



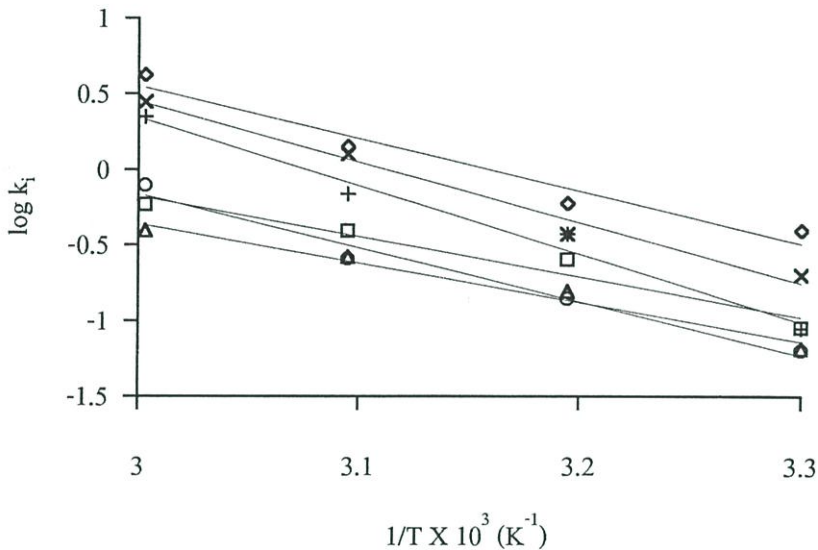
รูปที่ 6.8 ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ ที่อัตราส่วน x สัญลักษณ์ที่ใช้ คือ น้ำมันดีเซลชีวภาพ (O), โมโนกลีเซอไรด์ (\diamond), ไดกลีเซอไรด์ (\square), ไตรกลีเซอไรด์ (Δ), กลีเซอริน (+) เส้นทึบ คือ ผลการคำนวณหาค่าอัตราเร็วของปฏิกิริยาจากแบบจำลองจลนพลศาสตร์



รูปที่ 6.8 (ต่อ)

6.3.2 ผลการวิเคราะห์ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) และค่าแฟกเตอร์ความถี่ (A)

เมื่อนำค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ มาเขียนกราฟลอการิทึมของ k กับ $1/T$ ได้ผลดังรูปที่ 6.9 มีความชันเท่ากับ $-E_a/2.303R$ จากความชันนี้สามารถหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) ส่วนค่าแฟกเตอร์ความถี่ (A) คำนวณจากสมการ 5.2 ค่าทั้งสองได้แสดงผลไว้ในตารางที่ 6.2



รูปที่ 6.9 กราฟอาร์เรเนียสของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูราล สัญลักษณ์ที่ใช้ คือ $k_1(O)$, $k_2(\diamond)$, $k_3(\square)$, $k_4(\Delta)$, $k_5(+)$, และ $k_6(X)$

ตารางที่ 6.2 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์และแฟกเตอร์ความถี่ของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพในตัวทำละลาย

ปฏิกิริยา	A ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	E_a ($\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1}$)	R^2
TG-DG (k_1)	3.78×10^4	16,318	0.978
DG-TG (k_2)	5.95×10^4	15,922	0.952
DG-MG (k_3)	2.60×10^3	12,256	0.952
MG-DG (k_4)	1.72×10^3	11,911	0.978
MG-GL (k_5)	1.04×10^6	20,615	0.980
GL-MG (k_6)	2.60×10^5	18,332	0.983

เมื่อ R^2 คือ Coefficient of Determination

ตารางที่ 6.3 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เปรียบเทียบ

ปฏิกิริยา	E_a^1 (cal·mol ⁻¹)	E_a^2 (cal·mol ⁻¹)	E_a^3 (cal·mol ⁻¹)	E_a^{3*} (cal·mol ⁻¹)
TG-DG (k_1)	16,318	17,092	13,445	13,600
DG-TG (k_2)	15,922	15,925	9,932	9,783
DG-MG (k_3)	12,256	12,137	19,860	18,769
MG-DG (k_4)	11,911	15,816	14,639	11,177
MG-GL (k_5)	20,615	10,693	6,421	5,182
GL-MG (k_6)	18,332	8,181	9,588	9,873

เมื่อ ¹ ผลการทดลองของงานวิจัยนี้

² ผลการทดลองของ Freedman และคณะ

^{3,3*} ผลการทดลองของ Nouredini และคณะที่ความเร็วรอบการกวน 300 และ 600 รอบต่อนาที ตามลำดับ

ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ได้จากการทดลองของงานวิจัยนี้เมื่อเปรียบเทียบกับผลการศึกษาดนพลศาสตร์ของผลงานวิจัยอื่นดังแสดงไว้ในตารางที่ 6.3 พบว่า Freedman และคณะ (1986)[14] รายงานผลการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันถั่วเหลืองและนอร์มัลบิวทานอล ได้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ส่วนใหญ่อยู่ในช่วงใกล้เคียงกัน ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าที่อุณหภูมิ 20 ถึง 60°C ความสามารถในการละลายของนอร์มัลบิวทานอลในน้ำมันพืชจะดีกว่าเมทานอลอย่างมาก ยังผลให้การเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยตรงมิได้ถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค สำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์ของ Nouredini และคณะ (1997) [21] รายงานผลการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอล ที่อุณหภูมิ 30 ถึง 70°C ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีพลังงานก่อกัมมันต์ช่วง MG เปลี่ยนเป็น GL มีค่าค่อนข้างต่ำ ซึ่งอาจอนุมานได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค ถึงแม้จะมีการเพิ่มรอบของการกวนผสมจาก 300 เป็น 600 รอบต่อนาที แล้วก็ตาม Connors[30] ได้กล่าวถึงปฏิกิริยาที่ถูกจำกัดด้วยอัตราเร็วด้วยการแพร่ในสารละลายจะมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์อยู่ในช่วง 2 – 6 กิโลแคลอรี/โมล ซึ่งค่าที่ค่อนข้างต่ำนี้ได้อธิบายว่าเป็นผลของอุณหภูมิที่มีต่อความหนืดของสารละลาย

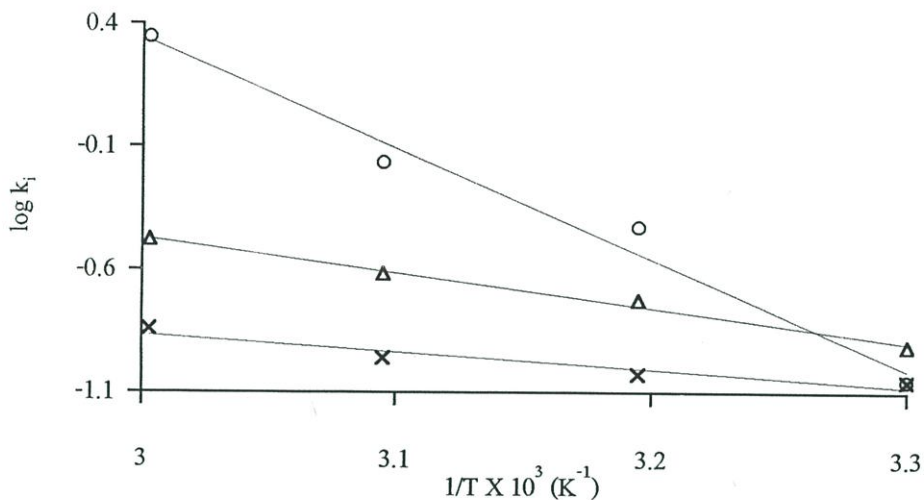
ผลของการกวนที่มีต่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของของเหลวในของเหลวในถึงกวนนั้น ไม่ได้มีความสัมพันธ์รายงานไว้ Treybal[31] และ Green[32] ได้แนะนำให้ใช้ความสัมพันธ์ของการกวนผสมเม็ดของแข็งในของเหลวในถึงกวนแทน เพื่อหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล ดังนั้น

เพื่อวิเคราะห์ว่าอุณหภูมิมีผลอย่างไรต่อค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล จะนำความสัมพันธ์ต่อไปนี้มาอธิบาย[33]

$$Sh = 0.267Sc^{1/4}Re^{3/4}Np^{1/4}(d_T^4/Vd_i)^{1/4} \quad 6.1$$

เมื่อ	$Sh = k_c d_T / D_{AB}$;	$Sc = \nu / D_{AB}$;
	$Re = Nd_i^2 \rho_L / \mu_L$;	$Np = P / \rho_L N^3 d_i^5$
k_c	หมายถึง	สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (mass transfer coefficient) (m/s)
d_T	หมายถึง	เส้นผ่าศูนย์กลางเครื่องปฏิกรณ์ (m)
D_{AB}	หมายถึง	สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) (m^2/s)
ν	หมายถึง	kinematic viscosity ของของเหลว (m^2/s)
N	หมายถึง	รอบของการหมุน (รอบต่อวินาที)
d_i	หมายถึง	เส้นผ่าศูนย์กลางใบพัด (m)
ρ_L	หมายถึง	ความหนาแน่นของของเหลว (kg/m^3)
μ_L	หมายถึง	ความหนืดของของเหลว ($kg / m.s$)
P	หมายถึง	กำลังงานในการกวน (watt หรือ $kg \cdot m^2/s^3$)
V	หมายถึง	ปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ (m^3)

จากความสัมพันธ์ของตัวแปรไร้มิติสามารถเขียนกราฟลอการิทึมของ k_c กับ $1/T$ เปรียบเทียบกับลอการิทึมของ k_s (ผลงานวิจัยนี้) และ k_s' (ช่วง MG เปลี่ยนเป็น GL ความเร็ว 300 รอบต่อนาที ของ Nouredini และคณะ [21]) กับ $1/T$



รูปที่ 6.10 กราฟลอการิทึมของ k_c กับ $1/T$ เทียบกับกราฟลอการิทึมของ k_s และ k'_s กับ $1/T$ สัญลักษณ์ที่ใช้ คือ k_s (O) k'_s (Δ) และ k_c (X)

จากกราฟในรูปที่ 6.10 เส้นกราฟค่า k_s มีค่าความชันมากกว่าเส้นกราฟค่า k_c ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาอย่างมาก เมื่อเทียบกับอัตราการถ่ายเทมวล ส่วนเส้นกราฟค่า k'_s มีค่าความชันใกล้เคียงกับเส้นกราฟค่า k_c แสดงว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ได้ในกรณีนี้อยู่ในระดับต่ำ ยังผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้จะถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค

6.3.3 การเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในตัวทำละลายเทียบกับเมื่อไม่มีตัวทำละลาย

เมื่อนำค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที จากงานวิจัยนี้ กับงานวิจัยของ Nouredini และคณะ [21] ดังแสดงไว้ในตารางที่ 6.4 มาวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่เวลาใด ๆ ด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป Polymath 5.0 [34] โดยใช้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา 3.24 – 3.29 แล้วนำข้อมูลที่ได้เขียนกราฟความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ที่เวลาใด ๆ ได้ผลดังแสดงในรูปที่ 6.11 และ 6.12

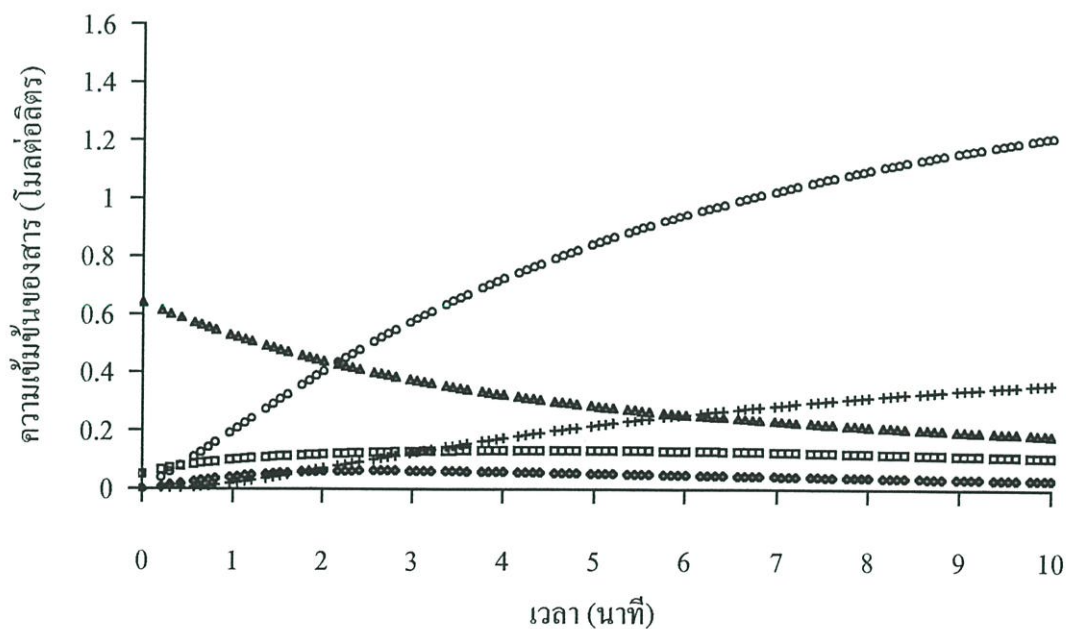
ตารางที่ 6.4 ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา [k_i ($\text{dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)] ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที จากงานวิจัยนี้ กับงานวิจัยของ Nouredini และคณะ [21]

k_i	50° ซ ¹	50° ซ ²
k_1	0.050	0.257
k_2	0.110	1.427
k_3	0.215	0.391
k_4	1.228	0.263
k_5	0.242	0.686
k_6	0.007	1.272

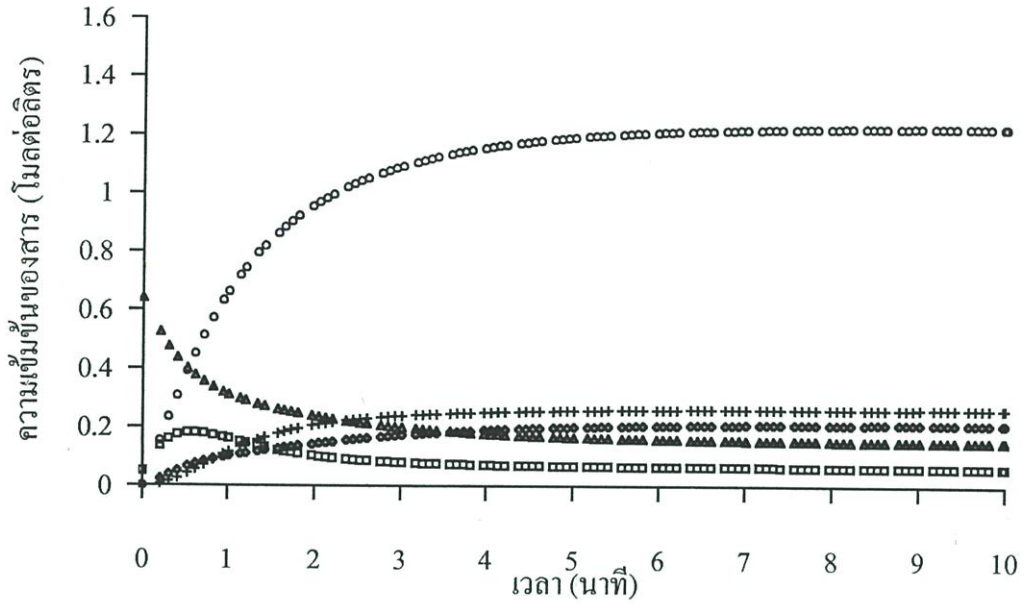
¹ ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา งานวิจัยของ Nouredini และคณะ

² ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา งานวิจัยนี้ อัตราส่วน ก (อัตราส่วนโดย

โมลน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 1: 6)



รูปที่ 6.11 ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ จากงานวิจัยของ Nouredini และคณะ สัญลักษณ์ที่ใช้ คือ น้ำมันดีเซลชีวภาพ (O), โมโนกลีเซอไรด์ (◇), ไดกลีเซอไรด์ (□), ไตรกลีเซอไรด์ (△) และ กลีเซอริน (+)



รูปที่ 6.12 ความเข้มข้นของสารต่าง ๆ ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลในตัวทำละลายที่เวลาใด ๆ ที่อุณหภูมิใด ๆ จากงานวิจัยนี้ อัตราส่วน ก (อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 1: 6) สัญลักษณ์ที่ใช้ คือ น้ำมันดีเซลชีวภาพ (O), โมนอกลิเซอไรด์ (◇), ไดกลีเซอไรด์ (□), ไตรกลีเซอไรด์ (Δ) และ กลีเซอริน (+)

จากรูปที่ 6.12 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อมีตัวทำละลายอยู่ด้วยจะเกิดขึ้นเร็วกว่ารูปที่ 6.11 เป็นเพราะอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้จะไม่ถูกจำกัดด้วยการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นเร็ว อันเนื่องมาจากเตตระไฮโดรฟูราดซึ่งเป็นตัวทำละลายร่วมช่วยให้ความสามารถการละลายของเมทานอลและน้ำมันพืชรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันได้ดี

บทที่ 7

สรุปผลการทดลอง

จากปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีน้อยมาก อัตราการเกิดน้ำมันดีเซลชีวภาพที่วัดได้จะอนุมานว่าเกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยานี้ได้เลือกให้เป็นปฏิกิริยามูลฐานแบบผันกลับได้ โดยพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่วัดได้เป็นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่สูงกว่า ที่ได้รายงานไว้ในเอกสารทางวิชาการ ซึ่งเป็นผลอันเนื่องมาจากการเติมตัวทำละลายเตตระไฮโดรฟูราล ช่วยทำให้สารตั้งต้นละลายเป็นเนื้อเดียวกันไม่ถูกแยกออกเป็นสองวัฏภาคที่ไม่ละลายกัน และมีผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาถูกจำกัดด้วยอัตราการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของการเกิดปฏิกิริยาแบบอนุกรมนี้มีค่าที่วัดได้อยู่ในช่วง 11.9 – 20.6 กิโลแคลอรีต่อโมล

อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาที่ได้รายงานไว้ในงานวิจัยนี้คาดว่าจะป็นอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่จะได้มีการอ้างอิงถึงต่อไปในอนาคต เนื่องจากเป็นเสมือนแพดานหรือขอบเขต ช่วงอัตราเร็วของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ จากน้ำมันพืชและเมทานอล ซึ่งอาจนำไปใช้ประกอบการคำนวณกับอัตราการถ่ายเทมวลเพื่อใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี ในรูปแบบต่าง ๆ ต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- [1] International Energy Agency. "Monthly Oil Market Report." [Online]. Available : <http://www.ica.org/omrep/index.htm>. 2003.
- [2] Altin, R. et. al. "The Potential of Using Vegetable Oil Fuels as Fuel for Diesel Engines." *Energy Conversion and Management*, vol. 42, 2001. pp. 529 – 538.
- [3] กัญจนนา บุญยเกียรติ และ สุกัญญา มากมี. "ไบโอดีเซล : พลังงานทางเลือกใหม่สำหรับเครื่องยนต์ดีเซล." *วารสารวิทยาศาสตร์, พฤษภาคม – มิถุนายน, 2544*. หน้า 148 – 152.
- [4] ป๋วย อุ่นใจ และ สยาม ภพลือชัย. "ไบโอดีเซลเชื้อเพลิงชีวภาพแห่งยุคสมัย." *UPDATE, สิงหาคม, 2544*. หน้า 50 – 56.
- [5] Ma, F. and Hanna, M. A. "Biodiesel Production : a Review." *Bioresource Technology*, vol. 70, 1999. pp. 1 – 15.
- [6] Wright, H. J. et. al. "A Report on Ester Interchange." *Oil and Soap*, vol. 21, 1944. pp. 145 – 148.
- [7] Sprules, F. J. and Price, D. "Production of Fatty Esters." *US. Patent no. 2, 1950*. pp. 366 – 494.
- [8] Bradshaw, G. B. and Meuly, W. C. "Preparation of detergents." *US. Patent no. 2, 1944*. pp. 360 – 844.
- [9] 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.
- [10] Freedman, B. et. al. "Variable Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils." *JAOCS*, vol. 26, 1984. pp. 1638 – 1643.
- [11] Sridharan, R. and Mathai, I. M. "Transesterification Reactions." *J. Scient. Ind. Res*, vol. 33, 1974. pp. 178 – 187.
- [12] Eckey, E. W. "Esterification and Interesterification." *JAOCS*, vol. 33, 1956. pp. 575 – 579.
- [13] Schuchardt, U. et. al. "Transesterification of Vegetable Oils : a Review." *J. Braz. Chem. Soc.*, vol 9, no. 1, 1998. pp. 199 – 210.
- [14] Freedman, B. et. al. "Transesterification Kinetics of Soybean Oil." *JAOCS*, vol. 63, no. 10, 1986. pp. 1375 – 1380.
- [15] Levenspiel, O. **Chemical Reaction Engineering**. New York : John Wiley and Sons. 1999.
- [16] Davis, M. E. and Davis, R. J. **Fundamentals of Chemical Reaction Engineering**.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

New York : McGraw – Hill. 2003.

- [17] วิโรจน์ บุญอานวยวิทยา. จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : สำนักส่งเสริมไทย-ญี่ปุ่น. 2544.
- [18] Fogler, S. C. **Elementarys of chemical Reaction Engineering**. 3 rd ed. New Jersey : Prentice Hall International Series. 1999.
- [19] Chapra, S.C. and Canale, R. P. **Numerical Methods for Engineers**. 3 rd ed. Singapore : McGraw – Hill. 1998.
- [20] Bloch, S. C. **EXCEL for Engineers and Scientists**. New York : John Wiley and Sons. 2000.
- [21] Nouredini, H. and Zhu, D. “Kinetics of Transesterification of Soybean Oil.” *JAOCS*, vol. 74, no. 11, 1997. pp. 1457 – 1463.
- [22] Papayannakos, N. et. al. “Kinetics of the non – Catalytic Transesterification of Soybean Oil.” *Fuel*, vol. 77, no. 12, 1998. pp. 1297 – 1301.
- [23] Darnoko, D. and Cheryan, M. “Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor.” *JAOCS*, vol. 77, no. 12, 2000. pp. 1263 – 1267.
- [24] Saka, S. and Kusdiana, D. “Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as Treated in Supercritical Method.” *Fuel*, vol. 80, 2001. pp. 693 – 698.
- [25] พิสมัย เจนวนิชปัญกุล. “ไบโอดีเซล : พลังงานทางเลือก?” วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี, ปีที่ 16, ฉบับที่ 3, 2544. หน้า 1 – 11.
- [26] สิทธิศักดิ์ ครอบเดช. “การปรับปรุงคุณภาพน้ำมันพืชหลังการใช้เพื่อทดแทนน้ำมันดีเซล.” วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีพลังงาน, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี. 2543.
- [27] AOCS. **Ca 5a-40 : Free fatty acids**. In : **Official Methods and Recommended Practices of the AOCS**. 5 th ed. Illinois : American Oil Chemists’ Society Press. 1997a.
- [28] Freedman, B. et. al. “Quantitation in the Analysis of Transesterified Soybean Oil by Capillary Gas Chromatography.” *JAOCS*, vol. 63, no. 10, 1986. pp. 1370 –1375.
- [29] Plank, C. and Lorbeer, E. “Simultaneous Determination of Glycerol, and Mono-, Di- and Triglyceride in Vegetable Oil Methyl Esters by Capillary Gas Chromatography.” *Journal of Chromatography A*, vol. 697, 1995. pp. 461 – 468.

เอกสารอ้างอิง (ต่อ)

- [30] Connors, K. A. **Chemical Kinetic : The Study of Reaction Rate in Solution**. New York : VCH Publishers. 1990.
- [31] Treybal, R. E. **Liquid Extraction**. 2 nd ed. New York : McGraw – Hill. 1925.
- [32] Green, D. W. and Maloney, J. O. **Perry 's Chemical Engineers' Handbook**. Section 5 Heat and Mass Transfer. New York : McGraw – Hill. 1999.
- [33] Middleman, S. **An Introduction to Mass and Heat Transfer**. New York : John Wiley and Sons. 1997.
- [34] The CACHE Coporation. "Polymath 5.0." [Online]. Available : <http://www.polymath-software.com>. 2000.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
สมบัติของน้ำมันปาล์ม

ตารางที่ ก.1 สมบัติของน้ำมันปาล์มที่ใช้ในการทดลอง

สมบัติ	ค่าที่วัดได้
ความหนืดที่ 40 °ซ, เซนติสโตกส์	38.85
ปริมาณกรดไขมันอิสระ, %น้ำหนัก น้ำมันปาล์มที่ใช้ในอัตราส่วน ก	0.106
น้ำมันปาล์มที่ใช้ในอัตราส่วน ข	0.104

ภาคผนวก ข

การหาปริมาณกรดไขมันอิสระ

การหาปริมาณกรดไขมันอิสระ ตามวิธีของ AOCS. Ca 5a - 40

สารเคมีที่ใช้

- 1) เตรียมโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มอล (0.1 N NaOH)
- 2) สารมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพาทาเลต 0.1 นอร์มอล (0.1 N KHP)
- 3) เตรียมเอทานอลให้เป็นกลาง (Neutral ethanol)

นำเอทานอล 95 % 50 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ที่สะอาด ขนาด 250 มิลลิลิตร ที่แห้ง แล้วเติมฟีนอล์ฟทาไลน์ 4 หยด ให้ความร้อนแล้วทำการไตเตรทด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มอล จนได้สารละลายสีชมพู

วิธีทดลอง

- 1) ตวงเอทานอลที่เป็นกลาง 50 มิลลิลิตร ที่ผ่านการให้ความร้อนแล้ว ใสลงในขวดรูปชมพู่ที่มีน้ำมันอยู่ 56.4 กรัม พร้อมกับสารละลายฟีนอล์ฟทาไลน์จำนวน 2 มิลลิลิตร
- 2) ทำการไตเตรทด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มอล เขย่าจนได้สารละลายสีชมพู บันทึกปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ใช้ไป

การคำนวณ

- 1) หาความเข้มข้นที่แน่นอนของโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยการไตเตรทด้วยสารมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพาทาเลต

น้ำหนักโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.415 กรัม ในสารละลาย 100 มิลลิลิตร

น้ำหนักสารมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพาทาเลต 2.020 กรัม ใน

สารละลาย 100 มิลลิลิตร

ไตเตรทสารละลายมาตรฐานปฐมภูมิโพแทสเซียมไฮโดรเจนพาทาเลต 10 มิลลิลิตร ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

ตารางที่ ข.1 ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไตเตรทสารละลายมาตรฐานปฐุม
ภูมิโพแทสเซียมไฮโครเจนพาทาเลต

ครั้งที่	ปริมาตรสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ (มิลลิลิตร)
1	11.80
2	11.85
เฉลี่ย	11.825

การคำนวณ หาความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

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

$$M_1 V_1 = M_2 V_2$$

$$M_1 (11.825) = (0.1)(10)$$

$$M_1 = 0.085$$

∴ ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับ 0.085 N

2) หาปริมาณกรดไขมันอิสระ

ตารางที่ ข.2 น้ำหนักของน้ำมันปาล์มที่ใช้หาปริมาณกรดไขมันอิสระ

น้ำมัน	น้ำหนัก (กรัม)	
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2
น้ำมันปาล์มที่ใช้ในอัตราส่วน ก	56.41	56.42
น้ำมันปาล์มที่ใช้ในอัตราส่วน ข	56.41	56.41

เมื่อทำการไตเตรทด้วยสารละลาย 0.085 N NaOH

ตารางที่ ข.3 ปริมาตรของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไตเตรทกรดไขมันอิสระ

น้ำมัน	น้ำหนัก (กรัม)	
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2
น้ำมันปาล์มที่ใช้ในอัตราส่วน ก	2.7	2.8
น้ำมันปาล์มที่ใช้ในอัตราส่วน ข	2.7	2.7

คำนวณหาปริมาณกรดไขมันอิสระ ดังสมการ

$$\text{ปริมาณกรดโอเลอิก, \%} = (V \times N \times 28.2) / M$$

$$\text{ปริมาณกรดปาล์มมิติก, \%} = (V \times N \times 25.6) / M$$

เมื่อ V คือ ปริมาตรของ NaOH ที่ใช้ในการไตเตรท (มิลลิลิตร)

N คือ ความเข้มข้น NaOH (N)

M คือ น้ำหนักตัวอย่างน้ำมัน

ตารางที่ ข.4 ปริมาณกรดไขมันอิสระ

น้ำมัน	% กรดปาล์มมิติก			% กรดโอเลอิก		
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	เฉลี่ย
น้ำมันปาล์มที่ใช้ในอัตราส่วน ก	0.104	0.107	0.106	0.114	0.118	0.116
น้ำมันปาล์มที่ใช้ในอัตราส่วน ข	0.104	0.104	0.104	0.114	0.114	0.114

ภาคผนวก ก

การคำนวณหาปริมาณสารเริ่มต้นแต่ละอัตราส่วน

การเตรียมน้ำมันปาล์มผสมเมทานอล, เตะตระไฮโดรฟูราลและโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 2
อัตราส่วน ดังนี้

อัตราส่วน ก 1 โมล : 6 โมล : 30 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน : 0.1 % โดยน้ำหนักของ
น้ำมัน

อัตราส่วน ข 1 โมล : 4.5 โมล : 30 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน : 0.1 % โดยน้ำหนักของ
น้ำมัน

มวลโมเลกุลเมทานอล 32, มวลโมเลกุลน้ำมันปาล์ม (ไตรกลีเซอไรด์) 860, มวลโมเลกุล
ไตรกลีเซอไรด์ 599.67, มวลโมเลกุลโมโนกลีเซอไรด์ 348, ความหนาแน่นเมทานอล 0.79, ความ
หนาแน่นน้ำมันปาล์ม 0.86, ความหนาแน่นตะตระไฮโดรฟูราล 1.081

อัตราส่วน ก

จำนวน โมลเมทานอล X มวลโมเลกุลเมทานอล
6 โมล X 32 = 192 กรัม

จำนวน โมลน้ำมันปาล์ม X มวลโมเลกุลน้ำมันปาล์ม
1 โมล X 860 = 860 กรัม

เพราะฉะนั้นจะได้สัดส่วน

เมทานอล : น้ำมันปาล์ม 1 กรัม : 4.48 กรัม

ทำเป็น 30 เท่า จะได้ 30 กรัม : 134.4 กรัม

ตะตระไฮโดรฟูราล 30 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน จะได้ 40.32 กรัม

โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน จะได้ 0.134 กรัม

เพราะฉะนั้นจะได้สัดส่วน อัตราส่วน ก

น้ำมันปาล์มผสมเมทานอล, ตะตระไฮโดรฟูราลและโซเดียมไฮดรอกไซด์
134.4 กรัม : 30 กรัม : 40.32 กรัม : 0.134 กรัม

ทำความเข้าใจขั้นเริ่มต้นเป็น โมลต่อลิตร

น้ำมันปาล์ม 134.4 กรัม จะมีปริมาณไตรกลีเซอไรด์ $134.4 \times 0.95 = 127.68$ กรัม

จะมีปริมาณโคกลีเซอไรด์ $134.4 \times 0.05 = 6.72$ กรัม

อัตราส่วน ก มีปริมาตรรวม

น้ำมันปาล์ม $134.4 / 0.86 = 156.279$ มิลลิลิตร

เมทานอล $30 / 0.79 = 37.974$ มิลลิลิตร

เตตระไฮโดรฟูราล $40.32 / 1.081 = 37.316$ มิลลิลิตร

มีปริมาตรรวม 231.569 มิลลิลิตร หรือ 0.232 ลิตร

ปริมาตรรวม 0.232 ลิตร จะมีไตรกลีเซอไรด์ $127.68 / 860$ โมล

ถ้าปริมาตรรวม 1 ลิตร จะมีไตรกลีเซอไรด์ $(127.68 / 860) / 0.232 = 0.641$ โมลต่อ

ลิตร

จะมีโคกลีเซอไรด์ $(6.72 / 599.67) / 0.232 = 0.048$ โมลต่อ

ลิตร

ปริมาตรรวม 0.232 ลิตร จะมีเมทานอล $30 / 32$ โมล

ถ้าปริมาตรรวม 1 ลิตร จะมีเมทานอล $(30 / 32) / 0.232 = 4.049$ โมลต่อลิตร

อัตราส่วน ข

จำนวนโมลเมทานอล X มวลโมเลกุลเมทานอล

4.5 โมล X 32 = 144 กรัม

จำนวนโมลน้ำมันปาล์ม X มวลโมเลกุลน้ำมันปาล์ม

1 โมล X 860 = 860 กรัม

เพราะฉะนั้นจะได้สัดส่วน

เมทานอล : น้ำมันปาล์ม 1 กรัม : 5.97 กรัม

ทำเป็น 30 เท่า จะได้ 30 กรัม : 179.16 กรัม

เตตระไฮโดรฟูราล 30 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน จะได้ 53.75 กรัม

โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน จะได้ 0.179 กรัม

เพราะฉะนั้นจะได้สัดส่วน อัตราส่วน ข

น้ำมันปาล์มผสมเมทานอล, เตตระไฮโดรฟูราลและโซเดียมไฮดรอกไซด์

179.16 กรัม : 30 กรัม : 53.75 กรัม : 0.179 กรัม

ทำความเข้าใจชั้นเริ่มต้นเป็นโมลต่อลิตร

น้ำมันปาล์ม 179.16 กรัม จะมีปริมาณไตรกลีเซอไรด์ $179.16 \times 0.95 = 170.20$ กรัม

จะมีปริมาณโคกลีเซอไรด์ $179.16 \times 0.05 = 8.96$ กรัม

อัตราส่วน ข มีปริมาตรรวม

น้ำมันปาล์ม $179.16 / 0.86 = 208.326$ มิลลิลิตร

เมทานอล $30 / 0.79 = 37.974$ มิลลิลิตร

เตตระไฮโดรฟูราล $53.75 / 1.081 = 49.745$ มิลลิลิตร

มีปริมาตรรวม 296.045 มิลลิลิตร หรือ 0.296 ลิตร

ปริมาตรรวม 0.296 ลิตร จะมีไตรกลีเซอไรด์ $170.20 / 860$ โมล

ถ้าปริมาตรรวม 1 ลิตร จะมีไตรกลีเซอไรด์ $(170.20 / 860) / 0.296 = 0.669$ โมลต่อ

ลิตร

จะมีโคกลีเซอไรด์ $(8.96 / 599.67) / 0.296 = 0.050$ โมลต่อ

ลิตร

ปริมาตรรวม 0.296 ลิตร จะมีเมทานอล $30 / 32$ โมล

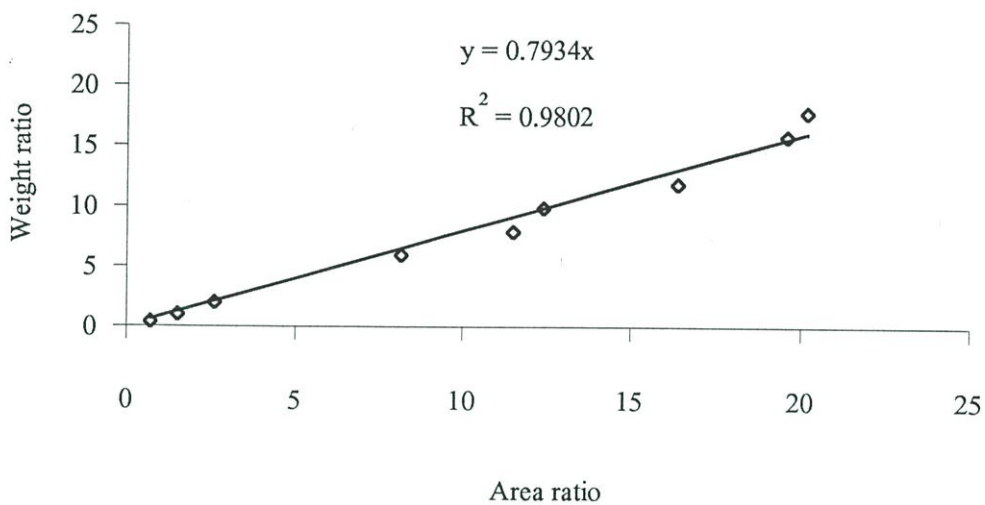
ถ้าปริมาตรรวม 1 ลิตร จะมีเมทานอล $(30 / 32) / 0.296 = 3.167$ โมลต่อลิตร

ภาคผนวก ข

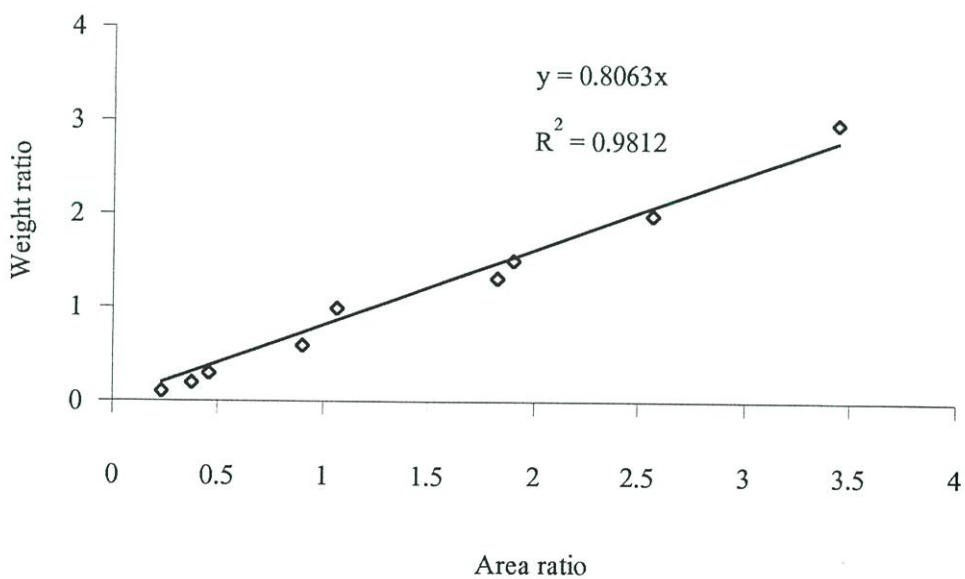
ผลการทดลองการหาปริมาณผลิตภัณฑ์

ข.1 กราฟมาตรฐานที่ใช้วิเคราะห์อัตราส่วน ก

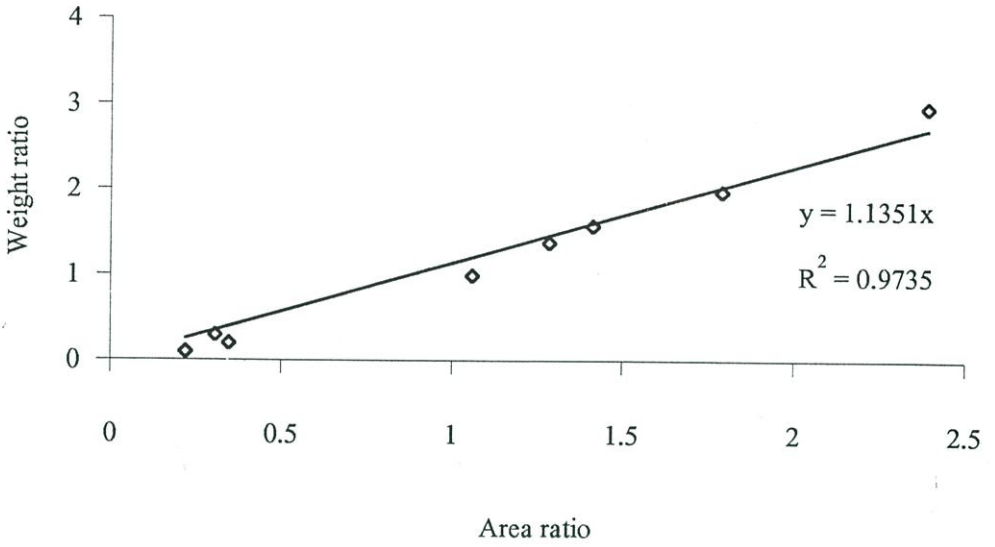
กราฟมาตรฐานน้ำมันดีเซลชีวภาพ



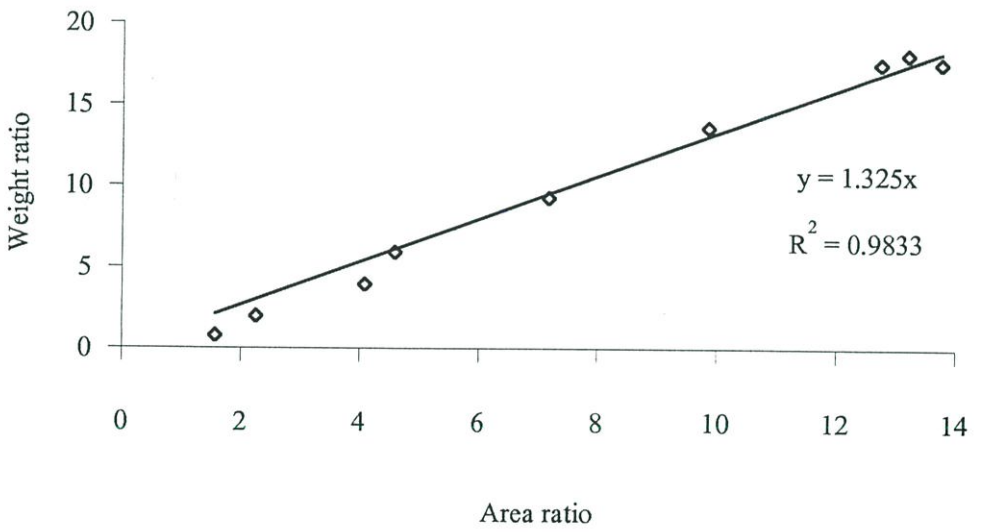
กราฟมาตรฐานโมโนกลีเซอไรด์



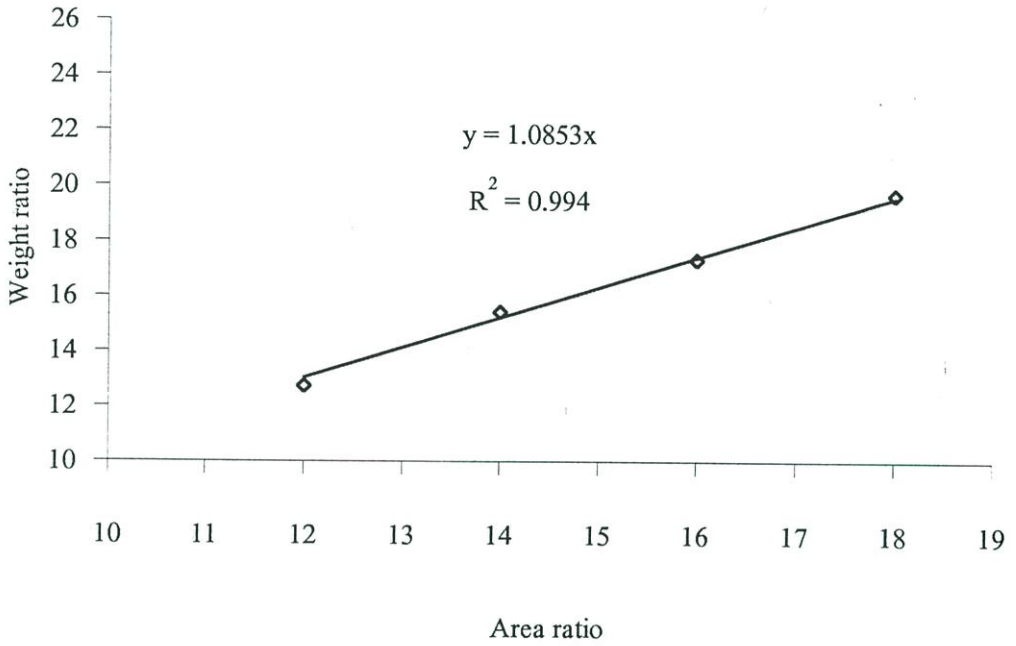
กราฟมาตรฐานไดกลีเซอไรด์



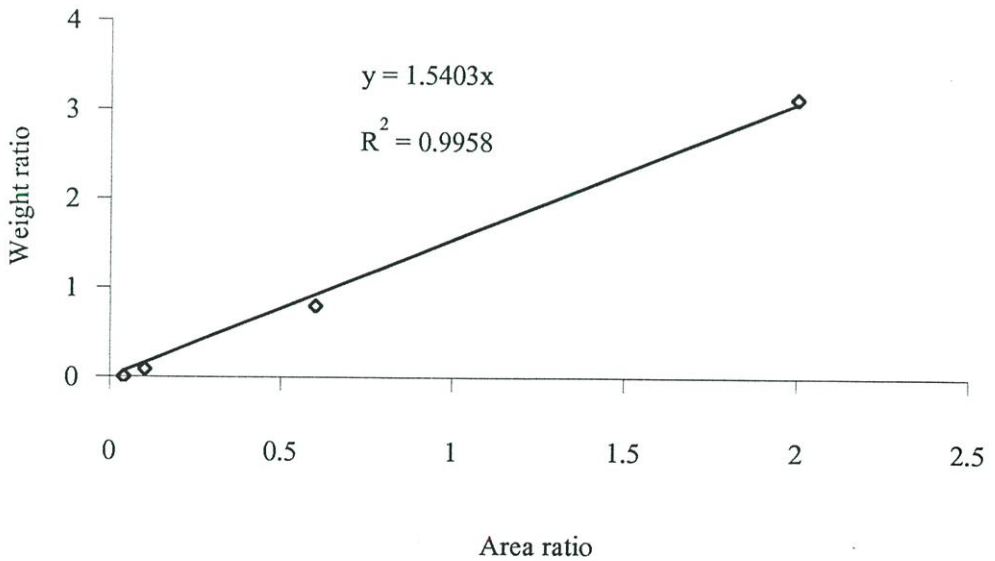
กราฟมาตรฐานไตรกลีเซอไรด์



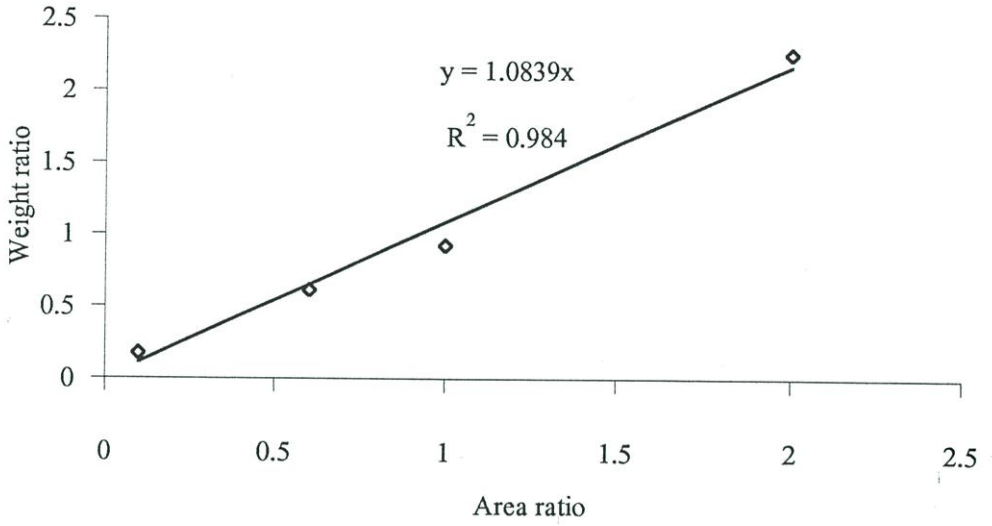
ข.2 กราฟมาตรฐานที่ใช้วิเคราะห์อัตราส่วน ข
 กราฟมาตรฐานน้ำมันดีเซลชีวภาพ



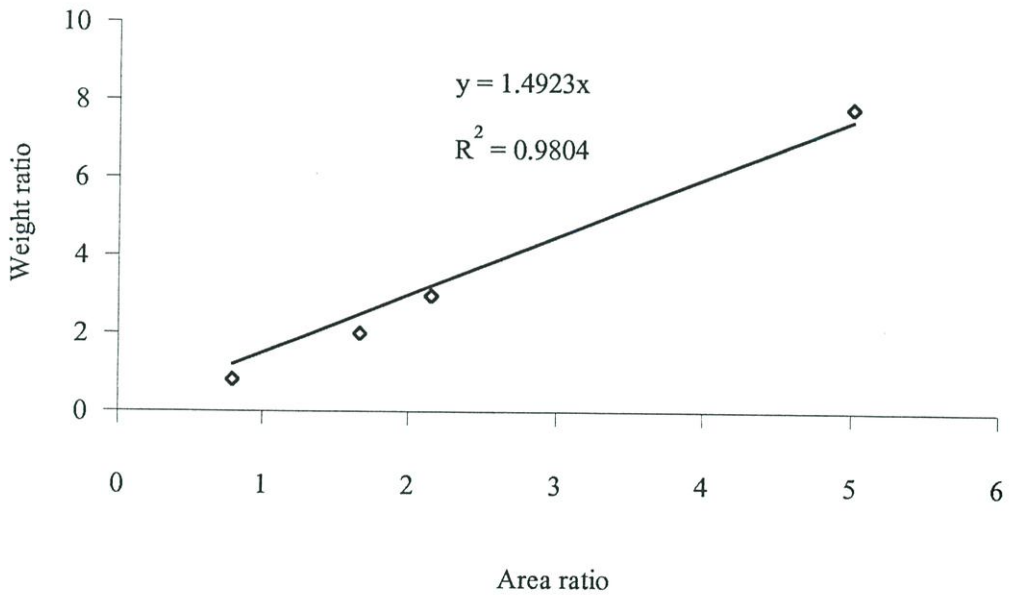
กราฟมาตรฐานโมนอกลิเซอไรด์



กราฟมาตรฐานโคกกีเซอไรด์



กราฟมาตรฐานไตรกกีเซอไรด์



ข.3 ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

ตารางที่ ข.3.1 ปริมาณผลิตภัณฑ์ อัตราส่วน ก

เวลา ที่สุ่ม ตัว อย่าง (นาที)	60 °ซ						50 °ซ					
	Bio Mol/l	MG Mol/l	DG Mol/l	TG Mol/l	MeOH Mol/l	GL Mol/l	Bio Mol/l	MG Mol/l	DG Mol/l	TG Mol/l	MeOH Mol/l	GL Mol/l
0	0	0	0.048	0.641	4.049	0	0	0	0.048	0.641	4.049	0
0.5	0.743	0.165	0.214	0.205	3.306	0.106	0.295	0.055	0.165	0.437	3.754	0.033
1	0.949	0.202	0.166	0.152	3.099	0.169	0.611	0.127	0.215	0.265	3.438	0.083
1.5	0.981	0.191	0.159	0.151	3.068	0.189	0.764	0.158	0.175	0.227	3.285	0.129
2	1.052	0.196	0.122	0.150	2.997	0.221	0.869	0.184	0.173	0.183	3.179	0.151
3	1.191	0.198	0.119	0.104	2.858	0.268	1.059	0.187	0.144	0.136	2.989	0.222
5	1.229	0.179	0.094	0.115	2.819	0.300	1.132	0.186	0.127	0.123	2.917	0.252
7	1.257	0.182	0.105	0.098	2.792	0.305	1.199	0.202	0.119	0.099	2.849	0.269
10	1.345	0.170	0.075	0.093	2.704	0.351	1.248	0.195	0.107	0.094	2.801	0.293
	40 °ซ						30 °ซ					
0	0	0	0.048	0.641	4.049	0	0	0	0.048	0.641	4.049	0
0.5	0.156	0.048	0.129	0.511	3.893	0	0.057	0.017	0.176	0.526	3.992	0
1	0.330	0.064	0.149	0.432	3.719	0.044	0.108	0.022	0.175	0.507	3.941	0
1.5	0.577	0.104	0.116	0.354	3.472	0.115	0.199	0.056	0.169	0.466	3.849	0
2	0.792	0.149	0.126	0.256	3.257	0.159	0.295	0.074	0.173	0.423	3.754	0.019
3	0.944	0.111	0.106	0.233	3.105	0.239	0.469	0.101	0.168	0.356	3.580	0.064
5	1.141	0.124	0.069	0.186	2.908	0.311	0.673	0.149	0.151	0.279	3.376	0.111
7	1.156	0.165	0.092	0.148	2.893	0.284	0.759	0.167	0.207	0.203	3.289	0.112
10	1.301	0.116	0.074	0.131	2.748	0.368	0.904	0.161	0.147	0.198	3.145	0.184

ตารางที่ ๓.3.2 ปริมาณผลิตภัณฑ์ อัตราส่วน ข

เวลาที่สุ่ม ตัวอย่าง (นาที)	60 °ซ						50 °ซ					
	Bio Mol/l	MG Mol/l	DG Mol/l	TG Mol/l	MeOH Mol/l	GL Mol/l	Bio Mol/l	MG Mol/l	DG Mol/l	TG Mol/l	MeOH Mol/l	GL Mol/l
0	0	0	0.050	0.669	3.167	0	0	0	0.050	0.669	3.167	0
0.5	0.684	0.073	0.111	0.363	2.483	0.172	0.380	0.024	0.174	0.442	2.786	0.078
1	0.855	0.041	0.081	0.338	2.312	0.259	0.622	0.173	0.139	0.324	2.545	0.083
1.5	0.969	0.065	0.081	0.289	2.198	0.283	0.743	0.108	0.110	0.329	2.424	0.172
2	1.024	0.044	0.063	0.292	2.143	0.321	0.821	0.126	0.119	0.289	2.346	0.186
3	1.084	0.154	0.065	0.225	2.083	0.275	0.862	0.185	0.102	0.262	2.304	0.169
5	1.112	0.159	0.072	0.208	2.054	0.279	0.940	0.219	0.096	0.227	2.227	0.178
7	1.071	0.175	0.086	0.206	2.095	0.251	1.074	0.156	0.077	0.219	2.093	0.267
10	1.179	0.159	0.035	0.211	1.987	0.314	1.074	0.182	0.082	0.205	2.093	0.249
	40 °ซ						30 °ซ					
0	0	0	0.050	0.669	3.167	0	0	0	0.050	0.669	3.167	0
0.5	0.093	0.082	0.120	0.555	3.074	0	0.082	0.036	0.099	0.591	3.084	0
1	0.376	0.125	0.132	0.433	2.791	0.029	0.167	0.047	0.097	0.559	2.999	0.015
1.5	0.537	0.140	0.139	0.366	2.629	0.073	0.297	0.118	0.123	0.469	2.869	0.010
2	0.641	0.105	0.129	0.352	2.526	0.133	0.425	0.147	0.119	0.415	2.742	0.037
3	0.904	0.085	0.099	0.291	2.263	0.244	0.459	0.111	0.126	0.414	2.707	0.068
5	1.057	0.098	0.103	0.230	2.110	0.287	0.534	0.099	0.096	0.414	2.632	0.110
7	1.152	0.180	0.055	0.198	2.015	0.285	0.744	0.103	0.105	0.334	2.422	0.177
10	1.127	0.099	0.091	0.215	2.039	0.315	0.817	0.080	0.118	0.309	2.349	0.212

ภาคผนวก ง

การคำนวณการถ่ายเทมวลระหว่างวัฏภาค

จากความสัมพันธ์ของตัวแปรไร้มิติ

$$Sh = 0.267 Sc^{1/4} Re^{3/4} Np^{1/4} (d_T^4 / V d_i)^{1/4} \quad \text{ง.1}$$

เมื่อ	$Sh = k_c d_T / D_{AB}$;	$Sc = V / D_{AB}$;
	$Re = Nd_i^2 \rho_L / \mu_L$;	$Np = P / \rho_L N^3 d_i^5$
k_c	หมายถึง	สัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (mass transfer coefficient) (m/s)
d_T	หมายถึง	เส้นผ่าศูนย์กลางเครื่องปฏิกรณ์ (0.06 m)
D_{AB}	หมายถึง	สัมประสิทธิ์การแพร่ (diffusion coefficient) (m^2/s)
V	หมายถึง	kinematic viscosity (m^2/s)
N	หมายถึง	รอบของการหมุน (5.583 รอบต่อวินาที)
d_i	หมายถึง	เส้นผ่าศูนย์กลางใบพัด (0.05 m)
ρ_L	หมายถึง	ความหนาแน่น (900 kg/m^3)
μ_L	หมายถึง	ความหนืด ($\text{kg} / \text{m.s}$)
P	หมายถึง	พลังงานในการกวน (421.2 watt หรือ $\text{kg} \cdot \text{m}^2/\text{s}^3$)
V	หมายถึง	ปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ (0.000297 m^3)

ตารางที่ ง.1 ค่า Kinematic viscosity ช่วงอุณหภูมิใช้งาน

อุณหภูมิ	Kinematic viscosity (m^2/s)
30 ° ซ	6.16E-06
40 ° ซ	5.84E-06
50 ° ซ	5.18E-06
60 ° ซ	4.17E-06

ตารางที่ ง.2 ค่าความหนืดช่วงอุณหภูมิใช้งาน

อุณหภูมิ	ความหนืด (kg / m.s)
30 ° ซ	0.0055
40 ° ซ	0.0053
50 ° ซ	0.0047
60 ° ซ	0.0037

ที่อุณหภูมิ 30 ° ซ ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา (k) มีค่าเดียวกับค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวล (k_c) สามารถคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ (D_{AB})

$$k_c d_T / D_{AB} = 0.267 (V / D_{AB})^{1/4} Re^{3/4} Np^{1/4} (d_T^4 / V d_i)^{1/4} \quad \text{ง.2}$$

$$D_{AB}^{3/4} = (k_c d_T) / (0.267 V^{1/4} Re^{3/4} Np^{1/4} (d_T^4 / V d_i)^{1/4}) \quad \text{ง.3}$$

$$D_{AB} = ((k_c d_T) / (0.267 V^{1/4} Re^{3/4} Np^{1/4} (d_T^4 / V d_i)^{1/4})^{4/3} \quad \text{ง.4}$$

และจากความสัมพันธ์ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่กับอุณหภูมิ จะ ได้สมการ

$$D_{AB} (T_2) = D_{AB} (T_1) (\mu_1 / \mu_2) (T_2 / T_1) \quad \text{ง.5}$$

เมื่อ	T ₁	คือ	อุณหภูมิเริ่มต้น
	T ₂	คือ	อุณหภูมิถัดไป
	μ ₁	คือ	ความหนืดเริ่มต้น
	μ ₂	คือ	ความหนืดถัดไป

จากสมการ ง.5 สามารถหาค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ที่อุณหภูมิถัดไปได้ และสามารถนำค่าสัมประสิทธิ์การแพร่คำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลได้

ประวัติผู้เขียน

ชื่อผู้เขียน	นายจักรพงษ์ ไชยบุรี
วันเดือนปีเกิด	วันที่ 15 กันยายน 2518
วุฒิการศึกษาระดับปริญญาตรี	วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมี)
สถานที่สำเร็จการศึกษา	มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก
ปีที่สำเร็จการศึกษา	ปีการศึกษา 2540
การทำงาน	บริษัท อโกรเคมีอุตสาหกรรม จำกัด(เครือเจริญโภคภัณฑ์) พ.ศ. 2540 – 2541
ผลงานทางวิชาการ	1) “การสกัดสารจากดอกเข็มสีขาว.” โครงการพิเศษ วิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร. 2540. 2) “การอบแห้งมะละกอด้วยเครื่องอบแห้งไมโครเวฟแบบต่อเนื่อง.” ประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์ แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 9. 2542. 3) “จลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในตัวทำละลาย.” วิศวกรรมสาร มก., ฉบับที่ 50, (เดือนสิงหาคม – พฤศจิกายน). 2546.