

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มโดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยน
ไอออนบวกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นายชิตวัช วิทยากุล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

KINETICS OF ESTERIFICATION OF PALM FATTY ACIDS CATALYZED BY
CATION EXCHANGE RESIN

Mr. Chittawat Wittayakool

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมัน
ปาล์มโดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวกเป็นตัวเร่ง
ปฏิกิริยา

โดย

นาย ชิตธวัช วิทยากุล

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

อาจารย์ ดร.เจดศักดิ์ ไชยคุนา

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เหมื่อนเดือน พิศาลพงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(อาจารย์ ดร.เจดศักดิ์ ไชยคุนา)

..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.อภิรักษ์ สุทธิธรรมา)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.ชวรงค์ดี เฟื่องนวกิจ)

ชิตธวัช วิทยาภูล : จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มโดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (KINETICS OF ESTERIFICATION OF PALM FATTY ACIDS CATALYZED BY CATION EXCHANGE RESIN) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อ.ดร. เจ็ดศักดิ์ ไชยคุนา, 65 หน้า.

งานวิจัยนี้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดไขมันปาล์มและเมทานอลโดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ทำการศึกษาความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม ผลกระทบของความเร็วรอบของการกวนสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ต่อการเกิดปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่า เมื่อใช้ความเร็วรอบในการกวนสารละลายตั้งแต่ 200 รอบต่อนาทีขึ้นไป ความเร็วรอบจะไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นของปฏิกิริยาจะสูงขึ้นเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มมากขึ้นหรืออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการกลับมาใช้ใหม่อย่างน้อย 4 ครั้ง พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 1.0026×10^4 กิโลแคลอรีต่อกิโลโมล

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2554.....

5170676221 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : ESTERIFICATION / ION-EXCHANGE RESIN / HETEROGEMEIOUS
CATALYSIS

CHITTAWAT WITTAYAKOOL : KINETICS OF ESTERIFICATION OF PALM
FATTY ACIDS CATALYZED BY CATION EXCHANGE RESIN. ADVISOR :
JIRDSAK TSCHEIKUNA, Ph.D., 65 pp.

In this study, esterification of palm fatty acids distillate and methanol, catalyzed by cation exchange resin, is carried out in a batch reactor. The effects of initial palm fatty acids concentration, stirrer speed, reactant molar ratio, reaction temperature, and reuse catalyst are investigated. Experimental results indicated that at stirred speed higher than 200 rpm, conversions of palm fatty acid do not vary with stirrer speed. The conversion of palm fatty acid increases with increase of reactant feed molar ratio as well as temperature. Catalyst can be reused at least four times. The activation energy was found to be 1.0026×10^4 kcal/kmol.

Department : Chemical Engineering Student's Signature

Field of Study : Chemical Engineering Advisor's Signature

Academic Year : 2011

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี เพราะได้รับความกรุณาจากหลายๆฝ่าย ผู้เขียนขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร.เจดศักดิ์ ไชยคุณา เป็นอย่างสูงที่ให้ทั้งคำแนะนำปรึกษาและความช่วยเหลือในทุกด้าน จนทำให้วิทยานิพนธ์เล่มนี้สำเร็จและเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร. อภินันท์ สุทธิธรรวัช และดร.ขจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำและแก้ไขข้อผิดพลาดจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และครอบครัว ที่สนับสนุนทั้งกำลังใจและกำลังทรัพย์ ทุกท่านที่มีส่วนให้ความสนับสนุนช่วยเหลือ รวมทั้งผู้ที่ไม่ได้กล่าวนามมา ณ ที่นี้ด้วย สำหรับคุณความดีอันเกิดจากงานวิจัยฉบับนี้ผู้วิจัยขอมอบแด่ผู้มีพระคุณทุกท่าน

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญภาพ.....	ฐ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
ขอบเขตงานวิจัย.....	2
ประโยชน์ที่ได้รับจากงานวิจัย.....	3
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
งานวิจัยที่ใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	8
จลนพลศาสตร์เคมี.....	11
อิทธิพลของอุณหภูมิต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา.....	12
งานวิจัยที่ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชัน.....	13
3. การทดลองและการวิเคราะห์.....	16
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	16
3.2 กระบวนการทดลอง.....	17
3.3 การวิเคราะห์.....	18
3.4 การคำนวณต่างๆ ในงานวิจัย.....	23
4. ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	29
4.1 ผลการวิเคราะห์สารตั้งต้น.....	29
4.2 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแอมเบอร์ลิสต์ ปีดี20.....	31
4.3 ผลกระทบของความเร็วยวของของการกวนสารละลายต่อการเกิดปฏิกิริยา.....	33
4.4 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม.....	35
4.4.1 ควบคุมให้ปริมาตรรวมของสารทั้งหมดที่ทำปฏิกิริยามีค่าคงที่.....	36

บทที่	หน้า
4.4.2 ความคืบหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันคงที่.....	38
4.5 แบบจำลองจลนพลศาสตร์ (Kinetic model).....	41
4.6 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	43
4.7 ผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม.....	46
4.8 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่.....	51
5. สรุปผลการวิจัย.....	53
รายการอ้างอิง.....	54
ภาคผนวก.....	56
ภาคผนวก ก.....	57
ภาคผนวก ข.....	58
ภาคผนวก ค.....	62
ภาคผนวก ง.....	65
ภาคผนวก จ.....	69
ภาคผนวก ฉ.....	73
ภาคผนวก ช.....	76
ภาคผนวก ซ.....	80
ภาคผนวก ฌ.....	81
ภาคผนวก ฎ.....	82
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	83

สารบัญญัตราจ

ตารางที่		หน้า
3.1	สารเคมีที่ใช้ในการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	16
3.2	สภาวะที่ใช้ในการทดลอง.....	18
3.3	แสดง Retention time ของเมทิลเอสเทอร์.....	20
3.4	ปริมาณน้ำหนักรของสารตัวอย่างที่ใช้ในการไตเตรตเพื่อหาค่าของกรด.....	21
4.1	คุณสมบัติของกรดไขมันปาล์ม.....	30
4.2	องค์ประกอบของกรดไขมันปาล์ม.....	30
4.3	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและแบบที่ใช้ตัวเร่ง.....	32
4.4	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม โดยใช้ความเร็วรอบในการกวนสารละลายที่แตกต่างกัน.....	33
4.5	สภาวะที่ใช้ในการทดลอง โดยควบคุมปริมาตรรวมของกรดไขมันปาล์ม และเมทานอลคงที่.....	36
4.6	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1, 3:1 และ 9:1 โดยควบคุมปริมาตรรวมคงที่.....	37
4.7	สภาวะที่ใช้ในการทดลอง โดยควบคุมน้ำหนักรของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันคงที่.....	38
4.8	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1, 3:1, 9:1 และ 12:1 โดยควบคุมน้ำหนักรของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันคงที่.....	39
4.9	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม 60, 70, 80 และ 90 องศาเซลเซียส.....	43

ตารางที่	หน้า
4.10	สภาวะที่ใช้ในการทดลอง ผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมัน..... 47
4.11	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันพาล์มที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันพาล์ม 0.65, 0.88 และ 1.32 กิโลโมลต่อลูกบาศก์เมตร... 47
4.12	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันพาล์มที่เวลาต่างๆ ในการทดสอบความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ 4 ครั้ง..... 51
ก-1	ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันพาล์ม 9:1 อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส..... 57
ข-1	ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 100 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันพาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส..... 58
ข-2	ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันพาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส..... 59
ข-3	ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 400 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันพาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส..... 60
ข-4	ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 600 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันพาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส..... 61
ค-1	ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันพาล์ม 1:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส..... 62
ค-2	ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันพาล์ม 3:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส..... 63
ค-3	ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันพาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส..... 64

ตารางที่	หน้า
ง-1 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส.....	65
ง-2 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 3:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส.....	66
ง-3 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส.....	67
ง-4 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 12:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส.....	68
จ-1 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส.....	69
จ-2 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส.....	70
จ-3 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส.....	71
จ-4 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส.....	72
ฉ-1 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 0.65 kmol/m ³ ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส.....	73

ตารางที่	หน้า
ฎ-2 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 0.88 kmol/m ³ ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส.....	74
ฎ-3 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 1.32 kmol/m ³ ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส.....	75
ช-1 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม (ใช้ครั้งแรก) อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส.....	76
ช-2 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม (ใช้ครั้งที่ 2) อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส.....	77
ช-3 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม (ใช้ครั้งที่ 3) อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส.....	78
ช-4 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม (ใช้ครั้งที่ 4) อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส.....	79
ช-1 ผลการทดลองในการวัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา.....	80
ญ-1 ผลการวิเคราะห์ของสารตัวอย่าง ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน อย่างสมบูรณ์ โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	82
ญ-2 ผลการวิเคราะห์ของสารตัวอย่าง เมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 7 ชั่วโมง.....	82

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	แสดงสมการเคมีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	5
2.2	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ของปฏิกิริยา.....	13
3.1	แสดงเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ใช้ในการทดลอง.....	17
3.2	แสดงโครมาโตแกรมของ เมทิลเอสเทอร์.....	19
4.1	แสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแอมเบอร์ลิสต์ ปีดี20.....	32
4.2	แสดงผลกระทบของความเร็วยวของของการกวนสารละลายต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม.....	34
4.3	แสดงขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	35
4.4	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มกับเวลา ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1, 3:1 และ 9:1 (ควบคุมปริมาตรรวมคงที่).....	37
4.5	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มกับเวลา ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1, 3:1, 9:1 และ 12:1 (ควบคุมน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันคงที่).....	39
4.6	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มกับเวลา ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	44
4.7	แสดงความสัมพันธ์ตามสมการที่ (4.9) ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	45
4.8	แสดงผลของอุณหภูมิ โดยการพล็อตกราฟระหว่าง $-\ln k$ และ $1/T$	46
4.9	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มกับเวลา เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์มต่างกัน.....	48
4.10	แสดงการเปรียบเทียบระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการคำนวณและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริง ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 0.65 กิโลโมลต่อลูกบาศก์เมตร.....	49
4.11	แสดงการเปรียบเทียบระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการคำนวณและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริง ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 0.88 กิโลโมลต่อลูกบาศก์เมตร.....	49

4.12	แสดงการเปรียบเทียบระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการคำนวณและ อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริง ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 1.32 กิโลโมลต่อลูกบาศก์เมตร.....	50
4.13	แสดงผลกระทบของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อค่าร้อยละการ เปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม.....	52

บทที่ 1

บทนำ

ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีสมบัติทางเชื้อเพลิงใกล้เคียงกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียม สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบภายในประเทศ และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ไบโอดีเซลมีสารที่เป็นองค์ประกอบหลักคือ เมทิลเอสเทอร์

การผลิตเมทิลเอสเทอร์ปัจจุบันนิยมผลิตผ่านปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งเอกพันธ์ชนิดเบส เนื่องจากให้ร้อยละผลได้และอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง สารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตเมทิลเอสเทอร์ คือน้ำมันพืช ได้แก่ น้ำมันมะพร้าว น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันปาล์ม และน้ำมันที่ผ่านการประกอบอาหารมาแล้ว เป็นต้น น้ำมันแต่ละชนิดมีองค์ประกอบและสิ่งเจือปนแตกต่างกันออกไป หนึ่งในสิ่งเจือปนเหล่านั้น คือกรดไขมันอิสระ

โดยมีการศึกษาผลกระทบของกรดไขมันอิสระที่มีต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน พบว่าเมื่อมีปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชปริมาณมาก ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอัลคาไลด์จะสามารถทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระก่อให้เกิดสบู่เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการอย่างยิ่ง เนื่องจากเป็นการลดการกระตุ้นในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยา และทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ลดลงอย่างมาก นอกจากนี้สบู่ที่เกิดขึ้นจะขัดขวางกระบวนการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ [1]

น้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระมากกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้ร้อยละผลได้ของอัลคิลเอสเทอร์ในการผลิตผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันลดลง เนื่องจากกรดไขมันอิสระสามารถทำปฏิกิริยากับตัวเร่งชนิดอัลคาไลด์ก่อให้เกิดสบู่ ทำให้แยกอัลคิลเอสเทอร์ออกจากกลีเซอรินได้ยาก [2]

เหตุผลดังกล่าวจึงจำเป็นต้องมีกระบวนการเพื่อลดปริมาณของกรดไขมันอิสระ ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การกลั่นแยก การทำปฏิกิริยาเคมี และการเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้กลายเป็นเมทิลเอสเทอร์ ด้วยการทำปฏิกิริยากับเมทานอลเรียกปฏิกิริยานี้ว่า ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน เป็นต้น เนื่องจากงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการผลิตเมทิลเอสเทอร์ ดังนั้นการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นวิธีการลดปริมาณกรดไขมันอิสระที่น่าสนใจ

การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสามารถกระทำได้หลายวิธี เช่น การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในสภาวะเหนือวิกฤต เป็นต้น เมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งมีข้อเสียคือ กัดกร่อน และการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก ขณะที่การทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในสภาวะเหนือวิกฤตสามารถแก้ปัญหาคือการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่มีข้อจำกัดทางด้านค่าใช้จ่ายสูง เนื่องจากต้องใช้อุณหภูมิและความดันสูงในการเกิดปฏิกิริยา [3] ดังนั้นจึงคาดว่า การใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยลดปัญหาต่างๆ ที่กล่าวมา

โครงการวิจัยนี้ทำการศึกษาการลดปริมาณกรดไขมันปาล์ม โดยใช้เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวกแอมเบอร์ลิสต์ บีดี 20 (Amberlyst BD20) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ตัวแปรที่ทำการศึกษา ได้แก่ ผลกระทบของความเร็วรอบของการกวนสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม โดยศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่ออัตราการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม ได้แก่ ผลกระทบของความเร็วรอบของการกวนสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมัน และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

ขอบเขตของการวิจัย

ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีตัวแปรที่ทำการศึกษาดังต่อไปนี้

1. ความเร็วรอบของการกวนที่ความเร็ว 100, 200, 400 และ 600 รอบต่อนาที
2. อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่อัตราส่วน 1:1, 3:1 และ 9:1
3. อุณหภูมิการทำปฏิกิริยาในช่วง 60 ถึง 90 องศาเซลเซียส
4. ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 0.65 ถึง 1.32 กิโลโมลต่อลูกบาศก์เมตร

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถนำข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่ได้จากการทดลองไปประยุกต์ใช้ในการออกแบบกระบวนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สำหรับในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎี และงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง ซึ่งเป็นข้อมูลที่ได้มีการศึกษา ค้นคว้า เพื่อนำมาประยุกต์ใช้กับงานวิจัยนี้

แฟตตี้ แอซิด เมทิลเอสเทอร์ (Fatty Acid Methyl Ester) หรือที่คนทั่วไปมักเรียกสั้นๆว่า เมทิลเอสเทอร์นั้น คือ สารประกอบจำพวกเอสเทอร์ ที่มีสูตรโมเลกุล CH_3COOR โดยที่ R คือ หมู่อัลคิล (Alkyl) ของกรดไขมันอิ่มตัวหรือไม่อิ่มตัว การเรียกชื่อเมทิลเอสเทอร์จะเปลี่ยนไปตาม ชนิดของกรดไขมัน เช่น เมื่อกรดโอเลอิกทำปฏิกิริยากับเมทานอล เราจะเรียกสารเอสเทอร์ที่เป็น ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยานั้นว่า เมทิลโอเลเอต ในทำนองเดียวกันถ้ากรดสเตียริกทำปฏิกิริยากับ เมทานอล เราจะเรียกผลิตภัณฑ์ที่ได้ว่า เมทิลสเตียเรต เป็นต้น

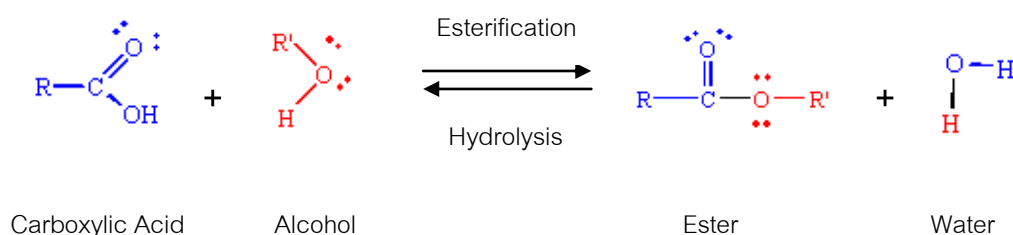
เมทิลเอสเทอร์สามารถผลิตโดยวิธีการต่างๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับความเหมาะสมในด้านต่างๆ โดย ทางอุตสาหกรรมส่วนใหญ่นิยมผลิตผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยการใช้ตัวเร่ง เอกพันธ์ชนิดเบส เนื่องจากให้ร้อยละผลได้ และอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง แต่การผลิตด้วยวิธีนี้มี ข้อจำกัด คือน้ำมันพืชที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาคควรมีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เนื่องจากกรดไขมันสามารถทำปฏิกิริยากับตัวเร่งเอกพันธ์ชนิดเบส เกิดสบู่เป็น ผลิตภัณฑ์ ซึ่งมีผลทำให้การแยกเมทิลเอสเทอร์ออกจากกลีเซอรินกระทำได้ยาก [2] ด้วยเหตุผล ดังกล่าวจึงต้องมีกระบวนการเพื่อลดปริมาณของกรดไขมันอิสระ ซึ่งสามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่

1. การกลั่นแยก โดยใช้ไอน้ำ ตัวอย่างเช่น Martins และคณะ [4] ทำการศึกษาสภาวะที่ใช้ในการกลั่นแยกกรดไขมันอิสระออกจากน้ำมันถั่วเหลือง โดยทดลองใช้อุณหภูมิช่วง 100-180 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนสาร 1.5-23 กรัมต่อนาที ความดัน 10^6 บาร์ จากผลการทดลองพบว่า ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่จะขึ้นอยู่กับทั้งอุณหภูมิ และอัตราการป้อนสาร โดยเมื่อใช้อุณหภูมิต่ำจะคงเหลือปริมาณกรดไขมันอิสระใน สารตั้งต้นอยู่มาก ขณะที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่มี ปริมาณลดลง เพื่อให้การกลั่นมีประสิทธิภาพควรใช้อุณหภูมิสูงกว่า 140 องศา เซลเซียส
2. การทำปฏิกิริยากับสารละลายไซเตียมไฮดรอกไซด์หรือไซเตียมคาร์บอเนต ให้เกิดสบู่ จากนั้นแยกสบู่ออกด้วยวิธีหมุนเหวี่ยง โดยจะต้องล้างค้างที่มากเกินพอออกจมน้ำมัน มีสภาพเป็นกลาง

3. การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยนำน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระมาทำปฏิกิริยากับ แอลกอฮอล์ ซึ่งได้อัลคิลเอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์

จากกระบวนการลดปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยวิธีต่างๆ จะเห็นว่ากรกลั่นแยกต้องใช้ อุณหภูมิสูง ซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองพลังงาน ขณะที่การทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีการสูญเสียน้ำมันในปริมาณสูง แต่การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน นอกจากจะเป็นการลด ปริมาณกรดไขมันอิสระ ยังสามารถให้อัลคิลเอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ ดังนั้นการลดกรดไขมันอิสระ โดยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน จึงเป็นวิธีที่น่าสนใจ

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน คือ ปฏิกิริยาเคมีที่ใช้กรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์เป็น สารตั้งต้นของปฏิกิริยาและได้เอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ เป็นปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ โดย ปฏิกิริยาผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันจะเรียกว่า ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งสามารถแสดง สมการเคมีดังรูป 2.1



รูปที่ 2.1 แสดงสมการเคมีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

ดังนั้นในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน จึงมักใช้แอลกอฮอล์ให้มากเกินไป เพื่อที่จะทำ ให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปทางขวาของสมการ ทำให้ได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์มากขึ้น ใน ปัจจุบันพบว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถกระทำได้หลายวิธีดังนี้

- การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

วัชรินทร์ งามสะอาด [5] ทำการศึกษาการผลิตเมทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีสองขั้นตอน โดยใช้ของ ผสมของน้ำมันปาล์มโอเลอิน และกรดไขมันที่เป็นสารตั้งต้นในอัตราส่วนร้อยละ 4.5 โดยน้ำหนัก ของกรดไขมันในน้ำมันปาล์มโอเลอิน โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ การทดลองขั้นแรกเป็นการทำ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 150 200 และ 250 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 14.7 500 และ 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่อัตราส่วนโดยโมลของ

เมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 3:1 6:1 และ 9:1 ขั้นตอนที่สองเป็นการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อผลิตเมทิลเอสเทอร์ โดยใช้โซเดียมเมทิลเลทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และความดันบรรยากาศ ผลการทดลองแสดงว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มสามารถเกิดขึ้นได้เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 150 องศาเซลเซียส และความดันสูงกว่า 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว สภาวะที่เหมาะสมที่สามารถลดปริมาณกรดไขมันจากร้อยละ 4.5 เหลือร้อยละ 2 คือที่อุณหภูมิสูงกว่า 150 องศาเซลเซียส ความดันสูงกว่า 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 ในเวลา 1 ชั่วโมง ผลการทดลองในขั้นตอนที่สอง สามารถให้ค่าร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ ร้อยละ 90 ในเวลา 1 ชั่วโมง

- การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรด

Ghadge, S.V. and H. Raheman [2] ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 19 โดยทำการผลิตด้วยวิธี 2 ขั้นตอน ในขั้นตอนแรกกรดซัลฟิวริกร้อยละ 1 โดยปริมาตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนที่สองใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.7 โดยมวลต่อปริมาตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าการทำปฏิกิริยาขั้นตอนแรกสามารถลดปริมาณกรดไขมันจนน้อยกว่าร้อยละ 1 และเมื่อสิ้นสุดกระบวนการทั้งสองขั้นตอนสามารถให้ร้อยละผลได้เท่ากับ ร้อยละ 98

จากตัวอย่างข้างต้นจะเห็นว่าทั้งสองวิธีสามารถลดปริมาณของกรดไขมันอิสระได้อย่างมีประสิทธิภาพ แต่ทั้ง 2 วิธีดังกล่าวก็มีข้อเสียเช่นกัน โดยเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งมีข้อเสียคือ กัดกร่อนและการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก ขณะที่การทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในสภาวะเหนือวิกฤต สามารถแก้ปัญหาของการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่มีข้อจำกัดทางด้านค่าใช้จ่ายสูง เนื่องจากต้องใช้อุณหภูมิ และความดันสูงในการทำปฏิกิริยา [3] ดังนั้นจึงคาดว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธุ์จะช่วยแก้ปัญหาต่างๆ ที่กล่าวมา

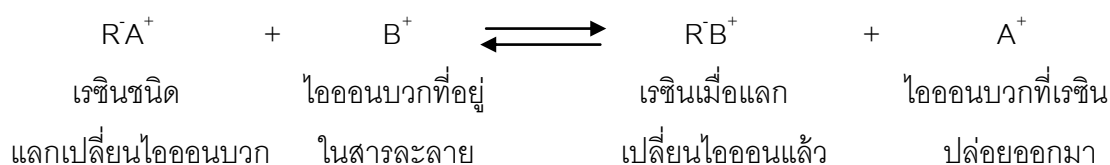
จึงมีการศึกษาค้นคว้าโดยการใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อลดปริมาณของกรดไขมันอิสระ เนื่องจากการใช้การใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ไม่จำเป็นต้องล้างผลิตภัณฑ์ และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ ทำให้ประหยัดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิต เป็นต้น

เรซิน เป็นสารประกอบโมเลกุลขนาดใหญ่ หรือที่เราเรียกกันว่า พอลิเมอร์ ที่มีโครงสร้างแบบสามมิติ (Three-dimensional network) ที่เกิดจากการรวมตัวของสารประกอบโมเลกุลเดี่ยวหรือโมโนเมอร์นั่นเอง ซึ่งโครงสร้างของเรซินสามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วนคือ ส่วนที่ไม่มีประจุซึ่ง

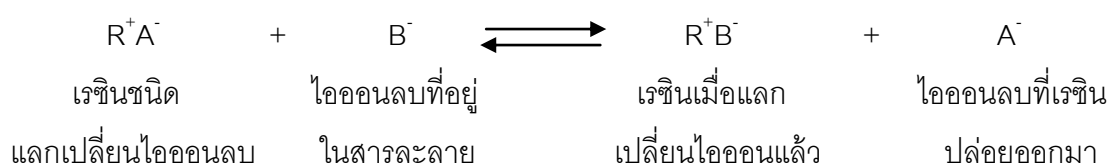
เป็นส่วนหลักของโครงสร้างเรซิน ไม่ละลายในตัวทำละลายทั่วไป และส่วนที่มีประจุซึ่งเกาะกระจายอยู่อย่างสม่ำเสมอกับโครงสร้างของเรซินด้วยพันธะโควาเลนต์ (functional group)

โดยทั่วไปเรซินแลกเปลี่ยนไอออนสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ

1. เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cation exchange resin) เป็นเรซินที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน (functional group) เช่น $-OH$, $-COOH$, $-PO(OH)_2$ และ $-SO_3H$ เป็นต้น โดยทั่วไปแล้วเรซินชนิดนี้สามารถทำปฏิกิริยากับไอออนบวกที่อยู่ใกล้เคียงในสารละลายได้ ซึ่งสามารถเขียนปฏิกิริยาทั่วไปได้ดังนี้



2. เรซินชนิดแลกเปลี่ยนไอออนลบ (Anion – exchange resin) คือ เรซินที่ประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชัน เช่น หมู่อะมิโน ($-NH_2$) ทั้งไพรมารี (Primary, 1°) เซเคินดารี (Secondary, 2°) และเทอร์เชียรี (Tertiary, 3°) และหมู่ควอเทอร์นารีแอมโมเนียม (Quaternary ammonium group) ซึ่งสามารถจะทำปฏิกิริยากับไอออนลบจากสารละลายที่อยู่ใกล้เคียงได้เขียนปฏิกิริยาทั่วไปได้ ดังนี้



แต่ถ้าแบ่งเรซินตามหมู่ฟังก์ชันจะสามารถแบ่งได้เป็น 4 ชนิด คือ

1. เรซินแลกเปลี่ยนประจุบวกแบบกรดแก่ (Strong acid cation exchanger) หมายถึงเรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นกรดแก่ เช่น ซัลโฟนิก (SO_3H) ฟอสโฟนิก (H_2PO_4) อยู่ในพอลิเมอร์ เมื่อมีการแลกเปลี่ยน ไฮโดรเจนจะหลุดออกจากเฟสของแข็งและเข้าไปอยู่ในเฟสของเหลว ในขณะที่เดียวกันไอออนที่อยู่ในเฟสของเหลวก็จะมาติดอยู่กับเฟสของแข็ง เรซินชนิดนี้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนสูงกว่าเรซินแลกเปลี่ยนประจุบวกแบบกรดอ่อน แต่การรีเจนเนอเรต จะทำได้ยากกว่า

2. เรซินแลกเปลี่ยนประจุบวกแบบกรดอ่อน (Weak acid cation exchanger) หมายถึง เรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นกรดอ่อน เช่น หมู่คาร์บอกซิล (COOH) ติดอยู่กับพอลิเมอร์ เรซินชนิดนี้ไม่เป็นที่นิยมนำไปใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออนมากเท่าเรซินชนิดกรดแก่ เนื่องจากมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำกว่า แต่มีข้อดีคือ สามารถทำการรีเจนเนอเรตได้ง่ายกว่า
3. เรซินแลกเปลี่ยนประจุลบแบบเบสแก่ (Strong basic anion exchanger) หมายถึง เรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นเบสแก่ เช่น ควอเตอร์นารี เอมีน
4. เรซินแลกเปลี่ยนประจุลบแบบเบสอ่อน (Weak basic anion exchanger) หมายถึง เรซินที่มีหมู่ฟังก์ชันเป็นเบสอ่อน เช่น ไพรมารี เอมีน ($\text{CH}_2\text{NH}_2(\text{CH}_3)^+$), เซเคิลดารี เอมีน ($\text{CH}_2\text{NH}(\text{CH}_3)_2^+$) และเทอร์เชียรี เอมีน ($\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$) เป็นต้น

งานวิจัยที่ใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

Liu, Y., L. Wang, and Y. Yan [6] ทำการศึกษาการผลิตเมทิลเอสเทอร์ด้วยวิธี 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และขั้นตอนที่สองใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 0.8 โดยน้ำหนักของน้ำมัน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เช่น อุณหภูมิ อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมัน ปริมาณของเรซิน ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา เป็นต้น จากผลการทดลองพบว่า เรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก D002 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ภายใต้สภาวะการทดลองที่เหมาะสมคือ ใช้เรซินร้อยละ 18 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน 1:9 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง สามารถให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ ร้อยละ 97 และเมื่อนำมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนที่สอง สามารถให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ ร้อยละ 97.4

Park, J.-Y., D.-K. Kim, and J.-S. Lee [7] ได้ทำการศึกษาโดยเปรียบเทียบผลกระทบของน้ำที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันที่มีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด คือ แอมเบอร์ลิสต์-15 (Amberlyst 15) และ แอมเบอร์ลิสต์ บีดี20 (Amberlyst BD20) โดยใช้น้ำมันที่มีปริมาณของกรดไขมันอิสระที่ต่างแตกต่างกัน 3 ชนิด ได้แก่ น้ำมันที่มีปริมาณร้อยละของกรดไขมัน โดยน้ำหนัก 2.5 50 และ 99.8 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 80 องศาเซลเซียส ความดัน 4 kgf/cm^2 อัตราการกวนสาร 20 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลคือ 1:6 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของน้ำมัน จากผลการทดลองพบว่า แอมเบอร์ลิสต์-

15 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลงเมื่อนำกลับมาใช้ใหม่ แต่ แอมเบอร์ลิสต์ บีดี 20 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีดังเดิม ดังนั้นแอมเบอร์ลิสต์ บีดี 20 จึงมีคุณสมบัติที่เหมาะสมกว่าในการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระในปริมาณสูง

Marchetti, J.M., V.U. Miguel, and A.F. Errazu [8] ทำการศึกษาเกี่ยวกับการนำเรซินชนิดเบสแก่มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระ โดยใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยา โดยศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลกระทบต่อการศึกษา ได้แก่ อัตราส่วนของเอทานอลและเรซินต่อน้ำมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิ ปริมาณของกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมัน การนำเรซินกลับมาใช้ใหม่ และการเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของเรซิน 2 ชนิด จากผลการทดลองสรุปว่า เรซินชนิด Dowex monosphere 550A ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของปฏิกิริยามากกว่าเรซินชนิด Dowex upcore Mono A-625 โดยเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสุดท้ายสูงขึ้นตามไปด้วย เมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันมากขึ้นทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงสูงขึ้น ขณะที่การเพิ่มปริมาณของเรซินไม่มีผลกระทบต่อระบบมากเท่าไร โดยสามารถทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันเริ่มต้นมีปริมาณมากขึ้นจะทำให้เกิดการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น นอกจากนี้การนำเรซินชนิด Dowex monosphere 550A มาใช้เร่งปฏิกิริยาใหม่อีกครั้งโดยไม่ผ่านการรีเจนเนอเรชันจะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงต่ำกว่าร้อยละ 25 ดังนั้นการนำกลับมาใช้ใหม่จำเป็นต้องผ่านการรีเจนเนอเรชัน

Ozby, N., N. Oktar, and N.A. Tapan [9] ทำการศึกษากำนำเรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดกรดมาใช้ในการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ผ่านการประกอบอาหาร โดยเรซินที่นำมาใช้ในการทดลองได้แก่ แอมเบอร์ลิสต์ -15 แอมเบอร์ลิสต์ -35 แอมเบอร์ลิสต์ -16 และโดเวกเอชซีอาร์ – ดับบีว 2 โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 50 และ 60 องศาเซลเซียส ปริมาณของเรซินที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ ร้อยละ 1 และ 2 โดยน้ำหนัก เมทานอลร้อยละ 20 โดยปริมาตร และกวนด้วยความเร็ว 1500 รอบต่อนาที จากการทดลองสรุปว่า เมื่อใช้ แอมเบอร์ลิสต์ -15 ร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก โดยใช้อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระมากที่สุดคือ ร้อยละ 45.7 ซึ่งสามารถสรุปว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระจะเพิ่มขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นและใช้ปริมาณของเรซินเพิ่มขึ้น และคุณสมบัติทางกายภาพของเรซินเป็นตัวแปรที่สำคัญที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของเรซิน

Yaohui Feng และคณะ (2010) [3] ศึกษาความสามารถในเร่งปฏิกิริยาของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวก 3 ชนิด ได้แก่ เอ็นเคซี - 9, 001 x 7 และ ดี 67 เพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้น้ำมันที่เหลือจากการทอดอาหาร ซึ่งมีค่าของกรดเท่ากับ 13.7 มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมของน้ำมัน เป็นสารตั้งต้น โดยการทดลองจะใช้น้ำมัน 10 กรัม ทำปฏิกิริยากับเมทานอล 1.2-8.7 กรัม ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออน 0.6-2.4 กรัม ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในช่วง 333 ถึง 341 องศาเซลเซียส โดยจะเลือกเรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุดมาศึกษาปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยา เช่น ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมัน และ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา เป็นต้น จากผลการทดลองสามารถสรุปว่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนจาก ร้อยละ 6 ถึง ร้อยละ 20 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณเรซินในช่วงร้อยละ 20 ถึง ร้อยละ 24 ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันจะค่อนข้างคงที่ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 333 ถึง 339 องศาเซลเซียส จะมีผลให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันเพิ่มขึ้น แต่เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 339 องศาเซลเซียส จะได้รับร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันลดลง อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันเพิ่มขึ้นมีผลทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันเพิ่มขึ้น โดยเมื่อใช้ อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6 ต่อ 1 จะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันสูงที่สุด ขณะที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมงให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันดีที่สุด โดยเรซินแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดคือ เอ็นเคซี - 9 ซึ่งให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันสูงที่สุดคือร้อยละ 90

จากงานวิจัยที่กล่าวมาข้างต้นเป็นการศึกษาตัวแปรที่มีผลกระทบต่อการศึกษาเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยช่วงของสภาวะต่างๆที่เหมาะสมในการทดลองสามารถสรุปได้ดังนี้

- อุณหภูมิ อยู่ในช่วง 60-90 องศาเซลเซียส
- อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 1:6-1:9
- ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อยู่ในช่วง ร้อยละ 10 - 20 โดยน้ำหนักของน้ำมัน
- เวลาในการทำปฏิกิริยา 4-6 ชั่วโมง

จลนพลศาสตร์เคมี [10]

จลนพลศาสตร์เคมีเป็นวิชาที่กล่าวถึงอัตราเร็วและกลไกของการเปลี่ยนแปลงของสารเคมีหนึ่งไปเป็นอีกสารเคมีหนึ่ง อัตราเร็วมีหน่วยเป็นมวลของสารทำปฏิกิริยาที่สูญหายไป หรือมวลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (โมล) ต่อหน่วยเวลา ส่วนกลไกหมายถึง กระบวนการทั้งหมดที่เกี่ยวข้องกับโมเลกุลของปฏิกิริยาไม่ว่าเกิดขึ้นพร้อมกันหรือเกิดขึ้นตามลำดับ ยังผลให้ได้อัตราเร็วปฏิกิริยาปรากฏ

อัตราเร็วปฏิกิริยานั้นไม่สามารถตรวจวัดได้โดยตรง แต่ต้องวิเคราะห์จากข้อมูลที่ได้จากการทดลอง อัตราเร็วปฏิกิริยานั้นมีอิทธิพลของอัตราการถ่ายเทมวลหรือความร้อนของมวลเข้ามาเกี่ยวข้อง การวิเคราะห์หาอัตราเร็วปฏิกิริยาในตัว (intrinsic rate) จึงต้องตัดอิทธิพลของการถ่ายเทมวลหรือความร้อนของมวลออก

อัตราเร็วปฏิกิริยา หมายถึง จำนวนมวลหรือโมลของสารตั้งต้นหรือผลิตภัณฑ์ที่เปลี่ยนแปลงต่อเวลา ซึ่งสามารถนิยามอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้หลายรูปแบบ เช่น

$$r_i = \frac{1}{V} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad v \text{ คือ ปริมาตรของของไหล}$$

$$r_i' = \frac{1}{w} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad w \text{ คือ มวลของของแข็ง}$$

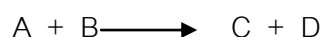
$$r_i'' = \frac{1}{S} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad S \text{ คือ พื้นที่ผิวของของแข็ง}$$

$$r_i''' = \frac{1}{V_s} \cdot \frac{dn_i}{dt} \quad V_s \text{ คือ ปริมาตรของแข็ง}$$

เป็นต้น

โดยปฏิกิริยาเอกพันธุ์ส่วนใหญ่อ้างอิงโดยใช้ปริมาตรของของเหลว ขณะที่ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถอ้างอิงนิยามดังกล่าวได้ทั้งหมดตามความเหมาะสม

นอกจากนี้ อัตราเร็วปฏิกิริยาสามารถแสดงได้ด้วยสมการของผลคูณระหว่างความเข้มข้นของสารทำปฏิกิริยาซึ่งกำลัง ตัวอย่างเช่น



อัตราเร็วปฏิกิริยาตามสมการข้างบนเขียนในรูปทั่วไปได้ดังนี้

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

โดยที่ α เป็นอันดับของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับ A และ β เป็นอันดับของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับ B ซึ่ง k เป็นค่าคงที่ปฏิกิริยา (rate constant) ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารทำปฏิกิริยา แต่ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิซึ่งจะกล่าวต่อไป

ผลรวม $\alpha + \beta$ เป็นอันดับของปฏิกิริยา อันดับของปฏิกิริยาไม่จำเป็นต้องเป็นเลขจำนวนเต็ม อาจเป็นเศษส่วนหรือ 0 ก็ได้

อิทธิพลของอุณหภูมิต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา

อัตราเร็วปฏิกิริยาเป็นสัดส่วนกับความเข้มข้นของสารองค์ประกอบและแปรผันตามค่าคงที่ของปฏิกิริยาซึ่งมีตัวแปรต่างๆเข้ามามีอิทธิพล โดยอุณหภูมิตัวแปรสำคัญที่สุด

โดยทั่วไปอัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีส่วนมากขึ้นกับอุณหภูมิตามสมการ Arrhenius (Arrhenius equation) สำหรับปฏิกิริยา

$$k = Ae^{\frac{-E}{RT}}$$

โดยที่ A หมายถึง แฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor)

E หมายถึง พลังงานก่อกัมมันต์ (activation energy)

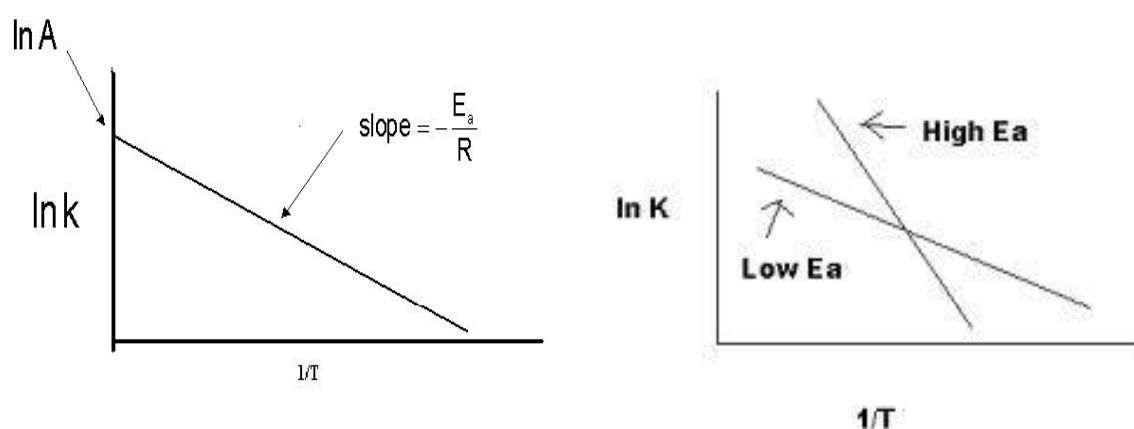
R หมายถึง ค่าคงที่ของแก๊สอุดมคติ (gas constant)

T หมายถึง อุณหภูมิ หน่วยเป็น เคลวิน

ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ E สามารถคำนวณได้โดยการเปลี่ยนรูปสมการ ให้เป็นสมการเชิงเส้นตรง ดังนี้

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT}$$

ถ้าทำการทดลองตรวจวัดค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วนำมาพล็อต $\ln k$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเส้นตรงตามรูปที่ 2.2 ซึ่งมีความชันเท่ากับ $-E/R$ จากความชันนี้สามารถนำไปหาค่า E ได้ เมื่อพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าสูง จะพบว่าค่า K จะเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว



รูปที่ 2.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ของปฏิกิริยา

งานวิจัยที่ทำการศึกษากลไกของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชัน

QU Yixin และคณะ [11] ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันระหว่างกรดแลคติกกับไอโซบิวทานอล และนอร์มัลบิวทานอลโดยใช้ เว็บลิสต์ ดี009 (Weblyst D009) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนี้ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการกวน ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของสารตั้งต้น และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยข้อมูลที่ได้รับจากการทดลองจะถูกอธิบายความสัมพันธ์ด้วยแบบจำลอง 3 แบบ คือ Pseudo-homogeneous, Langmuir-Hinshelwood และ Eley-Rideal ตามลำดับ จากผลการทดลองสรุปว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิหรือเพิ่ม

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยที่ร้อยละการเปลี่ยนแปลงที่สมดุลของกรดแลคติกจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดแลคติก เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากการทดลองมาจำลองด้วย 3 วิธีดังที่กล่าวมา ผลปรากฏว่าทั้ง 3 แบบ สามารถอธิบายจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีไฟเคชันระหว่างกรดแลคติกกับไอโซบิวทานอลและนอร์มัลบิวทานอลได้ดีมีความคลาดเคลื่อนเพียงเล็กน้อย ฉะนั้นการใช้แบบจำลองแบบ Pseudo-homogeneous มีความสะดวกมากกว่า เนื่องจากมีรูปแบบทางคณิตศาสตร์ที่ง่ายกว่า

Alime Izci and Feyza Bodur [12] ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีไฟเคชันระหว่างกรดอะซิติกและไอโซบิวทานอล โดยใช้ 1,4-ไดออกเซน เป็นตัวทำละลายในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 318-348 องศาเซลเซียส อัตราการกวน 400-700 รอบต่อนาที เรซินแลกเปลี่ยนไอออน 0.5 – 1.5 กรัม ต่อ สารตั้งต้น 1 ลิตร อัตราส่วนโดยโมลของกรดอะซิติกกับไอโซบิวทานอลคือ 1:1 เรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่ใช้ในการทดลองคือ โดเวก 50 ดับเบิลยูเอ็กซ์ 2 และแอมเบอร์ไลต์ ไออาร์-120 จากผลการทดลองพบว่า โดเวก 50 ดับเบิลยูเอ็กซ์ 2 มีความสามารถเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าแอมเบอร์ไลต์ ไออาร์-120 โดยที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิหรือปริมาณของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน แต่อัตราการกวนและขนาดของเรซินไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเมื่อไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 59.3 กิโลจูลต่อโมล เมื่อใช้โดเวก 50 ดับเบิลยูเอ็กซ์ 2 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 1.745 กิโลจูลต่อโมล แสดงว่าโดเวก 50 ดับเบิลยูเอ็กซ์ 2 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์ ไอโซบิวทิว อะซิเตต สูง

Alenezi et al. [13] ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของกรดไขมันอิสระ ที่ทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤต แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่สภาวะดังนี้ ความดัน 10 เมกกะปาสคาล อุณหภูมิในช่วง 250-320 องศาเซลเซียส อัตราการกวน 430-1630 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 0.7:1 - 7:1 ผลการทดลองพบว่า ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่ามากขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ และอัตราส่วนของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ เมื่อใช้ความเร็วรอบของการกวนมากกว่า 850 รอบต่อนาที พบว่าจะไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ และเมื่อใช้อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 7:1 พบว่าสามารถให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงถึง ร้อยละ 97 ภายในระยะเวลา 5 นาที ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาไปข้างหน้ามีค่าเท่ากับ 72 กิโลจูลต่อโมล

สิทธิชัย สมทราย [14] ทำการศึกษาจลพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริไฟเคชันของกรดไขมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการทดลองทำในถังปฏิกรณ์แบบกะ ที่อุณหภูมิ 60, 100, 150 200, 250 และ 300 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 500 และ 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มเท่ากับ 1:1 5:1 และ 10:1 แต่ละการทดลองใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 300 นาที ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริไฟเคชันของกรดไขมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ การเพิ่มอุณหภูมิมีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นในช่วง 90 นาทีแรก และเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาที่เวลาประมาณ 100 นาที แต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริไฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ขึ้นกับความดัน และพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริไฟเคชันของกรดไขมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าประมาณ 31.5 กิโลจูลต่อโมล

บทที่ 3

การทดลองและการวิเคราะห์

การทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง โดยจะแบ่งเนื้อหาออกเป็น 3 หัวข้อ ได้แก่ ส่วนแรกจะกล่าวถึงวัตถุประสงค์และสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง ส่วนที่สองอธิบายถึงวิธีการทดลอง และ ส่วนสุดท้ายอธิบายการวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

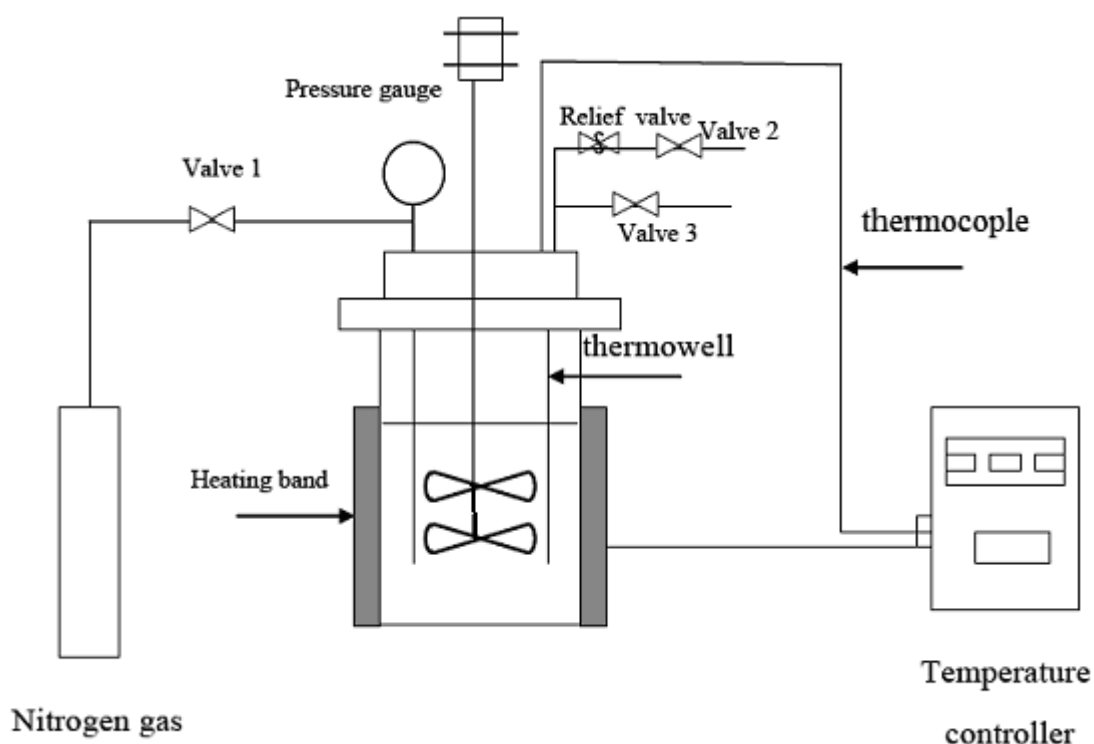
นอกเหนือจากกรดไขมันปาล์มที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา สารเคมีอื่นๆ ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและการวิเคราะห์ผลการทดลอง มีหลายชนิดดังแสดงในตาราง 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ชื่อสาร	เกรด/ความบริสุทธิ์
Methanol	industrial
Iso-propanol	industrial
Toluene	industrial
Heptane	99%
Potassium Hydroxide	analytical reagent
Methyl Decanoate	analytical reagent

3.2 กระบวนการทดลอง

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ที่มีความจุขนาด 2 ลิตร ติดตั้งไปกวนแบบ six-bladed จำนวนสองใบพัด อุณหภูมิภายในเครื่องปฏิกรณ์ถูกวัดด้วย เทอร์โมคัพเบิล (thermocouple) ซึ่งต่อกับชุดควบคุมอุณหภูมิ (temperature controller) เพื่อให้ได้อุณหภูมิตามต้องการ



รูปที่ 3.1 แสดงเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่ใช้ในการทดลอง

ขั้นตอนการทำการทดลอง

1. บรรจุเรซินแลกเปลี่ยนไอออนลงในตะกร้าอะลูมิเนียม แล้วนำไปติดตั้งบริเวณระหว่างใบพัดทั้งสองของเครื่องปฏิกรณ์
2. นำสารตั้งต้นที่เตรียมไว้เทลงในเครื่องปฏิกรณ์
3. ทำการไล่อากาศที่มีอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยก๊าซไนโตรเจน
4. ปรับความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยก๊าซไนโตรเจน จนกระทั่งความดันมีค่า 5 bar
5. ให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ จนกระทั่งถึงอุณหภูมิที่ต้องการ จึงเริ่มจับเวลา
6. เก็บตัวอย่างที่เวลา 15, 30, 45, 60, 120, 180, 240, 360 และ 420 นาที

7. นำสารตัวอย่างมาทำการระเหยเพื่อกำจัดเมทานอลและน้ำ จากนั้นนำมาวิเคราะห์ด้วยการไตรต

ตารางที่ 3.2 สภาวะที่ใช้ในการทดลอง

สภาวะที่ใช้ในการทดลอง	
สารตั้งต้น	: กรดไขมันปาล์ม
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	: 60, 70, 80, 90
ความเร็วรอบของการกวนสาร (รอบต่อนาที)	: 100, 200, 400, 600
ความดัน (บาร์)	: 5
อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน	: 1, 3, 9, 12

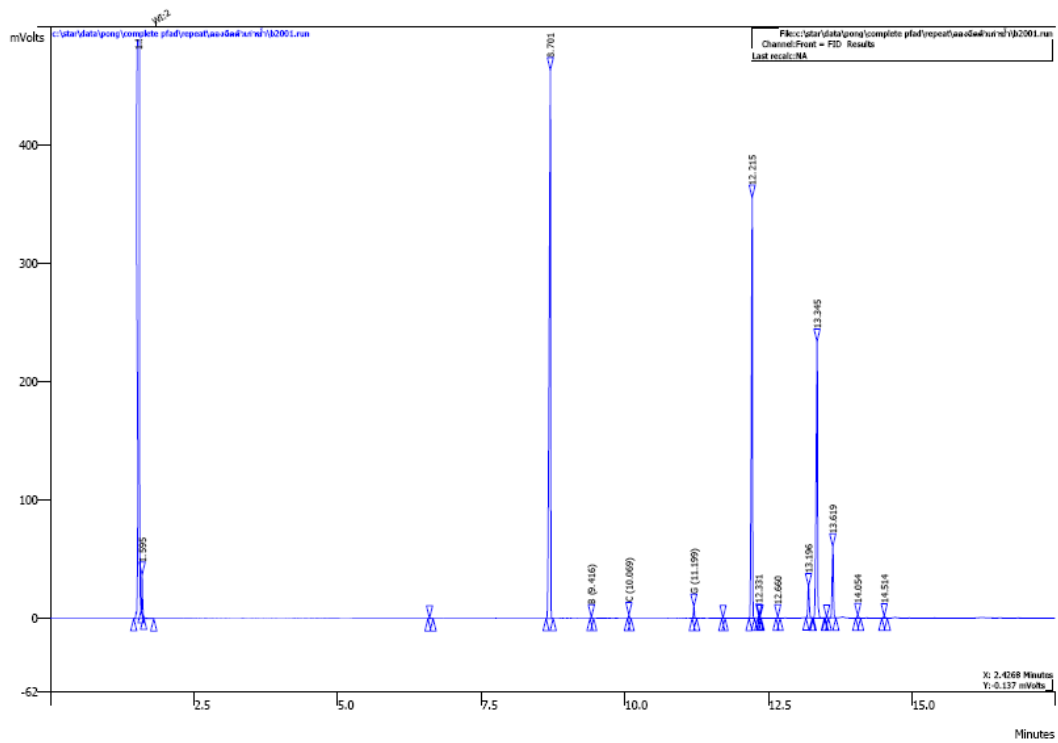
3.3 การวิเคราะห์

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิคการวิเคราะห์ 2 เทคนิค คือ เทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีซึ่งในที่นี้จะใช้วิเคราะห์เพื่อหาค่าประกอบของสารตั้งต้นที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการทดลอง และเทคนิคการไทเตรตซึ่งใช้วิเคราะห์หาค่าของกรดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

3.3.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้จะทำการวิเคราะห์หาค่าประกอบของกรดไขมัน โดยการทำปฏิกิริยากับเมทานอล โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเปลี่ยนสารตั้งต้นให้กลายเป็นเมทิลเอสเทอร์ ทำซ้ำกระทั่งสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี varian รุ่น 3800 คอลัมน์แบบคาปิลารี รุ่น innowax m 20, เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 มิลลิเมตร, ความยาว 30 เมตร และความหนาชั้นฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร โดยใช้ตัวตรวจวัดแบบ เพรรมไอออนไนซ์ (flame ionization detector) ใช้ก๊าซฮีเลียม ความดัน 10 psig เป็นแก๊สพา อุณหภูมิ injector และ detector 300 องศาเซลเซียส อุณหภูมิ คอลัมน์เริ่มต้น 80 องศาเซลเซียส เพิ่มอุณหภูมิด้วยอัตรา 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จนกระทั่ง คอลัมน์มีอุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส จากนั้นคงอุณหภูมิไว้ 5 นาที Methyl Decanoate ถูกใช้

เป็น internal standard และใช้ heptane เป็นตัวทำละลาย โดยทำการเปรียบเทียบ retention time ของเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดกับ methyl esters standard ดังแสดงในรูป 3.2 และตาราง 3.3



รูปที่ 3.2 แสดงโครมาโตแกรมของ เมทิลเอสเทอร์

ตาราง 3.3 แสดง Retention time ของเมทิลเอสเทอร์

Retention time (min)	Peak of sample
1.529	Heptane
8.700	Methyl Decanoate
11.198	Methyl Myristate
12.214	Methyl Palmitate
12.330	Methyl Palmitoleate
13.195	Methyl Stearate
13.343	Methyl Oleate
13.617	Methyl Linoleate
13.795	Methyl Linolenate

3.3.2 ค่าของกรด

ค่าของกรด เป็นสิ่งบ่งชี้ถึงปริมาณกรดไขมันที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์ กล่าวโดยนัยคือ ปริมาณของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในหน่วยมิลลิกรัม ที่ใช้ทำปฏิกิริยาพอดีกับกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง 1 กรัม จนกระทั่งสารตัวอย่างเป็นกลาง (Neutralize) ดังนั้นค่าของกรดสามารถบ่งบอกว่าปฏิกิริยาเกิดมากน้อยเพียงใด โดยในงานวิจัยนี้จะทำการไตเตรตตามมาตรฐาน AOCS Official method Cd-3D-63

สารเคมีที่ใช้

- สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
- ตัวทำละลายซึ่งเป็นสารผสมระหว่างไอโซโพรพานอล ร้อยละ 50 โดยปริมาตร และโทลูอีน ร้อยละ 50 โดยปริมาตร
- สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน ร้อยละ 1 ในไอโซโพรพานอล

วิธีการ

1. หยอดฟีนอล์ฟทาลีน 2 มิลลิลิตร ในตัวทำละลายที่เตรียมไว้ 125 มิลลิลิตร ทำให้เป็นกลางด้วย โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
2. หาปริมาณน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ต้องใช้ จากตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ปริมาณน้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ในการไตเตรตเพื่อหาค่าของกรด

ค่าของกรด	น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)	ความคลาดเคลื่อนของน้ำหนัก
0-1	20	0.05
1-4	10	0.02
4-15	2.5	0.01
15-75	0.5	0.001
มากกว่า 75	0.1	0.0002

3. ชั่งน้ำหนักสารตัวอย่าง ลงในขวดรูปชมพู่
4. เติมตัวทำละลายที่เตรียมไว้ 125 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ โดยก่อนทำการไตเตรต สารตัวอย่างต้องละลายหมด (บางกรณีอาจจำเป็นต้องให้ความร้อนเพื่อช่วยในการละลาย)
5. เขย่าขวดไปพร้อมๆ กับการไตเตรต จนกระทั่งสารละลายมีสีชมพู (ปรากฏสีชมพูนานอย่างน้อย 30 วินาที)

3.3.3 ค่าสaponนิฟิเคชัน (Saponification)

ค่าสaponนิฟิเคชัน คือ จำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ใช้ในการไฮโดรไลซ์ไขมัน หรือน้ำมันอย่างสมบูรณ์ จำนวน 1 กรัม สามารถบ่งชี้ขนาดโมเลกุล หรือน้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบในโมเลกุลของไขมัน หรือน้ำมันนั้น ๆ

สารเคมีที่ใช้

- สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.5 N
- สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ (Alcoholic potassium hydroxide)
- สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน
- โทลูอีน

วิธีการ

1. ชั่งสารตัวอย่าง 2 กรัม ลงในขวดรูปชมพู่
2. เติมโทลูอีน 25 มิลลิลิตร และให้ความร้อนจนสารตัวอย่างละลาย
3. เติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 50 มิลลิลิตร
4. กระทำซ้ำตามข้อ 1-3 อีกขวด แต่ไม่ใส่สารตัวอย่างเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ
5. ต่อขวดรูปชมพู่เข้ากับ condenser และให้ความร้อน เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. หลังจากนั้น เติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีน 1 มิลลิลิตร แล้วไตเตรตด้วย สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.5 N จนกระทั่งสีชมพูจางหายไป แล้วบันทึกปริมาตรของสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้

3.4 การคำนวณต่างๆ ในงานวิจัย

3.4.1 การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Respond Factor)

ค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Respond Factor) มีนิยามดังนี้

$$\begin{aligned} \text{แฟกเตอร์ตอบสนอง} &= \frac{\text{พื้นที่ของเมทิลเอสเทอร์} \times \text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง (Weight of I.S.)}}{\text{พื้นที่ของสารตัวอย่าง (Area of I.S.)} \times \text{น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์}} \quad (3.1) \\ (\text{Response factor}) & \end{aligned}$$

3.4.2 การคำนวณหาปริมาณสารประกอบประเภทเมทิลเอสเทอร์

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์} &= \frac{\text{น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์}}{\text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง}} \times 100 \quad (3.2) \\ (\% \text{Methyl Esters}) & \end{aligned}$$

ปริมาณสารประกอบประเภทเมทิลเอสเทอร์คำนวณได้จาก

$$\begin{aligned} \text{ปริมาณสารประกอบ} &= \frac{\text{พื้นที่ของเมทิลเอสเทอร์} \times \text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง (Weight of I.S.)}}{\text{พื้นที่ของสารตัวอย่าง} \times \text{แฟกเตอร์ตอบสนอง (Response Factor)}} \quad (3.3) \\ \text{เมทิลเอสเทอร์} & \end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณสารประกอบประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันปาล์มที่ใช้เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา ซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้

- พื้นที่ของสารประกอบประเภทเมทิลเอสเทอร์ที่มีจำนวนคาร์บอน 16 อะตอม = 612724
- น้ำหนักของสารประกอบประเภทเมทิลเอสเทอร์ที่มีจำนวนคาร์บอน 16 อะตอม =

0.00418

- พื้นที่ของสารตัวอย่าง = 1369049
- น้ำหนักของสารตัวอย่าง = 0.01034 กรัม
- แฟกเตอร์ตอบสนองของสารประกอบประเภทเมทิลเอสเทอร์ 16 อะตอม = 1.1

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.3 ซึ่งจะมีค่าดังนี้

$$\frac{\text{ปริมาณสารประกอบประเภท เมทิลเอสเทอร์ (กรัม)}}{506467 \times 0.0358} = \frac{843598 \times 1.1}{0.019}$$

หลังจากนั้นสามารถคำนวณหาร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ได้จาก

- ปริมาณสารประกอบประเภทเมทิลเอสเทอร์ที่มีจำนวนคาร์บอน 16 อะตอม (ปาล์มมิติก) = 0.019 กรัม
- ปริมาณสารตัวอย่าง = 0.041 กรัม

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.2 ซึ่งจะมีค่าดังนี้

$$\frac{\text{ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ (\%Methyl Esters)}}{0.019} = \frac{0.041}{0.041} \times 100 = 47$$

3.4.3 การคำนวณค่าของกรด (Acid value) ตามมาตรฐาน AOCS Cd 3D-63

สามารถคำนวณหาค่าของกรดได้ดังนี้

$$\text{ค่าของกรด} = \frac{56.1 \times N \times (A-B)}{w} \quad (3.4)$$

โดยกำหนด A คือ ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร)

B คือ ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไตเตรตกับตัวทำละลายที่ไม่มีสารตัวอย่าง (blank) (มิลลิลิตร)

N คือ ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (โมลต่อลิตร)

w คือ น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าของกรดของกรดไขมันปาล์ม ซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้

- ปริมาณน้ำหนักตัวอย่าง = 0.1784 กรัม
- สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ = 7.2 มิลลิลิตร
- สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไตเตรต blank = 0.2 มิลลิลิตร
- ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ = 0.087 โมลต่อลิตร

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.4 จะได้ดังนี้

$$\text{ค่าของกรด} = \frac{56.1 \times 0.087 \times (7.2 - 0.2)}{0.1784} = 193$$

3.4.4 การคำนวณค่า Saponification ตามมาตรฐาน AOCS Official Method Cd 3b-

76

$$\text{Saponification Value} = \frac{(B-S) \times (N)}{W} \times 56.1 \quad (3.5)$$

โดยกำหนด B = ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริก ที่ใช้ในการไตเตรต blank (มิลลิลิตร)

S = ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริก ที่ใช้ในการไตเตรตสารตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

N = ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก

W = น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)

ตัวอย่างการคำนวณหาค่า Saponification Value ของกรดไขมันปาล์ม ซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้

- ปริมาตรกรดไฮโดรคลอริก ที่ใช้ในการไตเตรต blank = 29.2 มิลลิลิตร
- ปริมาตรกรดไฮโดรคลอริก ที่ใช้ในการไตเตรตสารตัวอย่าง = 22.2 มิลลิลิตร
- ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก = 1 โมลต่อลิตร
- น้ำหนักของสารตัวอย่าง = 2.0099 กรัม

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.5 จะได้ดังนี้

$$\text{Saponification Value} = \frac{(29.2-22.2) \times (1)}{2.0099} \times 56.1 = 195.47$$

3.4.5 การคำนวณมวลโมเลกุลเฉลี่ย

$$M = \frac{56108-12.67(SV-AV)}{SV} \quad (3.6)$$

โดยกำหนด M = มวลโมเลกุลเฉลี่ยของกรดไขมัน

SV = ค่าสaponนิฟิเคชัน

AV = ค่าของกรด

ตัวอย่างการคำนวณมวลโมเลกุลของกรดไขมันปาล์ม จากค่าของกรดและค่าสaponนิฟิเคชัน

$$M = \frac{56108-12.67(195.47-193)}{195.47} = 286$$

3.4.6 การคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นของปฏิกิริยา

ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มสามารถคำนวณได้ 2 วิธี คือ 1) คำนวณจากผลการวิเคราะห์ค่าของกรด 2) คำนวณจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี

3.4.6.1 คำนวณจากผลการวิเคราะห์ค่าของกรด

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลง} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \quad (3.7)$$

(conversion)

โดยกำหนด $A_0 =$ ค่าของกรดของสารตั้งต้นที่เวลา $t = 0$

$A_t =$ ค่าของกรดของสารตั้งต้นที่เวลานั้นๆ

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม ที่เวลา 420 นาที ความเร็วรอบของการกวนสารละลาย 200 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 9:1 อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสของปฏิกิริยา ซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้

- ค่าของกรดที่เวลา $t = 0$ นาที มีค่าเท่ากับ 186.3
- ค่าของกรดที่เวลา $t = 420$ นาที มีค่าเท่ากับ 15.45

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.6 จะได้ดังนี้

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลง} = \frac{186.3 - 15.45}{186.3} = 91.7$$

(conversion)

3.4.6.2 คำนวณจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลง} = \frac{\text{ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของสารตัวอย่าง} \times 100}{\text{ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันปาล์มที่เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์}} \quad (3.8)$$

(conversion)

ตัวอย่างการคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม ของสารตัวอย่างที่ทดลองโดยใช้สภาวะความเร็วรอบของการกวนสารละลาย 200 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 9:1 อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสของปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยา 420 นาที พบว่ามีค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 82.52

จากข้อมูลการวิเคราะห์ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ของการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม โดยการใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยาจนกระทั่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ พบว่ามีค่าร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 92.57

แทนค่าลงในสมการที่ 3.8 จะได้

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลง} &= \frac{82.52}{92.57} \times 100 = 89.14 \\ \text{(conversion)} & \end{aligned}$$

จากการคำนวณหาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มทั้งสองวิธี พบว่าค่าที่ได้มีค่าใกล้เคียงกัน ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มจากผลการวิเคราะห์ค่าของกรด

3.4.7 การคำนวณค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน

เนื่องจากผลการทดลองที่ได้ในแต่ละครั้งอาจมีความคลาดเคลื่อน ดังนั้นเพื่อให้ผลการทดลองที่ได้มีความน่าเชื่อถือ จึงต้องมีการทดลองซ้ำ เพื่อหาค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน โดยมีสูตรดังนี้

$$\begin{aligned} \text{ค่าเฉลี่ย} &= \frac{\sum X}{n} \\ \text{(average value)} & \end{aligned} \quad (3.9)$$

$$\begin{aligned} \text{ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน} &= \sqrt{\frac{\sum (X - \bar{X})^2}{n}} \\ & \end{aligned} \quad (3.10)$$

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม โดยทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาดังนี้ ความเร็วรอบของการกวนสารละลาย อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ผลการทดลองจะถูกนำเสนอและ อภิปราย ตามลำดับดังต่อไปนี้

- 4.1 ผลการวิเคราะห์สารตั้งต้น
- 4.2 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแอมเบอร์ลิสต์ บีดี20
- 4.3 ผลกระทบของความเร็วยรอบของการกวนสารละลาย
- 4.4 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม
- 4.5 แบบจำลองจลนพลศาสตร์
- 4.6 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน
- 4.7 ผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม
- 4.8 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

4.1 ผลการวิเคราะห์สารตั้งต้น

กรดไขมันปาล์มที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นของงานวิจัยนี้เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่น น้ำมันปาล์ม ซึ่งต้องการแยกกรดไขมันปาล์มออกจากน้ำมันปาล์มเพื่อให้ไขมันปาล์มมีความบริสุทธิ์มากขึ้น กรดไขมันปาล์มมีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลที่อุณหภูมิห้อง และเมื่อให้ความร้อนจะหลอมเหลว โดยกรดไขมันปาล์มจะถูกนำมาวิเคราะห์เพื่อหาค่าของกรด และค่าสะaponifiเคชัน (Saponification) ตามมาตรฐาน AOCS Official Method Cd 3D-63 และ AOCS Official Method Cd 3b-76 ตามลำดับ ซึ่งจากสามารถนำค่าทั้งสองมาคำนวณหาโมเลกุลของกรดไขมันปาล์มได้ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 คุณสมบัติของกรดไขมันปาล์ม

คุณสมบัติ	กรดไขมันปาล์ม
Acid Value (mg KOH/g)	193
Saponification Value,(mg KOH/g)	195
Melting Point, °C	43
Molecular Weight, (g/mol)	286

การวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันปาล์ม สามารถทำได้โดยการเปลี่ยนกรดไขมันปาล์มให้อยู่รูปของเมทิลเอสเทอร์ แล้วทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟี ซึ่งพบว่าทั้งกรดไขมันปาล์มมีองค์ประกอบหลักคือ กรดปาล์มมิติก และกรดโอเลอิก ดังแสดงในตารางที่ 4.2

จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันปาล์มดังกล่าว สามารถนำมาคำนวณหามวลโมเลกุลของกรดไขมันปาล์มได้เช่นเดียวกัน มวลโมเลกุลของกรดไขมันปาล์มที่คำนวณได้มีค่าเท่า 270 โดยแสดงวิธีการคำนวณในภาคผนวก ฉ

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของกรดไขมันปาล์ม

องค์ประกอบ		กรดไขมันปาล์ม (ร้อยละขององค์ประกอบ)
Myristic Acid	C14:0	1.1
Palmitic Acid	C16:0	47
Palmitoleic Acid	C16:1	0.1
Stearic Acid	C18:0	4
Oleic Acid	C18:1	38
Linoleic Acid	C18:2	9.4
Linolenic Acid	C18:3	0.3

4.2 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแอมเบอร์ลิสต์ ปีดี 20

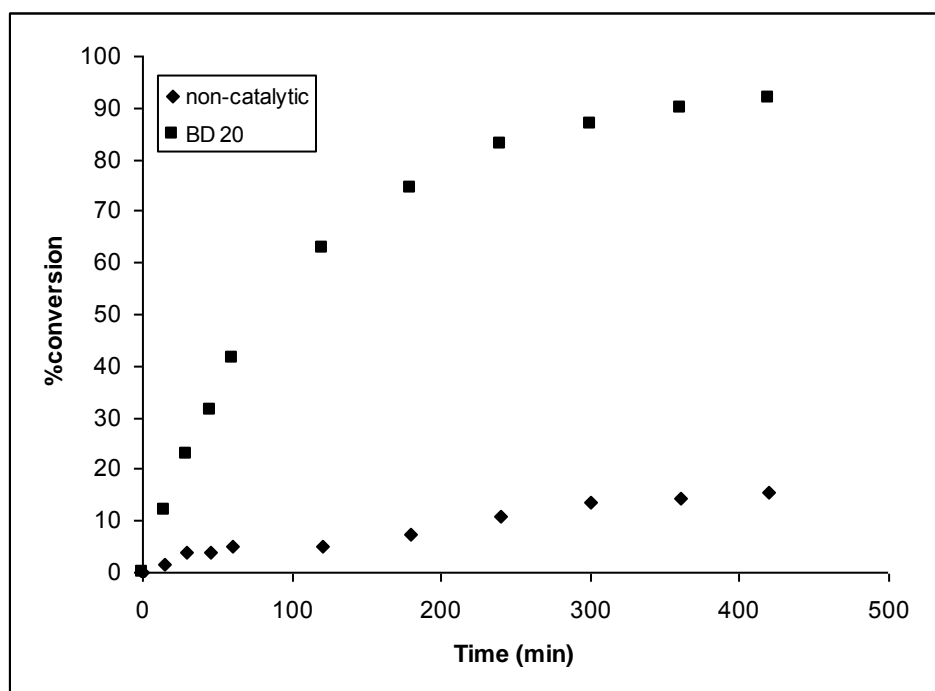
เพื่อแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของแอมเบอร์ลิสต์ ปีดี 20 ดังนั้นจึงทำการทดลองเปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและแบบที่ใช้แอมเบอร์ลิสต์ ปีดี 20 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะความเร็วรอบของการกวนสารละลาย 200 รอบต่อนาที ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนเมทานอลต่อกรดไขมัน 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

ผลการทดลองแสดงในภาคผนวก ก เมื่อนำผลการทดลองมาคำนวณให้อยู่ในรูปร้อยละ การเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.1 ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ในกรณีที่ไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันจะเกิดได้เพียงเล็กน้อย แต่ในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 60 นาทีแรก จะมีค่าสูงมาก และมีค่าลดลงเมื่อเวลาผ่านไป ซึ่งสังเกตได้จากความชันของกราฟ โดยสามารถอธิบายผลดังกล่าวได้ด้วย หลักการของกฎอัตรา (rate law) ดังนี้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้น ดังนั้นในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยามีความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์มสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงมีค่าสูง ในขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์มมีค่าลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงมีค่าลดลงตามไปด้วย

ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Gan, M. และคณะ [15] ที่ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันที่มีอยู่ในน้ำมันซึ่งมีค่าของกรดเท่ากับ 40.06 mg KOH / g โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 15:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง และใช้เฟอร์ริกซัลเฟตซึ่งอยู่บนตัวรองรับแอคทีฟคาร์บอน ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า เมื่อไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแทบจะไม่เกิดขึ้น

ตารางที่ 4.3 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและแบบที่ใช้ตัวเร่ง

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม	
	ไม่ใช้ตัวเร่ง	ใช้ตัวเร่ง
0	0.0	0.0
15	1.6	12.2
30	3.9	22.8
45	4.1	31.5
60	4.9	41.4
120	5.0	62.9
180	7.4	74.5
240	11.0	83.0
300	13.6	86.7
360	14.4	89.8
420	15.7	91.7



รูปที่ 4.1 แสดงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแอมเบอร์ลิสต์ บีดี 20

4.3 ผลกระทบของความเร็วยรอบของการกวนต่อการเกิดปฏิกิริยา

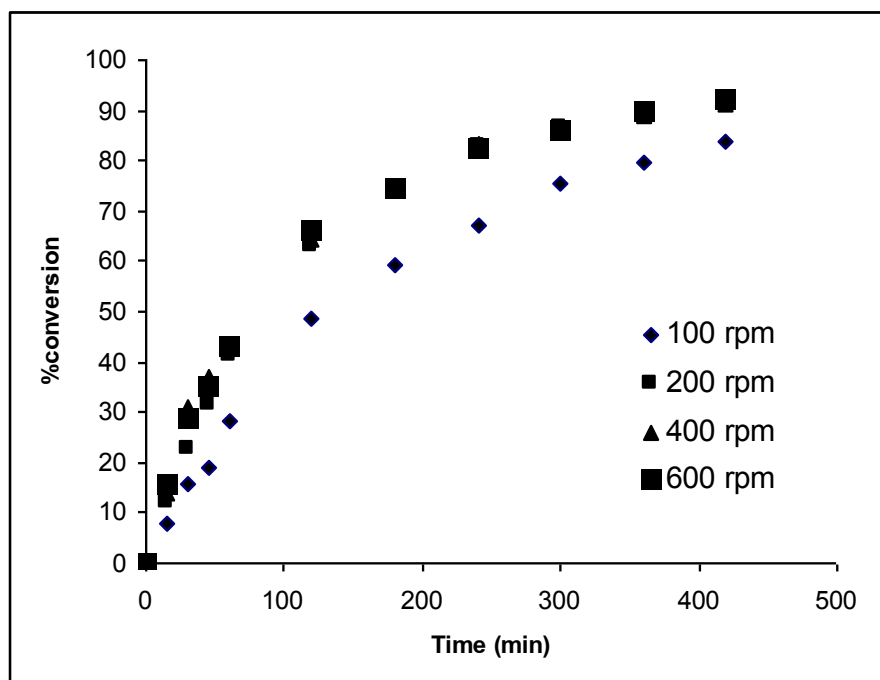
การใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจัดเป็นปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ซึ่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ มีการถ่ายเทมวล 2 ลักษณะ คือ การถ่ายเทมวลภายนอก (external mass transfer) และการถ่ายเทมวลภายใน (internal mass transfer) การถ่ายเทมวลภายนอก เป็นการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นจากเฟสของเหลวผ่านชั้นฟิล์มสุผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขณะที่การถ่ายเทมวลภายใน เป็นการแพร่ของสารตั้งต้นเข้าสู่ภายในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา

ดังนั้นการศึกษาอัตราเร็วของปฏิกิริยาในตัว จำเป็นต้องลดอิทธิพลของการถ่ายเทมวลให้มีความน้อยที่สุด จนกระทั่งไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นจึงทำการศึกษาผลกระทบของความเร็วยรอบการกวนสารละลายต่อการเกิดปฏิกิริยา ในช่วงความเร็ว 100-600 รอบต่อนาที ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนเมทานอลต่อกรดไขมัน 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

ผลการทดลองแสดงในภาคผนวก ข และเมื่อนำผลการทดลองมาคำนวณให้อยู่ในรูปของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม สามารถดังได้ตารางที่ 4.4 และรูปที่ 4.2

ตารางที่ 4.4 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม โดยใช้ความเร็วยรอบในการกวนสารละลายที่แตกต่างกัน

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม			
	100 rpm	200 rpm	400 rpm	600 rpm
0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	7.8	12.2	14.0	15.7
30	15.6	22.8	31.1	28.6
45	18.8	31.5	36.9	35.2
60	28.1	41.4	43.4	42.8
120	48.7	62.9	64.5	66.3
180	59.2	74.5	74.2	74.4
240	67.3	83.0	83.5	82.5
300	75.3	86.7	85.4	86.2
360	79.6	89.8	88.8	89.7
420	83.8	91.7	91.3	92.3



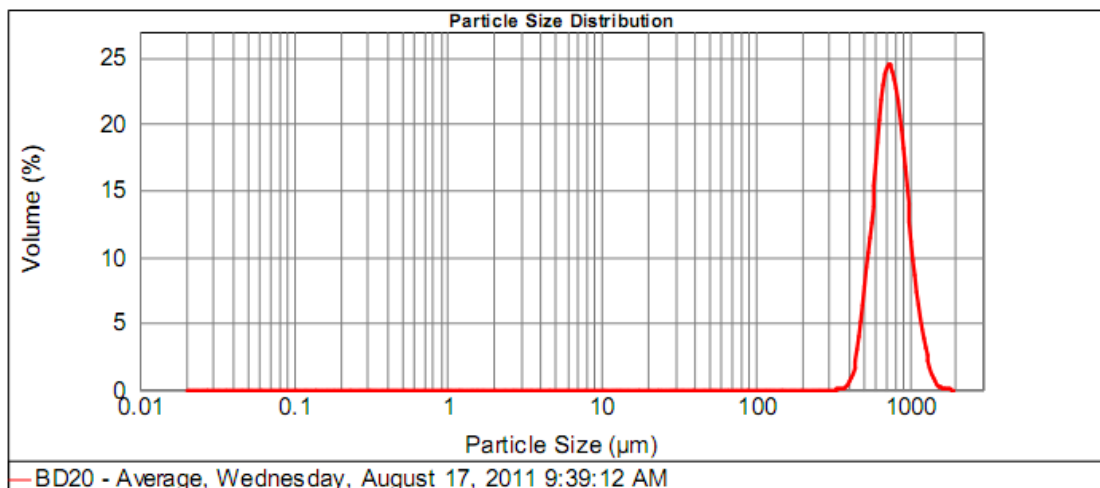
รูปที่ 4.2 แสดงผลกระทบของความเร็วรอบของการกวนสารละลายต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันพาล์ม

จากผลการทดลองในรูปที่ 4.2 พบว่าเมื่อเพิ่มความเร็วรอบของการกวนสารละลายจาก 100 เป็น 200 รอบต่อนาที ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันพาล์มมีค่ามากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แสดงว่าความเร็วรอบของการกวนมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา หรือกล่าวอีกอย่างหนึ่งคือ ขั้นตอนการถ่ายเทมวลภายนอกเป็นขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยา

ในทางตรงข้ามเมื่อทำการเพิ่มความเร็วรอบเป็น 200, 400 และ 600 รอบต่อนาที พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันพาล์มไม่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าความเร็วรอบของการกวนสารละลายตั้งแต่ 200 รอบต่อนาที ขึ้นไป จะไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา (การถ่ายเทมวลภายนอกไม่ใช่ขั้นตอนควบคุมอัตราเร็วของปฏิกิริยา) ดังนั้นการทดลองต่อไปจะใช้ความเร็วรอบในการกวนสารละลาย 200 รอบต่อนาที เพื่อลดอิทธิพลของการถ่ายโอนมวลภายนอก

เมื่อพิจารณาการถ่ายเทมวลภายใน พบว่าแอมเบอร์ลิสต์ บีดี 20 ซึ่งใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ มีขนาดอนุภาคเฉลี่ยเท่ากับ $756 \mu\text{m}$ ดังแสดงในภาคผนวก ข และรูปที่ 4.3 ซึ่งจากงานวิจัยของ H.T.R. Teo, B. Saha [16] ซึ่งทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดอะซิติกโดยใช้ CT-175 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดแตกต่างกันในช่วง $500\text{--}850 \mu\text{m}$ จะไม่มีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา นั้นแสดงว่าความต้านทานการแพร่ของสารตั้งต้น

ภายในเรซินแลกเปลี่ยนไอออนไม่มีความสำคัญ ดังนั้นการทดลองต่อไปจึงใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนโดยปราศจากการคัดแยกขนาด



รูปที่ 4.3 แสดงขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.4 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม

การศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล ทำการทดลองโดยใช้ความเร็วรอบในการกวนสารละลาย 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 90 องศาเซลเซียส โดยแบ่งการทดลองออกเป็นชุดการทดลองย่อย 2 ชุด คือ 4.4.1 ทำการทดลองโดยควบคุมให้ปริมาตรรวมของสารทั้งหมดคงที่ เพื่อมิให้ปริมาตรรวมมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา แต่ในการทดลอง 4.4.1 นี้ อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันปาล์มที่ใช้ทดลองจะมีค่าไม่คงที่ ดังนั้นผลการทดลองที่ได้ อาจเป็นผลมาจาก 2 ปัจจัย คือ ผลกระทบที่เกิดจากอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน และผลกระทบที่เกิดจากอัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันปาล์ม เนื่องจากเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันเพิ่มขึ้น น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันจะเพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลทำให้ บริเวณเร่ง (active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับปริมาณของกรดไขมัน ดังนั้นจึงทำการทดลอง 4.4.2 โดยควบคุมให้อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันปาล์มคงที่ เพื่อที่จะยืนยันผลที่ได้จากการทดลอง 4.4.1 เกิดจากผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม

4.4.1 ควบคุมให้ปริมาตรรวมของสารทั้งหมดที่ทำปฏิกิริยามีค่าคงที่ โดยทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1, 3:1 และ 9:1 แสดงสถานะที่ใช้ในการทดลองดังตารางที่ 4.5

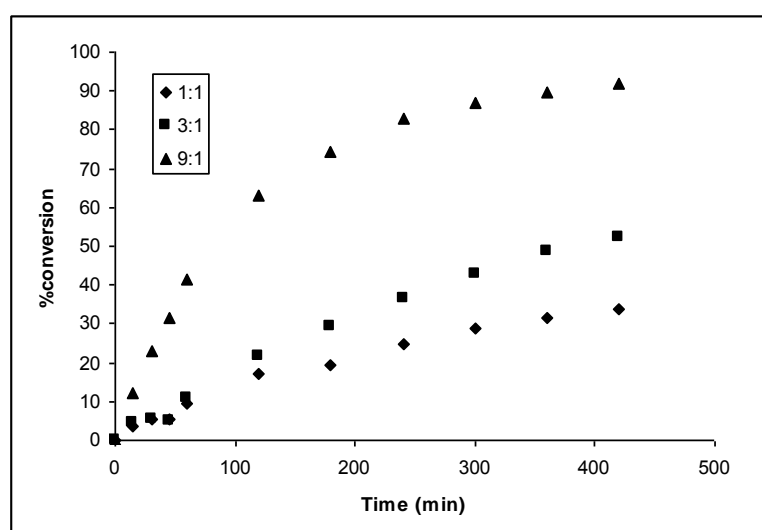
ตารางที่ 4.5 สถานะที่ใช้ในการทดลอง โดยควบคุมปริมาตรรวมของกรดไขมันปาล์มและเมทานอลคงที่

MeOH : FFA	PFAD (kmole)	MeOH (kmole)	V_t (m^3)	Cat./ V_t (kg/m^3)	Cat./FFA ($kg/kmol$)
1:1	0.0029	0.0029	0.00099	80.8	27.9
3:1	0.0023	0.0070	0.00099	80.8	34.4
9:1	0.0015	0.0133	0.00099	80.8	54.0

ผลการทดลองแสดงในภาคผนวก ค และเมื่อนำผลการทดลองที่ได้มาคำนวณให้อยู่ในรูปของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม สามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.4

ตารางที่ 4.6 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม ที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1, 3:1 และ 9:1 โดยควบคุมปริมาตรรวมคงที่

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม		
	1:1	3:1	9:1
0	0.0	0.0	0.0
15	3.6	4.4	12.2
30	5.2	5.2	22.8
45	5.3	5.1	31.5
60	9.4	10.9	41.4
120	17.0	21.8	62.9
180	19.3	29.3	74.5
240	24.9	36.3	83.0
300	29.0	42.6	86.7
360	31.5	48.8	89.8
420	33.9	52.4	91.7



รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม กับเวลา ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1, 3:1 และ 9:1 (ควบคุมปริมาตรรวมคงที่)

รูปที่ 4.4 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 1:1, 3:1 และ 9:1 พบว่า ความชันของกราฟในช่วง 60 นาทีแรก ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 1:1 และ 3:1 ไม่มีความแตกต่างที่เห็นได้ชัดเจน จนกระทั่งหลังจาก 60 นาทีแรก จะเริ่มเห็นความแตกต่าง โดยความชันของกราฟที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 3:1 จะมีความมากกว่าความชันของกราฟที่อัตราส่วน 1:1 เล็กน้อย ขณะที่ความชันของกราฟที่อัตราส่วนโดยโมล 9:1 มีความมากกว่าความชันของกราฟที่อัตราส่วน 1:1 และ 3:1 อย่างเห็นได้ชัดเจน ตั้งแต่เริ่มทำปฏิกิริยา

เมื่อพิจารณาค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มพบว่า มีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงของความชันดังที่กล่าวมา โดยผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มมีค่าเพิ่มขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มจะมีค่าสูงขึ้น

4.4.2 ควบคุมน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันคงที่ (ปริมาตรรวมของสารไม่คงที่) เพื่อยืนยันผลที่ได้จากการทดลอง 4.4.1 ส่วนหนึ่งเกิดจากผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม โดยทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1, 3:1, 9:1 และ 12:1 แสดงสถานะที่ใช้ในการทดลองดังตารางที่ 4.7

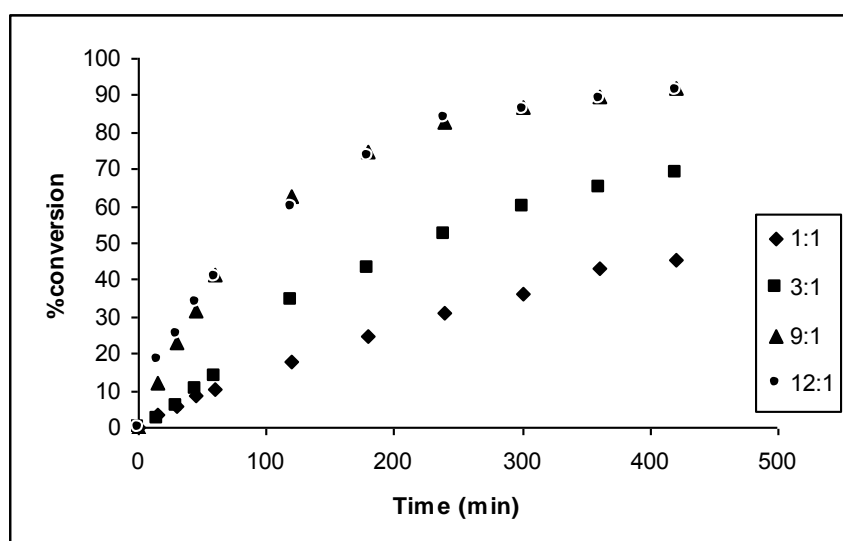
ตารางที่ 4.7 สถานะที่ใช้ในการทดลอง โดยควบคุมน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันคงที่

MeOH : FFA	PFAD (kmole)	MeOH (kmole)	V_t (m^3)	Cat./ V_t (kg/m^3)	Cat./FFA ($kg/kmol$)
1:1	0.0015	0.0015	0.00051	156.3	54.0
3:1	0.0015	0.0045	0.00063	126.6	54.0
9:1	0.0015	0.0133	0.00099	80.8	54.0
12:1	0.0015	0.0178	0.00117	68.4	54.0

ผลการทดลองแสดงในภาคผนวก ง และเมื่อนำผลการทดลองที่ได้มาคำนวณให้อยู่ในรูปของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง จะสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.8 และรูปที่ 4.5

ตารางที่ 4.8 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม ที่เวลาต่างๆ ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันปาล์ม เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1, 3:1, 9:1 และ 12:1 โดยควบคุมน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันคงที่

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม			
	1:1	3:1	9:1	12:1
0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	3.6	2.6	12.2	18.2
30	5.5	5.8	22.8	25.5
45	8.6	10.3	31.5	34.0
60	10.1	13.9	41.4	40.9
120	18.0	34.4	62.9	59.5
180	24.9	43.2	74.5	73.7
240	31.2	52.4	83.0	83.7
300	36.2	59.9	86.7	86.2
360	43.1	64.7	89.8	88.9
420	45.3	68.9	91.7	91.2



รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่า ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม กับเวลา ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน ปาล์ม 1:1, 3:1, 9:1 และ 12:1 (ควบคุมน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันคงที่)

รูปที่ 4.5 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันพาล์มที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันพาล์ม 1:1, 3:1 และ 9:1 พบว่า ความชันของกราฟมีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงสอดคล้องกับผลของการทดลองที่ 4.4.1 เช่นเดียวกับค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันพาล์มซึ่งจะมีค่าสูงขึ้น เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันพาล์มมากขึ้น ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่า อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันพาล์มมากยิ่ง ผลกระทบต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของเมทานอลให้มากเกินไปจะช่วยผลักดันของปฏิกิริยาให้ไปข้างหน้า ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันจาก 9:1 เป็น 12:1 พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันพาล์มไม่มีความแตกต่างที่เห็นได้ชัดเจน แสดงว่า ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันมากกว่า 9:1 จะไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจาก เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันตั้งแต่ 9:1 ขึ้นไป ความเข้มข้นของเมทานอลในระบบ จะมีค่ามาก จนเสมือนว่าความเข้มข้นของเมทานอลไม่มีการเปลี่ยนแปลง เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป ดังนั้นในการทดลองต่อไป จะใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 9:1

4.5 แบบจำลองจลนพลศาสตร์ (Kinetic model)

แบบจำลองจลนพลศาสตร์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้ จะอยู่ภายใต้ข้อสมมุติดังต่อไปนี้

- ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำมาก เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
- ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้นบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นขั้นควบคุมการเกิดปฏิกิริยา
- เป็นปฏิกิริยาอันดับสองแบบไม่ผันกลับ

ภายใต้ข้อสมมุติที่กล่าวมา สามารถเขียนสมการอัตราเร็วได้ดังนี้ [17]

$$R = -\frac{dC_{PFAD}}{dt} = wkC_{PFAD}C_{CH_3OH} \quad (4.1)$$

$$\text{จาก } C_{PFAD} = C_{PFAD_0}(1 - X_{PFAD}) \quad (4.2)$$

$$C_{CH_3OH} = C_{CH_3OH_0}(1 - X_{CH_3OH}) = C_{PFAD_0}(M - X_{PFAD}) ; M = \frac{C_{CH_3OH_0}}{C_{PFAD_0}} \quad (4.3)$$

แทนค่า สมการ 4.2 และ 4.3 ลงในสมการ 4.1 จะได้

$$\frac{dX_{PFAD}}{dt} = kC_{PFAD_0}(1 - X_{PFAD})(M - X_{PFAD}) \quad (4.4)$$

และเมื่ออินทิเกรตสมการที่ 4.4 จะได้ดังนี้

กรณีเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1 ($M=1$) จะได้

$$\frac{X_{PFAD}}{1 - X_{PFAD}} = kC_{PFAD_0}t \quad (4.5)$$

กรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มอื่นๆ ($M \neq 1$) จะได้

$$\ln \frac{(M - X_{PFAD})}{M(1 - X_{PFAD})} = C_{PFAD_0}(M - 1)kt \quad (4.6)$$

จากผลการทดลองการศึกษาผลกระทบบของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลตั้งแต่ 9:1 ขึ้นไปจะไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา อีกนัยหนึ่งคือความเข้มข้นของเมทานอลเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่อเทียบกับกรดไขมันปาล์ม (pseudo-first order) ดังนั้นจากสมการที่ (4.1) สามารถเขียนได้ดังนี้

$$R = -\frac{dC_{PFAD}}{dt} = k' C_{PFAD} \quad (4.7)$$

โดยที่ $k' = wkC_{CH_3OH}$

แทนสมการที่ 4.2 ลงในสมการ 4.7 จะได้

$$\frac{dX_{PFAD}}{dt} = k'(1 - X_{PFAD}) \quad (4.8)$$

และเมื่ออินทิเกรตสมการที่ (4.8) จะได้

$$-\ln(1 - X_{PFAD}) = k't \quad (4.9)$$

เนื่องจากการศึกษาผลกระทบบของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 9:1 ดังนั้นเมื่อนำผลการทดลองมาคำนวณให้อยู่ในรูปของร้อยละการเปลี่ยนแปลง จะมีความสัมพันธ์กับเวลาตามสมการ 4.9 ซึ่งสามารถหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาได้ โดยยกตัวอย่างการคำนวณในหัวข้อถัดไป

4.6 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชัน

การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยา ทำการทดลองในช่วงอุณหภูมิ 60-90 องศาเซลเซียส ใช้ความเร็วรอบในการกวนสารละลาย 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม และอัตราส่วนเมทานอลต่อกรดไขมัน 9:1

ตารางที่ 4.9 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันของกรดไขมันปาล์ม 60, 70, 80 และ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม			
	60°C	70°C	80°C	90°C
0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	3.1	4.6	5.1	12.2
30	4.6	9.6	10.5	22.8
45	5.7	11.4	13.5	31.5
60	12.5	23.6	27.7	41.4
120	21.7	40.1	44.4	62.9
180	28.9	49.3	58.5	74.5
240	36.3	59.7	69.0	83.0
300	42.2	65.8	74.8	86.7
360	48.3	70.6	77.8	89.8
420	52.3	76.0	81.5	91.7

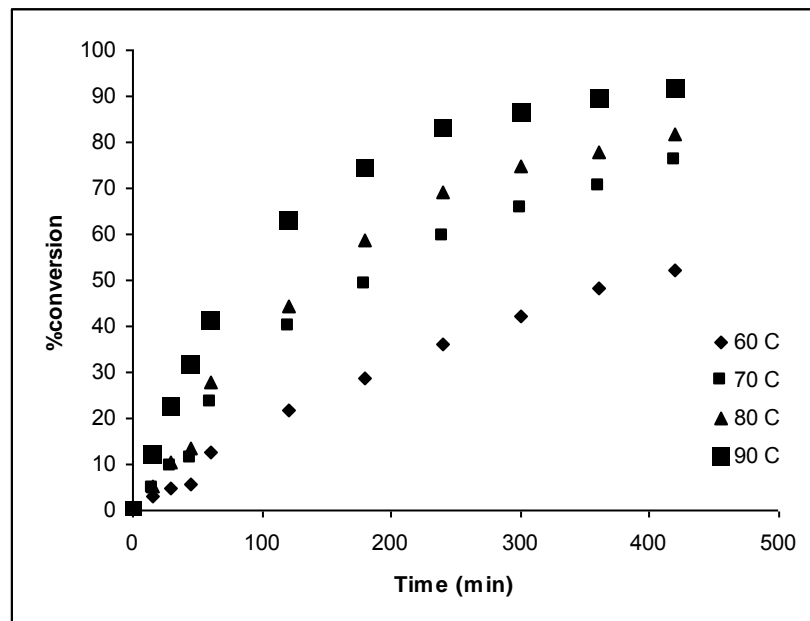
เมื่อนำผลการทดลองจากภาคผนวก จ มาคำนวณให้อยู่ในรูปของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มจะสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.9 และรูปที่ 4.6 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มจะมีค่าเพิ่มเรื่อยๆ ตามเวลาที่ดำเนินไป เมื่อเปรียบเทียบค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มของอุณหภูมิต่างๆ ที่เวลาเดียวกัน พบว่าการใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มสูงขึ้น ซึ่งเห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันระหว่างกรดไขมันปาล์มกับเมทานอลเป็นปฏิกิริยาชนิดดูดความร้อน สอดคล้องกับการงานวิจัยของ Carla S. M. Pereira และคณะ [18] ซึ่งทำการศึกษาสมดุลเทอร์โมไดนามิกและจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชัน

ระหว่างกรดแลคติกกับเอทานอลโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่าความร้อนของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 4.28 กิโลจูลต่อโมล เช่นเดียวกับการทดลองของ Lee, Chiu และ Lin [19] ซึ่งทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดโพธิ์โอนิกกับบิวทานอลโดยใช้แอมเบอร์ลิสต์ 35 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าความร้อนของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 6.81 กิโลจูลต่อโมล

นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิสูงขึ้น ความชันของกราฟในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยาจะมีค่ามากขึ้น นั้นแสดงว่าการใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา

ความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k) และอุณหภูมิ ถูกแสดงโดยสมการ Arrhenius law

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (4.10)$$



รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มกับเวลา ที่อุณหภูมิต่างๆ (molar ratio 9:1, 200 rpm, $w = 80.8 \text{ kg/m}^3$)

โดยข้อมูลจากตารางที่ 4.9 จะมีความสัมพันธ์กับเวลา ตามสมการที่ 4.9 ดังแสดงได้ดังรูปที่ 4.7 จากรูปจะเห็นว่าความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln(1-X_A)$ กับ เวลา มีลักษณะเป็นเส้นตรง แสดงว่าข้อมูลที่ได้จากการทดลองสอดคล้องกับแบบจำลองจลนพลศาสตร์ที่กำหนดไว้ (pseudo-first

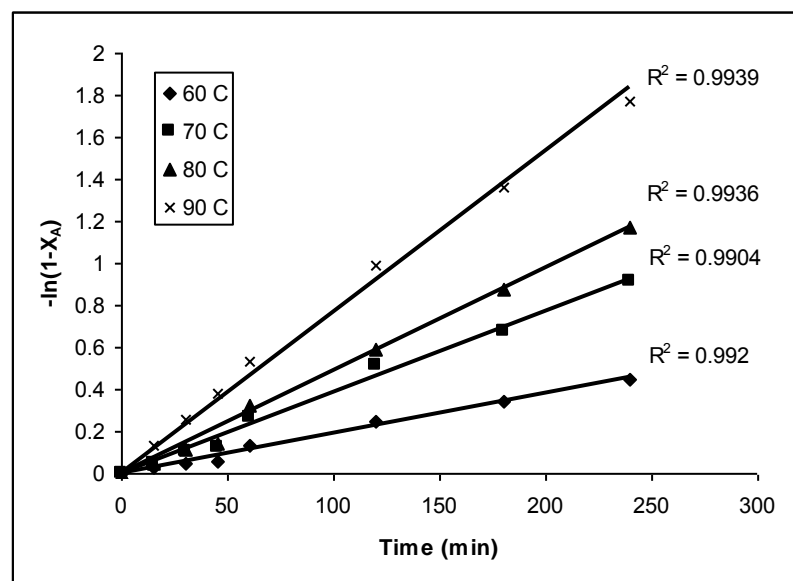
order) และได้ค่าความชันของกราฟ (k') ที่อุณหภูมิ 60, 70, 80 และ 90 องศาเซลเซียส เท่ากับ 0.00003, 0.00006, 0.00008 และ 0.000109 s^{-1} ตามลำดับ จากความชันของกราฟ สามารถนำมาคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k) ได้จากความสัมพันธ์ $k' = wk[B_0]$

ตัวอย่างการคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ของผลการทดลองที่ได้จากการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน

จากรูปที่ 4.7 เมื่อใช้อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส จะได้ความชันของกราฟเท่ากับ 0.000109 จาก $k' = wkC_{CH_3OH}$ โดยที่ $w = 80.7 \text{ kg/m}^3$, $C_{CH_3OH} = 13.47 \text{ kmol/m}^3$ ดังนั้น

$$k = \frac{0.000109}{80.7 \times 13.47} = 1 \times 10^{-7}$$

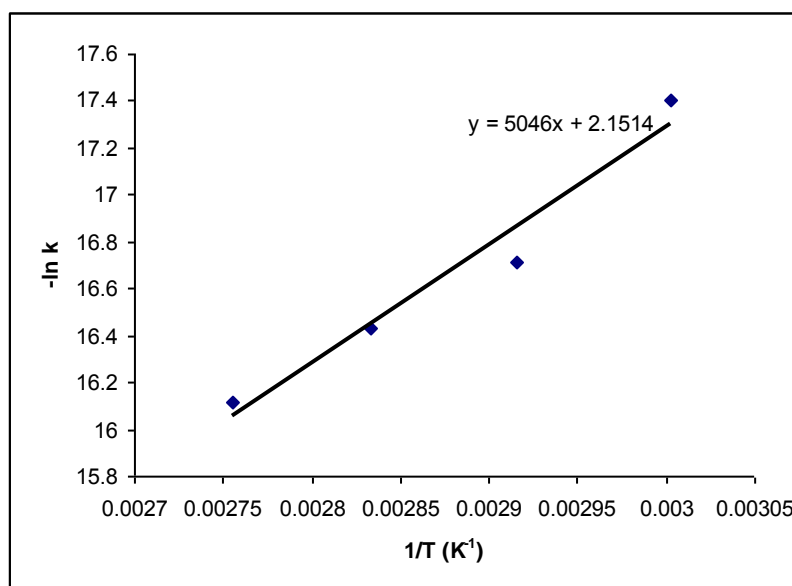
ฉะนั้นที่อุณหภูมิ 60, 70, 80 และ 90 องศาเซลเซียส จะได้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเท่ากับ 2.76×10^{-8} , 5.51×10^{-8} , 7.32×10^{-8} และ $1 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}(\text{kmol/m}^3)^{-1}(\text{kg/m}^3)^{-1}$ ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ค่าคงที่ของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.7 แสดงความสัมพันธ์ตามสมการที่ (4.9) ที่อุณหภูมิต่างๆ (molar ratio 9:1, 200 rpm, $w = 80.8 \text{ kg/m}^3$)

ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ มีความสัมพันธ์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 4.8 จะเห็นว่าความสัมพันธ์ที่ได้มีลักษณะเป็นเส้นตรง โดยมีสมการเส้นตรงคือ

$y = 5046x + 2.1514$ สมการเส้นตรงดังกล่าวสอดคล้องกับสมการที่ 4.10 ฉะนั้นความชันของกราฟมีค่าเท่ากับ E_a/R และจุดตัดแกน y มีค่าเท่ากับ $-\ln A$ ดังนั้นค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) จึงมีค่าเท่ากับ 1.0026×10^4 กิโลแคลอรีต่อกิโลโมล และค่าแฟกเตอร์ความถี่ (A) มีค่าเท่ากับ 0.1163



รูปที่ 4.8 แสดงผลของอุณหภูมิ โดยการพล็อตกราฟระหว่าง $-\ln k$ และ $1/T$ (molar ratio 9:1, 200 rpm, $w = 80.8 \text{ kg/m}^3$)

4.7 ผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม

ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ใช้ความเร็วรอบในการกวนสารละลาย 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม และอัตราส่วนเมทานอลต่อกรดไขมัน 9:1 โดยควบคุมปริมาตรรวมและน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันคงที่ แสดงสภาวะที่ใช้ในการทดลองดังตารางที่ 4.10

เพื่อทำการศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์มต่อการเกิดปฏิกิริยา และทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์มต่างๆ โดยใช้พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาที่คำนวณได้ในการทดลองที่ 4.6

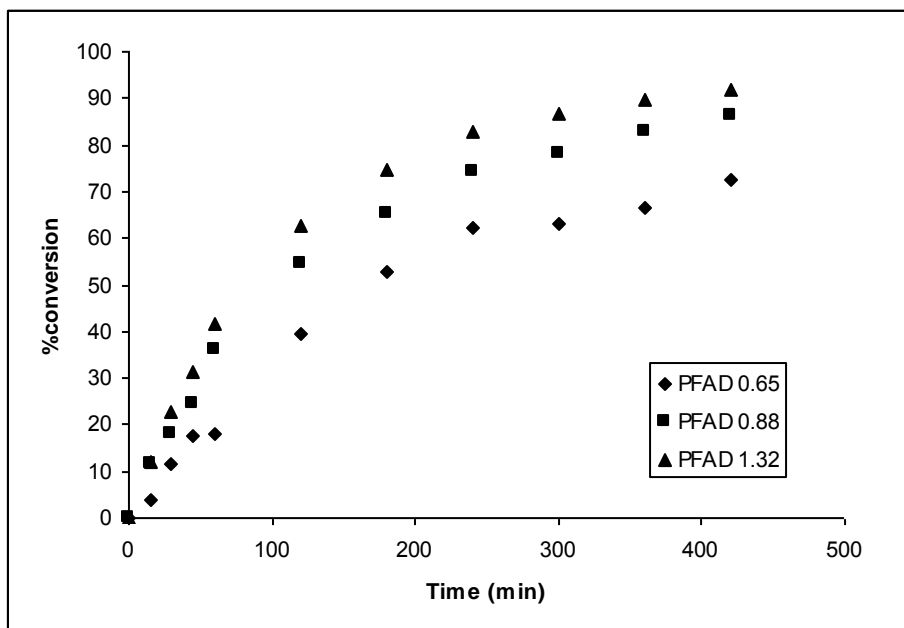
ตารางที่ 4.10 สภาวะที่ใช้ในการทดลอง ผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมัน

PFAD (kmol)	MeOH (kmol)	Olein Oil (kmol)	C_{PFAD} ที่ $t=0$ (kmol/m ³)	Mole Ratio MeOH:PFAD	Cat. (g)	Cat./Vt (kg/m ³)	Cat./FFA (kg/kmol)
0.00063	0.0057	0.00063	0.65	9:1	35	35.3	55
0.00095	0.0085	0.00034	0.88	9:1	53	56.2	55
0.00148	0.0057	0	1.32	9:1	80	80.7	55

ผลการทดลองในภาคผนวก ข ที่ได้จากการศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม เมื่อนำมาคำนวณให้อยู่ในรูปร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มจะสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.11 และรูปที่ 4.9

ตารางที่ 4.11 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มที่เวลาต่างๆ เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 0.65, 0.88 และ 1.32 กิโลโมลต่อลูกบาศก์เมตร

เวลา (นาที)	ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม		
	0.65 kmol/m ³	0.88 kmol/m ³	1.32 kmol/m ³
0	0.0	0.0	0.0
15	3.7	11.6	12.2
30	11.4	18.1	22.8
45	17.6	24.3	31.5
60	18.2	36.1	41.4
120	39.5	54.7	62.9
180	52.8	65.3	74.5
240	62.3	74.5	83.0
300	62.9	78.1	86.7
360	66.6	83.0	89.8
420	72.6	86.4	91.7

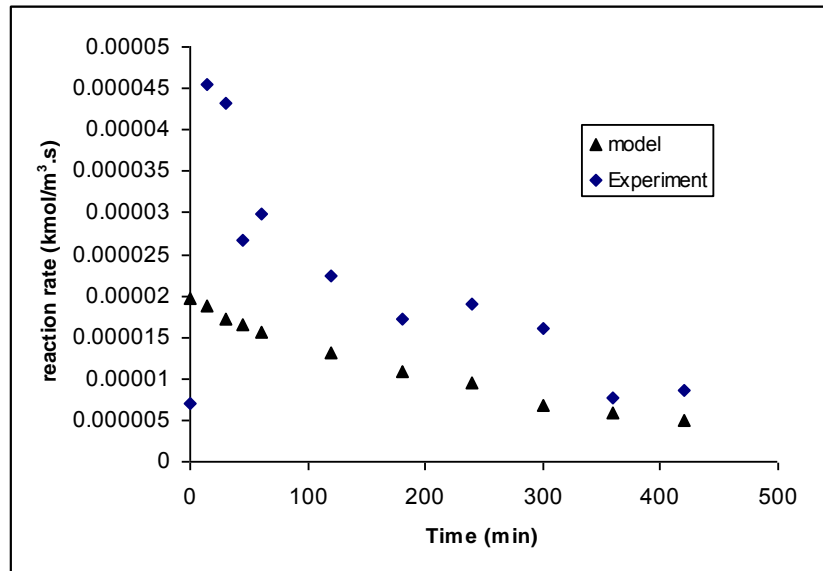


รูปที่ 4.9 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มกับเวลา เมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์มต่างกัน

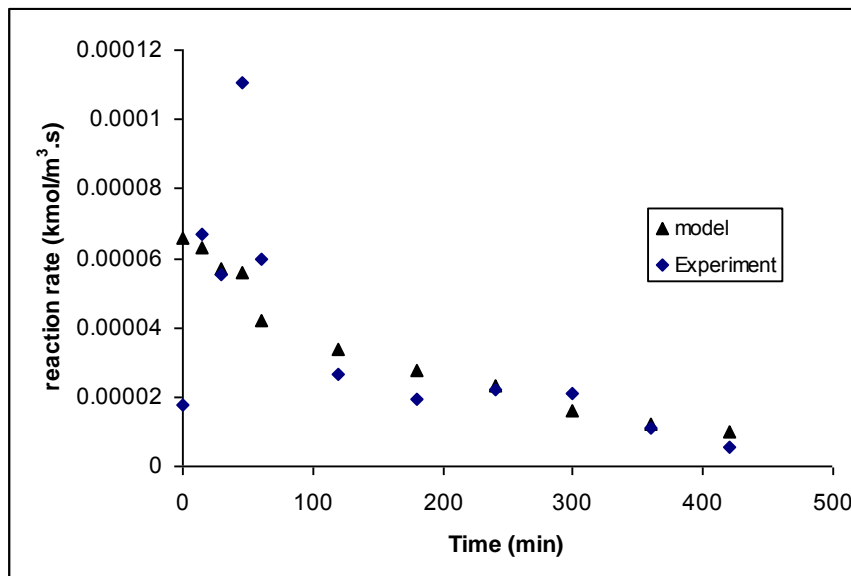
จากผลการทดลองซึ่งแสดงในรูปที่ 4.9 จะเห็นว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์มสูงขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มจะสูงขึ้น โดยความชันของกราฟในช่วง 60 นาทีแรก จะสูงขึ้น เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์มสูงขึ้น แสดงให้เห็นว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์มสูงขึ้น อัตราเร็วเริ่มต้นของปฏิกิริยาจะสูงขึ้น ซึ่งเป็นไปตามกรดอัตรา ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Marchetti [8],[20] ซึ่งทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดโอเลอิกกับเอทานอล ที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 6.1:1 ความเร็วรอบของการกลั่นสารละลาย 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2.2 โดยน้ำหนัก ผลการทดลองพบว่า เมื่อร้อยละกรดไขมันเพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้น

การทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 0.65, 0.88 และ 1.32 กิโลโมลต่อลูกบาศก์เมตร เริ่มจากการคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ($K = A e^{-E/RT}$ โดยที่ $T = 363$ K, $E_a = 1.0026 \times 10^4$ กิโลแคลอรีต่อกิโลโมล) ดังนั้นค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียสมีค่าเท่ากับ $1.468E^{-7} \text{ s}^{-1}(\text{kmol}/\text{m}^3)^{-1}(\text{kg}/\text{m}^3)^{-1}$ หลังจากนั้นนำค่าคงที่ที่คำนวณได้ มาใช้ในการหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยการแทนค่าลงใน

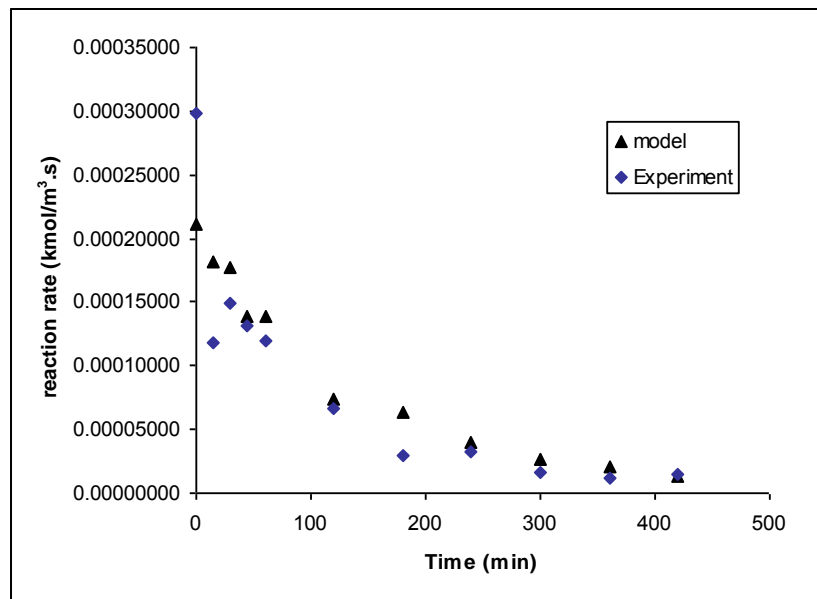
สมการ 4.7 หลังจากนั้นนำไปเปรียบเทียบกับอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริง (dC_{PFAD}/dt) ซึ่งสามารถแสดงได้ดังรูปที่ 4.10, 4.11 และ 4.12 ตามลำดับ



รูปที่ 4.10 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการคำนวณและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริง ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 0.65 กิโลโมลต่อลูกบาศก์เมตร



รูปที่ 4.11 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการคำนวณและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริง ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 0.88 กิโลโมลต่อลูกบาศก์เมตร



รูปที่ 4.12 แสดงการเปรียบเทียบระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการคำนวณและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริง ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 1.32 กิโลโมลต่อลูกบาศก์เมตร

จากรูปที่ 4.10, 4.11 และ 4.12 จะเห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์มมากขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการคำนวณตามแบบจำลองจะมีแนวโน้มใกล้เคียงกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริงมากขึ้น เนื่องจากการทดลองที่ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์มมีค่าต่ำ มีการเติมน้ำมันโอเลอินเพื่อปรับความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์มให้มีค่าตามต้องการ น้ำมันโอเลอินดังกล่าวมีส่วนทำให้สารตั้งต้นของปฏิกิริยาเข้าถึงตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยากขึ้น ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ได้จากการคำนวณจึงคลาดเคลื่อนจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจริง

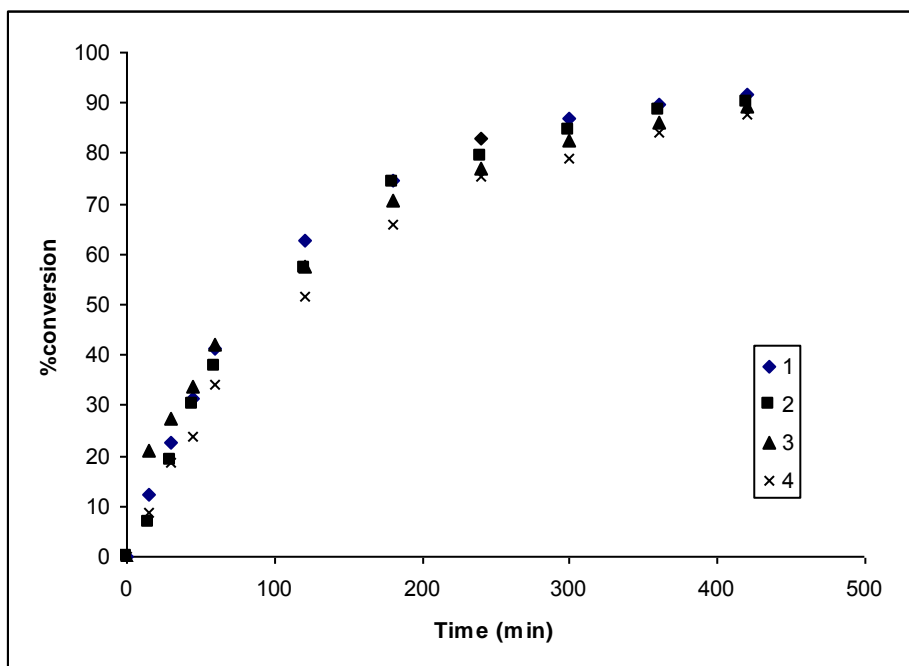
4.8 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

ข้อดีอย่างหนึ่งของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ คือสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ โดยผ่านกระบวนการรีเจนเนอเรชันเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา แต่การทำรีเจนเนอเรชัน มีข้อเสียคือ เสียเวลาในการทำปฏิกิริยาเนื่องจากต้องหยุดกระบวนการผลิต และเสียค่าใช้จ่ายในการทำ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่โดยไม่ผ่านกระบวนการรีเจนเนอเรชัน โดยทำการทดลองที่ ความเร็วรอบของการกวนสารละลาย 200 รอบต่อนาที ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนเมทานอลต่อกรดไขมัน 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เมื่อนำผลการทดลองจากภาคผนวก ข มาคำนวณให้อยู่ในรูปของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มจะสามารถแสดงได้ดังตารางที่ 4.12 และรูปที่ 4.13

ตารางที่ 4.12 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มที่เวลาต่างๆ ในการทดสอบความสามารถในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ 4 ครั้ง

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ครั้งที่ 4
0	0.0	0.0	0.0	0.0
15	12.2	6.8	21.2	8.7
30	22.8	19.2	27.3	18.5
45	31.5	30.0	33.8	23.9
60	41.4	37.6	41.9	34.1
120	62.9	57.3	57.4	51.7
180	74.5	74.3	70.5	65.7
240	83.0	79.3	77.1	75.2
300	86.7	84.4	82.7	79.1
360	89.8	88.4	86.3	84.2
420	91.7	90.2	89.3	87.6



รูปที่ 4.13 แสดงผลกระทบของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ในการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ 4 ครั้ง ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มจะมีค่าลดลงเพียงเล็กน้อย จากผลการทดลองสามารถคำนวณหาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาตรรวมในแต่ละการทำทดลอง จากสมการ $W = k'/(kC_{CH_3OH})$ โดยกำหนดให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k) มีค่าคงที่ จากผลการคำนวณพบว่าค่า W ของการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ในแต่ละครั้งมีค่าเท่ากับ 80.7, 73.8, 70.6 และ 63 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ตามลำดับ จึงสามารถสรุปสาเหตุที่ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์มในการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่มีค่าลดลง เนื่องจากการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาเล็กน้อยในการทำปฏิกิริยาแต่ละครั้ง ดังนั้นจึงสรุปว่า แอมเบอร์ลิสต์ ปีดี 20 มีประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ใหม่อย่างน้อย 4 ครั้ง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Park และคณะ [7] ที่ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ผลการทดลองพบว่า หลังจากการนำแอมเบอร์ลิสต์ ปีดี 20 กลับมาใช้ใหม่ 5 ครั้ง ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ลดลง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

การศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่างๆ ต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันของกรดไขมันปาล์ม สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

1. แอมเบอร์ลิสต์ บีดี20 มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันของกรดไขมันปาล์ม
2. เมื่อใช้ความเร็วรอบของการกวนตั้งแต่ 200 รอบต่อนาที ขึ้นไป ความต้านทานของการถ่ายเทมวลจะไม่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
3. การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น แต่การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันตั้งแต่ 9:1 ขึ้นไป จะไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
4. แอมเบอร์ลิสต์ บีดี20 มีความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ได้อย่างน้อย 4 ครั้ง
5. พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับ 1.0026×10^4 กิโลแคลอรีต่อกิโลโมล

รายการอ้างอิง

- [1] Lam, M.K., K.T. Lee, and A.R. Mohamed. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. Biotechnology Advances 28 (2010) : 500-518.
- [2] Ghadge, S.V. and H. Raheman. Biodiesel production from mahua (*Madhuca indica*) oil having high free fatty acids. Biomass and Bioenergy 28 (2005) : 601-605.
- [3] Feng, Y., et al. Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst. Bioresource Technology 101 (2010) : 1518-1521.
- [4] Martins, P.F., et al. Free fatty acid separation from vegetable oil deodorizer distillate using molecular distillation process. Separation and Purification Technology 41 (2006) : 78-84.
- [5] Ngamsa-ard, W. Production of methyl esters from palm oil with high content of free fatty acids. Master's thesis, Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, 2008.
- [6] Liu, Y., L. Wang, and Y. Yan. Biodiesel synthesis combining pre-esterification with alkali catalyzed process from rapeseed oil deodorizer distillate. Fuel Processing Technology 90 (2009) : 857-862.
- [7] Park, J.-Y., D.-K. Kim, and J.-S. Lee. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. Bioresource Technology 101 (2009) : S62-S65.
- [8] Marchetti, J.M., V.U. Miguel, and A.F. Errazu. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. Fuel 86 (2007) : 906-910.
- [9] Ozbay, N., N. Oktar, and N.A. Tapan. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. Fuel 87 (2008) : 1789-1798.
- [10] วิโรจน์ บุญอำนาจวิทยา. จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี: สำนักพิมพ์ ส.ส.ท., 2544
- [11] Qu, Y., et al. Kinetic Study of Esterification of Lactic Acid with Isobutanol and n-Butanol Catalyzed by Ion-exchange Resins. Chinese Journal of Chemical Engineering 17 (2009) : 773-780.

- [12] Izci, A. and F. Bodur. Liquid-phase esterification of acetic acid with isobutanol catalyzed by ion-exchange resins. Reactive and Functional Polymers 67 (2007) : 1458-1464.
- [13] Alenezi, R., et al. Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production. Energy Conversion and Management 51 (2010) : 1055-1059.
- [14] Somsai, S. Kinetics of non-catalytic esterification of fatty acids in palm oil. Master's thesis, Department of Chemical Engineering, Chulalongkorn University, 2008.
- [15] Gan, M., et al. The Kinetics of the Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil Using $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ Catalyst. Chinese Journal of Chemical Engineering 17 (2009) : 83-87.
- [16] Teo, H.T.R. and B. Saha. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies. Journal of Catalysis 228 (2004) : 174-182.
- [17] Yadav, G.D. and H.B. Kulkarni. Ion-exchange resin catalysis in the synthesis of isopropyl lactate. Reactive and Functional Polymers 44 (2000) : 153-165.
- [18] Pereira, C.S.M., et al. Thermodynamic Equilibrium and Reaction Kinetics for the Esterification of Lactic Acid with Ethanol Catalyzed by Acid Ion-Exchange Resin. Industrial & Engineering Chemistry Research 47 (2008) : 1453-1463.
- [19] Lee, M.-J., J.-Y. Chiu, and H.-m. Lin. Kinetics of Catalytic Esterification of Propionic Acid and n-Butanol over Amberlyst 35. Industrial & Engineering Chemistry Research 41 (2002) : 2882-2887.
- [20] Marchetti, J.M. and A.F. Errazu. Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst. Biomass and Bioenergy 34 (2009) : 272-277.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ผลการทดลองของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ ก-1 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)			ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ค่าเฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ค่าเฉลี่ย	S.D.
0	188.00	192.35	190.18	0.00	0.00	0.00	0.00
15	184.94	190.24	187.59	1.63	1.10	1.36	0.27
30	180.75	189.84	185.30	3.86	1.30	2.58	1.28
45	180.38	186.45	183.41	4.05	3.07	3.56	0.49
60	178.81	185.47	182.14	4.89	3.58	4.23	0.66
120	178.61	178.15	178.38	5.00	7.38	6.19	1.19
180	174.07	176.73	175.40	7.41	8.12	7.77	0.35
240	167.30	164.88	166.09	11.01	14.28	12.65	1.64
300	162.41	164.56	163.49	13.61	14.45	14.03	0.42
360	160.97	161.73	161.35	14.38	15.92	15.15	0.77
420	158.52	161.64	160.08	15.68	15.97	15.82	0.14

ภาคผนวก ข

ผลการทดลองของการศึกษาผลกระทบของความเร็วยวรอบต่อการเกิดปฏิกิริยา

ตารางที่ ข-1 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วยวรอบ 100 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	187.56	1.35
15	172.95	1.23
30	158.28	1.23
45	152.22	0.98
60	134.91	1.06
120	96.18	0.69
180	76.55	0.55
240	61.29	0.40
300	46.36	0.34
360	38.29	0.23
420	30.35	0.18

ตารางที่ ข-2 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)			ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ค่าเฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ค่าเฉลี่ย	S.D.
0	186.28	183.08	184.68	0.00	0.00	0.00	0.00
15	163.61	166.97	165.29	12.17	8.80	10.48	1.68
30	143.81	147.23	145.52	22.80	19.58	21.19	1.61
45	127.56	128.82	128.19	31.52	29.64	30.58	0.94
60	109.12	116.65	112.88	41.42	36.28	38.85	2.57
120	69.20	80.06	74.63	62.85	56.27	59.56	3.29
180	47.55	58.65	53.10	74.47	67.96	71.22	3.25
240	31.59	42.17	36.88	83.04	76.97	80.00	3.04
300	24.72	33.88	29.30	86.73	81.50	84.11	2.62
360	19.07	26.55	22.81	89.76	85.50	87.63	2.13
420	15.45	20.16	17.81	91.70	88.99	90.35	1.36

ตารางที่ ข-3 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 400 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	188.01	1.36
15	161.63	1.11
30	129.45	0.87
45	118.67	0.86
60	106.33	0.74
120	66.72	0.45
180	48.51	0.36
240	31.04	0.27
300	27.37	0.18
360	21.09	0.15
420	16.38	0.12

ตารางที่ ข-4 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 600 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	179.45	1.20
15	151.28	1.11
30	128.20	0.94
45	116.36	0.78
60	102.57	0.76
120	60.43	0.47
180	45.96	0.37
240	31.47	0.25
300	24.69	0.17
360	18.46	0.13
420	13.78	0.11

ภาคผนวก ค

ผลการทดลองของการศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มโดยควบคุมให้ปริมาตรรวมของสารทั้งหมดที่ทำปฏิกิริยามีค่าคงที่

ตารางที่ ค-1 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	184.66	2.42
15	177.98	2.15
30	175.08	2.39
45	174.86	2.23
60	167.24	2.22
120	153.22	1.99
180	149.03	1.91
240	138.76	1.82
300	131.10	1.76
360	126.49	1.79
420	122.02	1.76

ตารางที่ ค-2 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 3:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)			ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ค่าเฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ค่าเฉลี่ย	S.D.
0	184.47	188.48	186.47	0.00	0.00	0.00	0.00
15	176.32	178.39	177.35	4.42	5.35	4.89	0.47
30	174.86	167.30	171.08	5.21	11.24	8.22	3.01
45	174.98	162.39	168.69	5.14	13.84	9.49	4.35
60	164.36	157.70	161.03	10.90	16.33	13.62	2.71
120	144.29	138.06	141.18	21.78	26.75	24.27	2.48
180	130.37	117.45	123.91	29.33	37.69	33.51	4.18
240	117.55	107.64	112.60	36.28	42.89	39.58	3.31
300	105.92	94.59	100.26	42.58	49.81	46.20	3.61
360	94.45	84.76	89.61	48.80	55.03	51.91	3.11
420	87.77	80.68	84.22	52.42	57.20	54.81	2.39

ตารางที่ ค-3 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)			ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ค่าเฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ค่าเฉลี่ย	S.D.
0	186.28	183.08	184.68	0.00	0.00	0.00	0.00
15	163.61	166.97	165.29	12.17	8.80	10.48	1.68
30	143.81	147.23	145.52	22.80	19.58	21.19	1.61
45	127.56	128.82	128.19	31.52	29.64	30.58	0.94
60	109.12	116.65	112.88	41.42	36.28	38.85	2.57
120	69.20	80.06	74.63	62.85	56.27	59.56	3.29
180	47.55	58.65	53.10	74.47	67.96	71.22	3.25
240	31.59	42.17	36.88	83.04	76.97	80.00	3.04
300	24.72	33.88	29.30	86.73	81.50	84.11	2.62
360	19.07	26.55	22.81	89.76	85.50	87.63	2.13
420	15.45	20.16	17.81	91.70	88.99	90.35	1.36

ภาคผนวก ง

ผลการทดลองของการศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มโดยควบคุมน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อกรดไขมันคงที่

ตารางที่ ง-1 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 1:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	179.43	2.24
15	172.89	2.22
30	169.62	2.19
45	163.92	2.05
60	161.35	1.95
120	147.20	1.82
180	134.67	1.74
240	123.51	1.69
300	114.54	1.56
360	102.08	1.39
420	98.19	1.33

ตารางที่ ง-2 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 3:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	183.66	1.98
15	178.94	1.86
30	173.09	1.79
45	164.83	1.55
60	158.15	1.68
120	120.49	1.15
180	104.35	1.14
240	87.33	0.98
300	73.57	0.89
360	64.82	0.73
420	57.06	0.62

ตารางที่ ง-3 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)			ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันปาล์ม			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ค่าเฉลี่ย	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ค่าเฉลี่ย	S.D.
0	186.28	183.08	184.68	0.00	0.00	0.00	0.00
15	163.61	166.97	165.29	12.17	8.80	10.48	1.68
30	143.81	147.23	145.52	22.80	19.58	21.19	1.61
45	127.56	128.82	128.19	31.52	29.64	30.58	0.94
60	109.12	116.65	112.88	41.42	36.28	38.85	2.57
120	69.20	80.06	74.63	62.85	56.27	59.56	3.29
180	47.55	58.65	53.10	74.47	67.96	71.22	3.25
240	31.59	42.17	36.88	83.04	76.97	80.00	3.04
300	24.72	33.88	29.30	86.73	81.50	84.11	2.62
360	19.07	26.55	22.81	89.76	85.50	87.63	2.13
420	15.45	20.16	17.81	91.70	88.99	90.35	1.36

ตารางที่ ง-4 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 12:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	183.11	1.02
15	149.69	0.93
30	136.42	0.81
45	120.82	0.77
60	108.24	0.67
120	74.12	0.43
180	48.08	0.33
240	29.91	0.23
300	25.32	0.16
360	20.40	0.12
420	16.12	0.11

ภาคผนวก จ

ผลการทดลองของการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยา
เอสเทอร์รีฟเคชัน

ตารางที่ จ-1 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม
อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	182.68	1.39
15	176.93	1.29
30	174.25	1.20
45	172.22	1.27
60	159.81	1.11
120	142.98	1.00
180	129.94	0.89
240	116.42	0.85
300	105.54	0.79
360	94.47	0.74
420	87.22	0.71

ตารางที่ จ-2 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m^3)
0	184.09	1.38
15	175.63	1.28
30	166.47	1.19
45	163.04	1.22
60	140.66	0.92
120	110.23	0.70
180	93.40	0.67
240	74.11	0.57
300	62.99	0.50
360	54.14	0.40
420	44.13	0.26

ตารางที่ จ-3 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	185.42	1.27
15	176.04	1.20
30	165.97	1.21
45	160.36	1.16
60	133.97	1.02
120	103.10	0.66
180	76.86	0.49
240	57.42	0.40
300	46.72	0.33
360	41.11	0.25
420	34.23	0.20

ตารางที่ จ-4 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	186.28	1.32
15	163.61	1.14
30	143.81	1.11
45	127.56	0.87
60	109.12	0.87
120	69.20	0.47
180	47.55	0.40
240	31.59	0.25
300	24.72	0.17
360	19.07	0.13
420	15.45	0.09

ภาคผนวก จ

ผลการทดลองของการศึกษาผลกระทบของความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมัน
ปาล์ม

ตารางที่ จ-1 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 0.65 kmol/m^3
ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมัน
ปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m^3)
0	41.90	0.65
15	40.36	0.63
30	37.11	0.57
45	34.51	0.55
60	34.28	0.52
120	25.35	0.44
180	19.76	0.36
240	15.79	0.31
300	15.53	0.23
360	14.00	0.20
420	11.50	0.17

ตารางที่ จ-2 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 0.88 kmol/m³
 ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมัน
 ปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	84.61	0.88
15	74.83	0.84
30	69.30	0.76
45	64.09	0.74
60	54.06	0.56
120	38.32	0.45
180	29.32	0.37
240	21.61	0.31
300	18.56	0.21
360	14.35	0.16
420	11.52	0.13

ตารางที่ จ-3 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเข้มข้นเริ่มต้นของกรดไขมันปาล์ม 1.32 kmol/m³
 ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมัน
 ปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	186.28	1.32
15	163.61	1.14
30	143.81	1.11
45	127.56	0.87
60	109.12	0.87
120	69.20	0.47
180	47.55	0.40
240	31.59	0.25
300	24.72	0.17
360	19.07	0.13
420	15.45	0.09

ภาคผนวก ข

ผลการทดลองของการศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

ตารางที่ ข-1 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม (ใช้ครั้งแรก) อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	186.28	1.32
15	163.61	1.14
30	143.81	1.11
45	127.56	0.87
60	109.12	0.87
120	69.20	0.47
180	47.55	0.40
240	31.59	0.25
300	24.72	0.17
360	19.07	0.13
420	15.45	0.09

ตารางที่ ข-2 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม (ใช้ครั้งที่ 2) อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	174.34	1.28
15	162.57	1.14
30	140.86	1.07
45	122.06	0.93
60	108.87	0.80
120	74.47	0.55
180	44.73	0.36
240	36.10	0.29
300	27.24	0.20
360	20.21	0.14
420	17.01	0.11

ตารางที่ ข-3 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม (ใช้ครั้งที่ 3) อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	198.62	1.33
15	156.54	1.08
30	144.37	0.97
45	131.55	0.93
60	115.32	0.82
120	84.69	0.61
180	58.54	0.48
240	45.39	0.36
300	34.41	0.24
360	27.29	0.17
420	21.19	0.14

ตารางที่ ข-4 ผลการทดลองเมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม (ใช้ครั้งที่ 4) อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ค่าของกรด (mg KOH / g)	ความเข้มข้นของกรดไขมันปาล์ม (kmol/m ³)
0	182.60	1.31
15	166.78	1.22
30	148.75	1.08
45	139.01	1.04
60	120.29	0.86
120	88.16	0.68
180	62.60	0.51
240	45.27	0.40
300	38.14	0.27
360	28.79	0.21
420	22.61	0.18

ภาคผนวก ซ
ผลการทดลองในการวัดขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา

Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %	Size (μm)	Volume In %
0.020	0.00	0.142	0.00	1.002	0.00
0.022	0.00	0.159	0.00	1.125	0.00
0.025	0.00	0.178	0.00	1.262	0.00
0.028	0.00	0.200	0.00	1.416	0.00
0.032	0.00	0.224	0.00	1.589	0.00
0.036	0.00	0.252	0.00	1.783	0.00
0.040	0.00	0.283	0.00	2.000	0.00
0.045	0.00	0.317	0.00	2.244	0.00
0.050	0.00	0.356	0.00	2.518	0.00
0.056	0.00	0.399	0.00	2.825	0.00
0.063	0.00	0.448	0.00	3.170	0.00
0.071	0.00	0.502	0.00	3.557	0.00
0.080	0.00	0.564	0.00	3.991	0.00
0.089	0.00	0.632	0.00	4.477	0.00
0.100	0.00	0.710	0.00	5.024	0.00
0.112	0.00	0.796	0.00	5.637	0.00
0.126	0.00	0.893	0.00	6.325	0.00
0.142	0.00	1.002	0.00	7.096	0.00
7.096	0.00	50.238	0.00	355.656	0.06
7.962	0.00	56.368	0.00	399.052	0.70
8.934	0.00	63.246	0.00	447.744	2.82
10.024	0.00	70.963	0.00	502.377	7.47
11.247	0.00	79.621	0.00	563.677	11.41
12.619	0.00	89.337	0.00	632.456	17.13
14.159	0.00	100.237	0.00	709.627	18.46
15.887	0.00	112.468	0.00	796.214	16.59
17.825	0.00	126.191	0.00	893.367	12.27
20.000	0.00	141.589	0.00	1002.374	7.44
22.440	0.00	158.866	0.00	1124.683	3.70
25.179	0.00	178.250	0.00	1261.915	1.58
28.251	0.00	200.000	0.00	1415.892	0.32
31.698	0.00	224.404	0.00	1588.656	0.05
35.566	0.00	251.785	0.00	1782.502	0.00
39.905	0.00	282.508	0.00	2000.000	
44.774	0.00	316.979	0.00		
50.238	0.00	355.656	0.00		

ภาคผนวก ฅ

แสดงการคำนวณมวลโมเลกุลของกรดไขมันปาล์มจากการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันปาล์ม

Myristic Acid, Palmitic Acid, Palmitoleic Acid, Stearic Acid, Oleic Acid, Linoleic Acid และ Linolenic Acid มีมวลโมเลกุล 228, 256, 254, 284, 282, 280 และ 278 ตามลำดับ

มวลโมเลกุลของกรดไขมันปาล์ม =

$$(0.011)(228)+(0.47)(256)+(0.001)(254)+(0.04)(284)+(0.38)(282)+(0.094)(280)+$$

$$(0.003)(278) = 270$$

ภาคผนวก ญ
แสดงผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี

ตารางที่ ญ-1 ผลการวิเคราะห์ของสารตัวอย่าง ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีไฟเคชันอย่างสมบูรณ์ โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

องค์ประกอบ	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์
Methyl myristate	0.95
Methyl Palmitate	42.49
Methyl Palmitoleate	0.14
Methyl Stearate	3.85
Methyl Oleate	36.12
Methyl Linoleate	8.68
Methyl Linolenate	0.34
รวม	92.57

ตารางที่ ญ-2 ผลการวิเคราะห์ของสารตัวอย่าง เมื่อใช้ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา 80 กรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 7 ชั่วโมง

องค์ประกอบ	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์
Methyl myristate	0.88
Methyl Palmitate	39.42
Methyl Palmitoleate	0.13
Methyl Stearate	3.19
Methyl Oleate	31.25
Methyl Linoleate	7.33
Methyl Linolenate	0.31
รวม	82.52

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายชิตวัช วิทยากุล เกิดเมื่อวันที่ 20 กรกฎาคม พ.ศ.2529 จบการศึกษาระดับชั้นมัธยมศึกษาตอนต้นและตอนปลายที่โรงเรียนราชสีมาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2550 สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาบัณฑิตที่ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และได้ทำการศึกษาต่อในระดับปริญญาโทที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยในปี 2551