

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์

1. ความหนืด

ความหนืด (Viscosity, ASTM D445 Standard Test Method for kinematics Viscosity of Transparent and Opaque liquids and the calculation of dynamic viscosity)

- 1.1 เลือกขนาดของ viscosity ให้เหมาะสมกับชนิดและความหนืดของน้ำ
- 1.2 ปรับอุณหภูมิของอ่างน้ำมันให้ได้อุณหภูมิเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส
- 1.3 นำน้ำมันตัวอย่างมากรองผ่านละอองและสิ่งสกปรกก่อนการทดลอง
- 1.4 ใส่น้ำมันตัวอย่างลงใน viscosity ประมาณ $\frac{1}{4}$ ของกระเบาะ
- 1.5 นำ viscosity ลงไปแขวนในอ่างน้ำมันประมาณ 20 นาที เพื่อให้น้ำมันตัวอย่างมีอุณหภูมิเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส
- 1.6 ดูดน้ำมันขึ้นมาโดยใช้ลูกยางให้พ้นขีดบนของกระเบาะแล้วปล่อยลงมา
- 1.7 เริ่มจับเวลาเมื่อน้ำมันผ่านขีดบนจนถึงขีดล่างของกระเบาะ นำเวลาที่ได้มาหาค่าความหนืด
- 1.8 ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกินร้อยละ 0.35 ของค่าเฉลี่ย

$$V = K^*t$$

เมื่อ V คือ Kinematic Viscosity, mm^2/s

K คือ ค่าคงที่ Viscosity, mm^2/s^2

t คือ เวลาที่ใช้, วินาที

2. ความถ่วงจำเพาะ

ความถ่วงจำเพาะ (API, ASTM D1298 Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum produces by Hydrometer method)

- 2.1 เตรียมน้ำมันตัวอย่างที่จะทดสอบปริมาณ 500 มิลลิลิตร

- 2.2 ใส่น้ำมันตัวอย่างลงในระบบอุปกรณ์แล้วนำไปวัดในอ่างน้ำเย็นเพื่อลดอุณหภูมิให้ได้ 15.6 องศาเซลเซียส
- 2.3 นำไฮโดรมิเตอร์หย่อนลงไปในน้ำมันซ้ำๆ ระวังอย่าให้ผิดด้านข้างของไฮโดรมิเตอร์ สัมผัสกับผนังของระบบอุปกรณ์และระวังอย่าให้ไฮโดรมิเตอร์กระแทกกับก้นของระบบอุปกรณ์ โดยให้ไฮโดรมิเตอร์ลอยอยู่เหนือก้นของระบบอุปกรณ์ แล้วค่าน้ำดีวัลเทอร์ที่ก้านของไฮโดรมิเตอร์ คือที่อ่านคือ API
- 2.4 ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกิน 0.2°API
- 2.5 ค่า °API ที่ได้สามารถคำนวณหาค่าของ sp.gr. (ASTM D1298) ได้โดย

$${}^{\circ}API = \frac{141.5}{Sp.Gr.60/60^{\circ}F} - 131.5$$

2.6 ถ้าไม่สามารถลดอุณหภูมิของน้ำมันได้ที่ 60 องศา Fahr.ไฮต์ (15.6 องศาเซลเซียส) ให้ลดอุณหภูมิให้ได้มากที่สุดโดยยังไม่เกิดไข จากนั้นนำค่า API ที่คำนวณได้มาเปลี่ยนให้เป็นที่อุณหภูมิ 60 องศา Fahr.ไฮต์

$$API(60^{\circ}F) = [0.02(60-T)+1] \times API(T)$$

API(60°F) คือ ค่า API จากการคำนวณเปลี่ยนมาเป็นที่ 60 องศา Fahr.ไฮต์

T คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่สามารถทำให้ได้โดยไม่เกิดไข

API(T) คือ ค่า API ที่อุณหภูมิใดๆ

3. ชีเทน

ค่าชีเทน (Cetane, ASTM D976 Standard Test Method for calculated Cetane Index of Distillate Fuels)

หาโดยการคำนวณจากสมการ

$$CI = -420.34 + 0.016G^2 + 0.192G \log M + 65.01 (\log M)^2 - 0.0001809M^2$$

โดย G คือ ค่า API

M คือ อุณหภูมิการกลั่น 50 เปอร์เซ็น, เคลวิน

4. จุดวับไฟ (Flash Point)

· Penskey-Martins Open Tester (ASTM D92 Standard Test Method for Flash Point by Penskey-Martins Closed Tester)

- 4.1 ใส่น้ำมันตัวอย่างลงในถ้วยทองเหลืองจนถึงขีดที่กำหนดและอย่าให้มีฟองอากาศ
- 4.2 นำถ้วยทองเหลืองใส่ลงไปในเครื่องทดสอบ
- 4.3 ประกอบเทอร์โมมิเตอร์เข้ากับเครื่องทดสอบ
- 4.4 เริ่มให้ความร้อนแก่ถ้วยทองแดงที่บรรจุน้ำมันตัวอย่าง
- 4.5 เริ่มจุดไฟทดสอบเมื่ออุณหภูมิของน้ำมันอยู่ที่ 50 องศาเซลเซียสและเริ่มทดสอบ
- 4.6 ถ้าไฟยังไม่ติดให้เริ่มทดสอบทุกๆ 2 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเปลวไฟติด
- 4.7 ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกิน 5 องศาเซลเซียส

5. ค่าความร้อน

ค่าความร้อน (ASTM D240 Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuel by Bomb Calorimeter)

- 5.1 เปิดเครื่องด้านหลังเครื่องและเลือกเมนู Calorimeter Operation จากนั้นกดปุ่มให้ Heater and Pump ทำงาน (เมื่อเปิดเครื่องครั้งแรกจะใช้เวลาประมาณ 20 นาที ในการ warm up) สังเกตจากปุ่ม start ว่าเมื่อเครื่องพร้อมใช้งานแล้วไฟจะสว่างที่ปุ่ม start
- 5.2 เปิดสวิตซ์เครื่อง water handing และตั้งอุณหภูมิที่ 27 องศาเซลเซียส
- 5.3 เตรียมตัวอย่างโดยชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม และนำไปชั่งอย่างละอีกด้วยใส่ตัวอย่าง
- 5.4 ตัด fuse wire 10 เมตร ผูกเข้ากับชุดไฟฟ้า
- 5.5 เติมน้ำลงใน Combustion bomb ประมาณ 1 มิลลิเมตร เพื่อทำหน้าที่ละลายออกไซด์ของไนโตรเจน ซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ของอากาศภายในแล้วจึงปิดฝา bomb ให้แน่น
- 5.6 เติม O₂ ลงใน Combustion bomb โดยตั้งความดันไว้ที่ 450 psi จากนั้นเชื่อมต่อตัว oxygen connection เข้ากับหัว bomb และกดปุ่ม O₂ FILL เครื่องจะทำการเติม O₂ เองโดยอัตโนมัติใช้เวลาประมาณ 1 นาที

5.7 เติมน้ำลงไป bucket 2000 มิลลิลิตร โดยใช้ออกจาก pipette ที่ติดอยู่กับ water handling

5.8 นำ bucket วางลงในเครื่องให้ถูกต้องตรงตำแหน่งที่กำหนดไว้ จากนั้นใส่ combustion bomb ลงใน bucket สังเกตว่ามีฟองอากาศร้าวออกมากหรือไม่ ถ้ามีฟองอากาศร้าวออกมาก ห้ามทำการทดลองต่อ เพราะแสดงว่า combustion bomb มีการร้าวเกิดขึ้น ให้สังเกตุฟองอากาศร้าวออกมากที่จุดใดแล้วทำการเปลี่ยนอะไหล่ต่างๆดูนั้น

5.9 ทำการเชื่อมต่อสายไฟฟ้าทั้ง 2 ข้างให้ครบวงจรแล้วปิดฝาเครื่อง calorimeter

5.10 เลือกว่าจะทำการ determination (sample) หรือ standardization (Benzoic) จากนั้นให้กดปุ่ม start เครื่องจะตาม sample ID และนำหนักของสารตัวอย่างให้เราทำการป้อนค่า

5.11 หลังจากป้อนค่าเสร็จเครื่องจะทำงานโดยเริ่มจากช่วง PREPERIOD เพื่อปรับปรุงอุณหภูมิให้คงที่ จากนั้นจะได้ยินเสียงสัญญาณในการ Firing และเข้าสู่ช่วง POSTPERIOD เพื่อเสร็จสิ้นกระบวนการ

5.12 กดปุ่ม Report เพื่อแสดงผลการทดลอง

5.13 เปิดฝาเครื่องกรองสายไฟหน้าออกน้ำ combustion และ bucket ออกจากเครื่อง จากนั้นเปิด瓦ล์วที่หัว bomb เพื่อทำการระบายความดันออก เมื่อความดันระบายความดันออกหมดแล้ว ให้เปิดฝาออกเพื่อดูว่าสารตัวอย่างเผาไหม้หมดหรือไม่ ถ้าการเผาไหม้หมดถือว่าการทดลองล้มเหลว นำน้ำใน bucket ใส่คืนลงใน water handling

5.14 ล้าง combustion bomb ถ้าต้องการไทเทรตให้นำมาที่ได้จากการล้างนำไปไทเทรตต่อ

5.15 เมื่อเสร็จสิ้นการทดลองแล้วให้ปิดสวิตซ์ด้านหลังเครื่อง

ภาคผนวก ข

การหาชนิดและปริมาณเอทิลเอสเทอร์

ก. การคำนวณไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมันแต่ละชนิด

$$W_{TG(Fa)} = W_0 \times \% \text{ Fatty acid}$$

โดย

$W_{TG(Fa)}$ คือ น้ำหนักไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมัน

W_0 คือ น้ำหนักระยะต้นที่ใช้ (กรัม) [อัตราการไหล (มิลลิกรัม/ลิตร์) \times เวลาที่ใช้ในการเก็บตัวอย่าง (นาที) \times ความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร)]

%Fatty acid คือ ร้อยละของกรดไขมันแต่ละชนิดในน้ำมันพืช ซึ่งได้มาจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอเรชันอย่างสมบูรณ์ และวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่ได้ทั้งหมด โดยร้อยละของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแต่ละชนิดจะเท่ากับร้อยละของกรดไขมันชนิดนั้นในน้ำมันพืชตัวอย่าง

ข. การคำนวณปริมาณเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

1. เตรียมตัวอย่างในขวดเตรียมสาร (vial) ขนาด 2 มิลลิลิตร โดยการซั่งสารตัวอย่าง และสาร internal standard (Methyl heptadecanoate) พร้อมกับบันทึกน้ำหนักของสารทั้งสอง
2. ใส่ตัวทำละลาย (นอร์มอลเยปเทน) ลงในขวดเตรียมสาร (vial) จนมีปริมาตร 2 มิลลิลิตร
3. วิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องครุมาโทกราฟ
4. นำผลของพื้นที่ใต้กราฟของสาร internal standard และตัวอย่างเอทิลเอสเทอร์มาคำนวณหาร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

$$\% \text{ethyl ester} = \frac{\Sigma \text{area sample}}{\Sigma \text{area standard}} \times \frac{\text{weight standard}}{\text{weight sample}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ

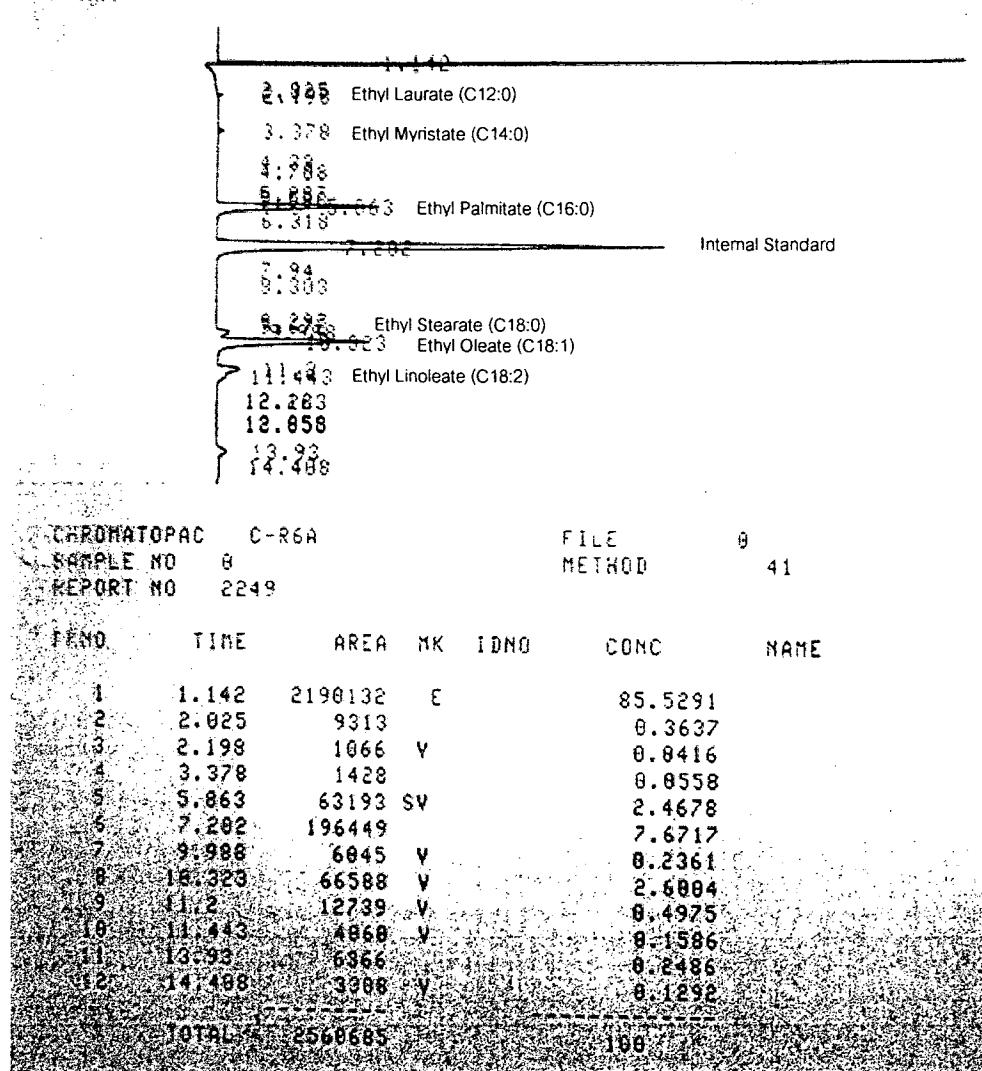
กำหนดให้น้ำหนักของตัวอย่างเท่ากับ 0.0244 กรัมและน้ำหนักของสาร *internal standard* เท่ากับ 0.0238 กรัม
พื้นที่ได้กราฟ(จากรูปที่ ข.1)

เอทิลลอเรต	=	1066
เอทิลสเตียเรต	=	1428
เอทิลปาล์มมิเตอต	=	63193
เอทิลสเตียเรต	=	6045
เอทิลโคลิเอต	=	66588
เอทิลลิโนลิเอต	=	12739
เอทิลऐปะเดคานอเอต	=	196449

$$\begin{aligned}
 \text{ผลรวมพื้นที่ได้กราฟของเอทิลเอสเทอร์ทั้งหมด} &= 1066 + 1428 + 63193 + 6045 \\
 &\quad + 66588 + 12739 \\
 &= 151059
 \end{aligned}$$

จากสมการการหาร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จะได้ว่า

$$\begin{aligned}
 \% \text{ethyl ester} &= \frac{151059}{196449} \times \frac{0.0238}{0.0244} \times 100 \\
 &= 73.74
 \end{aligned}$$



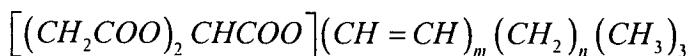
รูปที่ ช.1 ตัวอย่างการวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องคอมพิวเตอร์

ภาคผนวก C

การคำนวณสมบัติวิถุตของน้ำมันพีช

ก. การประมาณสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพีช [Espinosa, 2002]

โดยทั่วไปน้ำมันพีชประกอบไปด้วยโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งประกอบไปด้วยกลีเซอรอล 1 โมเลกุลและกรดไขมันอิสระ 3 โมเลกุล แต่กรดไขมันประกอบมีหลายชนิดและน้ำมันพีชต่างชนิดกันนั้นประกอบด้วยกรดไขมันที่ต่างกัน ทำให้ต้องมีการประมาณสูตรโมเลกุลโดยใช้ปริมาณของกรดไขมันแต่ละชนิด ซึ่งเขียนสูตรใหม่ได้เป็น



โดยค่า m จะเป็นตัวบอกราคาไม่อ้อมตัวของน้ำมันพีชแต่ละชนิดและค่า n จะบอกแนวโน้มน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพีช ทั้งสองค่าได้มาจากสมการ

$$n = \sum_{i=1}^N n_i x_i, \quad m = \sum_{i=1}^N m_i x_i$$

โดย x_i คือสัดส่วนในลของกรดไขมันแต่ละชนิด ตารางที่ C.1 แสดงข้อมูลสำหรับคำนวณสูตรโมเลกุลของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว ทำให้ได้ค่า m และ n ดังตาราง C.2 เมื่อได้สูตรโมเลกุลเฉลี่ยแล้วจึงทำการประมาณค่าสมบัติวิถุตตามหมู่ฟังก์ชันต่อไป

ตาราง C.1 ข้อมูลสำหรับคำนวณสูตรโมเลกุลของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

Fatty Acid Name	n_i	m_i	OPO	UPO
			x_i	x_i
Lauric acid(12:0)	30	0	0.02	0.01
Myristic acid(14:0)	36	0	0.05	0.01
Palmitic acid(16:0)	42	0	0.435	0.42
Stearic acid(18:0)	48	0	0.046	0.02
Oleic acid(18:1)	48	3	0.42	0.42
Linoleic acid(18:2)	48	6	0.089	0.14

ตารางที่ ค.2 ค่า n และ m สำหรับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

Refined Palm Oil		Used Palm Oil	
n	m	n	m
47.31	1.79	46.14	2.1
47	2	46	2

๙. การประมาณค่าสมบัติวิถุตตามหนู่พิงก์ชัน [Handbook of chemical engineering calculation, 1994; Perry's chemical engineers' handbook, c1997]

เมื่อหาสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพีชได้แล้วทำให้ทราบว่ามีหนู่พิงก์ชันใดเป็นองค์ประกอบ ซึ่งหนู่พิงก์ชันแต่ละชนิดจะมีค่าคงที่สำหรับคำนวณสมบัติวิถุตดังแสดงในตาราง ค.3 จากนั้นจะประมาณค่าสมบัติวิถุตจากจำนวนหนู่พิงก์ชันดังตารางการคำนวณ ค.4

ตาราง ค.3 ค่าคงที่ของหนู่พิงก์ชันต่างๆในน้ำมันพีช

Group Type	ΔT	ΔP	ΔV
(-CH ₃)	0.02	0.227	55
(-CH ₂)	0.02	0.227	55
(-CH-)	0.12	0.21	51
(=CH)	0.018	0.198	45
(-COO-),(ester)	0.047	0.47	80

จากการต่อไปนี้ด้านล่างจะได้สมบัติของน้ำมันพีชทั้งสองชนิดดังตาราง ค.5

$$T_c = T_b \left\{ 0.576 + \sum N \Delta T - \left[\sum N \Delta T \right]^2 \right\}^{-1}$$

$$P_c = MW [0.34 + N \Delta P]^{-2}$$

$$V_c = [40 + N \Delta V]$$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{R T_c}$$

เมื่อ T_b คือจุดเดือดของน้ำมันพืช ในหน่วยเคลวิน

MW คือ มวลโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืช ซึ่งได้จากหัวข้อ ก

ตาราง ค.4 ผลการคำนวณสมบัติวิภาคตสำหรับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

Group Type	N	ΔT	ΔP	ΔV	$N\Delta T$	$N\Delta P$	$N\Delta V$
(CH ₃ -)	3	0.02	0.227	55	0.06	0.681	165
(-CH ₂ -)	49	0.02	0.227	55	0.98	11.123	2695
(-CH-)	1	0.12	0.21	51	0.12	0.21	51
(=CH)	2	0.018	0.198	45	0.036	0.396	90
(-COO-),(ester)	3	0.047	0.47	80	0.141	1.41	240
Total				1.337	13.82	3241	

ตาราง ค.5 ผลการคำนวณสมบัติวิภาคตสำหรับน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

Group Type	ΔN	ΔT	ΔP	ΔV	$N\Delta T$	$N\Delta P$	$N\Delta V$
(-CH ₃ -)	3	0.02	0.227	55	0.06	0.681	165
(-CH ₂ -)	48	0.02	0.227	55	0.96	10.896	2640
(-CH-)	1	0.12	0.21	51	0.12	0.21	51
(=CH)	2	0.018	0.198	45	0.036	0.396	90
(-COO-),(ester)	3	0.047	0.47	80	0.141	1.41	240
Total				1.317	13.593	3186	

ตาราง ค 6 สมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์มน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

Critical Property	Vegetable Oil		Unit
	OPO	UPO	
T _c	2836	2420	K
P _c	4.898	5.064	atm
V _c	3.191	3.136	L/gmole

ค. การคำนวนปริมาตรต่อโมลของของผสมที่ภาวะเห็นอวิกฤต [Espinosa, 2002; Handbook of chemical engineering calculation, 1994; Perry's chemical engineers' handbook, c1997]

การคำนวนปริมาตรต่อโมลของของผสมระหว่างน้ำมันพืชและ.ethanol ที่ภาวะเห็นอวิกฤตจะคำนวนตามสมการของ Redlich-Kwong ซึ่งมีรูปที่ได้ดังสมการ

$$P = \frac{RT}{V - b} - \frac{a}{\sqrt{TV(V + b)}} ; a = \frac{0.42748R^2T^{2.5}}{P_c}, \quad b = \frac{0.08664RT}{P_c}$$

สำหรับสารบริสุทธิ์จะสามารถหาค่าคงที่ a และ b ได้โดยใช้อุณหภูมิและความดันวิกฤตโดยตรง แต่สำหรับสารผสมต้องหาสมบัติวิกฤตเฉลี่ย (Cross-critical properties) ตามสมการ

$$T_{cm} V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} V_{cij} \quad V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij}$$

$$z_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j z_{cij} \quad P_{cm} = \frac{z_{cm} RT_{cm}}{V_{cm}}$$

โดยเลือก Lorentz-Berthelot-type combining rule ตามสมการ

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} \quad P_{cij} = \frac{1}{V_{cij}} \sqrt{P_{ci} P_{cj} V_{ci} V_{cj}}$$

$$z_{cij} = 0.5(z_{ci} + z_{cj}) \quad V_{cij}^{1/3} = \frac{1}{2}(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3})$$

หลังจากได้สมบัติวิกฤตของสารผสมแล้ว จะสามารถหาค่าคงที่ a และ b ได้ซึ่งค่าที่ได้จะถือเป็นค่าคงที่ของสารผสม สุดท้ายจะสามารถคำนวนปริมาตรของสารผสมได้ตามสมการ

$$V^3 - \frac{RT}{P} V^2 + \frac{1}{P} \left(\frac{a}{\sqrt{T}} - bRT - Pb^2 \right) V - \frac{ab}{P\sqrt{T}} = 0$$

คำตوبของสมการที่ได้จะมี 3 ค่า โดยมีค่าที่เป็นจำนวนจริงเพียงค่าเดียว ซึ่งคือ ปริมาตรต่อโมลของสารผสมที่อัตราส่วนโดยโมล อุณหภูมิและอัตราการไอลที่ต้องการ

๔. การคำนวณเวลาสเปช

จากนิยามของเวลาสเปช ตามสมการ

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_{total}}$$

เมื่อ τ คือ เวลาสเปช ในหน่วยนาที

V คือ ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ ในหน่วย มิลลิเมตร

\dot{V}_{total} คือ อัตราการไอลเขิงปริมาตรรวม ในหน่วย มิลลิเมตรต่อนาที

ซึ่งอัตราการไอลเขิงปริมาตรรวมสามารถคำนวณจากอัตราการไอลโดยมวลของสารทั้งสองชนิดที่ทราบจากการออกแบบการทดลองและปริมาตรต่อโมลของสารผสมโดยเขียนเป็นสมการใหม่ได้ดังนี้

$$\tau = \frac{V}{\dot{m}_{total} \times v}$$

เมื่อ \dot{m}_{total} คือ อัตราการไอลโดยมวล ในหน่วย โมลต่อนาที ซึ่งได้จาก

$$\dot{m}_{total} = \frac{\dot{w}_{oil}}{MW_{oil}} + \frac{\dot{w}_{Ethanol}}{MW_{Ethanol}}$$

เมื่อ \dot{w}_{oil} คือ อัตราการไอลเขิงมวล ในหน่วย กรัมต่อนาที

MW คือ มวลโมเลกุล ในหน่วย กรัมต่อโมล