บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ประเทศไทยต้องนำเข้าเชื้อเพลิงจากต่างประเทศมีซึ่งแนวโน้มสูงขึ้นเรื่อยๆ ประกอบกับแหล่งเชื้อเพลิงปิโตรเคมีที่มีอยู่อย่างจำกัดกำลังหมดไป ดังนั้นหลายประเทศทั่วโลกเริ่มมองหาแหล่งเชื้อเพลิงหมุนเวียนที่มาทดแทน ซึ่งไบโอดีเซลเป็นหนึ่งในเป็นเชื้อเพลิงจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียนที่ได้จากพืชและไขมันสัตว์ ข้อดีของไบโอดีเซลคือ มีการเผาไหม้ที่สะอาดกว่าปิโตรเลียม มีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนออกไซด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้อยกว่า และเนื่องจากไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบจึงไม่ก่อให้เกิดปัญหาเรื่องสารประกอบซัลเฟอร์ที่ปล่อยออกสู่บรรยากาศ นอกจากนี้ยังสามารถย่อยสลายได้เองตามกระบวนการชีวภาพและไม่เป็นพิษ หลายประเทศทั่วโลกให้ความสนใจและสนับสนุนการพัฒนาไบโอดีเซลเพื่อเพิ่มศักยภาพการผลิตให้เพียงพอต่อความต้องการและเป็นการสร้างความมั่นคงด้านพลังงาน ปัจจุบันกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบ่งเป็น 2 วิธีหลักคือ การผลิตแบบกะ และการผลิตแบบต่อเนื่อง ในประเทศไทยส่วนใหญ่ใช้การผลิตแบบกะเพราะใช้เงินลงทุนไม่สูงและมีขั้นตอนในการดำเนินงานไม่ยุ่งยากซับซ้อน เป็นกระบวนการผลิตที่เหมาะกับการผลิตปริมาณน้อยถึงปานกลาง แต่มีข้อด้อยคือใช้พื้นที่ในการผลิตมาก ควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ให้สม่ำเสมอยาก ดังนั้นการผลิตแบบต่อเนื่องจึงเป็นกระบวนการผลิตที่น่าสนใจเพราะได้ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพสม่ำเสมอ กำลังการผลิตมาก และการใช้พื้นที่ในการผลิตน้อยกว่าแบบกะ

ในงานวิจัยนี้จึงให้ความสนใจศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับตัวแปรต่างๆ ในการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องที่ใช้น้ำมันปาล์มและเมทานอลเป็นวัตถุดิบ โดยมีโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากวัตถุดิบและตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวนิยมใช้กันอยู่แล้วในเชิงพานิชย์

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

เพื่อศึกษาอิทธิพลต่างๆ ที่มีผลต่อความเร็วของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ

1.3 ประโยชน์และผลที่คาดว่าจะได้รับจากงานวิจัย

ข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยนี้สามารถใช้เป็นแนวทางในการออกแบบการสร้างเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องในขนาดที่ใหญ่ขึ้น

1.4 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาและทดลองปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มที่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้แอลกอฮอล์ชนิดเมทานอลเป็นสารตั้งต้น
2. ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่องชนิดท่อ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 มิลลิเมตร ในการเก็บข้อมูลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน
3. ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาเฉพาะปัจจัยหลัก ๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาประกอบด้วยอุณหภูมิ 5 ค่า ได้แก่ 30 40 45 50 และ 60 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 5 ค่า ได้แก่ 18:1 10:1 6:1 4:1 และ 3:1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ค่า ได้แก่ร้อยละ 2 1 0.5 0.2 และ 0.1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร
4. สร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันที่ทำงานในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

เพื่อให้เกิดความเข้าใจและความถูกต้องของงานวิจัยจึงได้รวมทฤษฎีและงานวิจัยที่เป็นประโยชน์ต่อการงานวิจัยในบทนี้

2.1 ความหมายของไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล (Biodiesel) คือ น้ำมันที่ผลิตได้จากการนำน้ำมันพืชชนิดต่างๆ หรือน้ำมันที่ใช้ปรุงอาหารแล้วมาแปรสภาพโดยผ่านกระบวนการเคมีกับแอลกอฮอล์ได้เป็นน้ำมันชนิดใหม่อยู่ในรูปเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนเชื้อเพลิงดีเซลจากน้ำมันพืชที่ผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่ากระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification Process) โดยให้น้ำมันพืชทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอลหรือเอทานอล และมีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ไบโอดีเซล คือเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty Acid Ester) การเรียกชื่อ ขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น เมทิลเอสเทอร์ เป็นเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้เมทานอลเป็นสารในการทำปฏิกิริยา หรือ เอทิลเอสเทอร์ เป็นเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้เอทานอล เป็นสารในการทำปฏิกิริยา ซึ่งมีความคุณภาพแตกต่างกันขึ้นอยู่กับ องค์ประกอบของกรดไขมัน ที่มีขนาดเล็ก-ใหญ่ และจำนวนพันธะคู่ที่ไม่เท่ากัน ซึ่งจะมีผลต่อค่าซีเทน

2.2 เทคโนโลยีผลิตไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลสามารถผลิตได้หลายวิธีคือ การใช้โดยตรงและการผสม ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน กระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยการทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤต นอกจากนั้นยังมีการผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [1, 2, 3, 4, 5] โดยวิธีการข้างต้นมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.2.1 การใช้โดยตรงและการผสม

การใช้โดยตรงคือ น้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชแท้ๆ เช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันหมู ซึ่งสามารถนำเอามาใช้ได้เลยกับเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่ต้องผสมหรือผสมสารเคมีอื่นหรือไม่ต้องนำมาเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของน้ำมัน ส่วนแบบผสมคือเป็นการผสมระหว่างน้ำมันพืช (หรือไขมันสัตว์) กับน้ำมันก๊าดหรือน้ำมันดีเซลหรืออื่นๆ เพื่อให้ไบโอดีเซล

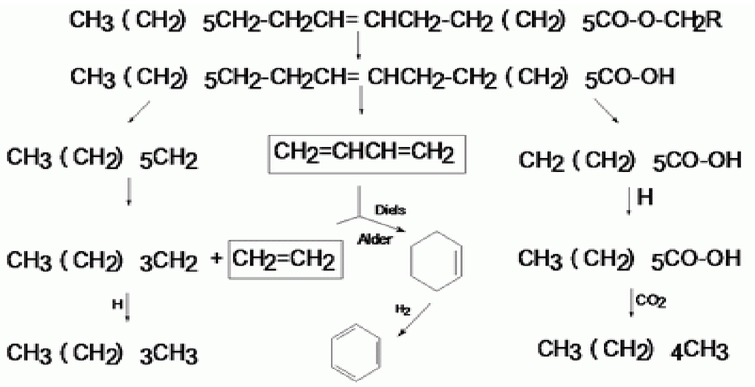
ที่ได้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลให้มากที่สุด เช่น โคโคดีเซลที่ประจวบคีรีขันธ์ซึ่งเป็นการผสมระหว่างน้ำมันมะพร้าวกับน้ำมันก๊าด หรือที่เรียกปาล์มดีเซล [6]

2.2.2 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

ไมโครอิมัลชัน คือ คอลลอยด์ที่กระจายตัวในสภาวะสมดุลโดยมีอนุภาคในคอลลอยด์ส่วนมากอยู่ในช่วง 1 - 150 นาโนเมตร ซึ่งเป็นวิธีการหนึ่งเพื่อแก้ปัญหาค่าความหนืดสูงในน้ำมันพืชให้มีค่าความหนืดลดลง โดยใช้ควบคู่กับตัวทำละลายเช่น เมทานอล, เอทานอล และ บิวทานอล [7] ไมโครอิมัลชันที่เกิดจากเมทานอลกับน้ำมันพืชจะได้น้ำมันที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล แต่เมื่อนำมาทดสอบกับเครื่องยนต์พบว่ามีการสะสมตัวของคราบซึ่งเป็นสารประกอบคาร์บอน เกาะรอบๆ หัวฉีดและวาล์วของเครื่องยนต์ซึ่งเป็นข้อเสียของน้ำมันที่ผลิตโดยวิธีนี้ [1]

2.2.3 กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis)

เป็นกระบวนการเปลี่ยนจากสารประกอบหนึ่งชนิดไปเป็นสารประกอบอื่นๆ มากกว่าหนึ่งชนิด โดยใช้ความร้อนหรือใช้ความร้อนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้จะต้องจำกัดปริมาณอากาศหรือออกซิเจนที่ใช้ในกระบวนการด้วยเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการประมาณ 450 - 600 องศาเซลเซียส สารประกอบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะถูกทำให้มีขนาดโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งกระบวนการนี้ยากที่จะกำหนดหรือควบคุมได้ผลิตให้ตามที่ต้องการเนื่องด้วยความหลากหลายทางปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ วัตถุดิบที่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสได้แก่ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติ (Natural Fatty Acid) และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน [1] กลไกของกระบวนการแตกสลายทางความร้อนแสดงในรูปที่ 2.1



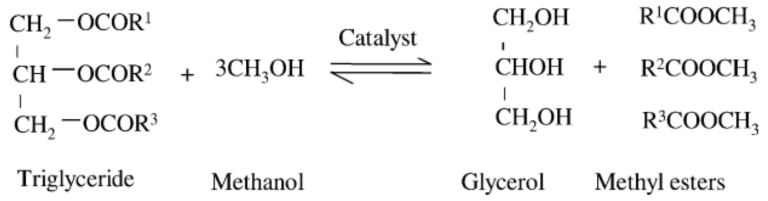
รูปที่ 2.1 กระบวนการแตกสลายทางความร้อน [7]

2.2.4 การทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤต

เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิธีนี้เป็นการนำเอาน้ำมันวัตถุดิบมาทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤต ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย พร้อมทั้งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมกล่าวคือ ไม่มีของเสียจากกระบวนการ แต่อย่างไรก็ตามวิธีนี้จะต้องใช้อุณหภูมิและความดันในระดับที่ค่อนข้างสูงประมาณ 512.2 เคลวิน และ 8.1 เมกะปาสคาล ตามลำดับ เพื่อต้องทำให้เมทานอลอยู่ในสภาวะเหนือวิกฤต [8]

2.2.5 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification)

กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นการทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างไขมันหรือน้ำมัน (Triglyceride) กับแอลกอฮอล์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์และกลีเซอรอล โดยมีตัวเร่งในปฏิกิริยา [1] ดังแสดงในรูปที่ 2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาทำหน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยาให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ได้เร็วขึ้น [9]



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ [1]

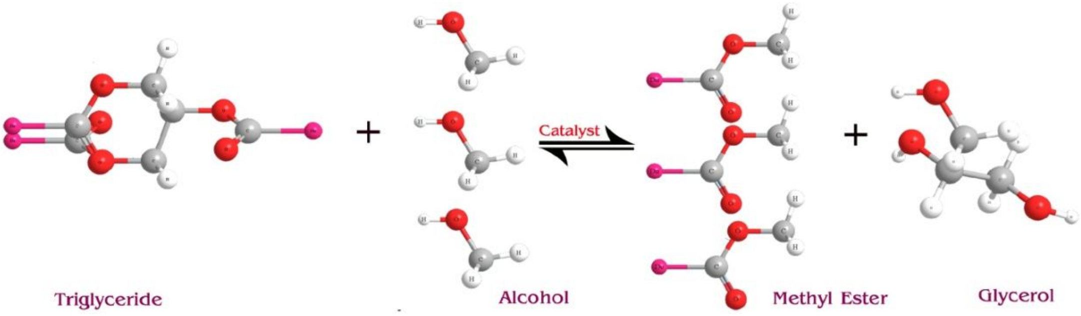
Schuchardt และคณะ [10] กล่าวว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นวิธีที่นิยมนำมาผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากมีกระบวนการผลิตที่ไม่ยุ่งยาก อุณหภูมิและความดันที่ใช้ต่ำ ราคาต้นทุนต่ำเหมาะที่จะนำไปใช้ในการผลิตในระดับอุตสาหกรรมได้

ในการวิจัยนี้เลือกกระบวนการปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการศึกษา เพราะเป็นกระบวนการที่นิยมใช้มากในประเทศไทย

2.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification Reaction)

เป็นปฏิกิริยาที่นิยมใช้กันมากในการผลิตไบโอดีเซล เป็นปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ด้วยการเปลี่ยนไตรกลีเซอร์ไรด์ของไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืชให้เป็นสารประกอบเอสเทอร์ ปกติปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์เกิดได้ค่อนข้างช้ามากและสามารถผันกลับได้ ดังนั้นในการทดลองโดยทั่วไปใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเป็นได้ทั้ง กรด เบส และเอนไซม์

และสัดส่วนปริมาณแอลกอฮอล์ตั้งต้นให้เกินความต้องการของระบบเพื่อกระตุ้นให้มีการเกิดปฏิกิริยาและปฏิกิริยาเลื่อนไปในทิศทางการสังเคราะห์ผลิตภัณฑ์มากที่สุด การวิจัยครั้งนี้เลือกใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ของปฏิกิริยา จึงมีชื่อเรียกปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นอีกอย่างหนึ่งว่า ปฏิกิริยาทรานส์เมทิเลชัน (Transmethylation) โดยการดำเนินไปของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [5]

2.3.1 ขั้นตอนย่อยการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน

โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยลำดับชุดปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้โดยเริ่มจากไตรกลีเซอไรด์ถูกแทนที่ด้วยแอลกอฮอล์เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์ ต่อมาถูกเปลี่ยนให้เป็นโมโนกลีเซอไรด์ และท้ายสุดจะได้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา [11, 12] ดังแสดงในรูปที่ 2.4 แสดงขั้นตอนย่อยของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

$$\text{Triglyceride (TG)} + \text{R'OH} \underset{}{\overset{\text{Catalyst}}{\rightleftharpoons}} \text{Diglyceride (DG)} + \text{R'COOR}^1$$

$$\text{Diglyceride (DG)} + \text{R'OH} \overset{\text{Catalyst}}{\rightleftharpoons} \text{Monoglyceride (MG)} + \text{R'COOR}^2$$

$$\text{Monoglyceride (MG)} + \text{R'OH} \overset{\text{Catalyst}}{\rightleftharpoons} \text{Glycerol (GL)} + \text{R'COOR}^3$$

รูปที่ 2.4 ขั้นตอนย่อยของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [12]

2.3.2 กลไกลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

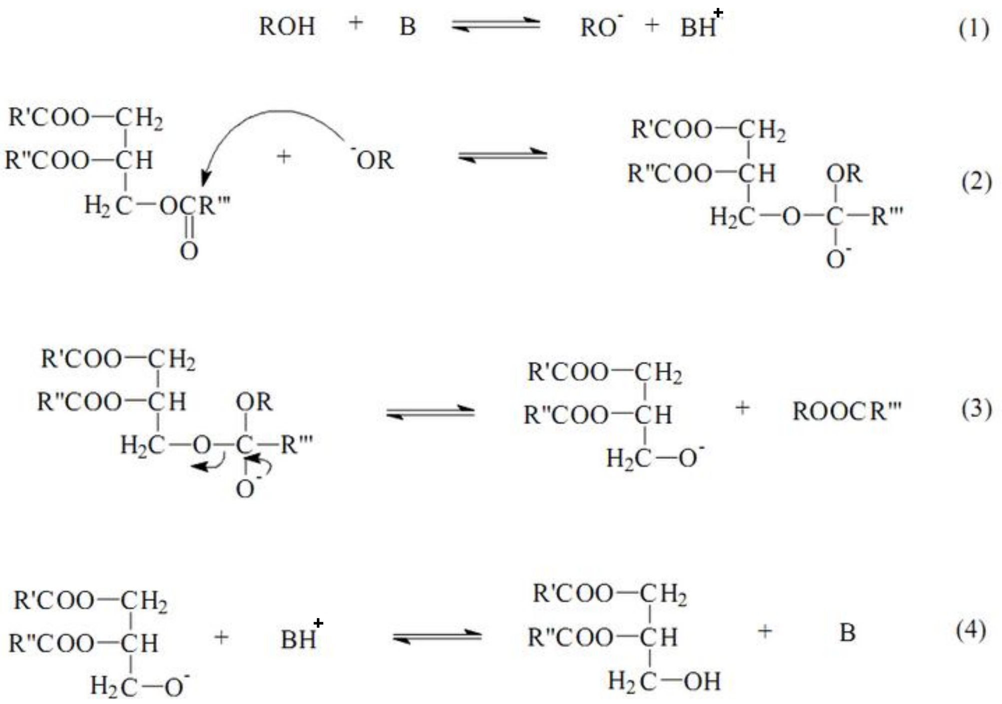
กลไกลของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามี 4 ขั้นตอน

ขั้นตอนที่1 เกิดขึ้นเมื่อเบส (B) ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้แอลคอกไซด์ (RO^-)

ขั้นตอนที่ 2 เป็นปฏิกิริยา Nucleophilic Attack ของแอลคอกไซด์ที่ตำแหน่งหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl) ของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็น Trahedral Intermediate

ขั้นตอนที่ 3 เป็นผลสืบเนื่องจากขั้นที่ 2 เกิดแอลคิลเอสเตอร์และไดกลีเซอไรด์

ขั้นตอนที่ 4 ไดกลีเซอไรด์จะดึงเอาโปรตอนออกจากแอลกอฮอล์ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคืนสู่สถานะชนิดว่องไวอีกครั้ง ไดกลีเซอไรด์และโมโนกลีเซอไรด์จะทำปฏิกิริยาด้วยกลไกเดียวกันนี้ได้แอลคิลเอสเตอร์และกลีเซอรอลต่อไป [8] ดังแสดงในรูปที่ 2.5 แสดงกลไกลการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.5 กลไกลการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [8]

2.3.3 ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยา หมายถึงสารที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้วสารนั้นจะต้องได้กลับมาเท่าเดิม ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาเสมอ โดยอาจจะมีส่วนร่วมโดยตรง หรือมีส่วนร่วมโดยอ้อมก็ได้ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาแล้ว ตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้อง

ได้กลับคืนมาเท่าเดิม กระบวนการที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปเรียกว่ากระบวนการคะตะไลซิส (Catalysis) ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะแบ่งเป็น 2 ประเภทดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว หมายถึง ตัวเร่งที่อยู่ในวัฏภาคหรืออยู่ในสถานะเดียวกับสารตั้งต้น เช่น เป็นของแข็งเหมือนกันหรือเป็นของเหลวเหมือนกัน
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคต่างจากสารตั้งต้น เช่นเมื่อสารตั้งต้นทั้งหมดเป็นก๊าซแต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง หรือสารตั้งต้นเป็นของเหลวแต่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง เป็นต้น

และในทางไบโอดีเซลยังนิยมแบ่งตามคุณสมบัติทางเคมีโดยแบ่งออกเป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ ดังนี้

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เช่น กรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก เป็นต้น
3. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์ ในปัจจุบันใช้เพียงตัวเดียวคือ เอนไซม์ไลเปส

โดยมีรายละเอียดดังต่อไปนี้

2.3.3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (Base Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่ใช้กันโดยทั่วไปคือ โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งควรใช้ทำปฏิกิริยากับเมทานอลหรือเอทานอล โดยน้ำมันที่ใช้จะเป็นชนิดใดก็ได้เช่น น้ำมันดิบ (Crude oil) น้ำมันที่ใช้แล้ว เป็นต้น ก่อนทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันควรเปลี่ยนจากรูปเบส (NaOH, KOH) ไปเป็นในรูปของสารประกอบ อัลคอกซี (Alcoxy) ก่อน โดยการเตรียมสารประกอบอัลคอกซีเป็นไปดังปฏิกิริยาเคมีในรูปที่ 2.6

$$R\text{-}CH_2OH \quad + \quad NaOH \longrightarrow H_2O \quad + \quad R\text{-}CH_2O^-Na^+$$

รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาเคมีในการเตรียมสารอัลคอกซี [5]

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสนี้จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วกว่าเมื่อเทียบกับการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกทั้งยังให้ผลิตภัณฑ์ (ไบโอดีเซล) ในปริมาณที่สูงด้วย [1] ส่วนข้อจำกัดตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสคือ น้ำ และ ปริมาณกรดไขมันอิสระ (Free Ffatty Acid) ในน้ำมันดิบ ถ้ามีน้ำและปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในระบบของการเกิดปฏิกิริยาในปริมาณมากจะทำให้มีสบู่เกิดขึ้นแทนที่จะได้น้ำมันไบโอดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์ [9]

2.3.3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Acid Catalyst)

กรดที่ใช้กันโดยทั่วไปคือ กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) และกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะทำให้ได้ผลผลิตคือน้ำมันไบโอดีเซลในปริมาณมากแต่ปฏิกิริยาจะเกิดช้ามาก อาจจะใช้เวลามากกว่า 1 วันกว่าปฏิกิริยาจะเกิดอย่างสมบูรณ์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดสามารถใช้ได้ดีกับกลีเซอไรด์ที่มีส่วนประกอบของกรดไขมันอิ่มตัวและน้ำในปริมาณสูงได้เช่น ในน้ำมันที่ใช้แล้วเป็นต้น [2, 13] แต่ถ้าน้ำมันมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะทำให้กรดไขมันทำปฏิกิริยา เอสเทอริฟิเคชันกับแอลกอฮอล์เกิดเป็นเอสเทอร์กับน้ำ และน้ำทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาลดลง [14]

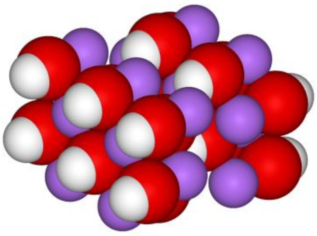
2.3.3.3 เอนไซม์ไลเปส (Lipase)

เอนไซม์ไลเปสถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการต่างๆ เช่น ไฮโดรไลซิสของกลีเซอรอล แอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) และ แอซิโดไลซิส (Acidolysis) ข้อดีของเอนไซม์ไลเปสคือสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก ไม่มีของเสียออกมาจากกระบวนการ ข้อเสียของเอนไซม์คือมีราคาค่อนข้างแพง [2]

2.3.3.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst)

เป็นการผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวในระบบ เช่น ZrO_2 ZnO KNO_3/ZrO2 KNO_3/KL zeolite เป็นต้น ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้จะช่วยแก้ปัญหาการเกิดสบู่ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเมื่อใช้เบสเป็นตัวเร่งในระบบที่มีน้ำในปฏิกิริยา [3]

ในการวิจัยครั้งนี้เลือกใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อเดียว ชนิดเบส คือโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide) ซึ่งเป็นที่รู้จักอีกชื่อคือโซดาไฟ เป็นเบสแก่ที่ละลายได้ในน้ำ ผลิตได้จากกระบวนการแยกสารทางไฟฟ้า (Electrolysis) ของน้ำเกลือ เป็นสารที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในทางอุตสาหกรรม โซดาไฟถูกใช้ในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่เกี่ยวข้องกับชีวิตประจำวัน และยังใช้ประโยชน์ได้อีกมากมาย เช่น ในการผลิตเยื่อและกระดาษ สบู่และผลิตภัณฑ์ซักฟอก เคมีภัณฑ์ การทำความสะอาด โรงกลั่นน้ำมัน การใช้งานทางอุตสาหกรรมโลหะ อุตสาหกรรมอาหาร เส้นใยเรยอน สิ่งทอและอื่น โซเดียมไฮดรอกไซด์มีสูตรเคมีคือ NaOH และมีโครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 โครงสร้างโมเลกุลของโซเดียมไฮดรอกไซด์

สมบัติทั่วไปของโซเดียมไฮดรอกไซด์มีดังนี้

ชื่อตาม IUPAC Sodium Hydroxide

สูตรโมเลกุล NaOH

มวลโมเลกุล 39.997 $g\ mol^{-1}$

ความหนาแน่น 2.1 g/cm^3

จุดหลอมเหลว 318 °C

จุดเดือด 1,390 °C

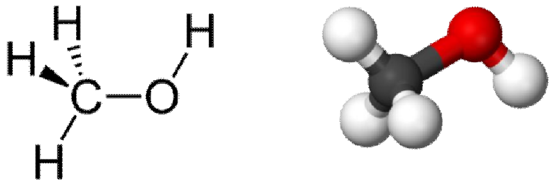
2.3.4 แอลกอฮอล์ที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอรฟิเคชัน

แอลกอฮอล์ที่นำมาใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันคือ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และ บิวทานอล โดยเฉพาะเมทานอลถูกใช้มากที่สุดเพราะมีราคาถูกอีกทั้งยังมีข้อดีในส่วนของคุณสมบัติทางกายภาพและด้านเคมี คือ เป็นโมกุลขนาดเล็กมีขั้ว ซึ่งคุณสมบัติดังกล่าวของเมทานอลสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับกลีเซอไรด์ได้อย่างรวดเร็วและสามารถละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ได้ดี ตามสัดส่วนของปฏิกิริยาเคมีพบว่าเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันเป็น 3:1 แต่ในทางปฏิบัติต้องใช้อัตราส่วนที่มากกว่านั้น

แอลกอฮอล์ที่นิยมนำมาผลิตไบโอดีเซลมีอยู่ 2 ชนิดดังนี้

2.3.4.1 เมทิลแอลกอฮอล์ (Methyl Alcohol)

เมทิลแอลกอฮอล์ หรือเมทานอล เป็นของเหลวใส ระเหยง่าย เป็นพิษ นิยมใช้เป็นตัวทำละลายและใช้เป็นเชื้อเพลิงในธรรมชาติ เมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้จากอุตสาหกรรมปิโตเคมี ซึ่งเมทานอลจะระเหยออกสู่อากาศภายนอก แล้วสลายตัวได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ เมทานอลมีสูตรเคมีคือ CH_3OH และมีโครงสร้างโมเลกุลดังรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 โครงสร้างโมเลกุลของเมทานอล

สมบัติทั่วไปของเมทานอลมีดังนี้

ชื่อตาม IUPAC Methanol

สูตรโมเลกุล CH_3OH

มวลโมเลกุล 32.05 *g mol*$^{-1}$

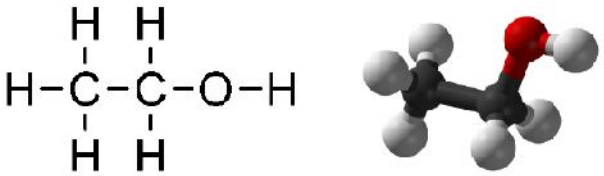
ความหนาแน่น 0.7918 *g/cm*^{3}

จุดหลอมเหลว -97 °C

จุดเดือด 64.7 °C

2.3.4.2 เอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl Alcohol)

เอทิลแอลกอฮอล์หรือเอทานอลเป็นของเหลวใสไม่มีสีแต่มีกลิ่นฉุน เป็นสารไวไฟ สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำหรือสารประกอบอินทรีย์อื่นๆได้ดี เอทานอล เป็นแอลกอฮอล์ชนิดหนึ่งซึ่งเกิดจากการนำเอาพืชมาหมักด้วยจุลินทรีย์เพื่อเปลี่ยนแป้งเป็นน้ำตาล จากนั้นจึงเปลี่ยนจากน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์ โดยใช้เอนไซม์หรือกรดบางชนิดช่วยย่อย สามารถทำให้เอทานอลบริสุทธิ์ได้ด้วยการกลั่น โดยจุลินทรีย์ที่สามารถผลิตเอทานอลนั้นมีหลายชนิด แต่ที่นิยมอย่างแพร่หลาย คือ ยีสต์ (Yeast) แต่ในปัจจุบันพบว่าแบคทีเรีย (Bacteria) สายพันธุ์ Zymomonas Mobilis ทำหน้าที่ผลิตเอทานอล ได้ดีกว่ายีสต์ แต่การนำแบคทีเรียมาใช้ค่อนข้างที่จะยาก เพราะโรงงานอุตสาหกรรมส่วนใหญ่คุ้นเคยกับยีสต์มากกว่า ทั้งนี้การผลิตเอทานอลนั้นยังสามารถทำได้โดยการสังเคราะห์ทางระบวนการทางเคมีอีกด้วย เอทานอลมีสูตรเคมีคือ C_2H_5OH และมีโครงสร้างโมเลกุลดังแสดงในรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 โครงสร้างโมเลกุลของเอทานอล

สมบัติทั่วไปของเอทานอลมีดังนี้

ชื่อตาม IUPAC Ethanol

สูตรโมเลกุล C_2H_5OH

มวลโมเลกุล 46.07 *g mol*$^{-1}$

ความหนาแน่น 0.789 *g/cm*^{3}

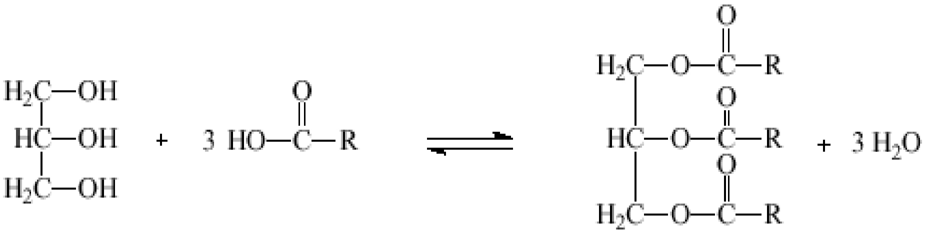
จุดหลอมเหลว -114.3°C

จุดเดือด 78.4°C

ในงานวิจัยนี้เลือกใช้เมทิลแอลกอฮอล์ในการทดลอง เนื่องจากเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมในกันมากในประเทศไทย

2.3.5 ไขมันและน้ำมัน

ไขมัน (Fat) และน้ำมัน (Oil) เป็นสารประกอบประเภทลิปิดที่พบในธรรมชาติ ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียสไขมันจะเป็นของแข็งน้ำมันจะเป็นของเหลว ไขมันและน้ำมันทุกชนิดประกอบด้วยส่วนหนึ่งมาจากกลีเซอรอล และอีกส่วนหนึ่งมาจากกรดไขมัน ดังนั้นจึงเรียกไขมันและน้ำมันว่าไตรกลีเซอรอล หรือไตรกลีเซอไรด์ การเกิดไตรกลีเซอไรด์แสดงดังรูปที่ 2.10



กลีเซอรอล กรดไขมันอิสระ ไตรกลีเซอไรด์ น้ำ

รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาการเกิดไตรกลีเซอไรด์ (กลีเซอโรไลซิส) [10]

กรดไขมัน (Fatty Acid) คือกรดอินทรีย์ชนิดหนึ่งที่ประกอบด้วยหมู่คาร์บอกซิล (-COOH) ต่ออยู่กับสายของหมู่ไฮโดรคาร์บอน ส่วนมากคาร์บอนต่อกันเป็นสายตรงไม่แตกกิ่งก้านและไม่คดเป็นวงปิด โมเลกุลที่เล็กที่สุดของกรดไขมันมีจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 4 กรดไขมันแบ่งเป็น 2 ประเภทดังนี้

1. กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated Fatty Acid) คือกรดไขมันที่โมเลกุลส่วนที่เป็ไฮโดรคาร์บอนมีพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนจับกันด้วยพันธะเดี่ยวทั้งหมด

2. กรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated Fatty Acid) คือคือกรดไขมันที่โมเลกุลส่วนที่เป็นไฮโดรคาร์บอนมีพันธะระหว่างอะตอมของคาร์บอนจับกันด้วยพันธะคู่อย่างน้อยหนึ่งพันธะโดยองค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืชหรือสัตว์แต่ละชนิดจะมีองค์ประกอบแตกต่างกันออกไป ดังแสดงในตารางที่ 2.1 แสดงส่วนประกอบทางเคมีของน้ำมันพืช แสดงผลเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืช [15]

ชนิดกรด	Myristic	Palmitic	Stearic	Arachidic	Behenic	Lignoceri	Oleic	Linoleic	Linolenic	Erucic
	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
ไขมันน้ำมัน	ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมัน									
น้ำมันปาล์ม	0.2	45	4.5	0	0	0	40.2	0	10.1	0
น้ำมันข้าวโพด	0	12	2	0	0	0	45	0	41	0
น้ำมันเมล็ดฝ้าย	0	28	1	0	0	0	13	0	58	0
น้ำมันลินซีด	0	5	2	0	0	0	20	0	18	55
น้ำมันถั่วลิสง	0	11	2	1	2	1	48	0	32	1
น้ำมันเมล็ดเรฟ	0	3	1	0	0	0	64	0	22	8
น้ำมันเมล็ดทานตะวัน	0	6	3	0	0	0	17	0	74	0
น้ำมันงา	0	9	2	0	0	0	53	0	39	0
น้ำมันถั่วเหลือง	0	12	3	0	0	0	23	0	55	6

x:y x แทนด้วยจำนวนคาร์บอนในกรดไขมัน

y แทนด้วยจำนวนพันธะคู่ในกรดไขมัน

ในการวิจัยครั้งนี้เลือกใช้น้ำมันปาล์มในการวิจัยโดยน้ำมันปาล์มสกัดจากปาล์มน้ำมัน ปาล์มน้ำมันเป็นพืชน้ำมันที่ให้ปริมาณน้ำมันสูงถึง 0.6 - 0.8 ตันต่อไร่ต่อปี เมื่อเปรียบเทียบกับพืชน้ำมันชนิดอื่นสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตภัณฑ์อาหารและอุตสาหกรรมพลังงาน น้ำมันปาล์มมีราคาต่ำกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่น น้ำมันปาล์มเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์และมีโครงสร้างเป็นกลีเซอรอลเชื่อมต่อกับกรดไขมันด้วยพันธะเอสเทอร์ โดยปริมาณของกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างถึงร้อยละ 94 ถึงร้อยละ 96 ของน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ตัวอย่างน้ำมันปาล์มดังแสดงในรูปที่ 2.11

รูปที่ 2.11 น้ำมันปาล์ม

2.4 ปัจจัยตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยา

2.4.1 อุณหภูมิ

การทำปฏิกิริยาทางเคมีโดยทั่วไปเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นสารตั้งต้นจะเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้นด้วยเพราะค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาเคมีแปรผันตรงกับอุณหภูมิดัง**สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation)** สมการที่ 2.1

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \quad [2.1]$$

เมื่อ *Ea* คือพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy) ของปฏิกิริยา

R คือค่าคงที่ของแก๊ส

T คืออุณหภูมิ (*K*)

k คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยา

A คือ ความถี่ในการชนกันของโมเลกุลสารตั้งต้น

โดยทั่วไปมักใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาใกล้จุดเดือดหรือไม่ควรเกินจุดเดือดของแอลกอฮอล์ เพราะป้องกันแอลกอฮอล์เดือด

Encinar [11] ได้ทำปฏิกิริยาของเมทานอลกับน้ำมันถั่วเหลืองบริสุทธิ์ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 (โดยน้ำหนัก) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 32, 45 และ 60 องศาเซลเซียส พบว่าเวลาผ่านไป 6 นาที เกิดเอสเทอร์มากสุดที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปถึง 1 ชั่วโมง พบว่าปริมาณการเกิดเอสเทอร์เท่ากันแต่ที่อุณหภูมิ 32 องศาเซลเซียส ให้ค่าที่ต่ำกว่าเล็กน้อย สรุปได้ว่าอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

Darnoko และ Cheryan [16] ทำการศึกษาจลนศาสตร์ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม กับเมทานอลในสัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 0.5, 1.0 และ 1.2 (โดยน้ำหนักต่อปริมาตร) ทดลองที่อุณหภูมิ 50, 55 และ 65 องศาเซลเซียส ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตร 1 ลิตร พบว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงจะได้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงกว่าที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงความหนืดของน้ำมันน้อยลง ทำให้น้ำมันผสมกับเมทานอลได้ดี

Ma และ Hanna [1] ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองบริสุทธิ์กับเมทานอล อัตราส่วนเชิงโมลเมทานอลต่อน้ำมันถั่วเหลืองเท่ากับ 6:1 ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณร้อยละ 1 (โดยมวลในน้ำมันถั่วเหลือง) ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาแตกต่างกัน 3 อุณหภูมิ คือ 33, 45 และ 60 องศาเซลเซียส ร้อยละผล (Yield) ได้เท่ากับ 64, 87 และ 94 ตามลำดับ

2.4.2 เวลา

จากรายงานส่วนใหญ่เรื่องของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาพบว่าเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นมีการกลายเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้น

Ma และคณะ [17] ทำการทดลองไขมันที่ได้จากวัวกับเมทานอล ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสในช่วง 1 นาทีแรก อัตราเร็วของปฏิกิริยาจะค่อนข้างช้ามากซึ่ง Ma คาดว่าน่าจะเกิดจากกระบวนการการผสมและแพร่ของสารตั้งต้น แต่หลังจากนาทีที่ 5 อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นอย่างมาก ทำให้อัตราการผันกลับของปฏิกิริยาเร็วขึ้นเช่นกัน หลังจากนั้นความเร็วค่อยๆ ลดลงจนไม่มีการเปลี่ยนแปลง โดยปริมาณของผลผลิตสูงสุดที่นาทีที่ 15

Freedman และคณะ [18] ทดลองใช้น้ำมันจากพืช 4 ชนิด คือน้ำมันถั่วลิสง น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันเมล็ดฝ้าย และน้ำมันเมล็ดดอกทานตะวัน เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน พบว่าเมื่อสุ่มตัวอย่างที่เวลา 1 ชั่วโมง อัตราการผันกลับของปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีลักษณะคล้ายกัน โดยน้ำมันทั้ง 4 ชนิดให้ผลผลิตในอัตราส่วนร้อยละ 93 ถึงร้อยละ 98 สรุปได้ว่าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามีผลกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้น

Galen และคณะ [19] ศึกษาปัจจัยเวลาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอเทอริฟิเคชันจากไขมันวัวทำปฏิกิริยากับเมทานอลในถังปฏิกรณ์แบบกะ พบว่าปฏิกิริยาพบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นช้ามากในช่วงนาทีแรกเพื่อที่จะเกิดการผสมและละลายของเมทานอลเข้าไปในไขวัว แต่หลังจากนาทีแรกผ่านไปถึง 5 นาที ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเร็วมากและจะเสร็จสมบูรณ์ภายใน 15 นาที ในช่วงการเริ่มต้นการเกิดปฏิกิริยาจะมีไดกลีเซอร์ไรด์และโมโนกลีเซอไรด์อยู่ในปริมาณมาก จากนั้นจะค่อยๆ ลดลงเมื่อเวลาผ่านไปนานขึ้น จนสิ้นสุดกระบวนการจะมีปริมาณของโมโนกลีเซอไรด์สูงกว่าไดกลีเซอไรด์

2.4.3 ชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันนิยมใช้อยู่ 3 ชนิดคือ กรด เบส และเอนไซม์ สำหรับน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด เพราะถ้าใช้แบบเบสจะให้ผลผลิตต่ำและการแยกชั้นของไบโอดีเซลทำได้ยาก เนื่องจากเบสจะทำปฏิกิริยากับเอสเทอร์เป็ปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดเป็นสบู่

Ma และคณะ [17] พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทด่างในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน จะเกิดผลได้เร็วกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด แต่หากน้ำมันที่ใช้มีปริมาณกรดไขมันสูงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดจะเหมาะสมกว่า

Formo [20] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบสจะให้อัตราเร็วกว่าแบบกรดประมาณ 4,000 เท่า ภายใต้สภาวะเงื่อนไขของปฏิกิริยาที่เหมือนกันที่อุณหภูมิห้อง นอกจากนี้ Ma และคณะ [10] พบว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ และ โซเดียมเมทอกไซด์ สามารถแสดงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างเหมาะสมที่สุดประมาณร้อยละ 0.3 และ 0.5 (โดยน้ำหนักของไขวัว) ตามลำดับ

Gemma และคณะ [21] ได้ทดลองชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปฏิกิริยาประกอบด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์ โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ และโปแทสเซียมเมทอกไซด์ ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 (โดยน้ำหนัก) และอัตราการกวน 600 รอบต่อนาที จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เร่งได้ดีที่สุดตามลำดับคือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ และโปแทส เซียมเมทอกไซด์ ตามลำดับ

2.4.4 อัตราส่วนโมลระหว่างแอลกอฮอล์กับไตรกลีเซอไรด์

อัตราส่วนโมลของสารตั้งต้นถือเป็นตัวแปรที่สำคัญที่สุดตัวหนึ่ง โดยมีผลกระทบต่อปริมาณผลผลิตของอัลคิลเอสเทอร์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันอย่างมาก จากทฤษฎีสมดุลมวลสารสัมพันธ์ (Stoichiometric Ratio) ต้องใช้แอลกอฮอล์ 3 โมลทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ 1 โมลแต่เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสามารถผันกลับได้จำเป็นต้องใช้แอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากขึ้นในการทดลองของ Bradshaw และ Meuly [22] พบว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันพืช ที่เหมาะสมจะอยู่ช่วง 3.3 ถึง 5.25 ต่อ 1

Nye และ Southwell [23] พบว่าอัตราส่วนระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเรพ (Rapeseed) มีค่าเท่ากับ 6:1 จึงจะทำให้ผลิตภัณฑ์กลับคืน (Recovery) มากที่สุด แต่ถ้าในน้ำมันพืชมีปริมาณกรดไขมันอิสระในปริมาณที่สูงจะต้องเพิ่มอัตราส่วนของโมลให้มากขึ้น

Freedman และคณะ [18] กล่าวเกี่ยวกับอัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์กับน้ำพืชตั้งแต่ 1:1 ถึง 6:1 โดยใช้น้ำมันพืช 4 ชนิด พบว่าอัตราส่วนที่ 6:1 ให้ผลิตภัณฑ์มากที่สุด

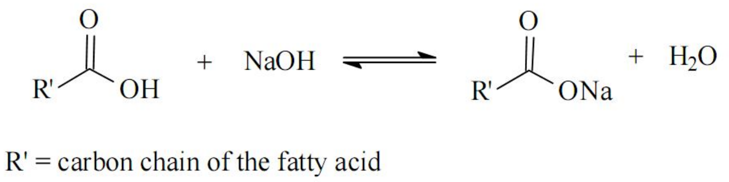
Crabbe และคณะ [24] ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอัตราส่วนโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มคือ 40:1 ความเข้มข้นกรดซัลฟูริก 5% (v/w) อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 9 ชั่วโมง ให้ผลิตภัณฑ์ร้อยละ 97

Kumar และคณะ [25] ทำการทดลองปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันน้ำมันกับเมทานอลทำการเปรียบเทียบอัตราส่วนโมลตั้งแต่ 1:3, 1:6 และ 1:10 พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมคือ 1:6 เพราะที่อัตราส่วน 1:6 และ 1:10 ให้ผลต่างกันน้อยมาก

Meher และคณะ [4] ศึกษาผลของชนิดแอลกอฮอล์ที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเอทานอลและเมทานอล พบว่าความเร็วในการเกิดปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกันมาก แต่ความเร็วในการแยกชั้นของผลิตภัณฑ์หลังเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไบโอดีเซลกับกลีเซอรอล ใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ทำให้เกิดการแยกชั้นได้เร็วกว่า จากงานวิจัยข้างต้นพบว่าอัตราส่วนโมลน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ที่เหมาะสมคือ 1:6

2.4.5 กรดไขมันอิสระ

กรดไขมันอิสระในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ามีผลทำให้เกิดปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชัน (Saponification) กับแอลกอฮอล์เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการเกิดขึ้นคือสบู่ ทำให้ลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ผลของสบู่จะทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้นและสบู่ยังเป็นสารอิมัลซิฟาเออร์ทำให้แยกกลีเซอรอลออกจากผลิตภัณฑ์ได้ยาก การเกิดปฏิกิริยาการเกิดสบู่ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ [10]

Canakci และ Van [26] พบว่าถ้าน้ำมันดิบมีค่ากรดไขมันอิสระสูงเกินร้อยละ 3 ส่งผลต่อปฏิกิริยาโดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้

Bradshaw และ Meuly [22] กล่าวว่านอกจากสารตั้งต้นที่ต้องปราศจากน้ำแล้วต้องปราศจากกรดไขมันอิสระด้วย โดยกรดไขมันอิสระต้องมีน้อยกว่าร้อยละ 0.5 จึงยอมรับได้

Ma และคณะ [12, 17] กล่าวว่าปริมาณกรดไขมันอิสระในไขมันวัวควรต่ำกว่าร้อยละ 0.55 โดยน้ำหนัก จึงจะอยู่ในเกณฑ์ที่เหมาะสม

2.4.6 ความชื้น

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในน้ำมันเริ่มต้นไม่ควรมีน้ำปนอยู่เพราะน้ำเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acids) ซึ่งจะไปก่อให้เกิดสบู่ ทำให้ลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อมีการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาควรที่จะมีการกำจัดน้ำออกก่อน

Agarwal [9] กล่าวว่าถ้ามีน้ำอยู่ในระบบในปริมาณมากและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสจะทำให้เกิดปฏิกิริยาซาปอนนิฟิเคชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นสบู่ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง

Bradshaw และ Meuly [15] กล่าวว่าสารตั้งต้นที่ใช้โดยเฉพาะน้ำมันพืชต้องไม่มีความชื้น

Wright และคณะ [27] ได้ศึกษาและแสดงข้อสังเกตในทำนองเดียวกันว่าถ้าความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยเบส ไตรกลีเซอไรด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นนั้นต้องปราศจากน้ำ และถ้ามีมีน้ำผสมอยู่เล็กน้อยจะต้องเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อชดเชยการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาไปกับการละลายหรือแตกตัวของปริมาณที่ปนเปื้อนด้วย

2.4.7 ความรุนแรงในการผสม

การศึกษาผลกระทบจากความรุนแรงในการผสมต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมีการรายงานไว้ค่อนข้างน้อย

Ma และคณะ [3] กล่าวว่าความรุนแรงในการผสมมีผลต่อปฏิกิริยาเฉพาะช่วงแรกเท่านั้น ในกรณีของไขมันวัว หลังจากระบบเกิดเป็นไปตามวัฏภาคเดี่ยวความรุนแรงของการผสมไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อปฏิกิริยา ซึ่งสอดคล้องกับการศึกษาของ Sridharan และ Mathai [28] ในช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยา โดยเฉพาะในกรณีที่ใช้ไขมันสัตว์ ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิต่ำกว่า 25 องศาเซลเซียส เป็นสารตั้งต้นทำให้ช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยาดำเนินไปในระบบของเหลวสองวัฏภาคที่ไม่ละลายเข้าด้วยกัน ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาดำเนินไปค่อนข้างช้า โดยให้เหตุผลว่าการแพร่ระหว่างสารตั้งต้นทั้งสองวัฏภาคไม่ดีพอ แต่หลังจากเกิดผลิตภัณฑ์แอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเกิดขึ้นแล้ว จะเป็นตัวกระตุ้นและชักนำให้ระบบแพร่กระจายระหว่างกันกลายเป็นวัฏภาคเดี่ยว

2.5 แบบจำลองอันดับการเกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ

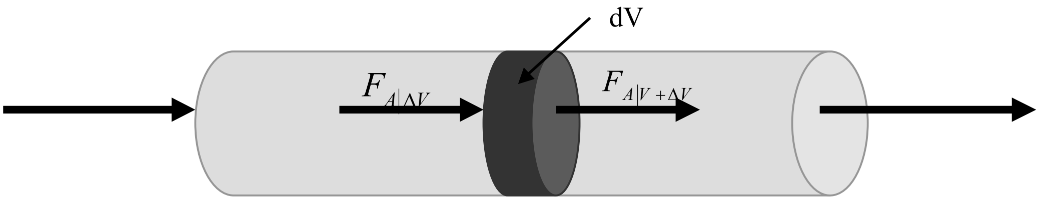
แบบจำลองอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ใช้คำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ยังไม่มีข้อสรุปที่ชัดเจนว่าแบบจำลองของใครที่เหมาะสมมากที่สุดโดยมีการศึกษาดังตัวอย่างต่อไปนี้

Noueddini และ Zhu [6] ได้ทำการศึกษาจลนศาสตร์ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันจากถั่วเหลืองที่สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.2 (โดยน้ำหนักในน้ำมัน) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทดลองที่อุณหภูมิ 30, 40, 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบของใบกวน 130, 300 และ 600 รอบต่อนาที ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตร 1.5 ลิตร จากการทดลองพบว่าแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับ 2 (2^{nd} Order Reaction) ใกล้เคียงกับการทดลองมากที่สุด

Darnoko และ Cheryan [16] ทำการศึกษาจลนศาสตร์ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม กับเมทานอลในสัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 0.5, 1.0 และ 1.2 เปอร์เซ็นต์โดยมวลต่อปริมาตร ทดลองที่อุณหภูมิ 50, 55 และ 65 องศาเซลเซียส ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตร 1 ลิตร จากการทดลองพบว่าแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับ 2 (2^{nd} Order Reaction) ใกล้เคียงกับการทดลองมากที่สุด

จากการศึกษาเอกสารงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าการทดลองปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันส่วนใหญ่ทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ส่วนการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบถังกวนมีการศึกษากันน้อย และเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อยังไม่มีการศึกษา ผู้วิจัยจึงมีความสนใจศึกษาจลนศาสตร์ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อโดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อจลนศาสตร์ปฏิกิริยาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันซึ่งประกอบด้วยอุณหภูมิ 5 ค่าได้แก่ 30, 40, 45, 50 และ 60 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 5 ค่า ได้แก่ 18:1, 10:1, 6:1, 4:1 และ 3:1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ค่า ได้แก่ร้อยละ 2, 1, 0.5, 0.2 และ 0.1(โดยน้ำหนักต่อปริมาตรแอลกอฮอล์) ในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อโดยใช้เมทานอลกับน้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบ

2.5.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Plug Flow Reactor, PFR)



รูปที่ 2.13 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ

การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์มีความสำคัญอย่างยิ่งสำหรับกระบวนการผลิต เพื่อให้เครื่องปฏิกรณ์มีขนาดที่เหมาะสมกับความต้องการและเหมาะสมกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์จึงต้องคำนึงถึงวัฏภาคของสาร ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา โดยในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ สารทำปฏิกิริยาจะไหลผ่านท่อในลักษณะของลูกสูบที่ถูกดันออกไป ความเข้มข้นของสารทำปฏิกิริยาจะเปลี่ยนแปลงไปตามแนวแกนท่อ หรือกล่าวได้ว่าอัตราเร็วปฏิกิริยาแตกต่างกันตามแนวแกนท่อ ส่วนความเข้มข้นในแนวรัศมีของท่อจะมีค่าเท่ากัน เวลาที่สารใช้ในการทำปฏิกิริยา (Space Time, τ) นิยามได้ดังสมการที่ [2.2]

$$\tau = \frac{V}{\upsilon_0} \qquad [2.2]$$

เมื่อ τ คือ เวลาเฉลี่ยที่สารทำปฏิกิริยาอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์, [เวลา]

V คือ ปริมาตรของสารทำปฏิกิริยา, [ปริมาตร]

υ_0 คือ อัตราการไหลเข้าและออกของสารทำปฏิกิริยา, [ปริมาตร/เวลา]

สมการออกแบบของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล คือ

$$-r_A = \frac{dF_A}{dV} \qquad [2.3]$$

เมื่อ r_A คือ อัตราเร็วของปฏิกิริยา (Rate of Reaction), [โมล/(เวลา•ปริมาตร)]

F_A คือ อัตราการไหลเชิงโมล (Molar Flow Rate), [โมล/เวลา]

V คือ ปริมาตร (Volume), [ปริมาตร]

จะได้สมการการออกแบบถังปฏิกรณ์แบบท่อไหล (PFR)

$$V_{PFR} = F_{A0} \int_{F_{A0}}^{F_A} \frac{dF_A}{r_A} \qquad [2.4]$$

และสำหรับระบบไหลต่อเนื่อง (Flow System) สามารถคำนวณอัตราการไหลโดย โมลของสาร i ได้จาก

$$F_i = C_i \nu_i \qquad [2.5]$$

โดยที่ F_i คือ อัตราการไหลโดยโมลของสาร i, [โมล/เวลา]

C_i คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นของสาร i, [โมล/ปริมาตร]

ν_i คือ อัตราการไหลโดยปริมาตรของสาร i, [ปริมาตร/เวลา]

2.5.2.1 ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (1^{st} Order Reaction)

ในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง (1^{st} Order Reaction) เมื่อ k คือค่าที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาคือ

$$-\gamma_A = kC_A \qquad [2.6]$$

จากนิยามของคอนเวอร์ชัน (Conversion, x_A) คือ

$$x_A = (F_{A0} - F_A)/F_{A0} \qquad [2.7]$$

เมื่อ F_{A0} คือ อัตราการไหลเชิงโมลของสาร A ที่เวลาเริ่มต้น, [โมล/เวลา]

F_A คือ อัตราการไหลเชิงโมลของสาร A ที่เวลาใดๆ, [โมล/เวลา]

เมื่อพิจารณาเฉพาะสารทำปฏิกิริยาจำกัด A และจากสมการที่ [2.7] จัดรูปใหม่จะได้

$$F_A = F_{A0}(1-x_A) \qquad [2.8]$$

แทนในสมการที่ 2.6 จะได้

$$F_{A0}\left(\frac{dx_A}{dV}\right) = -r_A$$

กำหนดให้เมื่อปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่ง ดังนั้นอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาจะเท่ากับ

$$-\gamma_A = kC_{A0}(1-X_A) \qquad [2.9]$$

$$\frac{dx}{d\tau} = k(1-X_A) \qquad [2.10]$$

หาปริพันธ์ของสมการที่ 2.10 ได้ดังนี้

$$\int_0^{X_A}\frac{dX_A}{(1-X_A)} = k\int_0^{\tau} d\tau$$

$$\ln(1-X_A) = -k\tau \qquad [2.11]$$

จะได้คอนเวอร์ชันของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งคือ

$$X_A = 1-e^{-k\tau} \qquad [2.12]$$

2.5.2.2 ปฏิกิริยาอันดับสอง (2nd Order Reaction)

ในกรณีที่เป็นปฏิกิริยาอันดับสอง (2nd Order Reaction) เมื่อ k คือค่าที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยา สมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาคือ

$$-\gamma_A = kC_A^2$$

$$\frac{dx}{d\tau} = kC_{A0}(1-X_A) \qquad [2.13]$$

หาปริพันธ์ของสมการที่ [2.13] ได้ดังนี้

$$\int_0^{X_A} \frac{dX_A}{(1-X_A)^2} = kC_{A0}\int_0^{\tau} d\tau$$

$$(\frac{1}{1-X}) = \frac{k}{C_{A0}}\tau \qquad [2.14]$$

จะได้คอนเวอร์ชันของเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ สำหรับปฏิกิริยาอันดับสองคือ

$$X = 1 - \frac{C_{A0}}{k\tau} \qquad [2.15]$$

เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ สารจะไหลผ่านท่อที่มีพื้นที่หน้าตัดเท่ากันตลอดโดยความเข้มข้นสารตั้งต้นลดลงตามความยาวแกนไหล ดังนั้นในตอนต้นจะมีความเข้มข้นของสารตั้งต้นสูงและลดลงเรื่อยๆ คอนเวอร์ชันจะขึ้นกับความยาวของเครื่องปฏิกรณ์

2.6 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลด้วยเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์มานซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี (High Performance Liquid Chromatography, *HPLC*)

การวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลสามารถใช้เทคนิควิเคราะห์ได้หลายวิธี เช่น ธินเลเยอร์โครมาโตกราฟี (Thin-Layer Chromatography, *TLC*) แก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, *GC*) และเทคนิคไฮเพอร์ฟอร์มานซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี (High Performance Liquid Chromatography, *HPLC*) โดยในแต่ละวิธีนั้นจะมีข้อจำกัดที่แตกต่างกันออกไป การวิเคราะห์หาปริมาณองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลโดยใช้ HPLC ได้รับความนิยมสูง เนื่องจากเป็นเทคนิคที่ง่าย ไม่ยุ่งยากในการเตรียมตัวอย่าง ไม่จำเป็นต้องเตรียมตัวอย่างให้เป็นอนุพันธ์ของสารตัวอย่างนั้นๆ ให้เป็นไอก่อนนำไปวิเคราะห์เหมือนกับเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี

ในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลด้วย HPLC อาจใช้เครื่องตรวจวัดได้หลายชนิด เครื่องตรวจวัดที่ใช้ทั่วไปกับเครื่อง HPLC คือ UV-Visible Detector ซึ่งเหมาะจะนำมาใช้วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่มีพันธะไม่อิ่มตัวอยู่ในโซ่คาร์บอน เช่น ไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลือง แต่อาจมีข้อจำกัดเมื่อนำมาใช้วิเคราะห์ไบโอดีเซลจากไตรกลีเซอไรด์ที่มีโซ่คาร์บอนอิ่มตัวมาก เช่น น้ำมันปาล์ม ปาล์ม

สเตียริน และไขมันสัตว์ ทางเลือกหนึ่งคือการเลือกใช้เครื่องตรวจวัดแบบดิฟเฟอเรนเชียลรีแฟรกโต-มิเตอร์ (Differential Refractometers) ซึ่งเป็น Universal Detector วัดปริมาณสารโดยอาศัยความแตกต่างของค่าดัชนีหักเหของแสงระหว่างสารที่ต้องการวิเคราะห์กับเฟสเคลื่อนที่ อย่างไรก็ดีการแยกสารต่างๆ หลายชนิดในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลภายในคอลัมน์ของ HPLC จะทำได้ง่ายหากใช้วิธีการ gradient elution แต่ไม่สามารถนำมาใช้กับเครื่องตรวจวัดแบบ RI ได้ เพราะจะมีการเปลี่ยนแปลงค่าดัชนีหักเหของแสงในเฟสเคลื่อนที่ตลอดเวลา ดังนั้นการค้นหาวิธีวิเคราะห์โดยใช้ Isocratic HPLC เพื่อใช้กับ RI Detector จึงมีความจำเป็นอย่างยิ่งในการแก้ปัญหาดังกล่าว

ในงานวิจัยเลือกใช้การวิเคราะห์น้ำมันของ Aryusuk และคณะ[29] โดยใช้เครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) คอลัมน์ชนิด Phenogel ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7.8 มิลลิเมตร ความยาว 300 มิลลิเมตร ขนาดอนุภาคบรรจุ 5 ไมครอน ความพรุน (Porosity) 100^{o}A ต่อกับ Injector ยี่ห้อ Rheodyne รุ่น 7125 Sample loop ขนาด 20 ไมโครลิตร ใช้เครื่องตรวจวัดชนิด Evaporative Light Scattering Detector (ELSD) และมีแก๊สไนโตรเจน (99.5%) ในการระเหยตัวทำละลายออก

2.7 การวิเคราะห์องค์ประกอบน้ำมันปาล์มด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatography, GC)

แก๊สโครมาโตกราฟีเป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับแยกสารผสมออกจากกัน และมีการใช้กันอย่างกว้างขวางเนื่องจากมีความสามารถในการแยก และวิเคราะห์สารตัวอย่างที่มีองค์ประกอบซับซ้อนได้ อีกทั้งให้ผลที่เที่ยงตรงรวดเร็วกว่าลิควิดโครมาโตกราฟี (Liquid Chromatography) โดยเทคนิคนี้ใช้แยกสารที่สามารถเปลี่ยนให้เป็นไอได้ที่อุณหภูมิคอลัมน์เท่านั้น ถ้าสารนั้นระเหยเป็นไอยาก การวิเคราะห์อาจใช้เทคนิคอื่นเข้ามาช่วยเช่น อาศัยปฏิกิริยาเคมีเปลี่ยนให้เป็นอนุพันธุ์อื่นๆ ที่ทำให้สารระเหยเป็นไอได้ง่ายหรืออาจใช้หลักการแยกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis) ดังนั้นวิธีการของแก๊สโครมาโตกราฟีจึงเป็นเทคนิคที่ใช้ในการแยกสารประกอบอินทรีย์เป็นส่วนใหญ่เพราะสารประกอบอินทรีย์สามารถกลายเป็นไอได้ง่าย และใช้สำหรับการวิเคราะห์สารอนินทรีย์ง่ายๆ บางชนิด เช่น O_2, CO_2, NO, และ SO_2 เป็นต้น โดยลักษณะการทำงานของเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีเริ่มจากการเลือกสภาวะต่าง ๆ ในการวิเคราะห์ และจัดสภาวะของเครื่องโครมาโตกราฟีให้พร้อมฉีดสารตัวอย่างเข้าที่อินเจคเตอร์ จากนั้นสารจะกลายเป็นไอแล้วถูกพาเข้าไปในคอลัมน์ด้วยแก๊สตัวพา

อย่างช้าๆ สารผสมจะถูกแยกออกเป็นส่วนๆ ที่บริเวณคอลัมน์แล้วออกไปสู่เครื่องตรวจวัดเกิดสัญญาณ ซึ่งเครื่องบันทึกผลแสดงออกมาในรูปโครมาโตแกรม [29]

บทที่ 3 การดำเนินการวิจัย

ในบทนี้จะกล่าวถึงวัสดุ อุปกรณ์และวิธีการทดลองในการวิจัยเพื่อให้เข้าใจถึงกระบวนการในการดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุอุปกรณ์และสารเคมี

3.1.1 วัสดุ

1. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodium Hydroxide, NaOH) analytical grade
2. เมทานอล (Methanol, MeOH) analytical grade
3. ไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid, HCl) analytical grade
4. โซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส (Sodium Sulfate Anhydrous; Na_2SO_4) analytical grade
5. โทลูอีน (Toluene; $C_6H_5CH_3$) analytical grade
6. ไอโซออกเทน (Iso-octane; C_8H_{18})

3.1.2 อุปกรณ์

1. ท่อสแตนเลสกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.8 มิลลิเมตร
2. ปั๊มแรงดันสูงสำหรับลิควิดโครมาโตกราฟฟี (High Performance Liquid Chromatography) ยี่ห้อ SHIMADZU รุ่น LC-20AD
3. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (Water Bath)
4. เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง รุ่น BJ-1000C ของบริษัท Precisa ประเทศสวิตเซอร์แลนด์
5. เครื่องกวนสารและให้ความร้อน (Hot Plate Stirrer)
6. เครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC) คอลัมน์ชนิด Phenogel ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 7.8 มิลลิเมตร ความยาว 300 มิลลิเมตร ขนาดอนุภาคบรรจุ 5 ไมครอน ความพรุน (Porosity) 100^{o}A ต่อกับ injector ยี่ห้อ Rheodyne รุ่น 7125 Sample Loop ขนาด 20 ไมโครลิตร ปั๊ม (Pump) ของ Waters รุ่น 510 และเครื่องตรวจวัดชนิด Evaporative Light Scattering Detector (ELSD) ของ SEDEX รุ่น 75 เครื่องประมวลผลรุ่น CSW 32 ของบริษัท Sedere ประเทศฝรั่งเศส ใช้แก๊สไนโตรเจน (99.5%) ของบริษัทแพรกซ์แอร์ (ประเทศไทย) จำกัดในการระเหยตัวทำละลายออก

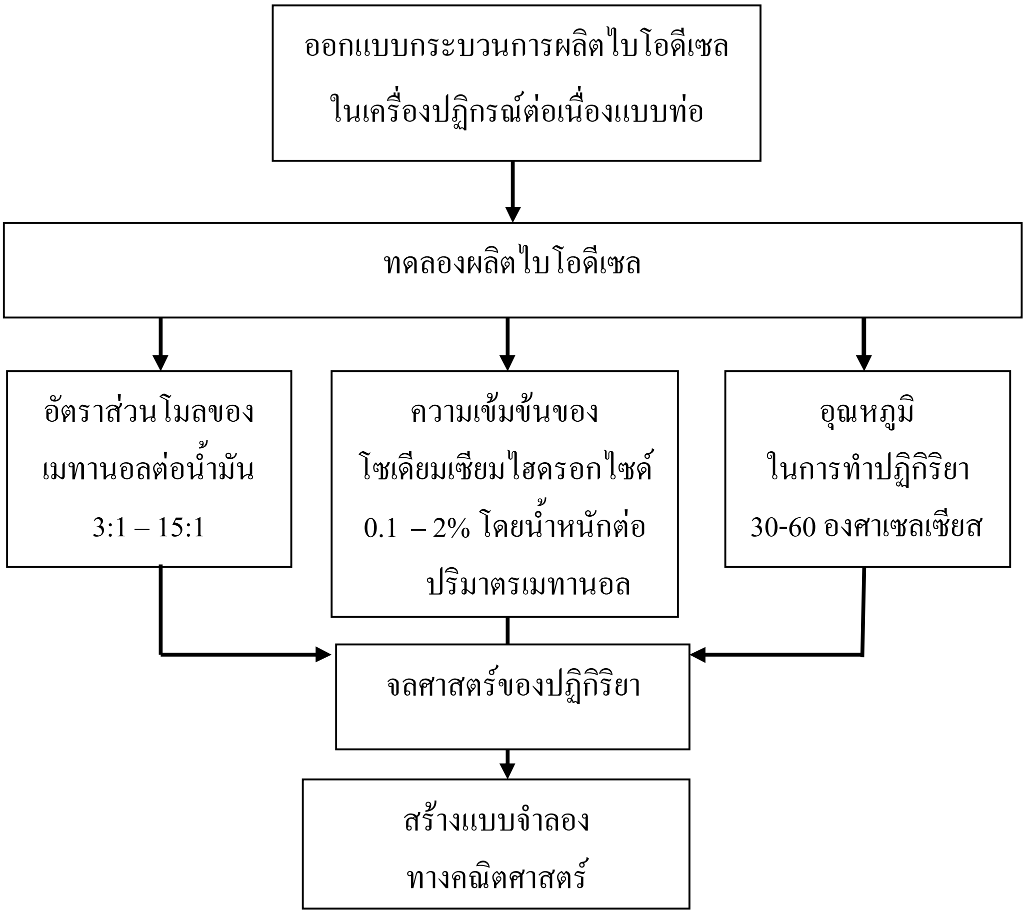
7. เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟฟี (Gas Chromatograph) บริษัท Shimadza รุ่น 2010 ต่อกับ Split/ Split Less Injector และ Flame Ionization Detector (FID) คอลัมน์ที่ใช้คือ RTX 2330 เก็บข้อมูลด้วยเครื่องประมวลผล CMB 102 ของบริษัท Shimadza ประเทศญี่ปุ่น
8. เครื่องแก้วต่างๆ เช่น บีกเกอร์ ปิเปต กระบอกตวง ขวดวัดปริมาตร หลอดทดลองฝาเกลียว

3.1.3 สารเคมี

น้ำมันปาล์ม (Refined Palm Olein Oil) ผลิตโดยบริษัท ที เอส อุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด

3.2 วิธีการทดลอง

กระบวนการในการดำเนินการวิจัย ซึ่งแบ่งขั้นตอนการดำเนินงานเป็น 3 ขั้นตอน คือ ออกแบบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อสำหรับใช้ในห้องปฏิบัติการ ศึกษาจลศาสตร์ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และสร้างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการดำเนินงาน

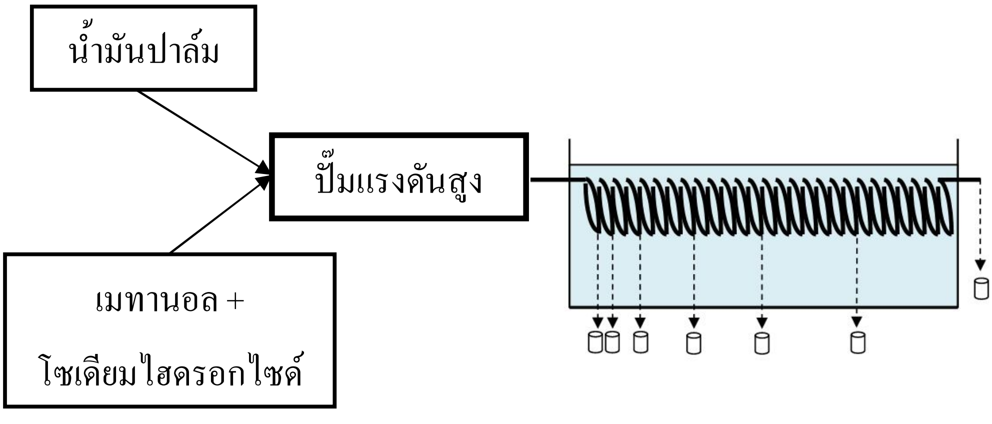
3.2.1 การออกแบบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ

ในการศึกษานี้ได้ศึกษาและทำการสร้างระบบผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องขึ้น โดยทั้งระบบประกอบด้วยส่วนประกอบหลักๆ ดังนี้

1. ท่อสแตนเลสกลมขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 8 มิลลิเมตร ยาว 1, 1, 2, 3, 4, 10, 10 เมตร นำมาประกอบกับข้อต่อให้มีความยาวรวม 31 เมตรยาว ดังแสดงในรูปที่ 3.2
2. อ่างควบคุมอุณหภูมิ
3. HPLC ปั๊ม

รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ

ประกอบอุปกรณ์ทั้งหมดตามลักษณะดังรูปที่ 3.3 โดยน้ำมันปาล์มและเมทานอลที่มีโซเดียมไฮดรอกไซด์ละลายอยู่จะถูกป้อนเข้าสู่ปั้มแรงดันสูงซึ่งสามารถควบคุมปริมาณสารที่ปั้มได้ และผสมสารทั้งสองไปยังเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อที่แช่อยู่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ



รูปที่ 3.3 แผนผังจำลองกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ

3.2.2 ศึกษาผลกระทบของตัวแปรที่มีผล

การติดตั้งอุปกรณ์เพื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ โดยใช้ระบบที่สร้างตามรูปที่ 3.3

3.2.2.1 ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิ

ป้อนน้ำมันปาล์มและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอลเข้าปั๊มแรงดันสูงที่กำหนดอัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที กำหนดปริมาณร้อยละความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และอัตราส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มคงที่ค่าหนึ่ง ปรับอุณหภูมิของปฏิกิริยาด้วยอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 30, 40, 45, 50 และ 60 เซลเซียสตามลำดับ ทำปฏิกิริยาจนกระทั่งสารผสมออกมาที่ปลายเครื่องปฏิกรณ์ เก็บสารตัวอย่างสารผสม 3 มิลลิลิตรใส่หลอดทดลอง ที่ความยาวเครื่องปฏิกรณ์ 31, 21, 11, 7, 4, 2 และ 1 เมตรตามลำดับ แล้วทำการหยุดปฏิกิริยาแต่ละช่วงความยาวโดยทันทีด้วยกรดไฮโดรคลอริก 0.6 โมลาร์ ปริมาตร 3 มิลลิลิตร นำตัวอย่างไปล้างน้ำทิ้งให้แยกชั้นจากนั้นดูดชั้นบนใส่หลอดทดลองและเติมโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส (Na_2SO_4) จนของเหลวใส นำตัวอย่างน้ำมันไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบไตรกลีเซอไรด์ โดยวิธีไฮเพอร์ฟอร์มานซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี

3.2.2.2 ศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม

ป้อนน้ำมันปาล์มและสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอลเข้าปั๊มแรงดันสูงที่กำหนดอัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที ปรับสัดส่วนการไหลของสารดังตารางที่ 3.1 ที่กำหนดปริมาณร้อยละความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิของปฏิกิริยาคงที่ค่าหนึ่ง ทำปฏิกิริยาจนกระทั่งสารผสมออกมาที่ปลายเครื่องปฏิกรณ์ เก็บสารตัวอย่างสารผสม 3 มิลลิลิตร ที่ความยาวเครื่องปฏิกรณ์ 31, 21, 11, 7, 4, 2 และ 1 เมตรตามลำดับ แล้วทำการหยุดปฏิกิริยาแต่ละช่วงความยาวโดยทันทีด้วยกรดไฮโดรคลอริก 0.6 โมลาร์ ปริมาตร 3 มิลลิลิตรนำตัวอย่างไปล้างน้ำทิ้งให้แยกชั้นจากนั้นดูดชั้นบนใส่หลอดทดลองและเติมโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส (Na_2SO_4) จนของเหลวใส นำตัวอย่างน้ำมันไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบไตรกลีเซอไรด์ โดยวิธีไฮเพอร์ฟอร์มานซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี

ตารางที่ 3.1ปริมาตรของแอลกอฮอล์และน้ำมันปาล์มที่ใช้ในอัตราส่วนต่างๆ

อัตราส่วนโดยโมล	ร้อยละโดยปริมาตร	
(เมทานอล:น้ำมันปาล์ม)	เมทานอล	น้ำมันปาล์ม
3:1	11.93	88.07
6:1	21.32	78.68
9:1	28.90	71.10
12:1	53.15	64.85
15:1	40.39	59.61

หมายเหตุวิธีการคำนวณแสดงที่ภาคผนวก ข

3.2.2.3 ศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล

นำเมทานอลที่ได้จากการเตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอลโดย โดยชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ นำไปละลายในเมทานอล 100 มิลลิลิตร ให้ได้ความเข้มข้นที่ต้องการตามตารางที่ 3.2 แล้วปั่นกวนด้วยเครื่องกวนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ผสมกับน้ำมันปาล์มด้วยปั้มแรงดันสูง ที่อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตรต่อนาที ที่กำหนดอัตราส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มและอุณหภูมิของปฏิกิริยาคงที่ค่าหนึ่ง ทำปฏิกิริยาจนกระทั่งสารผสมออกมาที่ปลายเครื่องปฏิกรณ์ เก็บสารตัวอย่างสารผสม 3 มิลลิลิตร ที่ความยาวเครื่องปฏิกรณ์ 31, 21, 11, 7, 4, 2 และ 1 เมตรตามลำดับ แล้วทำการหยุดปฏิกิริยาแต่ละช่วงความยาวโดยทันทีด้วยกรดไฮโดรคลอริก 0.6 โมลาร์ ปริมาตร 3 มิลลิลิตร นำตัวอย่างไปล้างน้ำทิ้งให้แยกชั้นจากนั้นดูดชั้นบนใส่หลอดทดลองและเติมโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส (Na_2SO_4) จนของเหลวใส นำตัวอย่างน้ำมันไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบไตรกลีเซอไรด์ โดยวิธีไฮเพอร์ฟอร์มานซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี

ตารางที่ 3.2 ความเข้มข้นและปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล 100 มิลลิลิตร

ความเข้มข้น NaOH ในเมทานอล	น้ำหนักของ NaOH (กรัม)
0.10%	0.10
0.25%	0.25
0.5%	0.5
1%	1
2%	2

3.2.2.4 การวิเคราะห์หาปริมาณไตรกลีเซอไรด์ วิธีไฮเพอร์ฟอร์มานซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี [29]

เจือจางน้ำมันที่ได้ด้วยโทลูอีนเป็นอัตราส่วน 1:1,000 ฉีดเข้าเครื่อง HPLC ปริมาตร 50 ไมโครลิตร ใช้คอลัมน์ Phenogel ที่ต่อกับเครื่องตรวจวัดชนิด Evaporative Light Scattering Detector (ELSD) โดยใช้วัฏภาคเคลื่อนที่ (ไอโซออกเทน 65% โทลูอีน 35% และกรดไฮโดรคลอริก 0.15%) อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 30°C ที่ความดันแก๊สไนโตรเจน 2 bar

3.2.2.5 การวิเคราะห์กรดไขมันของเมทิลเอสเทอร์ด้วยแก๊สโครมาโตกราฟี

ฉีดสารตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์ปริมาตร 0.3 ไมโครลิตร เข้าในเครื่องโครมาโตกราฟีที่ต่อกับแคลพิลลารีคอลัม RTX 2330 เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร อุณหภูมิของคอลัมน์ 180°C อุณหภูมิของ Injector 220°C และอุณหภูมิของ Detector 220°C อัตราการไหลของแก๊สตัวพา (ไนโตรเจน) 1.3 ml/min ตัวตรวจวัดเป็นแบบ Flame Ionization Detector (FID) Split ratio เท่ากับ 1:50

3.2.3 การหาอันดับการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม

สำหรับการศึกษากำหนดให้กลไกทางจลศาสตร์ที่เกิดขึ้นเป็นปฏิกิริยา 1 ขั้นตอน ไม่เกิดการผันกลับ แสดงได้ดังสมการที่ [3.1] การทดลองสมมุติให้ปริมาตรของผสมไม่มีการเปลี่ยนแปลงตลอดการทำปฏิกิริยา และปริมาณเมทานอลในการทำปฏิกิริยามากเกินพอ โดยปฏิกิริยาไปข้างหน้ามีอิทธิพลและสำคัญต่อปฏิกิริยา และไม่การพิจารณาปฏิกิริยาผันกลับเหมือนกันกับงานวิจัยของ Doell และคณะ [31] และของ Darnoko and Cheryan [15] ซึ่งได้ทำการศึกษาจลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยพิจารณาว่าปฏิกิริยาผันกลับเกิดขึ้นต่ำมากและไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

$$\text{TG} + 3\text{MeOH} \xrightarrow{\mathbf{k}} \text{Glycerol} + 3\,\text{RCOOCH}_3 \qquad [3.1]$$

โดยในการทดลองนี้ได้ตั้งสมมติฐานดังนี้

1. ที่เวลาเริ่มต้นของปฏิกิริยา ($t \approx 0$) ในช่วงนี้ถือว่าช่วงเริ่มต้นการเกิดปฏิกิริยา ยังเกิดผลิตภัณฑ์น้อย ความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์จึงไม่มีผลต่อระบบ ระบบในช่วงนี้จึงเสมือนเป็นปฏิกิริยา แบบไม่ผันกลับ
2. ที่เวลาเริ่มต้นของปฏิกิริยา ($t \approx 0$), ([TG] >> [MeOH]) ;ในช่วงนี้ นอกจากปฏิกิริยาจะเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ ย้อนกลับเนื่องจากกว่าความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ยังมีน้อยอยู่นั้น ยังถือว่าเสมือนอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของ ไตรกลีเซอ

ไรด์เท่านั้นเพราะอัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันนั้นมีค่ามาก ดังนั้นในการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเมทานอลจึงถือว่าน้อยมาก เปรียบเสมือนความเข้มข้นของเมทานอลเป็นค่าคงที่

จากปฏิกิริยาสามารถกำหนดแบบจำลองอันดับในการเกิดปฏิกิริยาเป็นดังนี้

ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งไม่ผันกลับ (Irreversible First-Order Reaction)

สมมุติให้การสลายไปของไตรกลีเซอไรด์ที่เปลี่ยนแปลงกับเวลา เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งไม่ผันกลับ โดยเขียนสมการเชิงอนุพันธ์เพื่ออธิบายการสลายของไตรกลีเซอไรด์ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งไม่ผันกลับแบบไม่แท้ แสดงได้ดังสมการที่ [3.2]

$$\frac{-d[TG]}{dt} = k[TG] \qquad [3.2]$$

เมื่อ $[TG]$ คือ ความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์, [โมลต่อปริมาตร]

k คือ ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่แท้, [1/เวลา]

t คือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา, [เวลา]

ปฏิกิริยาอันดับสองไม่ผันกลับ (Irreversible Second-Order Reaction)

สมมุติให้การสลายไปของไตรกลีเซอไรด์ที่เปลี่ยนแปลงกับเวลา เป็นปฏิกิริยาอันดับสองไม่ผันกลับแบบไม่แท้ โดยเขียนสมการเชิงอนุพันธ์เพื่ออธิบายการสลายของไตรกลีเซอไรด์ของปฏิกิริยาอันดับสองไม่ผันกลับแบบไม่แท้ แสดงได้ดังสมการที่ [3.3]

$$\frac{-d[TG]}{dt} = k[TG]^2 \qquad [3.3]$$

เมื่อ $[TG]$ คือ ความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์, [โมลต่อปริมาตร]

k คือ ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่แท้, [1/โมล·เวลา]

t คือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา, [เวลา]

การหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาและการทดสอบความถูกต้องของแบบจำลอง

เปรียบเทียบค่า R^2 จากกราฟสมการเส้นตรงเพื่อหาค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (k) ของแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับหนึ่งไม่ผันกลับแบบเทียมและปฏิกิริยาอันดับสองไม่ผันกลับแบบเทียม โดยค่า R^2 จากแบบจำลองอันไหนมีค่าใกล้ 1 ก็แสดงได้ว่าแบบจำลองนั้นถูกต้อง

การหาค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy)

การคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น(Ea) โดยการสร้างกราฟสมการเส้นตรงของสมการอาร์เรย์เนียส ระหว่าง ln k กับ 1/T ของปฏิกิริยา ค่าความชันที่ได้จากกราฟนำไปคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้น

3.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์

วิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ รุ่น GC-2010 ใช้เครื่องตรวจวัดชนิด FID ต่อพ่วงกับเครื่องประมวลผล CBM-102 โดยใช้คอลัมน์ BPX70 (70% Bis-Cyanopropyl Polysilphenylene-Siloxane) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร อุณหภูมิของอินเจคเตอร์ และส่วนตรวจวัดเท่ากับ 250°C ส่วนเตาอบตั้งค่าอุณหภูมิ 180°C โดยใช้แก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา นำตัวอย่างกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ละลายในเฮกเซน ฉีดเข้าเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ แล้วพิสูจน์เอกลักษณ์ของกรดไขมัน โดยเทียบจากค่าเวลาคงค้าง (Retention Time; t_R) ของสารมาตรฐาน และคำนวณสัดส่วนร้อยละขององค์ประกอบจากพื้นที่ใต้พีคของสารแต่ละชนิด

3.3.1 ค่าสะปอนิฟิเคชัน (Saponification Number, *SN*)

ค่าสะปอนิฟิเคชัน หมายถึง มิลลิกรัมของ KOH ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอดีกับไขมัน 1 กรัม เป็นค่าชี้บอกขนาดของโมเลกุลเฉลี่ยของไขมัน

วิเคราะห์ค่าสะปอนิฟิเคชันโดยนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ มาคำนวณค่าสะปอนิฟิเคชัน ดังสมการที่ [3.4] และ [3.5]

$$SN = \sum SN_x (\%X) \quad [3.4]$$

$$SN_x = \frac{56(1000)}{MW_x} \quad [3.5]$$

โดย SN_x = ค่า *SN* ของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมัน

MW_x = น้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight) ของกรดไขมัน x

$\%X$ = สัดส่วนของกรดไขมัน x ที่มีอยู่ในองค์ประกอบของน้ำมัน

3.3.2 การคำนวณหาค่าไอโอดีน (Iodine Value, *IV*)

ค่าไอโอดีน หมายถึง กรัมของไอโอดีนที่ใช้เติมเข้าไปทำปฏิกิริยาพอดีกับไขมัน 100 กรัม เป็นค่าที่ชี้บอกระดับความไม่อิ่มตัวเฉลี่ยของไขมัน

วิเคราะห์ค่าไอโอดีนโดยนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ มาคำนวณค่าไอโอดีน ดังสมการที่ [3.6] และ [3.7]

$$IV = \sum IV_X (\%X) \qquad [3.6]$$

$$IV = \frac{(126.9x2)x100x \text{ จำนวนพันธะคู่}}{MW_X} \qquad [3.7]$$

โดย IV_x = ค่า IV ของกรดไขมันเอทิลเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัวที่เป็นองค์ประกอบในลิปิด

MW_x = น้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์

$\%X$ = สัดส่วนของกรดไขมัน x ที่มีอยู่ในองค์ประกอบของน้ำมัน

3.3.3 วิเคราะห์ค่าซีเทน (Cetane Index, *CI*)

วิเคราะห์ค่าซีเทนโดยนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ มาคำนวณค่าซีเทนตามวิธีของ Krisnangkura [32] ดังสมการที่ [3.8]

$$CI = 46.3 + 5{,}458/SN - 0.225IV \qquad [3.8]$$

3.3.4 วิเคราะห์ค่าพลังงานความร้อนในกระบวนการสันดาป (Heat of Combustion, *HG*)

วิเคราะห์ค่าซีเทนโดยนำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ มาคำนวณค่าซีเทนตามวิธีของ Krisnangkura [33] ดังสมการที่ [3.9]

$$HG = 618{,}000/SN - 0.08IV - 430 \qquad [3.9]$$

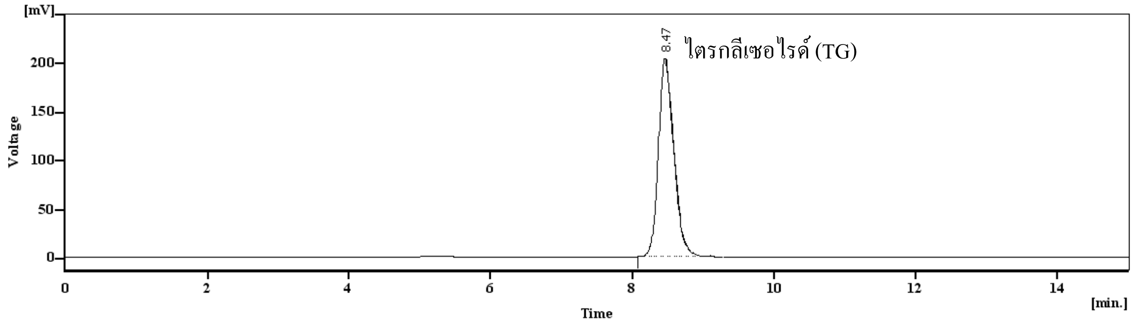
บทที่ 4 ผลการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีอิทธิพลต่อกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอลโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อ โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาได้แก่ อุณหภูมิ สัดส่วนเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (โมลต่อโมล) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1 ผลการวิเคราะห์น้ำมันปาล์มที่ใช้เป็นวัตถุดิบ

การศึกษาจลนศาสตร์ปฏิกิริยาทรานส์เมทิเลชันจำเป็นต้องรู้ปริมาณกรดไขมันอิสระ และองค์ประกอบกรดไขมันเพื่อคำนวณน้ำหนักโมเลกุลและคุณสมบัติด้านเชื้อเพลิงอื่นๆ ในการทดลองนี้ใช้น้ำมันปาล์มที่ยังไม่ผ่านการใช้ตราราชา ของบริษัท ที เอส อุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด

ทำการตรวจสอบความบริสุทธิ์ด้วย High Performance Liquid Chromatography (HPLC) จากการตรวจสอบพบว่าน้ำมันปาล์มมีความบริสุทธิ์ถึงร้อยละ > 99.5 โดยได้ผลดังรูปที่ 4.1 และมีองค์ประกอบกรดไขมันดังแสดงในตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.1 โครมาโตแกรมน้ำมันปาล์ม วิเคราะห์ด้วย HPLC โดยใช้คอลัมน์ Phenogel ต่อกับเครื่องตรวจวัดชนิด Evaporative Light Scattering Detector (ELSD) และใช้วัฏภาคเคลื่อนที่คือไอโซออกเทน 65%, โทลูอีน 35% และกรดอะซิติก 0.15% อัตราการไหล 1 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิ 30°C ที่ความดันแก๊สไนโตรเจน 2 bar

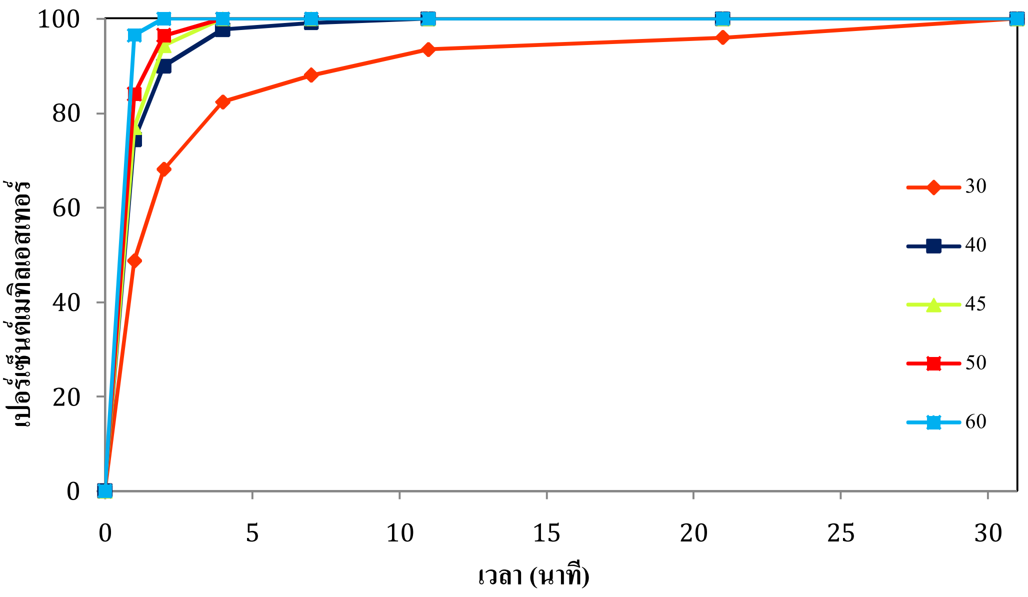
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันปาล์มและคุณสมบัติเชิงเชื้อเพลิงที่คำนวณได้

Peak No.	TR	Area	*k*	ln k	*z*	Identification		%
1	2.827							
2	4.194	14,181	0.484	-0.727	14.01	C14		0.87
3	5.231	657,017	0.850	-0.162	16.03	C16		40.17
4	7.002	63,016	1.477	0.390	18.01	C18		3.85
5	7.734	723,252	1.736	0.551	18.59	C18:1		44.22
6	8.934	172,924	2.160	0.770	19.37	C18:2		10.57
7	10.152	5068	2.591	0.952	20.02	C18:3		0.31
		1,635,458						100
		CI				61.2		
		HG (Kg-cal/kg)				9.51		
		HG (MJ/kg)				39.80		
		Viscosity (cSt), 40^{o}C				4.38	mass	

หมายเหตุวิธีการคำนวณแสดงที่ภาคผนวก ฉ

4.2 อิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

โดยทั่วไปเป็นที่ทราบกันว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจะได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้นซึ่งในการทดลองพบว่าที่สภาวะสัดส่วนโมลเมทนอลต่อน้ำมัน 15:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 น้ำหนักต่อปริมาตร พบว่าสารตั้งต้นกลายเป็นเมทิลเอสเทอร์ 100 เปอร์เซ็นต์ที่อุณหภูมิ 60°C ใช้เวลาเพียง 2 นาที ส่วนที่อุณหภูมิมากกว่า 40°C แต่น้อยกว่า 60°C ใช้เวลา 7 นาที และที่อุณหภูมิ 30°C ใช้เวลา 31 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลากับเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) ที่สัดส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 15:1 ที่อุณหภูมิ 30, 40, 45, 50 และ 60°C

4.3 อิทธิพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

ในการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิเลือกอุณหภูมิในการทดลองจำนวน 5 สภาวะคือ 30, 40, 45, 50 และ 60°C ทำการทดลองที่ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ค่า คือ 2, 1, 0.5, 0.25 และ 0.1% โดยน้ำหนักในปริมาตรเมทานอล และสัดส่วนเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (โมลต่อโมล) 5 ค่า 15, 12, 9, 6 และ 3 เก็บผลิตภัณฑ์ที่ทางออกเครื่องปฏิกรณ์ (เวลาเท่ากับ 31 นาที) ได้ผลการทดลองดังต่อไปนี้

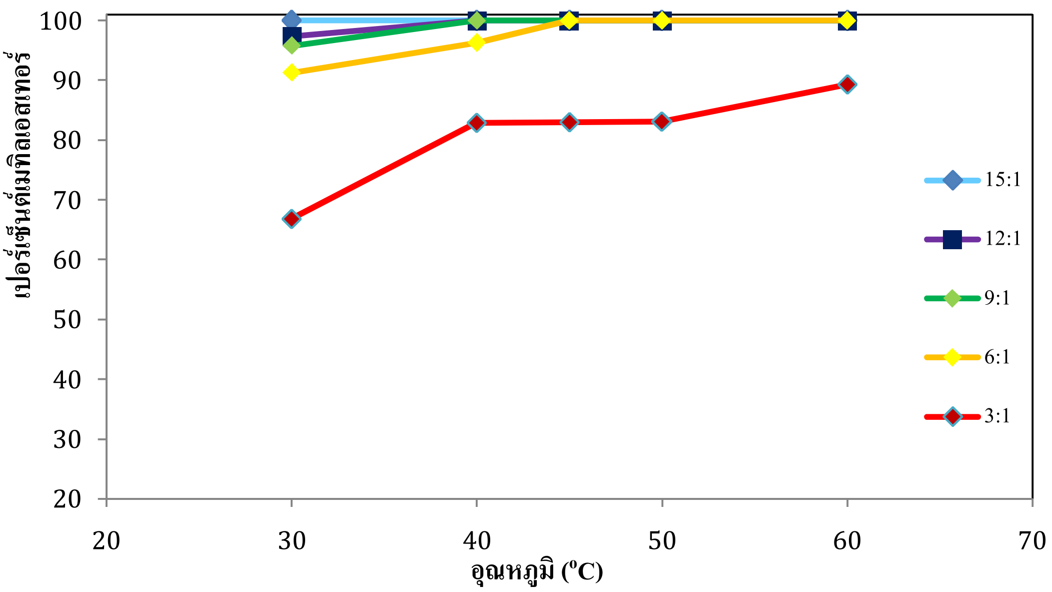
จากรูปที่ 4.3ก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) ในระบบที่สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันมากกว่า 6:1 พบว่าที่ 30°C เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เข้าใกล้ 100 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิ

มากขึ้นผลผลิตเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นไม่มากกับอุณหภูมิ และที่สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 3:1 การเพิ่มอุณหภูมิปฏิกิริยามากกว่า 40°C สามารถเพิ่มเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ได้เพียงเล็กน้อย

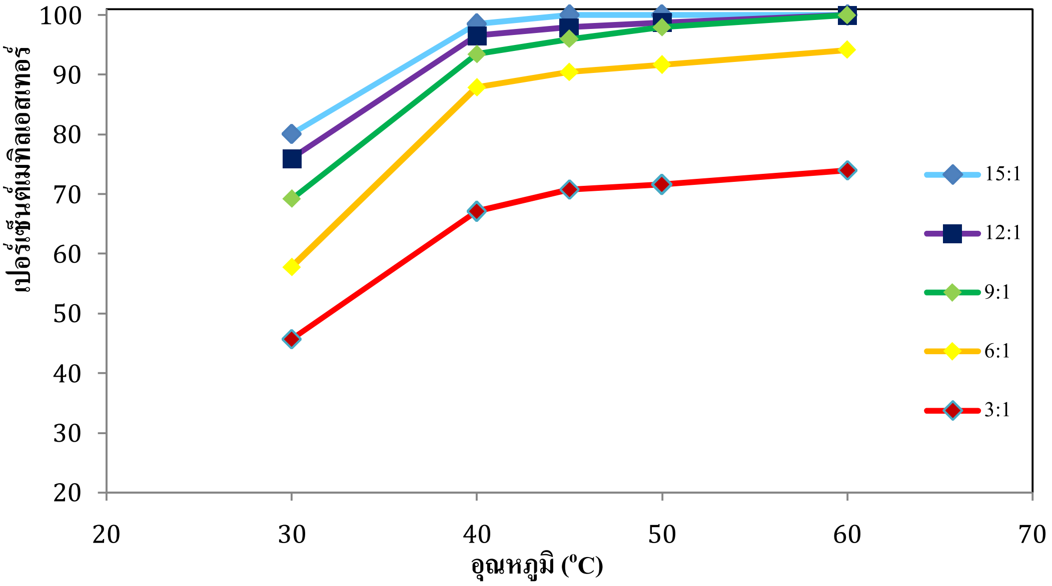
จากรูปที่ 4.3ข ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) พบว่าที่สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากัน เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นไม่มากกับอุณหภูมิเมื่ออุณหภูมิปฏิกิริยามากกว่า 40°C

จากรูปที่ 4.3ค และง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.5 และ0.25 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) ตามลำดับพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นค่าแนวโน้มเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ก็เพิ่มขึ้นด้วย

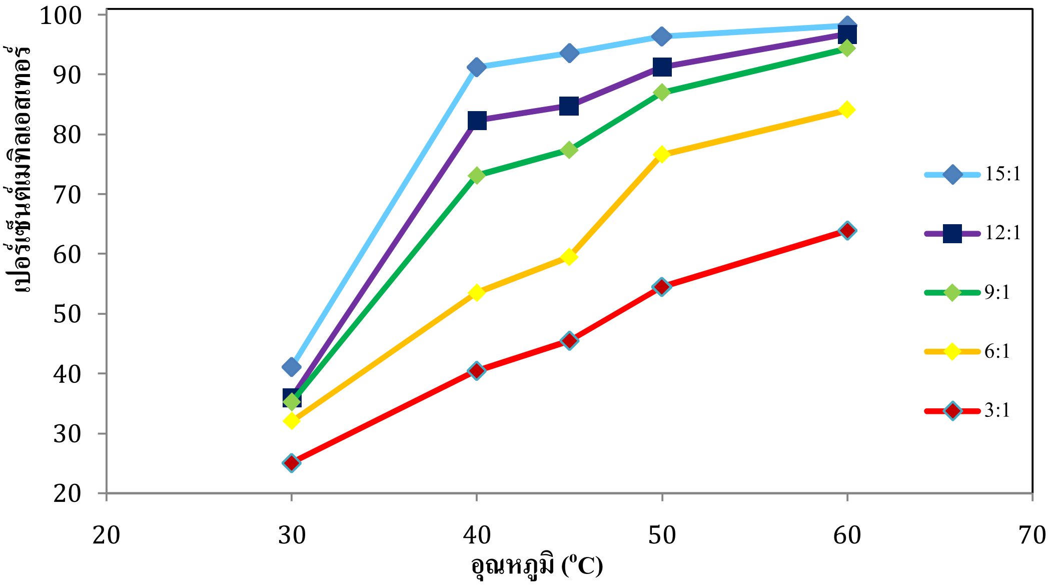
จากผลกระทบของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาทรานส์เมทิเลชัน Noureddini และคณะ [30] กล่าวว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นช่วยลดความหนืดของน้ำมัน ช่วยเสริมการละลายเป็นเนื้อเดียวกันของน้ำมันกับเมทนอล ช่วยเสริมการถ่ายเทมวลระหว่างน้ำมันกับเมทานอล และทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นอยู่ในพลังงานสูง ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้สูง ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Darnoko และ Cheryan [15] พบว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงให้ผลิตภัณฑ์สูงกว่าที่อุณหภูมิต่ำ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงความหนืดของน้ำมันน้อยลง ทำให้น้ำมันผสมกับเมทานอลได้ดีในเชิงจลนศาสตร์ อุณหภูมิของปฏิกิริยาที่สูงขึ้นทำให้จำนวนโมเลกุลมีพลังงานจลน์สูงเข้าใกล้พลังงานกระตุ้นมากขึ้น อัตราเร็วของปฏิกิริยาจึงเพิ่มสูงขึ้น



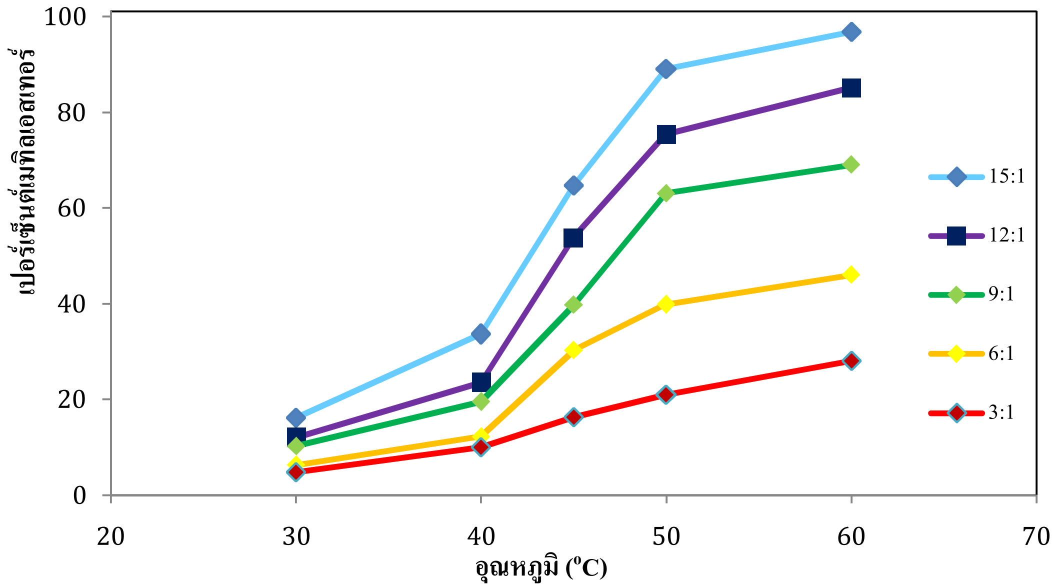
(ก)


100
90
80
70
60
50
40
30
20
เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์
20
30
40
50
60
70
อุณหภูมิ (°C)
15:1
12:1
9:1
6:1
3:1

(ข)


100
90
80
70
60
50
40
30
20
เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์
20
30
40
50
60
70
อุณหภูมิ (°C)
15:1
12:1
9:1
6:1
3:1

(ค)



(ง)

รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่สัดส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 15:1, 12:1, 9:1, 6:1 และ 3:1ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2.0 (ก), 1.0 (ข), 0.5 (ค) และ 0.1 (ง) (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล)

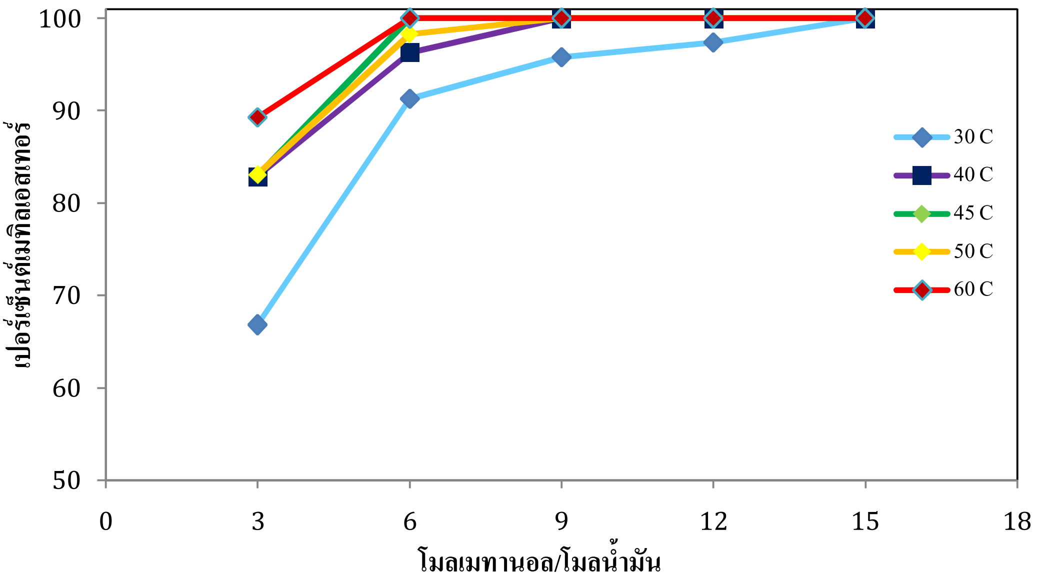
4.4 อิทธิพลของสัดส่วนโมลของเมทานอลกับน้ำมันปาล์ม

ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเมทานอลกับน้ำมันตามสมการเคมีพบว่า1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ต้องการใช้เมทานอล 3 โมลเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างสมบูรณ์ แต่เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถผันกลับมาเป็นสารตั้งต้นได้ ดังนั้นหากมีการรบกวนสมดุลปฏิกิริยาด้วยการเพิ่มแอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากเกินพอจะสามารถผลักดันให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าเพื่อเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้มากขึ้น [33] ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาถึงสัดส่วนโมลของเมทานอลกับน้ำมันที่ใช้ต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ในช่วง 15:1, 12:1, 9:1, 6:1 และ 3:1 ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2, 1, 0.5 และ 0.1 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30, 40, 45, 50 และ 60°C ในการทดลองเก็บข้อมูลที่ปลายทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ (ที่เวลา 31 นาที) ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.3 ก, ข, ค และ ง ตามลำดับ

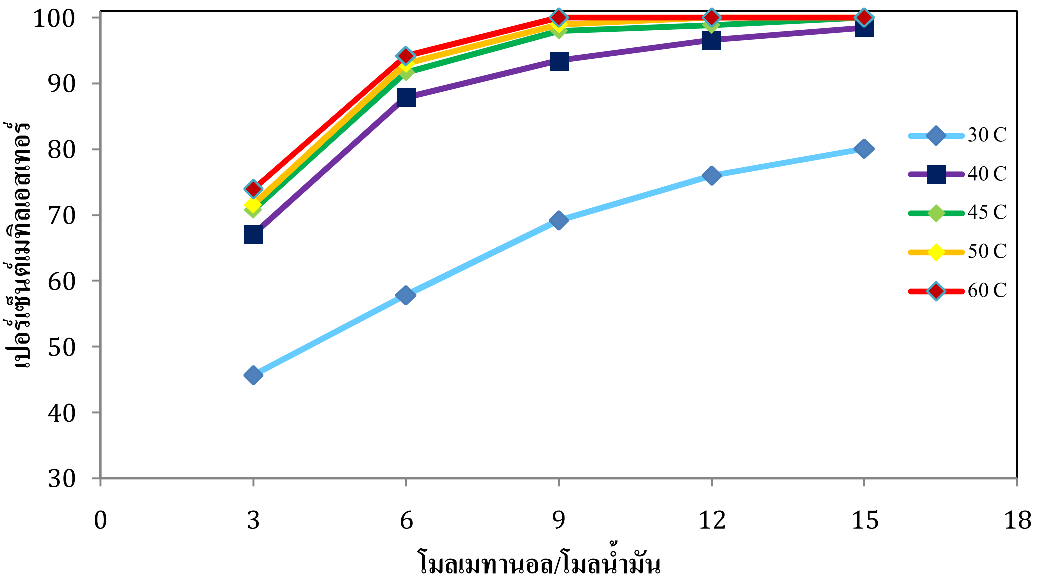
จากรูปที่ 4.4 ก และ ข ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 และ 1 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) ตามลำดับ พบว่าเมื่อสัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันที่เพิ่มขึ้นจาก 6:1 ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์เริ่มไม่ขึ้นกับสัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน เพราะเมื่อเพิ่มสัดส่วนโมลแต่ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย

จากรูปที่ 4.4 ค และ ง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.5 และ 0.25 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) ตามลำดับพบว่าการเพิ่มสัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันทำให้ได้ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์มากขึ้นด้วย เมื่อพิจารณาแนวโน้มพบว่าที่สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันเพิ่มขึ้นกว่า 6:1 ความชันของกราฟลดลง แสดงว่าสัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันมีผลกับผลผลิตเมทิลเอสเทอร์น้อยลง

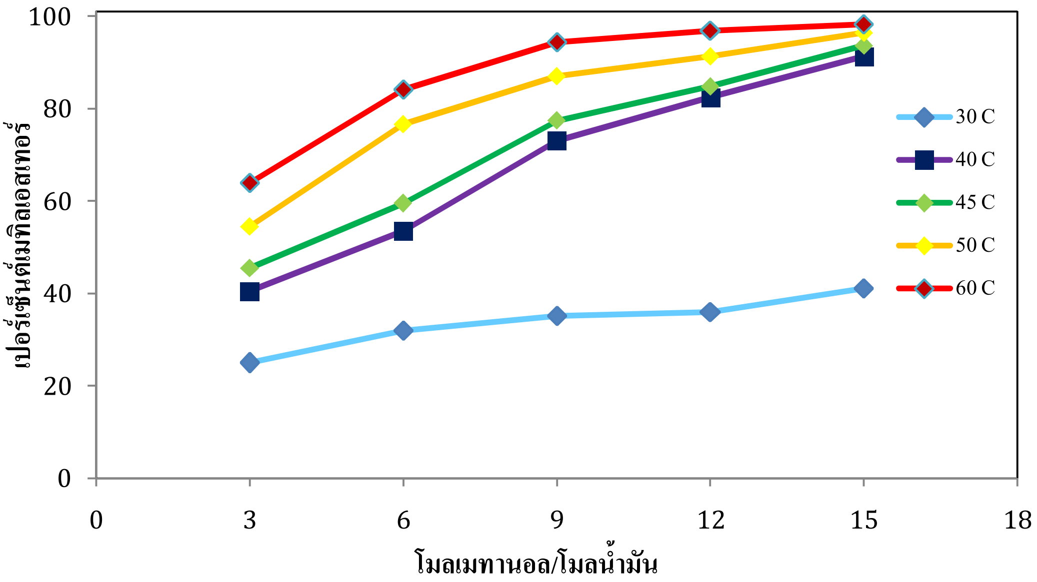
ผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kumar และคณะ [24] ทำการทดลองปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันน้ำมันกับเมทานอลทำการเปรียบเทียบอัตราส่วนโมลตั้งแต่ 1:3, 1:6 และ 1:10 พบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมคือ 1:6 เพราะที่อัตราส่วน 1:6 และ 1:10 ให้ผลต่างกันน้อยมาก และงานวิจัยของ Cheng และคณะ [34] ได้ศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิ 50 - 70°C ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1, 8:1 และ 10:1 พบว่าที่สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 1:10 เมื่อปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์ให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดที่เหลือไตรกลีเซอไรด์ต่ำสุด อย่างไรก็ตามงานวิจัยของ Liu และคณะ [34] ได้กล่าวว่าหากการเพิ่มปริมาณการใช้เมทานอลมากเกินไปอาจส่งผลทำให้เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้มีปริมาณลดลงเนื่องจากการแยกตัวของเมทานอลกับผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นได้ยากทำให้เมทานอลและกลีเซอรีนอาจปนอยู่ในเมทิลเอสเทอร์ซึ่งส่งผลให้คุณภาพและปริมาณของผลิตภัณฑ์ตกต่ำลงได้



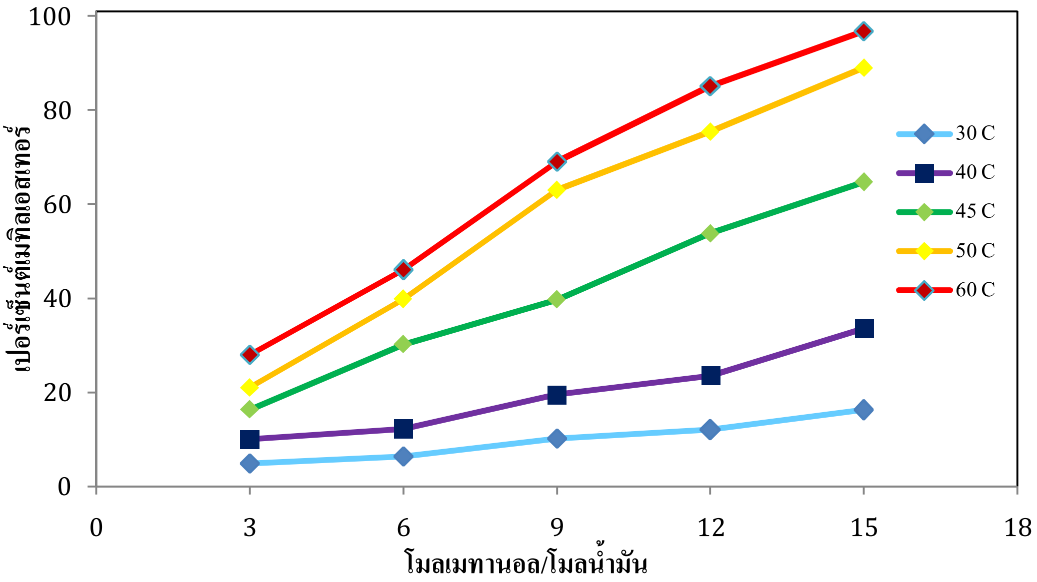
(ก)


100
90
80
70
60
50
40
30
0
3
6
9
12
15
18
เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์
โมลเมทานอล/โมลน้ำมัน
30 C
40 C
45 C
50 C
60 C

(ข)


100
80
60
40
20
0
0
3
6
9
12
15
18
เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์
โมลเมทานอล/โมลน้ำมัน
30 C
40 C
45 C
50 C
60 C

(ค)



(ง)

รูปที่ 4.4 ก, ข, ค และง ความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนโมลเมทานอลต่อโมลน้ำมันกับเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ ที่อุณหภูมิขอปฏิกิริยา 30, 40, 45, 50 และ 60°C ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 (ก), 1 (ข), 0.5 (ค) และ 0.1 (ง) (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล)

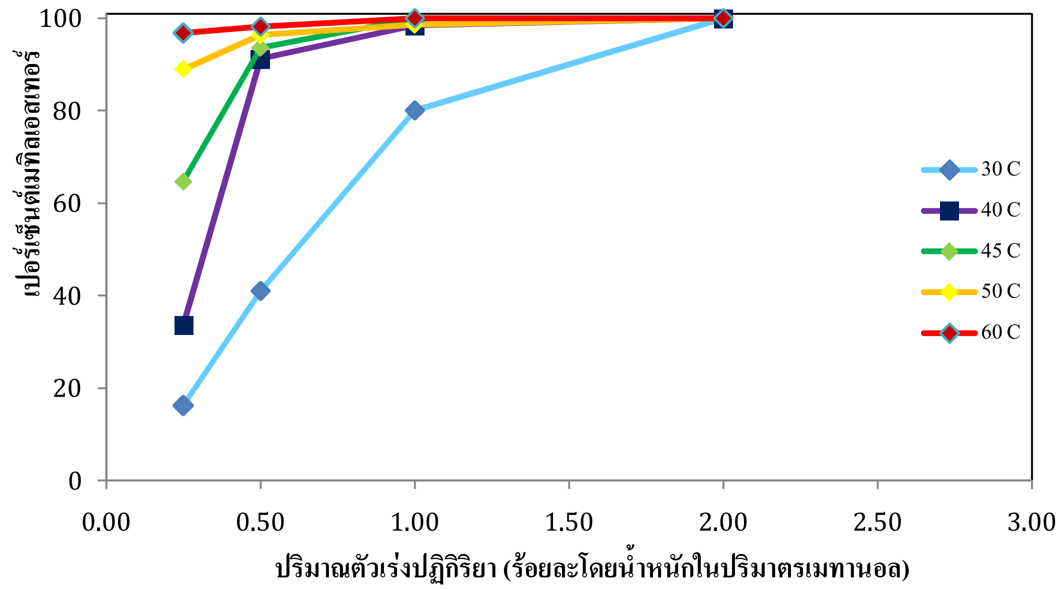
4.5 อิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับการทำปฏิกิริยาคะตะไลซิสนั้นเป็นที่ทราบโดยทั่วไปว่าการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากพอจะช่วยให้อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นจากการลดลงของค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาในงานวิจัยทดลองทำการศึกษาถึงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2, 1, 0.5 และ 0.1 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) ที่สัดส่วนโมลของเมทานอลกับน้ำมันที่ใช้ต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ในช่วง 15:1, 12:1, 9:1, 6:1 และ 3:1 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30, 40, 45, 50 และ 60°C ในการทดลองเก็บข้อมูลที่ปลายทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ (ที่เวลา 31 นาที) จากการทดลองพบว่าที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.1 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) ให้ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์น้อยกว่าร้อยละ 2 ดังนั้นจึงไม่นำที่ปริมาณตัวเร่งร้อยละ 0.1 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) มาพิจารณา ในส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2, 1 และ 0.5 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.5ก, ข, ค และ ง ตามลำดับ

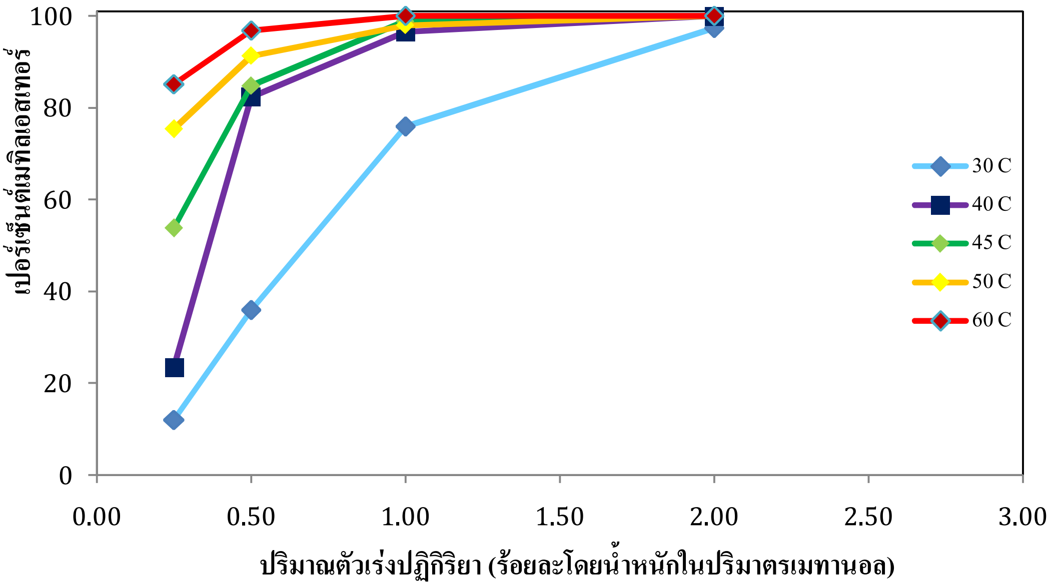
จากรูปที่ 4.5ก, ข, ค และ ง ที่อุณหภูมิมากกว่า 40°C พบว่าที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าร้อย 0.5 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) ขึ้นไป ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์เริ่มไม่เปลี่ยนแปลงตามร้อยละที่เพิ่มขึ้น

และพบว่าที่สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันมากกว่า 9:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาสูงสุดคือ ร้อยละ1 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล)

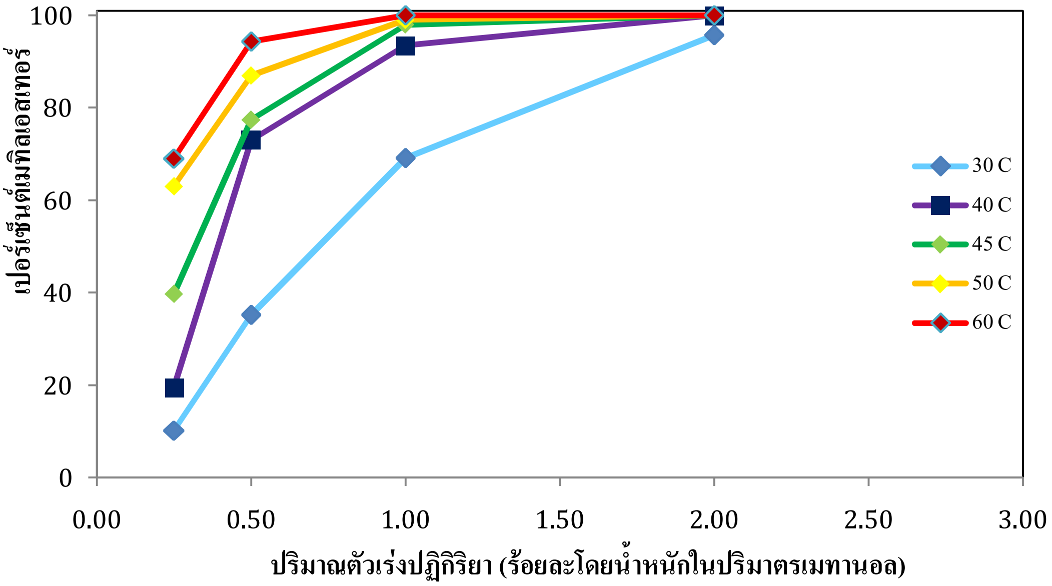
จากการทดลองพบว่าสอดคล้องกับหลายงานวิจัยของ Vicente และคณะ [36], Encinar และคณะ [13] พบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมอยู่ในช่วงร้อยละ 0.5-1.5 โดยน้ำหนัก ยิ่งปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามาก การเกิดปฏิกิริยาก็เร็วเช่นกันและให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูง Fangrui และ Milford [37] กล่าวว่าแต่อย่างไรก็ตามหากเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากไปกว่านี้ก็ไม่ได้ทำให้ได้ผลผลิตไปมากกว่านี้มากนัก มีแต่จะสิ้นเปลืองและยากต่อการกำจัดความเป็นเบสของน้ำมันไบโอดีเซล



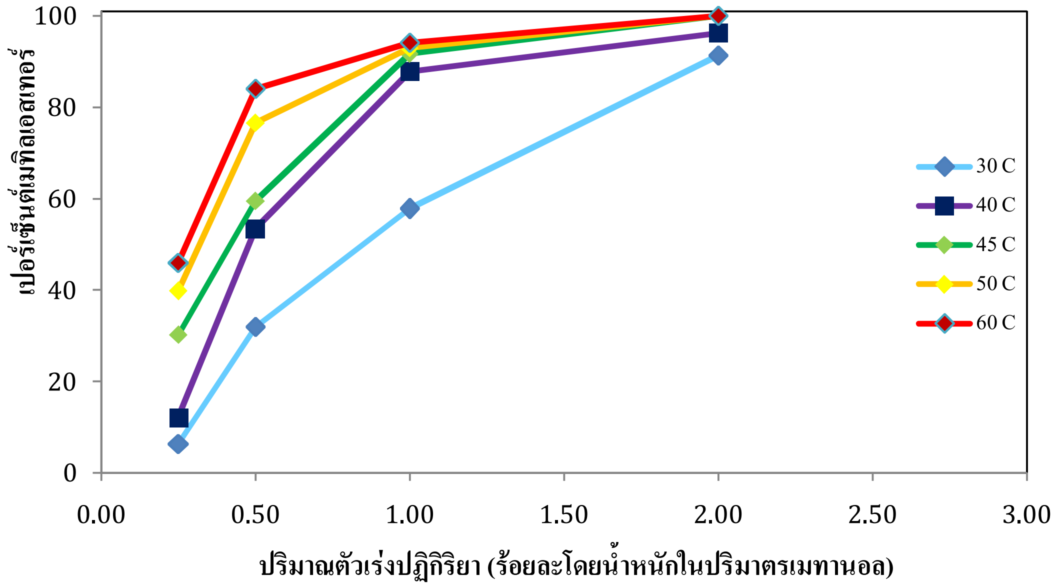
(ก)


100
80
60
40
20
0
0.00
0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนักในปริมาตรเมทานอล)
30 C
40 C
45 C
50 C
60 C

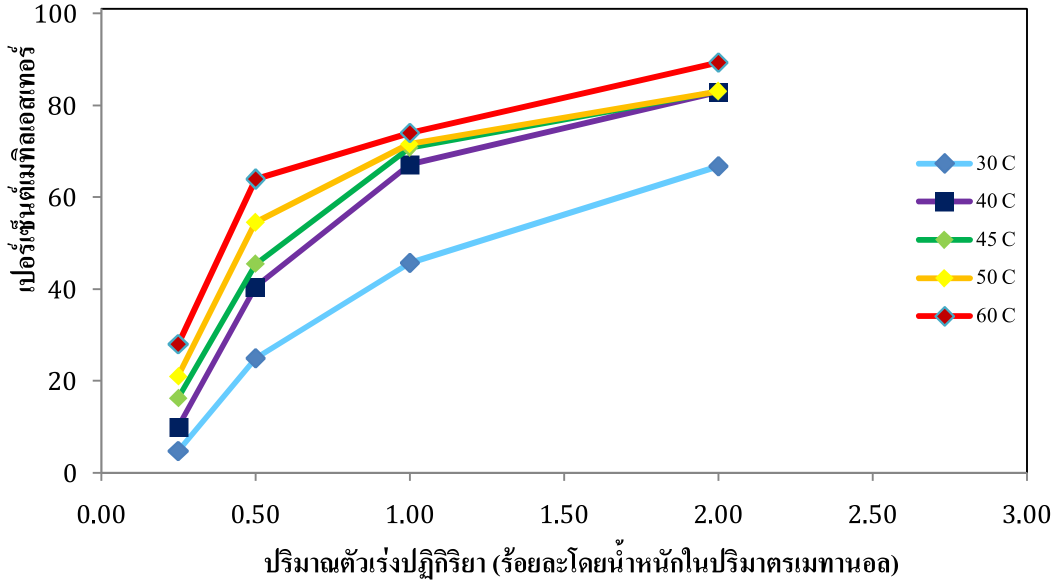
(ข)


100
80
60
40
20
0
0.00
0.50
1.00
1.50
2.00
2.50
3.00
เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยน้ำหนักในปริมาตรเมทานอล)
30 C
40 C
45 C
50 C
60 C

(ค)



(ง)



(จ)

รูปที่ 4.5 ก, ข, ค, ง และจ ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากับเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30, 40, 45, 50 และ 60°C ที่สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 15:1 (ก), 12:1 (ข), 9:1 (ค), 6:1 (ง) และ 3:1 (จ)

4.6 อันดับของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

จากสมมุติฐานของการทดลองที่สมมุติให้ปริมาณเมทานอลที่ใช้ทำปฏิกิริยามากเกินพอ โดยอัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ 15:1 เป็นสภาวะที่กำหนดให้เมทานอลมากเกินพอเพื่อใช้ในการหาอันดับปฏิกิริยาในการศึกษาครั้งนี้ เนื่องจากค่าปริมาณของเมทานอลที่ 15:1 มีค่ามากกว่าในงานวิจัยที่ได้รายงานไว้ของ Darnoko and Cheryan [15] ในปี 2000 ซึ่งศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม ที่อัตราส่วนโมลของน้ำมันต่อเมทานอลที่ 6:1 ปริมาณเมทานอลมากเกินพอ และกำหนดให้ในน้ำมันมีไตรกลีเซอรอล 100 เปอร์เซ็นต์ ในงานวิจัยได้สมมุติอันดับรูปแบบปฏิกิริยาทั้งหมด 2 แบบในการหาอันดับปฏิกิริยาดังนี้

แบบที่ 1 ปฏิกิริยาอันดับ 1 ใน [TG]

$$-\gamma_{TG} = k[TG] \qquad [4.1]$$

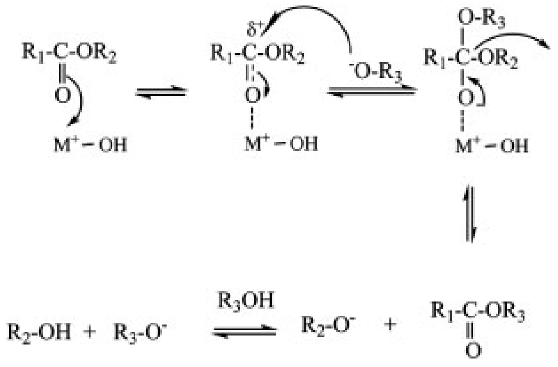
แบบที่ 2 ปฏิกิริยาอันดับ 2 ใน [TG]

$$-\gamma_{TG} = k[TG]^2 \qquad [4.2]$$

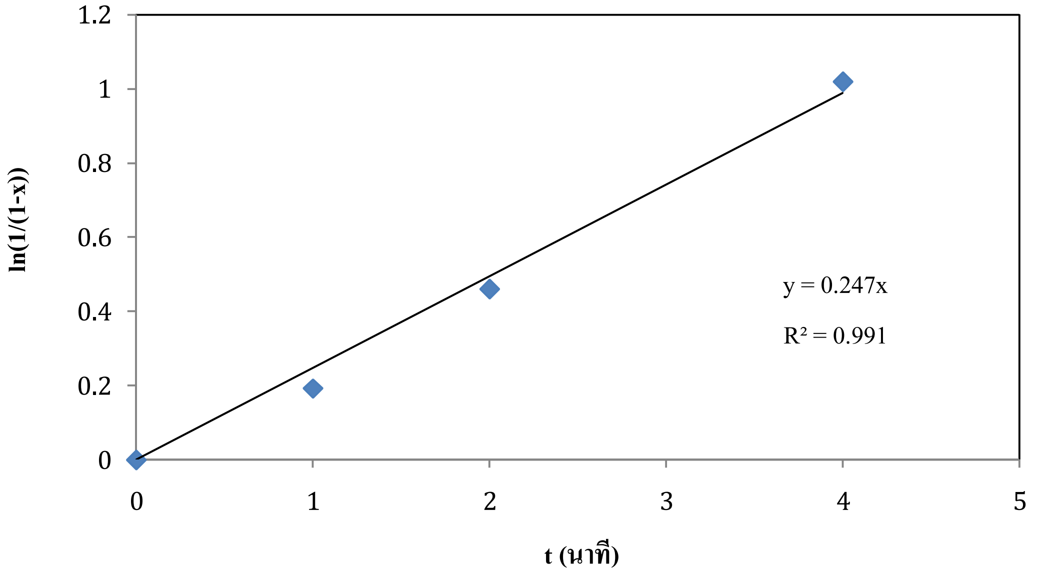
การหาอันดับปฏิกิริยาใช้วิธีอินทิกรัลที่เวลาช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยาโดยสมมุติฐานให้ไตรกลีเซอร์ไรด์มีการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นน้อยมากเนื่องจากมีการเกิดผลิตภัณฑ์น้อย ซึ่งในวิธีนี้เมื่อทำการวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ln(1/1-x) กับ t ปฏิกิริยาอันดับ 1 กับ [TG] ดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 4.7 ก และวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง $x/(C_{TG,0}(1-x))$ กับ t ปฏิกิริยาอันดับ 2 กับ [TG] ดังแสดงตัวอย่างในรูปที่ 4.7 ข ในการเปรียบเทียบหาอันดับปฏิกิริยาในครั้งนี้ใช้ค่า R^2_{avg} ในการพิจารณา โดยอันดับที่ดีควรมีค่า R^2_{avg} ใกล้กับ 1 มากที่สุด จากการคำนวณพบว่าค่า R^2_{avg} จากปฏิกิริยาอันดับ 1 มีค่าใกล้ 1 มากกว่าปฏิกิริยาอันดับ 2 ซึ่งได้ค่า R^2_{avg} เท่ากับ และ ตามลำดับ ดังแสดงผลในตารางที่ 4.2

อันดับของการเกิดปฏิกิริยาได้ถูกเสนอในหลายงานวิจัยเป็นอันดับ 2 หรือใกล้เคียงสมการ 2 [6, 16] ความแตกต่างนี้อาจจะเนื่องมาจากลักษณะปฏิกรณ์ ในแบบกะนั้นหากอัตราการกวนไม่เร็วพอ ปริมาณไตรกลีเซอไรด์ที่เข้าทำปฏิกิริยา (หรือไตรกลีเซอไรด์ที่ละลายหรือสัมผัสกับแอลกอฮอล์) จะต่ำกว่าความเข้มข้นที่แท้จริงที่เตรียมไว้ อย่างไรก็ตาม ข้อมูลทางจลนศาสตร์นั้นเป็นข้อมูลที่สำคัญในการเข้าถึงกลไกการทำปฏิกิริยา (Reaction Mechanism) แม้ในรายงานการวิจัยที่ได้สรุปไว้ว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับสองในไตรกลีเซอไรด์ แต่ยังไม่เคยมีการเสนอกลไกปฏิกิริยาที่มี 2 โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ (โมเลกุลที่ใหญ่กว่าแอลกอฮอล์) เข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เลยและกลไกปฏิกิริยาลักษณะนี้เขียน

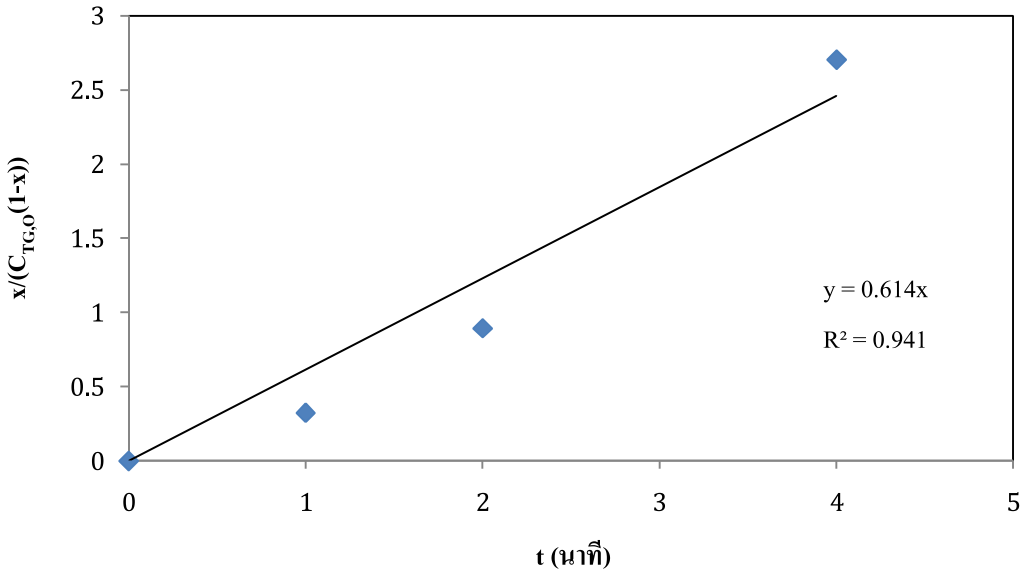
ให้เข้ากับกฎเกณฑ์ทางเคมีนั้นเขียนได้ยาก ดังนั้น กลไกปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มี 2 โมเลกุลเข้าทำปฏิกิริยาพร้อมกันมีไม่มากนักในงานวิจัยที่ได้รับการตีพิมพ์ กลไกปฏิกิริยาที่ยอมรับกันทั่วไปของทรานส์เอสเทอริฟิเคชันนั้นเสนอโดย Sridharan และ Mathai [38] ดังแสดงในรูปที่ 4.6 นั้นแม้จะไม่อาศัยข้อมูลทางจลนศาสตร์ แต่เข้าได้กับกฎเกณฑ์ทางเคมีนี้เป็นปฏิกิริยาอันดับ 1 ใน ไตรกลีเซอไรด์ตามสมการ 1 ผลการศึกษานี้ อันดับของปฏิกิริยาแม้จะก้ำกึ่งระหว่าง 1 กับ 2 โดยที่อันดับ 1 นั้นให้ค่าเชิงสถิติที่สูงกว่า ประกอบกับเหตุผลเชิงกลไกปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้น ทำให้เชื่อได้ว่าอันดับปฏิกิริยาน่าจะเป็นอันดับ 1 ในไตรกลีเซอไรด์



รูปที่4.6 กลไกปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [35]



(ก)



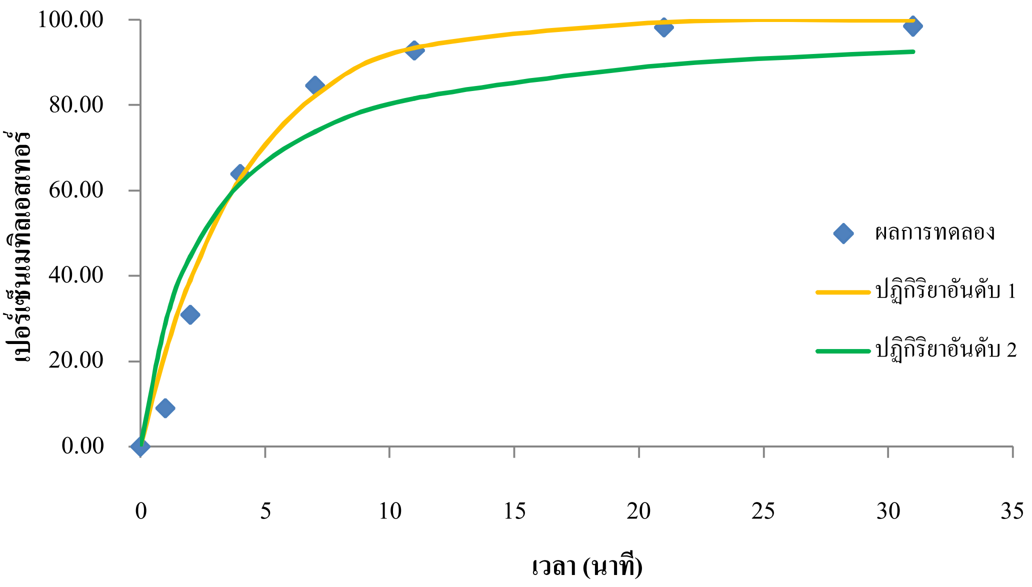
(ข)

รูปที่ 4.7 ก, ข ผลการคำนวณค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาแบบปฏิกิริยาอันดับ 1 และปฏิกิริยาอันดับ 2 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 40°C, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 กรัมต่อปริมาตรเมทานอล, สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 15:1

ตารางที่ 4.2 เปรียบเทียบค่า R^2 ที่ได้จากการหาอันดับของปฏิกิริยา

อุณหภูมิ (^{o}C)	**ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตรเมทานอล)**	**R^2**	
		ปฏิกิริยาอันดับ 1	**ปฏิกิริยาอันดับ 2**
30	2	0.988	0.994
	1	0.998	0.991
	0.5	0.961	0.969
	0.25	1.000	0.861
40	2	0.986	0.951
	1	0.991	0.941
	0.5	0.818	0.928
	0.25	1.000	0.977
45	2	0.998	0.884
	1	0.947	0.827
	0.5	0.987	0.973
	0.25	0.851	0.881
50	2	0.995	0.868
	1	0.953	0.777
	0.5	0.862	0.749
	0.25	0.996	0.999
60	2	1.000	1.000
	1	0.951	0.774
	0.5	0.894	0.750
	0.25	0.889	0.854
	เฉลี่ย	**0.953**	**0.897**

เมื่อนำค่าคงที่ของปฏิกิริยาอันดับ 1 และ 2 แทนค่าเพื่อหาการเปลี่ยนแปลงปริมาณเมทิลเอสเทอร์กับการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 เปรียบเทียบค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาแบบปฏิกิริยาอันดับ 1 และปฏิกิริยาอันดับ 2 กับผลการทดลอง ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 40°C, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล), สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 15:1

4.7 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาอันดับ 1

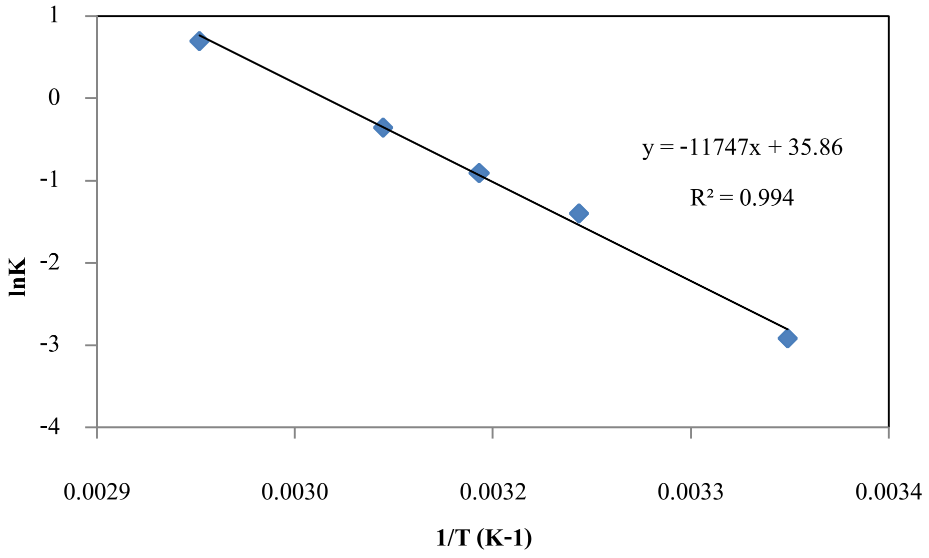
ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาอันดับ 1 ในไตรกลีเซอไรด์ เมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิจาก 30°C เป็น 40, 45, 50 และ 60°C ตามลำดับ ที่ปริมาณตัวเร่งร้อยละ 2, 1, 0.5 และ 0.25 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) และสัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 3:1, 6:1, 9:1, 12:1 และ 15:1 ผลการทดลองพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นมีผลให้ค่าคงที่เพิ่มขึ้นด้วยดังแสดงตัวอย่างในตารางที่ 4.3 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Darnoko และ Cheryan [15] พบว่าที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงค่าคงที่ของปฏิกิริยาสูงขึ้นด้วย

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่ปริมาณตัวเร่งร้อยละ 1 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล) และสัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 15:1

อุณหภูมิ (°C)	*k* (min^{-1})
30	0.0423
40	0.2470
45	0.4030
50	0.7000
60	1.4090

4.8 ค่าพลังงานกระตุ้น

ผลสืบเนื่องจากการหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาเมื่อทำ Arrhenius Plot ระหว่างค่า lnk กับค่าอุณหภูมิสมบูรณ์ 1/*T* (K^{-1}) พบว่ากราฟได้เส้นตรงดังแสดงในรูปที่ 4.9 และจากตารางที่ 4.4 พบว่าเมื่อเพิ่มสัดส่วนโมลเมทนอลต่อน้ำมันค่าคงที่การชนกัน (A) เพิ่มขึ้นด้วย



รูปที่ 4.9 Arrhenius plot ระหว่างค่า lnk กับค่าอุณหภูมิสมบูรณ์ 1/*T* (K^{-1}) ของปฏิกิริยาแบบปฏิกิริยาอันดับ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล), สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 15:1

ตารางที่ 4.4 ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาอันดับ 1

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (ร้อยละโดยมวลต่อปริมาตรเมทานอล)	สัดส่วนโมล เมทานอล:น้ำมัน	A	Ea กิโลจูลต่อโมล
	15:1	$6.216 x10^{5}$	45.19
	12:1	$2.502 x10^{5}$	43.18
0.25	9:1	$3.352 x10^{4}$	38.44
	6:1	$1.875 x10^{4}$	37.74
	3:1	$5.175 x10^{2}$	28.86
	1:15	$7.343 x10^{14}$	96.77
	1:12	$1.962 x10^{14}$	93.62
0.5	1:9	$2.602 x10^{13}$	88.70
	1:6	$3.557 x10^{12}$	83.84
	1:3	$1.315 x10^{10}$	70.25
	1:15	$3.748 x10^{15}$	97.66
	1:12	$9.266 x10^{13}$	88.38
1	1:9	$4.522 x10^{12}$	80.80
	1:6	$8.283 x10^{10}$	70.82
	1:3	$3.094 x10^{8}$	56.93
	1:15	$3.816 x10^{8}$	51.31
	1:12	$2.884 x10^{8}$	50.93
2	1:9	$2.116 x10^{8}$	50.40
	1:6	$5.972 x10^{5}$	35.64
	1:3	$3.056 x10^{5}$	34.80

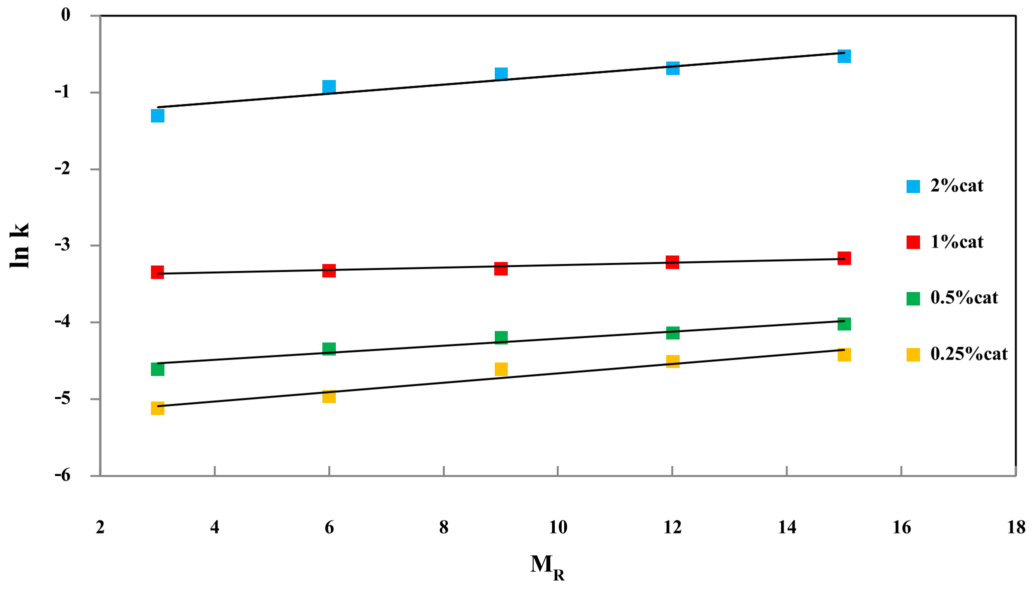
4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ปฏิกิริยากับสัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน

จากการหาความสัมพันธ์พบว่าค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับสัดส่วนโมลในรูปเอ็กโพเนนเชียลดังในสมการที่ [4.3]

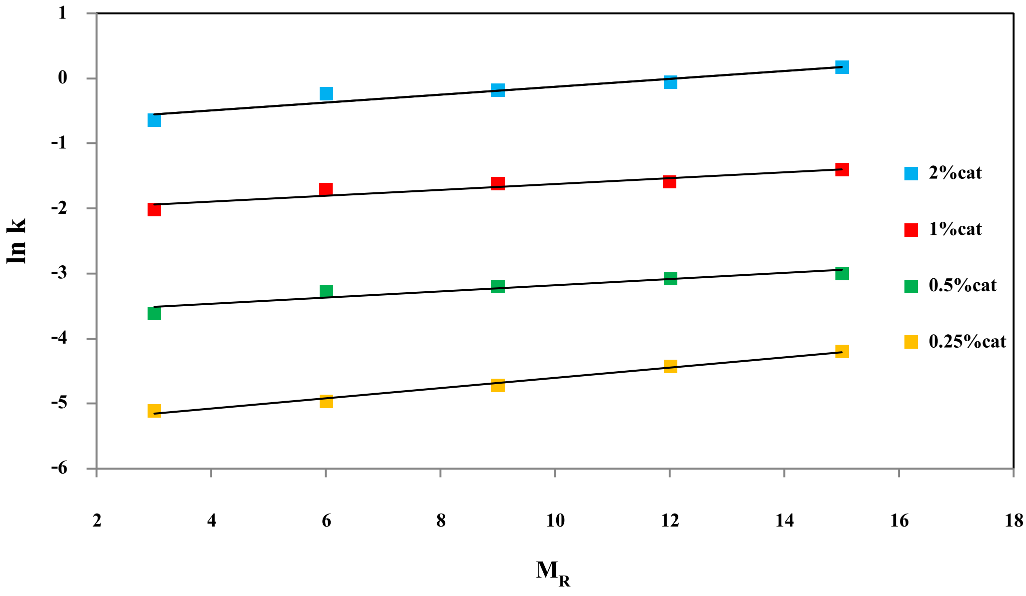
$$k = Ae^{BM_R} \qquad [4.3]$$

โดย *A* และ *B* ค่าคงที่

เมื่อวาดกราฟระหว่าง ln*k* กับ *M* ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ก, ข, ค, ง และ จ ที่อุณหภูมิ 30, 40, 45, 50 และ 60°C ตามลำดับ

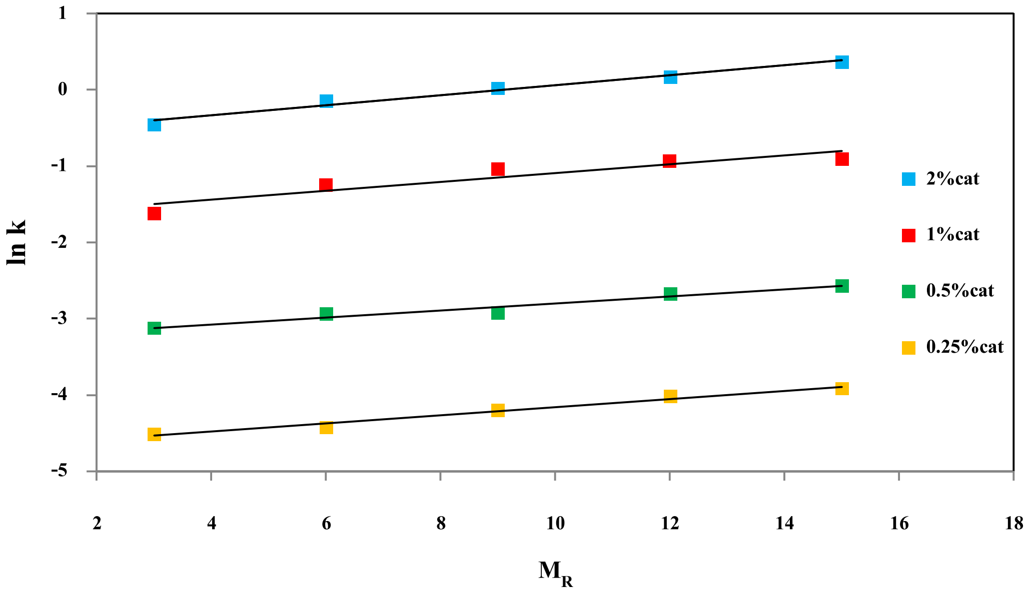


(ก)



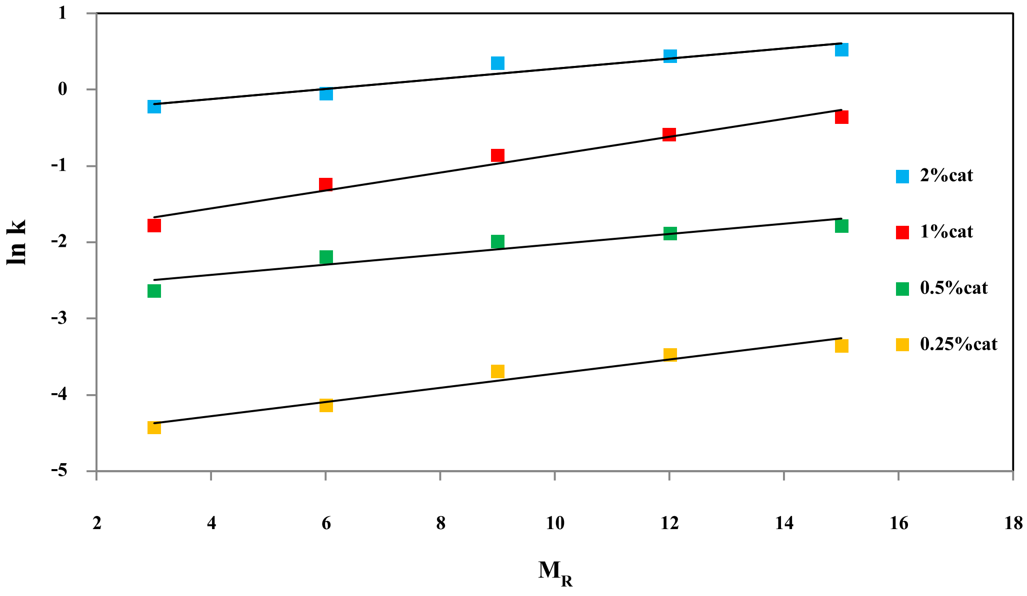
1
0
-1
-2
-3
-4
-5
-6
ln k
2
4
6
8
10
12
14
16
18
M_R
2%cat
1%cat
0.5%cat
0.25%cat

(ข)

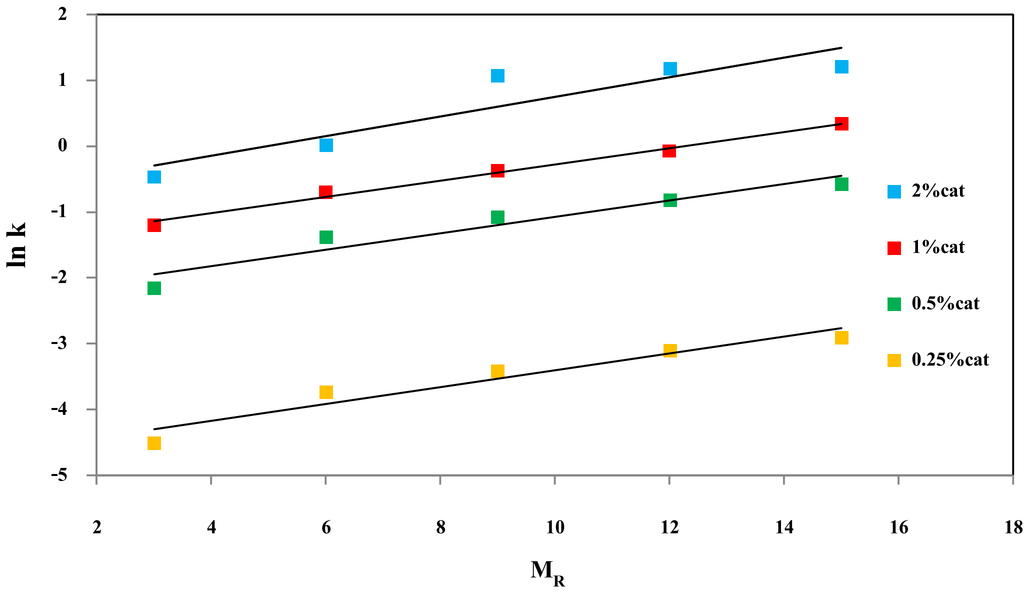


1
0
-1
-2
-3
-4
-5
ln k
2
4
6
8
10
12
14
16
18
M_R
2%cat
1%cat
0.5%cat
0.25%cat

(ค)



(ง)



(จ)

รูปที่ 4.10 ก, ข, ค, ง และจ ความสัมพันธ์ระหว่าง M (สัดส่วนโมลเมทานอล) ต่อ lnk ที่อุณหภูมิขอปฏิกิริยา 30, 40, 45, 50 และ 60°C ตามลำดับ ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2, 1, 0.5 และ 0.25 (น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล)

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เมทิเลชันของน้ำมันปาล์มโดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่องภายในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อที่มีปริมาตรรวม 15.5 มิลลิตร จากการทดลองพบว่าไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิ ความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยาและสัดส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเพิ่มขึ้นโดยช่วงอุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 40 ถึง 50^{o}C ความเข้มข้นตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล โมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 6:1 ถึง 9:1 เป็นช่วงที่น้ำมันปาล์มเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลมากกว่าร้อยละ 90 ในส่วนของการศึกษาจลนศาสตร์ปฏิกิริยาทรานส์เมทิเลชันพบว่าอันดับการเกิดปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับ 1กับไตรกลีเซอไรด์และพบว่าความสัมพันธ์ของค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (k) กับสัดส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (M_R) มีความสัมพันธ์ในลักษณะเอ็กโพเนนเชียลดังสมการ

$$k = Ae^{BM_R}$$

เมื่อ A และ B คือค่าคงที่

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ควรทำการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เมทิเลชั่นในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อถึงผลกระทบเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเครื่องปฏิกรณ์เพิ่มขึ้นเพื่อปรับใช้ในอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ต่อไป
2. ควรทำการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เมทิเลชั่นในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบท่อถึงผลกระทบเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราการไหล
3. ควรออกแบบให้น้ำมันกับแอลกอฮอล์มีการทำปฏิกิริยาให้มากขึ้นในช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยา

เอกสารอ้างอิง

1. Ma, F., Clements, L.D. and Hanna, M.A. 1999, "The Effect of Mixing on Transesterification of Beef Tallow", **Bioresource Technology**, Vol. 69, No. 3, pp. 289-293.

2. Fukuda, H., Kondo, A. and Noda, H. 2001, "Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils", **Journal of Bioscience and Bioengineering**, Vol. 92, No. 5, pp. 405-416.

3. Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L. and Jenvanitpanjakul, P. 2006, "Transesterification of Crude Palm Kernel Oil and Crude Coconut Oil by Different Solid Catalysts", **Chemical Engineering Journal**, Vol. 116, No. 1, pp. 61-66.

4. Meher, L.C., Sagar, D.V. and Naik, S.N. 2006, "Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification a Review", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Vol. 10, No. 3, pp. 248-268.

5. Marchetti, J.M., Miguel, V.U. and Errazu, A.F. 2007, "Possible Methods for Biodiesel Production", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Vol. 11, No. 6, pp. 1300-1311.

6. กองบรรณาธิการเทคนิค, 2548, "ไบโอดีเซล - พลังงานทดแทนช่วยชาติ", **เครื่องกลไฟฟ้าอุตสาหกรรมปีที่ 22**, ฉบับที่ 256, หน้าที่ 154-163.

7. Srivastava, A. and Prasad, R. 2000, "Triglycerides-Based Diesel Fuels", **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Vol. 4, No. 2, pp. 111-133.

8. Demirdas, A., 2005, "Biodiesel Production from Vegetable Oils Via Catalytic and Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods", **Progress in Energy and Combustion Science**, Vol. 31, No. 5-6, pp. 466-487.

9. Agarwal, A.K., 2007. "Biofuels (Alcohols and Biodiesel) Applications as Fuels for Internal Combustion Engines", **Progress in Energy and Combustion Science**, Vol. 33, No. 3, pp. 233-271.

10. Schuchardt, U., Sercheli, R. and Vargas, R.M., 1998. “Transesterification of Vegetable Oils: a Review”, **Journal of the Brazilian Chemical Society**, Vol. 9, No. 33, pp. 199-210.

11. Ma, F. and Hanna, A. M., 1998, “Biodiesel Production: a Review”, **Journal of Bioresource Technology**, Vol. 70, No. 1, pp. 1-15.

12. Lakshmi, Ch. V., Viswanath, K. and Satyavathi, B., 2011, “Mixing Characteristics of the Oil Methanol System in the Production of Biodiesel Using Edible and Non-edible Oils”, **Fuel Processing Technology**, Vol. 92, No. 8, pp. 1411-1417.

13. Encinar, J.M, Gonzalez, J.F., Roderiuez, J.J. and Tejedor, A., 2002, “Biodiesel Fuel from Vegetable Oils : Transesterification of Cynara Cardunculus L. oils with Ethanol” **Energy & Fuels**, Vol. 16, No. 2, pp. 443-450.

14. Kusdiana, D. and Saka, S. 2004, “Effect of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment” **Bioresource Technology**, Vol. 91, No. 3, pp. 289–295.

15. Barnwal, B.K. and Sharma, M.P., “Prospects of Biodiesel Production from Vegetable Oils in India”, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, Vol. 9, No. 4, pp. 368-378.

16. Darnoko, D. and Cheryan, M., 2000, “Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor”, **Journal of the American Oil Chemists’ Society**, Vol. 77, No. 12, pp. 1263-1267.

17. Ma, F., Clements, L.D. and Hanna, M.A., 1998, “The Effects of Catalyst, Free Fatty Acid and Water on Transesterification of Beef Tallow”, **Transactions of the ASAE**, Vol. 41, No. 5, pp. 1261-1264.

18. Freedman, B., Pryde, E.H. and Mounts, T.L., 1984, “Variables Affecting the Yields of Fatty Eater from Transesterified Vegetable Oils”, **Journal of the American Oil Chemists’ Society**, Vol. 61, No. 10, pp. 1638-1643.

19. Galen, J.S., Mohanprasad, A.D., Eric, J.D., Pratik J.M. and Michael, J.G., 2004, "Transesterification of Soybean Oil with Zeolite and Metal Catalysts", **Applied Catalysis A: General**, Vol. 257, No. 2, pp. 213-223.

20. Formo, M.W., 1979, "Physical Properties of Fats and Fatty Acid", **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, Vol. 1, 4th ed., John Wiley and Sons, New York, pp. 193.

21. Gemma, V., Mercedes, M. and Jos, A., 2004, "Integrated Biodiesel Production: a Comparison of Different Homogeneous Catalysts Systems", **Bioresource Technology**, Vol. 92, No. 3, pp. 297-305.

22. Bradshaw, G.B. and Meuly, W.C., 1944, **Preparation of Detergents**, US. Patent, No. 2, 360, 844.

23. Ney, M.J. and Southwell, P.H., 1983, "Ester from Rapeseed Oil as Diesel Fuel", **In: Proc. Vegetable Oil as Diesel Fuel Seminar III, Northern Agricultural Energy Center**, pp. 78-83.

24. Crabbe, E., Cirilo, N., Genta,K., Kenji, S. and Ayaaki, I., 2001, "Biodiesel Production from Crude Palm Oil and Evaluation of Butanol Extraction and Fuel Properties", **Process Biochemistry**, Vol. 37, No. 1, pp. 65-71.

25. Kumar, G. R., Ravi, R. and Chadha, A., 2011, "Kinetic Studies of Base-Catalyzed Transesterification Reactions of Non-edible Oils To Prepare Biodiesel: The Effect of Co-Solvent and Temperature", **Energy & Fuels**, Vol. 25, No. 7, pp. 2826-2832.

26. Canakci, M. Van, G.J., 2001, "Biodiesel Production from Oils and Fats with High Free Fatty Acids", **Transactions of the ASAE,** Vol. 24, No. 6, pp. 1429-1436.

27. Wright, H. J., Segur, J. B., Clark, H. V., Coburn, S. K., Langdon, E. E. and Dupuis, R. N. 1944, "A Report on Ester Interchange", **Oil and Soap**, Vol. 21, No. 5, pp. 145-148.

28. Sridharan, R. and Mathai, J.M., 1974, "Transesterification Reaction", **Journal of Scientific and Industrial Reserch**, Vol. 33, pp. 177-187.

29. Aryusuk, K., Chumsantea, S., Sombatsuwan, P., Lilitchan, S. and Krisnangkura, K., 2011, "Separation and Determination of Wax Content Using 100-A° Phenogel Column", **Journal of The American Oil Chemist' Society**, Vol. 88, No. 10, pp. 1463-1658.

30. คณิต กฤษณังกูร, 2536, **"แก๊สโครมาโตกราฟี",** พิมพ์ครั้งที่ 2, สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, กรุงเทพฯ, หน้า 1-36

31. Noureddini, H. and Zhu, D., 1997, "Kinetics of Transesterification of Soybean Oil", **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Vol. 74, No. 11, pp. 1457-1463.

32. Krisnangkura, K., 1986, "A Simple Method for Estimation of Cetane Index of Vegetable Oil Methyl Esters", **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Vol. 63, No. 4, pp. 552-553.

33. Krisnangkura, K., 1991, "Estimation of Heat of Combustion of Triglycerides and Fatty Acid Methyl Esters", **Journal of the American Oil Chemists' Society**, Vol. 68, No. 1, pp. 56-58.

34. Huajun, H., C. Tong, Y. Jie, W. Gongying. 2006, "A Heterogeneous Catalyst for the Transesterification of Dimethyl Carbonate and Phenol to form Diphenyl Carbonate", **Chinese Journal of Catalysis**, Vol. 27, No. 1, pp. 7-8.

35. Cheng, S., F. Choo, Y., M. Ma, A., N and Chuah, C., H. 2004, "Kinetics Study on Transesterification of Palm Oil", **Journal Oil Palm Research**, Vol. 16, No. 2, pp. 19-29.

36. Liu, X., H. He, Y. Wang, S., Z. 2007, "Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using SrO as a Solid Base Catalyst", **Catalysis Communications**, Vol. 8, pp. 1107–1111.

37. Vicente, G., M. Martinez. and Aracil, J. 2006, "Kinetic of Brassica Carinata Oil Methanolysis", **Energy Fules**, Vol. 20, pp. 1722-1726.

38. Fangrui, M. and Milford, A., H., 1999, “Biodiesel Production: a Review”, **Bioresearch Technology**, Vol. 70, pp. 1-15.

39. Sridharan, R., I. and Mathai, M.,1974, “Transesterification Reactions”, **Journal of Scientific and Industrial Reserch**, Vol. 33, pp. 178-187.

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างการคำนวณมวลโมเลกุลน้ำมันปาล์ม

การคำนวณหามวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์ม

วัตถุดิบ ไบโอดีเซล (กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์, FAME) จากน้ำมันปาล์ม (Refined Palm Olein Oil) ตราราชา *บริษัท* ที เอส อุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด

เมื่อนำไปฉีด GC ผ่านการคำนวณหาองค์ประกอบได้ผลดังตารางที่ ก.1

ตารางที่ ก.1 องค์ประกอบของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์

Carbon of fatty acid	area	composition	MW of FAME	(composition x MW)/100
C14	14,181	0.8671	242	2.10
C16	657,017	40.1733	270	108.47
C18	63,016	3.8531	298	11.48
C18:1	723,252	44.2232	296	130.90
C18:2	172,924	10.5734	294	31.09
C18:3	5,068	0.3099	292	0.90
	1,635,458	100		284.94

จากตารางที่ ก พบว่ากรดไขมันที่พบในน้ำมันปาล์มมีมวลโมเลกุลเฉลี่ยเท่ากับ 284.94 g/gmol เมื่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเกิดปฏิกิริยาผันกลับ หนึ่งโมลเลกุลของไตรกลีเซอไรด์เกิดจากการรวมตัวกันของหนึ่งโมเลกุลกลีเซอรอลกับสามโมเลกุลกรดไขมันอิสระ โดยเกิดเมทานอลสามโมเลกุล

ดังนั้น น้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล เท่ากับ น้ำหนักโมเลกุลของกลีเซอรอล + 3(น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของกรดไขมัน) – 3(น้ำหนักโมเลกุลของเมทานอล)

= 92 + 3x284.94 – 3x32.04

= 850.79 g/gmol

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างการคำนวณปริมาณสาร

การคำนวณหาอัตราป้อนปริมาณสารตั้งต้น

สภาวะของกรทดลอง สัดส่วนโดยโมลเมทานอลต่อโมลน้ำมัน เท่ากับ 6:1

อัตราการไหล 0.5 ml/min

อัตราการไหลน้ำมันปาล์ม $= \dfrac{1(\text{gmol/min})\, 850\ (\text{g/gmol})}{0.9486\ (\text{g/ml})} = 896.0574\ (\text{ml/min})$

อัตราการไหลเมทานอล $= \dfrac{6(\text{gmol/min})\, 32.05\ (\text{g/gmol})}{0.7978\ (\text{g/ml})} = 241.0375\ (\text{ml/min})$

อัตราการไหลน้ำมันปาล์ม + อัตราการไหลเมทานอล = อัตราการไหลรวม

896.0574X + 241.0375X = 0.5

X= 0.000439717

ดังนั้นหาอัตราการป้อนปริมาณสารตั้งต้นที่อัตราการไหล 0.5 ml/min ได้ดังนี้

น้ำมันปาล์ม = 896.0574 x 0.000439717

= 0.3940 ml/min

เมทานอล = 241.0375 x 0.00042971

= 0.10599 ml/min

ในการทดลองทำการทดลองที่สัดส่วนโดยโมลเมทานอลต่อโมลน้ำมันปาล์มหลายค่า สรุปการหาอัตราการป้อนปริมาณสารตั้งต้นที่สัดส่วนโมลต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ ข.1

ตารางที่ ข.1 อัตราการป้อนน้ำมันปาล์มและเมทานอล ที่อัตราการไหล 0.5 มิลลิลิตร

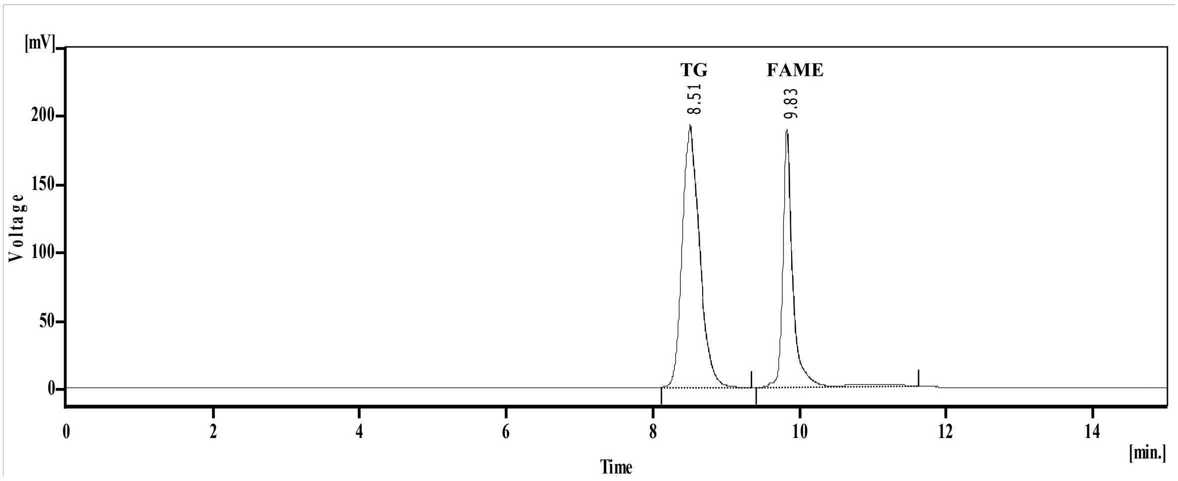
สัดส่วนโดยโมล (เมทานอล : น้ำมันปาล์ม)	อัตราการป้อน (ml/min)		% อัตราการป้อน (% v/v)	
	เมทานอล	น้ำมันปาล์ม	เมทานอล	น้ำมันปาล์ม
3:1	0.0600	0.4430	11.93	88.07
6 : 1	0.1073	0.3957	21.32	78.68
9 : 1	0.1454	0.3576	28.90	71.10
12 : 1	0.1768	0.3262	53.15	64.85
15 : 1	0.2032	0.2998	40.39	59.61

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างโครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโตกราฟฟีของเหลวสมรรถนะภาพสูง

ตัวอย่างโครมาโตแกรมได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโตกราฟฟีของเหลวสมรรถนะภาพสูง

ผลการทดลองที่สภาวะ	สัดส่วนโมล (เมทานอล: น้ำมันปาล์ม)	6:1
	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	2 %w/v
	อุณหภูมิ	60 ^{O}C
	ที่เวลา	1 นาที



	Reten. Time [min]	Start Time [min]	End Time [min]	Start Value [mV]	End Value [mV]	Area [mV.s]	Height [mV]	Area [%]
1	8.508	8.116	9.344	2.212	2.079	3164.16	192.078	63.9
2	9.828	9.412	11.624	2.082	3.121	1784.85	188.872	36.1

รูปที่ ค.1 โครมาโตแกรมที่สัดส่วนโดยโมล (เมทานอล: น้ำมันปาล์ม) 6:1, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2 %w/v อุณหภูมิ 60 ^{O}C และเวลา 1 นาที

ภาคผนวก ง

ผลการทดลอง

ตารางที่ ง.1 ผลการทดลอง

อุณหภูมิ (^oC)	%ตัวเร่งปฏิกิริยา	M_R	เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันที่เวลา (นาที)							
			0	1	2	4	7	11	21	31
		15	0.00	48.8	68.1	82.4	88	93.5	96	100
		12	0.00	37.4	62.1	81.4	86.3	92.6	95.8	97.4
	2	9	0.00	44.4	59.9	75	86.3	88.2	93.6	95.8
		6	0.00	40	53.1	67.5	76	83.8	89.1	91.3
		3	0.00	31.8	38.9	44.7	53.2	58	62.5	66.8
		15	0.00	3.6	7.1	12.6	25.9	36.9	75.1	80.1
		12	0.00	2.3	5.4	10.6	22.1	37.4	69.1	76
	1	9	0.00	4.3	6.5	11.1	23.8	34.4	62.1	69.2
		6	0.00	4.7	6.8	14.8	21.2	35.4	53.3	57.8
		3	0.00	4.1	9.4	13.9	19.6	33.6	39.2	45.7
		15	0.00	2.7	4.2	6.4	11.6	17.2	32.9	41.1
		12	0.00	3.4	3.6	7.2	10.7	15.1	29.5	36
30	0.5	9	0.00	2.4	3.6	6.5	10	11.4	25.6	35.2
		6	0.00	1.8	2.3	3.9	6.1	11.3	24.1	32
		3	0.00	1.7	2.5	3.9	6.2	10.4	16.4	25
		15	0.00	1.2	2.4	3	3.5	6.5	10.3	16.2
		12	0.00	1.5	2	2.7	3.3	5.1	8	12
	0.25	9	0.00	1.6	1.9	2.6	3.1	4.9	7.2	10.2
		6	0.00	1.5	1.9	2.4	2.8	4.5	5	6.3
		3	0.00	1.5	1.7	2.2	2.6	3.9	4.4	4.8
		15	0.00	0.8	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
		12	0.00	1.4	1.4	1.4	1.6	1.7	1.9	2.1
	0.1	9	0.00	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.8	2.2
		6	0.00	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.8	2.2
		3	0.00	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.3

ตารางที่ ง.1 ผลการทดลอง(ต่อ)

อุณหภูมิ (^{o}C)	%ตัวเร่งปฏิกิริยา	M_R	เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันที่เวลา (นาที)							
			0	1	2	4	7	11	21	31
40	2	15	0.00	74.4	90	97.7	99.1	100	100	100
		12	0.00	74.4	81.3	94.6	97	99.5	100	100
		9	0.00	63.3	77.2	88.5	95.7	96.5	100	100
		6	0.00	68.8	78	83.9	88.6	92.4	95.6	96.3
		3	0.00	48.6	62.7	68.9	73.2	76.9	81.5	82.9
	1	15	0.00	9	30.9	63.9	84.6	92.9	98.3	98.5
		12	0.00	9.8	30.2	56.9	77	88.9	94.9	96.6
		9	0.00	12	36.9	53.2	76.6	85.3	86.7	93.5
		6	0.00	9.7	28.6	57.5	65.3	73.7	80.7	87.9
		3	0.00	17.5	25.2	41.3	47.1	52.7	59.4	67.1
	0.5	15	0.00	7.4	8.5	14.2	28.4	42.7	72.2	91.3
		12	0.00	7.1	7.6	15.2	23.7	34.6	64	82.4
		9	0.00	5.8	7.2	14.7	23.8	35.6	58.2	73.1
		6	0.00	5.2	7.1	14.1	22.2	34.4	46.2	53.5
		3	0.00	5	6.8	9.2	16.3	23	30	40.5
	0.25	15	0.00	1.5	2.4	3.5	6.1	12.8	20.4	33.6
		12	0.00	1.4	2	3.5	4.9	9.1	16.9	23.5
		9	0.00	1.5	2.3	3.1	6.5	7.5	14.5	19.5
		6	0.00	1.5	2.3	2.6	3.1	6.4	10.3	12.2
		3	0.00	1.5	1.6	2.3	3.1	5	8.8	10
	0.1	15	0.00	1.1	1.2	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4
		12	0.00	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.4	1.5
		9	0.00	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.6
		6	0.00	1.6	1.6	1.6	1.7	1.7	1.7	1.8
		3	0.00	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9	1.9

ตารางที่ ง.1 ผลการทดลอง (ต่อ)

อุณหภูมิ (^oC)	%ตัวเร่งปฏิกิริยา	M_R	เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันที่เวลา (นาที)							
			0	1	2	4	7	11	21	31
45	2	15	0.00	77	94.3	100	100	100	100	100
		12	0.00	75.8	89.2	94.1	100	100	100	100
		9	0.00	78.2	84.2	90.8	95.8	100	100	100
		6	0.00	51.3	83.3	91.8	94.2	96.9	98.6	100
		3	0.00	44.6	65	68.2	72	73	78	83
	1	15	0.00	18.4	36.7	82.1	95.8	98.3	99.1	100
		12	0.00	15.3	33.8	82.7	95.2	97.8	98.2	98.9
		9	0.00	17.8	41.8	79.5	90.4	93	95.9	98
		6	0.00	25.8	41.9	71.4	78.21	81.9	88.2	91.7
		3	0.00	31.4	34.7	40.9	52.6	57.4	64.9	70.8
	0.5	15	0.00	6.4	12.2	27.4	50.1	69.6	82	93.6
		12	0.00	5.4	11	25.1	44.7	60.9	77.4	84.8
		9	0.00	5	8.9	20.3	29.1	44.1	53.2	77.4
		6	0.00	4.6	8.3	20	28.9	43.1	52.6	59.5
		3	0.00	7.4	8.4	12.6	19.3	28.2	35.5	45.5
	0.25	15	0.00	2.3	3.4	5.7	11.1	17.6	44.7	64.7
		12	0.00	2.3	3.5	5.2	10	17	36	53.8
		9	0.00	2.9	3.4	3.8	7.6	19	36.6	39.7
		6	0.00	1.2	1.8	3.2	5.6	12	19.3	30.2
		3	0.00	1.1	1.7	2.3	4.1	6.3	10.2	16.3
	0.1	15	0.00	0.9	1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
		12	0.00	1.2	1.3	1.4	1.6	1.8	2	2
		9	0.00	0.8	1	1	1	1.2	1.2	1.3
		6	0.00	1	1.2	1.2	1.3	1.3	1.4	1.5
		3	0.00	1.1	1.1	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3

ตารางที่ ง.1 ผลการทดลอง (ต่อ)

อุณหภูมิ (^{o}C)	%ตัวเร่งปฏิกิริยา	M_R	เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันที่เวลา (นาที)							
			0	1	2	4	7	11	21	31
50	2	15	0.00	84	96.4	100	100	100	100	100
		12	0.00	81.4	95.2	100	100	100	100	100
		9	0.00	81.9	93.3	97.1	100	100	100	100
		6	0.00	56.2	86	91.4	93.9	96.4	97.9	98.3
		3	0.00	55.3	67.5	67.7	71.7	71.8	76	83.1
	1	15	0.00	11.2	69	95.1	95.5	95.6	96.6	98.6
		12	0.00	12.9	57.1	91.3	94.6	95.4	98	98
		9	0.00	16.3	48.2	84.2	90.3	95	95.8	96
		6	0.00	18.2	43.1	69.7	75.6	79	84	90.5
		3	0.00	25.9	30.4	43.1	50.3	58.1	61.5	71.6
	0.5	15	0.00	7	32	85.4	89.9	90.2	92	96.4
		12	0.00	6.2	29.6	64	70	77.6	85.8	91.3
		9	0.00	5.5	27	53.3	62	68.4	70.8	87
		6	0.00	5	25.6	34.9	49.8	55.4	60	76.6
		3	0.00	5.3	20.9	24	30	39.8	45.5	54.5
	0.25	15	0.00	3.9	7	12.9	27.4	46	73	89
		12	0.00	3.7	6.2	11.7	20.7	36.5	64	75.4
		9	0.00	3	4.9	9.5	15.6	28.4	49.5	63
		6	0.00	1.8	3.4	6.2	11.6	17.6	33.7	39.8
		3	0.00	2.1	2.8	4.6	9.6	12.3	18.5	21
	0.1	15	0.00	0.9	1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
		12	0.00	1.2	1.3	1.4	1.6	1.8	2	2
		9	0.00	0.8	1	1	1	1.2	1.2	1.3
		6	0.00	1	1.2	1.2	1.3	1.3	1.4	1.5
		3	0.00	1.1	1.1	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3

ตารางที่ ง.1 ผลการทดลอง (ต่อ)

อุณหภูมิ (^oC)	**%ตัวเร่งปฏิกิริยา**	**M_R**	**เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชันที่เวลา (นาที)**							
			0	1	2	4	7	11	21	31
60	2	15	0.00	96.5	100	100	100	100	100	100
		12	0.00	96.1	100	100	100	100	100	100
		9	0.00	94.6	96.6	100	100	100	100	100
		6	0.00	59.6	87.9	95.4	96.8	97.4	99.1	100
		3	0.00	47.5	71.7	74.1	78.1	80.9	85.9	89.3
	1	15	0.00	32.8	95.2	100	100	100	100	100
		12	0.00	62.3	87.7	98.3	100	100	100	100
		9	0.00	16.4	78.1	93.6	96.8	100	100	100
		6	0.00	35.4	70.7	85	88	89.2	89.4	94.2
		3	0.00	36.7	48.8	54	58	64.9	65.3	74
	0.5	15	0.00	13.4	44	92.5	96.7	97.3	98	98.2
		12	0.00	13.4	49.5	85.9	93.3	94.7	95.4	96.8
		9	0.00	17.9	47.5	76.23	85.3	89	92	94.4
		6	0.00	15.6	48.7	63.3	67	75	80	84.1
		3	0.00	15.2	22	36.3	46	52	57.8	63.9
	0.25	15	0.00	2.7	5.3	13	30.5	60.6	86.7	96.8
		12	0.00	2.2	3.45	12.7	36.6	54	72	85.1
		9	0.00	1.8	3.2	9.4	23.4	36.2	47.7	69
		6	0.00	1.6	2.5	4.9	13	26.2	36.1	46
		3	0.00	1	2.3	4.4	5	8.4	8.9	28
	0.1	15	0.00	0.9	1	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
		12	0.00	1.2	1.3	1.4	1.6	1.8	2	2
		9	0.00	0.8	1	1	1	1.2	1.2	1.3
		6	0.00	1	1.2	1.2	1.3	1.3	1.4	1.5
		3	0.00	1.1	1.1	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3

ภาคผนวก จ

คำนวณหาอันดับและค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา และค่าพลังงานก่อกัมมันต์

1. คำนวณค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา

ข้อมูลการทดลองที่สภาวะ

สัดส่วนโมลน้ำมันต่อเมทานอล 1:15

อุณหภูมิ $40^{o}C$

ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%

ตารางที่ จ.1 ผลการทดลองที่สัดส่วนโมลน้ำมันต่อเมทานอล 1:15 อุณหภูมิ $40^{o}C$ ตัวเร่งปฏิกิริยา 1%

เวลา (min)	0	1	2	4	7	11	21	31
% การกลายเป็นผลิตภัณฑ์(%X)	0.00	17.5	36.9	63.9	84.6	92.9	98.3	98.5

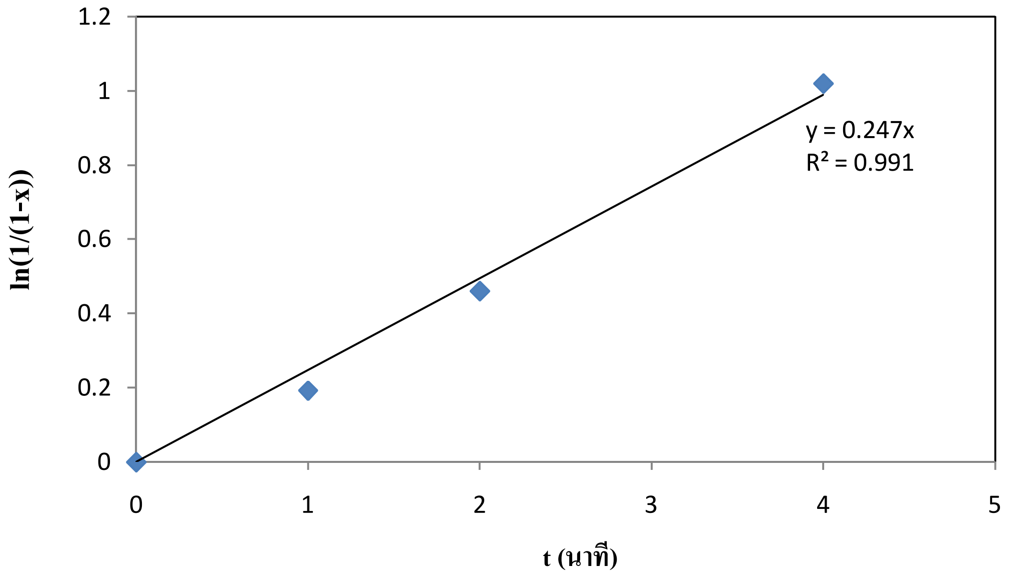
จากสมการปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง : $-\gamma_{TG} = k[TG]$

$$\ln(1 - X_A) = -k\tau$$

จากสมการสามารถหาค่าคงที่ปฏิกิริยาได้ด้วยการคำนวณค่าดังตารางที่ จ.2 และนำค่าที่ได้วาดกราฟระหว่าง $\ln(1 - X_A)$ กับ t จากกราฟได้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเท่ากับ 0.247 s^{-1} ดังรูปที่ จ.1

ตารางที่ จ.2 ผลการคำนวณเพื่อหาวาดกราฟหาค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

เวลา (min)	0	1	2	4	7	11	21	31
ln[1/(1-x)]	0	0.19	0.46	1.02	1.87	2.65	4.07	4.20



รูปที่ จ.1 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลา (t) กับ ln[1/(1-x)]

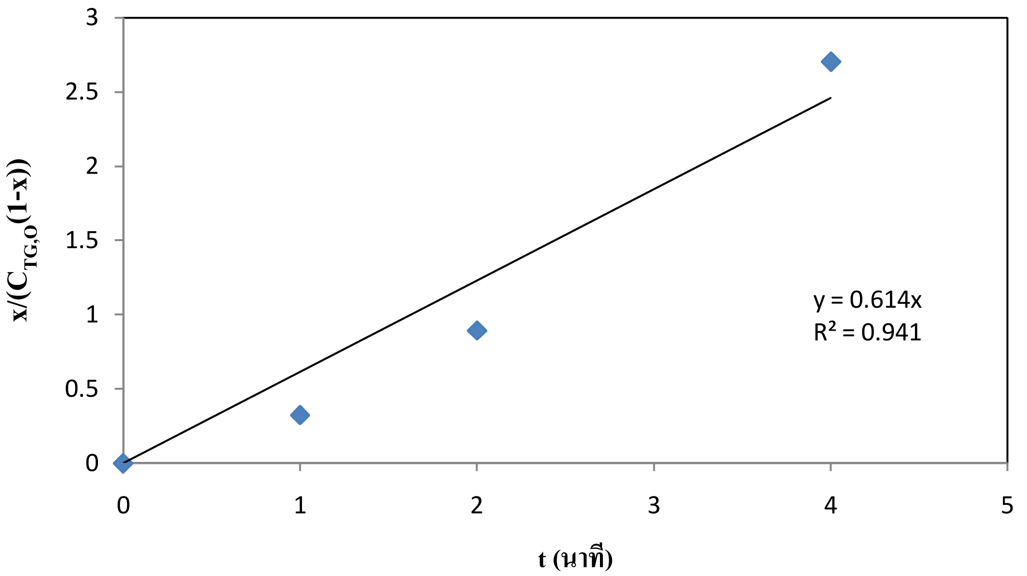
จากสมการปฏิกิริยาอันดับสอง : $-\gamma_{TG} = k[TG]^2$

$$\frac{x}{[TG_0](1-x)} = kt$$

จากสมการสามารถหาค่าคงที่ปฏิกิริยาได้ด้วยการคำนวณค่าดังตารางที่ จ.3 และนำค่าที่ได้วาดกราฟระหว่าง $\frac{x}{[TG_0](1-x)}$ กับ t จากกราฟได้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเท่ากับ 0.614 l/mol.s ดังรูปที่ จ.2

ตารางที่ จ.3 ผลการคำนวณเพื่อหาวาดกราฟหาค่าคงที่ปฏิกิริยาอันดับสอง

เวลา (min)	0	1	2	4	7	11	21	31
ln[1/(1-x)]	0	0.32	0.89	2.70	8.38	19.96	88.23	100.19

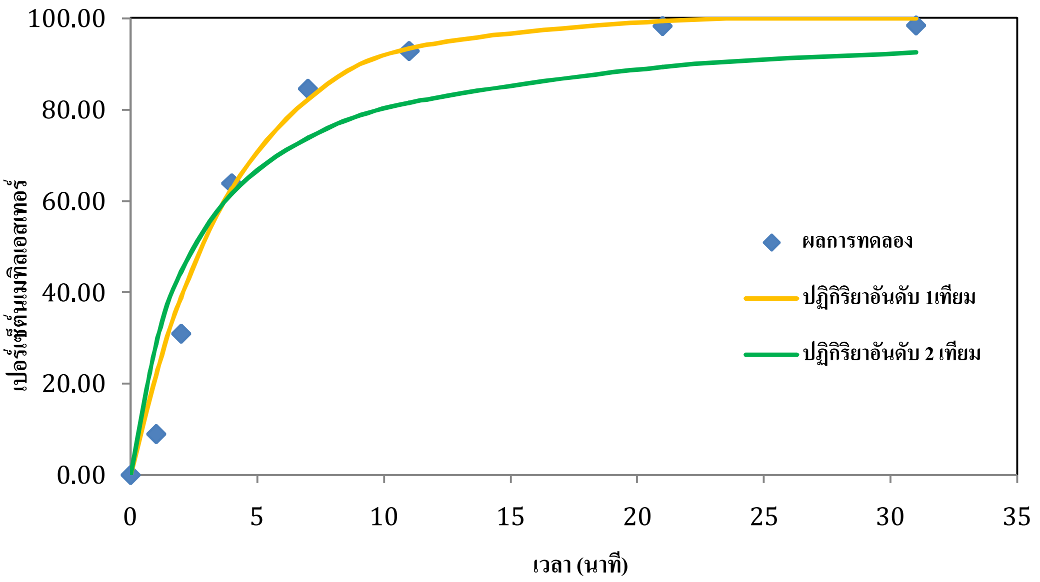


รูปที่ จ.2 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลา (t) กับ x/[$C_{TG,0}$ (1-x)]

จากการเปรียบเทียบพบว่าการทดลองใกล้เคียงกับปฏิกิริยาอันดับ 1 โดยนำค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยาที่หาได้คำนวณย้อนกลับเพื่อเปรียบเทียบกับการทดลองโดยใช้สมการที่ [จ.1] และ [จ.2] สำหรับปฏิกิริยาอันดับหนึ่งและสองตามดังแสดงในรูปที่ จ.3

$$x = 1 - e^{-k\tau} \qquad [จ.1]$$

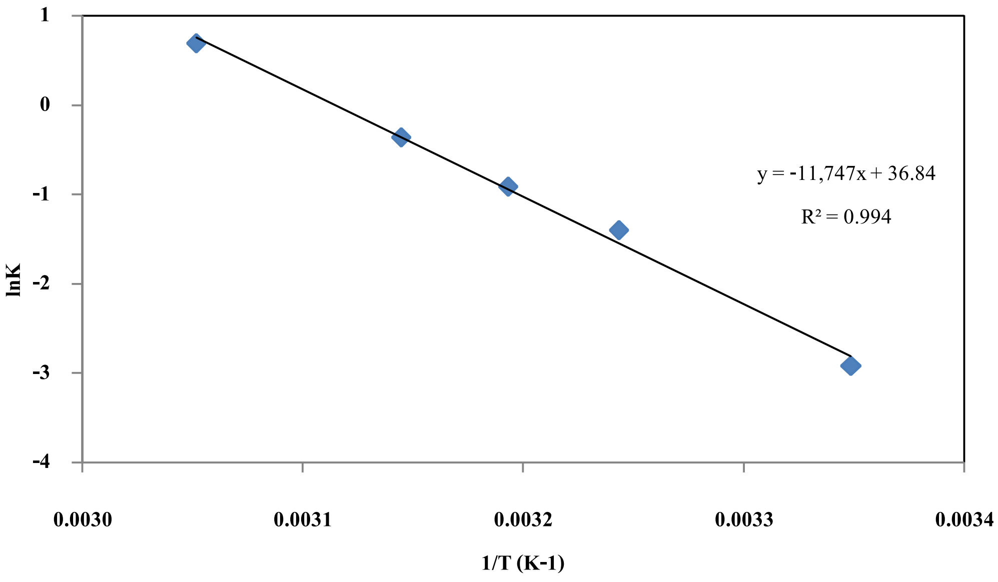
$$x = 1 - \frac{C_{TG,0}}{k\tau} \qquad [จ.2]$$



รูปที่ จ.3 เปรียบเทียบค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาแบบปฏิกิริยาอันดับ 1 เทียมและปฏิกิริยาอันดับ 2 เทียมตามลำดับกับผลการทดลอง ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 40°C, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล, สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 15:1

2. คำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Ea)

จากการหาอันดับปฏิกิริยาพบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งในลำดับต่อไปเป็นการคำนวณหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์จากสมการของอาร์เรเนียสโดยวาดกราฟความสัมพันธ์ระหว่างล็อกกาลิทึมค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (lnk) กับส่วนกลับอุณหภูมิสัมบูรณ์ (1/T) ดังแสดงในรูปที่ จ.4



รูปที่ จ.4 กราฟหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Ea) ของปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 น้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล, สัดส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 15:1

จากรูปที่ จ.4 ความชันของกราฟคือ -Ea/R ดังนั้นสามารถคำนวณหาค่าได้ดังนี้

ความชันเท่ากับ -11,747 = -Ea/R

ดังนั้น Ea = 11,747 x 8.314 = 97.66 กิโลจูนต่อโมล

ตารางที่ จ.4 ค่าคงที่ปฏิกิริยา

อุณหภูมิ (^{o}C)	%ตัวเร่งปฏิกิริยา	สัดส่วนโดยโมล (เมทานอล : น้ำมัน)	ค่าคงที่ปฏิกิริยา k
30	2	15	0.590
		12	0.505
		9	0.467
		6	0.3960
		3	0.2730
	1	15	0.0423
		12	0.0400
		9	0.0370
		6	0.0360
		3	0.0350
	0.5	15	0.0180
		12	0.0160
		9	0.0150
		6	0.0130
		3	0.0100
	0.25	15	0.0120
		12	0.0110
		9	0.0100
		6	0.0070
		3	0.0060

ตารางที่ จ.4 ค่าคงที่ปฏิกิริยา (ต่อ)

อุณหภูมิ (^{o}C)	**%ตัวเร่งปฏิกิริยา**	**สัดส่วนโดยโมล (เมทานอล : น้ำมัน)**	**ค่าคงที่ปฏิกิริยา k**
40	2	15	1.1930
		12	0.9430
		9	0.8380
		6	0.7910
		3	0.5270
	1	15	0.2470
		12	0.2040
		9	0.1990
		6	0.1810
		3	0.1330
	0.5	15	0.0500
		12	0.0460
		9	0.0410
		6	0.0380
		3	0.0270
	0.25	15	0.0150
		12	0.0120
		9	0.0089
		6	0.0070
		3	0.0060

ตารางที่ จ.4 ค่าคงที่ปฏิกิริยา (ต่อ)

อุณหภูมิ (^{o}C)	**%ตัวเร่งปฏิกิริยา**	**สัดส่วนโดยโมล (เมทานอล : น้ำมัน)**	**ค่าคงที่ปฏิกิริยา k**
45	2	15	1.4500
		12	1.1840
		9	1.0210
		6	0.8670
		3	0.6330
	1	15	0.4030
		12	0.3930
		9	0.3550
		6	0.2880
		3	0.1980
	0.5	15	0.0770
		12	0.0690
		9	0.0540
		6	0.0530
		3	0.0440
	0.25	15	0.0200
		12	0.0180
		9	0.0150
		6	0.0120
		3	0.0110

ตารางที่ จ.4 ค่าคงที่ปฏิกิริยา (ต่อ)

อุณหภูมิ (^{o}C)	**%ตัวเร่งปฏิกิริยา**	**สัดส่วนโดยโมล (เมทานอล : น้ำมัน)**	**ค่าคงที่ปฏิกิริยา k**
50	2	15	1.6960
		12	1.5560
		9	1.4170
		6	0.9510
		3	0.8050
	1	15	0.7000
		12	0.5550
		9	0.4220
		6	0.2880
		3	0.1680
	0.5	15	0.1680
		12	0.1530
		9	0.1370
		6	0.1120
		3	0.0720
	0.25	15	0.0350
		12	0.0310
		9	0.0250
		6	0.0160
		3	0.0120

ตารางที่ จ.4 ค่าคงที่ปฏิกิริยา (ต่อ)

อุณหภูมิ (^{o}C)	**%ตัวเร่งปฏิกิริยา**	**สัดส่วนโดยโมล (เมทานอล : น้ำมัน)**	**ค่าคงที่ปฏิกิริยา k**
60	2	15:1	3.3520
		12:1	3.2440
		9:1	2.9180
		6:1	1.0260
		3:1	0.6330
	1	15:1	1.4090
		12:1	0.9290
		9:1	0.6890
		6:1	0.4970
		3:1	0.3030
	0.5	15:1	0.5670
		12:1	0.4440
		9:1	0.3420
		6:1	0.2530
		3:1	0.1160
	0.25	15:1	0.0550
		12:1	0.0450
		9:1	0.0330
		6:1	0.0240
		3:1	0.0110

ตารางที่ จ.5 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์

%ตัวเร่งปฏิกิริยา	**สัดส่วนโดยโมล (เมทานอล : น้ำมัน)**	A	Ea (kJ/mol)
2	15:1	3.82E+08	51.305694
	12:1	2.88E+08	50.931564
	9:1	2.12E+08	50.399468
	6:1	5.97E+05	35.642118
	3:1	3.06E+05	34.802404
1	15:1	3.75E+15	97.664558
	12:1	9.27E+13	88.37782
	9:1	4.52E+12	80.803766
	6:1	8.28E+10	70.818652
	3:1	3.09E+08	56.925958

ตารางที่ จ.5 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (ต่อ)

%ตัวเร่งปฏิกิริยา	**สัดส่วนโดยโมล (เมทานอล : น้ำมัน)**	A	Ea (kJ/mol)
0.5	15:1	7.34E+14	96.77496
	12:1	1.96E+14	93.61564
	9:1	2.60E+13	88.702066
	6:1	3.56E+12	83.838376
	3:1	1.32E+10	70.2533
0.25	15:1	6.22E+05	45.194904
	12:1	2.50E+05	43.182916
	9:1	3.35E+04	38.443936
	6:1	1.88E+04	37.737246
	3:1	5.17E+02	28.857894

ภาคผนวก ฉ

ตัวอย่างคุณสมบัติทางกายภาพของไบโอดีเซล

1 การคำนวณค่าไอโอดีน (Iodine value) ของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์

$$IV = \sum IV_X (\%X)$$

โดย $IV = \dfrac{(126.9x2)x100x \text{ จำนวนพันธะคู่}}{MW_x}$

เมื่อ IV_X = ค่า IV ของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัวที่เป็นองค์ประกอบในลิปิด

MW_x = น้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์

$\%X$ = สัดส่วนของกรดไขมัน X ที่มีอยู่ในองค์ประกอบของลิปิด

นำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ด้วย GC มาแทนค่าลงสมการได้ผลตามตารางที่ ฉ.1

ตารางที่ ฉ.1 ผลการคำนวณค่าไอโอดีน

จำนวนคาร์บอน	MW (FAEE)	composition	พันธะคู่	IV
C14:0	242	0.86	0	0
C16:0	270	40.17	0	0
C18:0	298	3.85	0	0
C18:1	296	44.22	1	37.95
C18:2	294	10.57	2	18.27
C18:3	292	0.31	3	0.81
				57.03

2 การคำนวณค่าสะปอนนิฟิเคชัน (Saponification Number)

$$SN = \sum SN_x(\%X)$$

โดย

$$SN_x = \frac{56(1000)}{MW_x}$$

เมื่อ SN_x = ค่า SN ของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันปาล์ม

MW_x = น้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมัน x

$\%X$ = สัดส่วนของกรดไขมัน x ที่มีอยู่ในองค์ประกอบของน้ำมันปาล์ม

นำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ด้วย GC มาแทนค่าลงสมการได้ผลตามตารางที่ ฉ.2

ตารางที่ ฉ.2 ผลการคำนวณค่าสะปอนนิฟิเคชัน

จำนวนคาร์บอน	MW (FAEE)	Composition	SN
C14:0	242	0.86	2.01
C16:0	270	40.17	83.32
C18:0	298	3.85	7.24
C18:1	296	44.22	83.67
C18:2	294	10.57	29.14
C18:3	292	0.31	0.59
			196.97

3 การคำนวณค่าซีเทน (Cetane Index)

CI = 46.3 + 5,458/SN – 0.225IV

นำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ด้วย GC มาแทนค่าลงสมการดังนี้

CI = 46.3 + 5,458/196.97 – 0.225x57.03

= 61.81

4 การคำนวณค่าพลังงานความร้อนในกระบวนการสันดาป (Heat of Combustion)

HG = (618,000/SN – 0.08IV – 430)SN/168000

นำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ด้วย GC มาแทนค่าลงสมการดังนี้

HG = (618,000/196.97 – 0.08x57.03 – 430) x 196.97/56,000

= 9.52 kg-cal/kg

= 39.86 MJ/g

4 การคำนวณค่าความหนืด (Viscosity)

$\mu = \Sigma (\ln\mu)(\%X)$

โดย $\ln\mu = -2.496 - 0.326z + 657.12/T + 173.31z/T$

$\ln\mu_{18:1} = -5.03 + 2051.5/T$

$\ln\mu_{18:2} = -4.51 + 1822.5/T$

$\ln\mu_{18:3} = -4.18 + 1685.5/T$

เมื่อ μ = ค่าความเหนืด

z = จำนวนคาร์บอน

T = อุณภูมิสมบูรณ์

นำข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ด้วย GC มาแทนค่าลงสมการได้ผลตามตารางที่ ฉ.3

ตารางที่ ฉ.3 ผลการคำนวณค่าความหนืด

จำนวนคาร์บอน	MW (FAEE)	Composition	$\ln\mu$	$\Sigma\ln\mu\%X$
C14:0	242	0.86	1.19	0.010
C16:0	270	40.17	1.49	0.599
C18:0	298	3.85	1.79	0.069
C18:1	296	44.22	1.52	0.674
C18:2	294	10.57	1.31	0.139
C18:3	292	0.31	1.20	0.004
				1.495

จากตารางหาค่า μ ได้จาก

$$\mu = EXP(1.495) = 4.46 \text{ cSt}$$

ประวัติผู้วิจัย

ชื่อ – สกุล	นายสุริยา พันธ์โกศล
วัน เดือน ปีเกิด	31 ธันวาคม 2529
ประวัติการศึกษา	
ระดับมัธยมศึกษา	ประโยคมัธยมศึกษาตอนปลาย โรงเรียนยโสธรพิทยาคม พ.ศ. 2549
ระดับปริญญาตรี	วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี พ.ศ. 2554
ระดับปริญญาโท	วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีพลังงาน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี พ.ศ. 2555
ผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์	Phankosol, S., Pantong, N., Sudaprasert, K. and Krisnangkura,K., 2012, "Kinetic of Transmethylation of Palm Oil in a Continuous Reactor", **Congress on Science and Technology of Thailand**, 38th, Chiang Mai University, 17-19 October 2012, pp. 114. Pantong, N., Phankosol, S., Sudaprasert, K. and Krisnangkura,K., 2012, "Kinetic of Trans-ethylation of Palm Oil in a Continuous Reactor", **Congress on Science and Technology of Thailand**, 38th, Chiang Mai University, 17-19 October 2012, pp. 114.