

ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล

นายจिरกานต์ สิ้นยัง

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

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.

NON-CATALYTIC ESTERIFICATION OF MYRISTIC ACID AND ISOPROPANOL

Mr. Jirakarn Sinyoung

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

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของ
กรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล

โดย

นายจิรกานต์ สิ้นยัง

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

อาจารย์ ดร. เจดศักดิ์ ไชยคุณา

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

.....คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. บุญสม เลิศหิรัญวงศ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.....ประธานกรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรงค์ ปวรอาจารย์)

.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(อาจารย์ ดร. เจดศักดิ์ ไชยคุณา)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. อาทิวรรณ โชติพิภุภย์)

.....กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. นริศรา อินทรจันทร์)

จिरกานต์ สิ้นยัง : ปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไมริสติกและ
ไอโซโพรพานอล. (NON-CATALYTIC ESTERIFICATION OF MYRISTIC ACID AND
ISOPROPANOL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อ. ดร. เจตศักดิ์ ไชยคุนา, 64 หน้า.

ไอโซโพรพิลไมริสเตต (Isopropyl Myristate) เป็นสารเคมีที่สำคัญในอุตสาหกรรมยาและ
เครื่องสำอางซึ่งสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification) ระหว่างกรดไมริสติก
และไอโซโพรพานอล งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของ
กรดไมริสติกและไอโซโพรพานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ โดยศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละผลได้
และอัตราการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นและความเร็วรอบใน
การกวน ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดี
การเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกทำให้ร้อยละการเปลี่ยน
ของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่ภาวะสมดุลเร็วขึ้น ความเร็วรอบในการ
กวนไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา และพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้
ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอลที่ได้จากการทดลอง เท่ากับ 37.4 กิโลจูลต่อโมล

ภาควิชา วิศวกรรมเคมี

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

ปีการศึกษา 2555

ลายมือชื่อนิสิต

ลายมือชื่ออ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

5370406321 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : ESTERIFICATION / MYRISTIC ACID / ISOPROPANOL

JIRAKARN SINYOUNG: NON-CATALYTIC ESTERIFICATION OF MYRISTIC ACID AND ISOPROPANOL. ADVISOR: JIRDSAK TSCHEIKUNA, Ph.D., 64 pp.

Isopropyl myristate produced from esterification of myristic acid and isopropanol is widely used in cosmetics and pharmaceutical industries. This research is the study of non-catalytic esterification between myristic acid and isopropanol in a batch reactor. The effects of reaction variables, temperature, molar ratio of reactants and impeller speed, on esterification yield were investigated. Experimental results showed that esterification reaction between myristic acid and isopropanol occurs in non catalytic system. Increase of temperature and molar ratio of isopropanol to myristic acid increase reaction conversion and reaction rate. Higher reaction temperature shift reaction equilibrium composition to higher values. The rate of reaction is independent from impeller speed. The activation energy of non-catalytic esterification of myristic acid and isopropanol were 37.4 kJ/mol.

Department :Chemical Engineering.....

Student's Signature :

Field of Study :Chemical Engineering.....

Advisor's Signature :

Academic Year :2012.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ อาจารย์ ดร. เจตศักดิ์ ไชยคุนา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ช่วยแนะนำแนวทางการทำงาน การทดลอง อธิบายทฤษฎีต่างๆ ตลอดจนให้คำปรึกษาในด้านต่างๆ ทำให้ได้เรียนรู้และเข้าใจถึงการศึกษาค้นคว้าหาความรู้ การแก้ปัญหาต่างๆซึ่งสามารถนำไปใช้ได้ในชีวิตประจำวัน

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. วรงค์ ปวรอาจารย์ ประธานกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. อาทิวรรณ โชติพฤกษ์ และ ดร. นริศรา อินทรจันทร์ กรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำอันเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านที่ได้ประสิทธิ์ประสาทวิชาความรู้ ตลอดจนบรมสั่งสอนและให้คำแนะนำต่าง ๆ อันเป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณ คุณกฤษยาพร ทินกร และคุณพรศิริ เพิ่มทรัพย์ ที่ช่วยแนะนำแนวทางที่ดี และให้ความช่วยเหลือในการทำงานวิจัยนี้ทั้งทางด้านทฤษฎีและปฏิบัติ

ขอขอบคุณเพื่อนๆ เคมเทค 49 และพี่ๆ น้องๆ ในห้องปฏิบัติการวิจัยโพลีโอมิโคลทุกคนที่คอยห่วงใย เป็นกำลังใจ ช่วยเหลือ แบ่งปันและร่วมทุกข์ร่วมสุขตลอดการศึกษาที่ผ่านมา

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณบิดา มารดา และทุกคนในครอบครัวที่คอยให้กำลังใจ ความสำเร็จ และการสนับสนุนที่ดีเสมอมา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 บทนำ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 ไอโซโพรพิลไมริสเตต (Isopropyl Myristate)	4
2.1.1 คุณสมบัติทั่วไป.....	4
2.1.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	4
2.1.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันในกระบวนการอุตสาหกรรม.....	6
2.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	8
2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	9
2.4 การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	11
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	13
บทที่ 3 การทดลองและการวิเคราะห์.....	16
3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	16
3.2 วิธีการทดลอง.....	17
3.2.1 ขั้นตอนทำการทดลอง.....	17
3.2.2 สภาพะของการทดลอง.....	18

	หน้า
3.3 วิธีการวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	18
3.3.1 การวิเคราะห์หาปริมาณกรดไมริสติกโดยวิธีการไตเตรท.....	19
3.3.2 การวิเคราะห์หาค่าสะปอนนิฟิเคชัน.....	19
3.3.3 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	20
3.3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติและองค์ประกอบของสารตั้งต้น.....	21
3.4 วิธีการคำนวณต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัย.....	21
3.4.1 การคำนวณค่าความเป็นกรด.....	22
3.4.2 การคำนวณหาความเข้มข้นของกรด.....	23
3.4.3 การคำนวณค่าสะปอนนิฟิเคชัน.....	24
3.4.4 การคำนวณหามวลโมเลกุล.....	25
3.4.5 การคำนวณผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	25
3.4.6 การคำนวณหาร้อยละองค์ประกอบของสารตั้งต้น.....	26
3.4.7 การคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น.....	27
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	28
4.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
4.2 ผลกระทบของความเร็วยวดยิ่งในการกวนต่อการเกิดปฏิกิริยา.....	32
4.3 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นต่อการเกิดปฏิกิริยา.....	34
4.4 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยา.....	36
4.5 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	38
4.6 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง กรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล.....	39
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	42
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	42
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	43
รายการอ้างอิง.....	44

	หน้า
ภาคผนวก.....	47
ภาคผนวก ก.....	47
ภาคผนวก ข.....	49
ภาคผนวก ค.....	53
ภาคผนวก ง.....	58
ภาคผนวก จ.....	63
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	64

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง.....	16
ตารางที่ 3.2 สภาวะของการทดลอง.....	18
ตารางที่ 3.3 น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ในการไตเตรทเพื่อหาค่าความเป็นกรด.....	19
ตารางที่ 3.4 สภาวะในการวิเคราะห์ของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	21
ตารางที่ 3.5 คุณสมบัติของกรดไมริสติก.....	21
ตารางที่ 4.1 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกที่เวลาต่างๆ โดยใช้ความเร็วรอบ ในการกวน 100 200 400 และ 800 รอบต่อนาที.....	32
ตารางที่ 4.2 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกที่เวลาต่างๆ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมล ไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติก 1:1 2:1 3:1 4:1 และ 5:1.....	34
ตารางที่ 4.3 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกที่เวลาต่างๆ โดยใช้อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยา 160 190 220 250 และ 280 องศาเซลเซียส.....	36
ตารางที่ 4.4 เวลาที่ใช้ในการเข้าสู่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิต่างๆ.....	37
ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	40
ตารางที่ ก-1 ผลการทดลองร้อยละความคลาดเคลื่อนจากการวิเคราะห์ โดยใช้อัตราส่วน โดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 3:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที.....	47
ตารางที่ ก-2 ผลการทดลองร้อยละความคลาดเคลื่อนจากทดลอง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมล ไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 3:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที.....	48
ตารางที่ ข-1 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติก เป็น 5:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 100 รอบต่อนาที.....	49
ตารางที่ ข-2 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติก เป็น 5:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 200 รอบต่อนาที.....	50
ตารางที่ ข-3 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติก เป็น 5:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที.....	51

ตารางที่ ง-5 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติก เป็น 4:1 ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที.....	62
ตารางที่ จ-1 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติก เป็น 4:1 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส.....	63

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตเอทิลอะซิเตตแบบกะ.....	7
รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตเอทิลอะซิเตตแบบต่อเนื่อง.....	7
รูปที่ 3.1 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์.....	17
รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกกับเวลา โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80 และ 250 องศาเซลเซียส.....	29
รูปที่ 4.2 โครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์สารตัวอย่าง.....	30
รูปที่ 4.3 แผนภูมิเฟสของสารผสมระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล.....	31
รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกกับเวลา โดยใช้ความเร็วรอบในการกวน 100 200 400 และ 800 รอบต่อนาที.....	33
รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกกับเวลา โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติก 1:1 2:1 3:1 4:1 และ 5:1.....	35
รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกกับเวลา โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 160 190 220 250 และ 280 องศาเซลเซียส.....	37
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ของแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับที่หนึ่งแบบไม่ผันกลับกับเวลา ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 160 190 220 250 และ 280 องศาเซลเซียส.....	40
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ตามสมการ Arrhenius.....	41

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำ

ไอโซโพรพิลไมริสเตต (Isopropyl Myristate) เป็นสารเคมีในกลุ่มแพตตีแอซิดอัลคิลเอสเทอร์ (Fatty Acid Alkyl Ester) ที่นำไปใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอาง ทำหน้าที่เป็นสารหล่อลื่นและเพิ่มความชุ่มชื้นให้กับผิวหนัง โดยมีคุณสมบัติที่ดี คือ สามารถซึมเข้าสู่ผิวหนังได้อย่างรวดเร็ว ไม่มีพิษและสามารถลดความมันของเครื่องสำอางได้ ไอโซโพรพิลไมริสเตตจึงเป็นส่วนประกอบทั่วไปในครีม โลชั่น สบู่เหลวอาบน้ำและยาบางชนิด ซึ่งในทางอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะผลิตได้โดยการนำกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอลมาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาสมดุลสามารถเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ ดังนั้นเพื่อให้ได้ร้อยละผลได้สูงสุด จึงจำเป็นต้องใช้วิธีการเพื่อช่วยผลักดันให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้าให้มากที่สุด โดยวิธีการที่นิยมใช้ ได้แก่ การใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่มากเกินไป การแยกผลิตภัณฑ์หรือผลิตภัณฑ์ร่วมออกจากเครื่องปฏิกรณ์ในระหว่างการทำปฏิกิริยาและการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นสารละลายกรด เช่น กรดซัลฟิวริก ซึ่งทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้เร็วและให้ร้อยละผลได้สูง จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในระดับอุตสาหกรรม ทำให้ในกระบวนการผลิตจำเป็นต้องมีหน่วยเพื่อทำผลิตภัณฑ์ให้เป็นกลางและหน่วยเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ ซึ่งเป็นการเพิ่มความยุ่งยาก อีกทั้งการใช้สารละลายกรดยังกัดกร่อนเครื่องมือที่ใช้ จึงมีการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เช่น ซีโอไลต์และเรซินแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งสามารถแก้ไขข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ได้ ทำให้กระบวนการง่ายขึ้น สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้และสามารถใช้กระบวนการแบบต่อเนื่องได้โดยการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง [1] แต่อย่างไรก็ตามการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยุ่งยากทำให้ค่าใช้จ่ายสูงขึ้นและอาจเกิดการสะสมของผลิตภัณฑ์บนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้

Yalçinyuva และคณะ [2] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ ได้แก่ กรดซัลฟิวริก กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิค และเรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Amberlyst-15 และ Degussa) พบว่าการใช้กรดซัลฟิวริกและกรดพาราโทลูอินซัลโฟนิคในการทำปฏิกิริยาให้ร้อยละผลได้ที่ดีโดยมีค่ามากกว่าร้อยละ 60 ภายในเวลา 6 ชั่วโมง ส่วนเรซินแลกเปลี่ยนไอออนทั้งสองชนิดให้ร้อยละผลได้น้อยกว่าร้อยละ 20 จะเห็นได้ว่าการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอลยังคง

ต้องพัฒนาวิธีการ ทั้งนี้ทางเลือกหนึ่งที่สามารถแก้ไขข้อเสียดังกล่าวข้างต้น คือ การทำปฏิกิริยาแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การทำปฏิกิริยาแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยการทำปฏิกิริยาในช่วงอุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งในงานวิจัยส่วนมากจะผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ทั้งนี้มีงานวิจัยที่ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและพบว่าได้ผลที่ดีที่สุดเช่นกัน โดย สิทธิชัย สมทราย [3] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไขมันจากน้ำมันปาล์มและเมทานอล พบว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิมากกว่า 250 องศาเซลเซียส ให้อัตราผลได้มากกว่า 80 ภายในเวลา 100 นาที และพบว่าความดันไม่มีผลต่ออัตราผลได้ในการทำปฏิกิริยา Pinnarat และคณะ [4] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดโอเลอิกและเอทานอล พบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดี โดยไม่จำเป็นต้องใช้สภาวะที่รุนแรง ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดโอเลอิกเท่ากับ 3:1 ทำให้ได้อัตราผลได้ดีที่สุด พรศิริ เพิ่มทรัพย์ [5] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดลอริกและเมทานอล พบว่าเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดอัตราผลได้มากกว่า 90 ภายในเวลา 60 นาที จะเห็นได้ว่าการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้อัตราผลได้สูงและใช้เวลาเพียงเล็กน้อย อีกทั้งเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน จึงเป็นวิธีการที่น่าสนใจที่จะทำการศึกษา

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล โดยศึกษาตัวแปรที่มีผลต่ออัตราผลได้และอัตราการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นและความเร็วรอบในการกวน และนำข้อมูลที่ได้มาสร้างสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการช่วยออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ตลอดจนกระบวนการผลิตได้

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

ศึกษาผลกระทบของตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นและความเร็วรอบในการกวน ที่มีต่ออัตราผลได้ของไอโซโพรพิลไมริสเตตและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล และคำนวณหาอันดับของปฏิกิริยาและค่าพลังงานก่อกัมมันต์

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ตัวแปรที่ใช้ในการทำการศึกษากิจกรรมเอนเทอร์ริพีเคชั่นแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

1. อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ 160 190 220 250 และ 280 องศาเซลเซียส
2. อัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติก ที่ 1:1 2:1 3:1 4:1 และ 5:1
3. ความเร็วรอบในการกวน ได้แก่ 100 200 400 และ 800 รอบต่อนาที

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถหาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอนเทอร์ริพีเคชั่นแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล และสามารถนำข้อมูลที่ได้มาสร้างสมการทางคณิตศาสตร์ที่สามารถอธิบายลักษณะของปฏิกิริยา ซึ่งนำไปประยุกต์ใช้ในการช่วยออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ตลอดจนกระบวนการผลิตได้

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไอโซโพรพิลไมริสเตต (Isopropyl Myristate)

งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อผลิตเป็นไอโซโพรพิลไมริสเตต ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงจะอธิบายเกี่ยวกับไอโซโพรพิลไมริสเตต ตั้งแต่คุณสมบัติและประโยชน์ของไอโซโพรพิลไมริสเตต ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน ตลอดจนกระบวนการผลิตในระดับอุตสาหกรรม

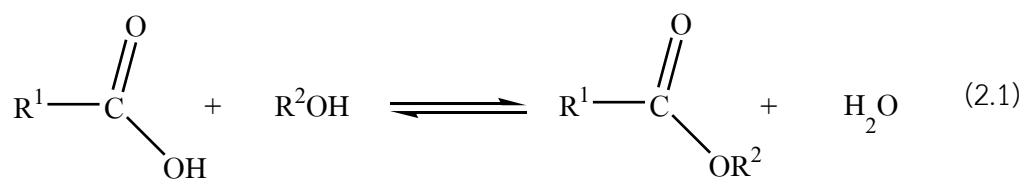
2.1.1 คุณสมบัติทั่วไป

ไอโซโพรพิลไมริสเตต เป็นน้ำมันสังเคราะห์ชนิดหนึ่ง มีสูตรโมเลกุลเป็น $C_{3}H_7COOC_{13}H_{27}$ เป็นสารเคมีที่ไม่มีพิษ ไม่มีสี มีกลิ่นเล็กน้อยนิยมใช้ในอุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอาง เนื่องจากเป็นสารเคมีที่มีคุณสมบัติที่ดี คือ ซึมเข้าสู่ผิวหนังได้อย่างรวดเร็ว ช่วยลดความมันในเครื่องสำอางได้ จึงเป็นสารที่ช่วยหล่อลื่น ให้ความชุ่มชื้นและเป็นตัวนำพาสารเคมีอื่นๆ เข้าสู่ผิวหนังได้ (Absorption Carrier) ทำให้ผิวหนังของผู้ใช้เครื่องสำอางนุ่มลื่นและไม่รู้สึกเหนียวเหนอะหนะ ไอโซโพรพิลไมริสเตต จึงเป็นส่วนประกอบทั่วไปในครีม โลชั่น สบู่เหลวอาบน้ำและผลิตภัณฑ์ดูแลผิวหนังอื่นๆ นอกจากนี้ ไอโซโพรพิลไมริสเตตยังเป็นส่วนประกอบของยา โดยทั่วไปจะใช้กำจัดเหาบนหนังศีรษะและใช้เป็นสารเติมแต่งในผลิตภัณฑ์ดูแลสุขภาพในช่องปาก

ไอโซโพรพิลไมริสเตต เป็นหนึ่งในสารประกอบประเภทพาสตีแอซิดอัลคิลเอสเทอร์ (Fatty Acid Alkyl Ester) จึงมีวิธีการเตรียมและกระบวนการผลิตเหมือนกับสารประกอบประเภทพาสตีแอซิดอัลคิลเอสเทอร์ ซึ่งโดยส่วนใหญ่จะทำผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

2.1.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาการเตรียมสารประกอบประเภทเอสเทอร์ที่ง่ายและเป็นที่นิยม โดยเป็นปฏิกิริยาระหว่างสารประกอบประเภทแอลกอฮอล์กับสารประกอบประเภทกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งมีการขจัดน้ำ ดังสมการที่ 2.1 ซึ่ง R^1 และ R^2 เป็นหมู่อัลคิลของแอลกอฮอล์และกรดคาร์บอกซิลิก ตามลำดับ ซึ่งในงานวิจัยนี้กรดคาร์บอกซิลิกที่ใช้เป็นกรดไขมัน คือ กรดไมริสติก



ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาสมดุล ซึ่งมีปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเป็นปฏิกิริยาผันกลับ โดยร้อยละการเปลี่ยนที่สภาวะสมดุลสามารถเปลี่ยนได้โดยการเพิ่มปริมาณสารตั้งต้นตัวใดตัวหนึ่งในปริมาณที่มากเกินอัตราส่วนในการทำปฏิกิริยา ซึ่งในที่นี้สารตั้งต้นดังกล่าวมักจะเป็นแอลกอฮอล์ และอาจจะต้องมีการกำจัดน้ำซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมออกจากระบบด้วยวิธีการกลั่นหรือการใช้ตัวดูดซับ

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถเกิดได้โดยใช้อุณหภูมิสูงและการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นกรด [6], [7] โดยกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่

- ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มกรดลูอิส (Lewis Acid) เช่น โบรอนไตรฟลูออไรด์ (Boron Trifluoride) อะลูมิเนียมแฮไลด์ (Aluminum Halides) และออร์กาโนไททาเนต (Organotitanates) ซึ่งจะเร่งการทำปฏิกิริยาของกลุ่มคาร์บอกซิล (Carboxyl Group) ในแอลกอฮอล์ ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง จึงมีการนำไปใช้อย่างแพร่หลาย แต่มีข้อจำกัดที่ราคาของโบรอนไตรฟลูออไรด์ที่มีราคาแพง

- ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มกรดแร่ (Mineral Acid) เช่น กรดซัลฟิวริก (Sulfuric Acid) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid) กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิค (*p*-Toluenesulfonic Acid) และกรดคลอโรซัลฟิวริก (Chlorosulfuric Acid) ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วและให้ร้อยละผลได้สูง ในบางครั้งมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปดูดซับบนตัวรองรับของแข็ง (Support) ทำให้สามารถทำปฏิกิริยาในแบบต่อเนื่องได้ โดย Aranda และคณะ [8] ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดเอกพันธ์ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยกรดไขมันปาล์มในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะทำการทดลองโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.01 โดยน้ำหนักของสารตั้งต้นและอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันเป็น 3 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 130 องศาเซลเซียสและใช้ความเร็วในการกวน 500 รอบต่อนาที ในการทำปฏิกิริยาเป็นเวลาหนึ่งชั่วโมง โดยศึกษาตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อร้อยละผลได้ ได้แก่ ชนิดของแอลกอฮอล์ การเจือปนของน้ำ ชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่ากรดมีเทนซัลโฟนิคและกรดซัลฟิวริกสามารถทำปฏิกิริยาได้ดี เพราะมีความสามารถในการให้โปรตอนสูง ส่วนการทำปฏิกิริยาด้วยเมทานอลให้ร้อยละผลได้ดีที่สุด เพราะเมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่มีขั้วสูงกว่าเอทานอล และการเจือปนของน้ำซึ่ง

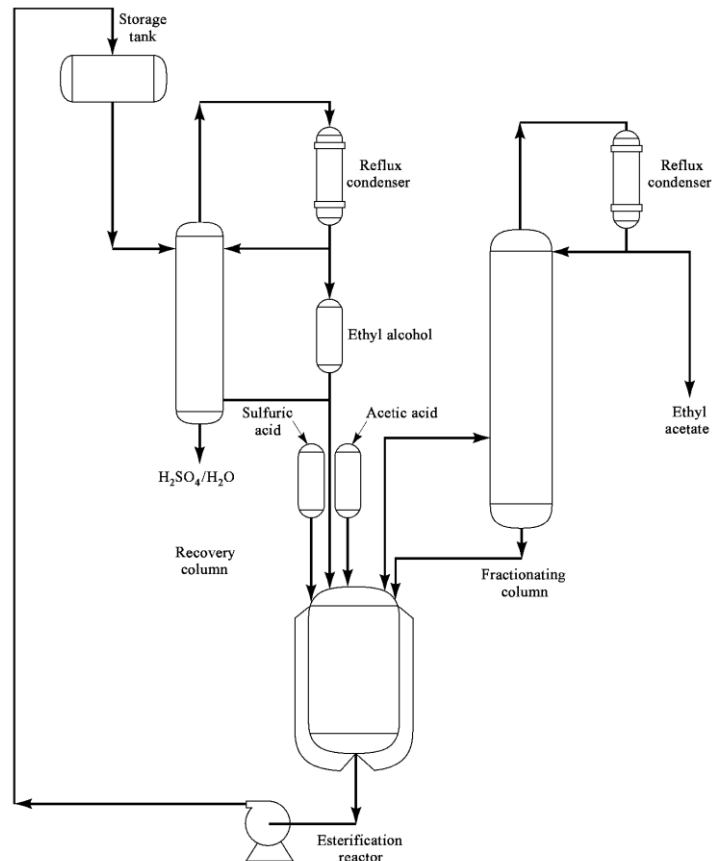
ทำให้เกิดการแยกเฟสในระหว่างการทำปฏิกิริยาส่งผลไม่ดีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้ซึ่งจัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีข้อเสีย คือ กัดกร่อนเครื่องมือที่ใช้แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ยากและอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง

- ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchanger) เช่น เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion-Exchange Resin) และซีโอไลต์ (Zeolite) ซึ่งในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันจะใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดประจุบวก (Cation Ion) โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มนี้จะทำได้ในสถานะที่ไม่รุนแรง ผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่ได้ค่อนข้างบริสุทธิ์เพราะจะไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ให้อายุผลได้สูง อีกทั้งยังแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายและสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้ จึงเป็นที่นิยมใช้มากในอุตสาหกรรม [6] โดย Marchetti และ Errazu [9] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดโอลิก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยารวมกันต่างชนิดกัน เช่น เรซินแลกเปลี่ยนไอออน เอนไซม์และซีโอไลต์ ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์หลายชนิด เช่น เอทานอล โพรพานอล ไอโซโพรพานอลและบิวทานอล พบว่าเอนไซม์ Lipozyme CALB สามารถทำให้เกิดร้อยละผลได้สูงที่สุดในบรรดาตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวข้างต้น ซึ่งใช้เวลา 3 วันในการทำปฏิกิริยา ซึ่งการเจือปนของน้ำในสารตั้งต้นส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในตอนเริ่มต้น แต่สุดท้ายทำให้เกิดร้อยละผลได้น้อยลง ส่วนตำแหน่งของหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ซึ่งเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยาระหว่างโพรพานอลและไอโซโพรพานอล พบว่าโพรพานอลทำให้เกิดร้อยละผลได้ที่ดีกว่าเล็กน้อย ทั้งนี้พบว่าซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่น่าสนใจสำหรับปฏิกิริยานี้

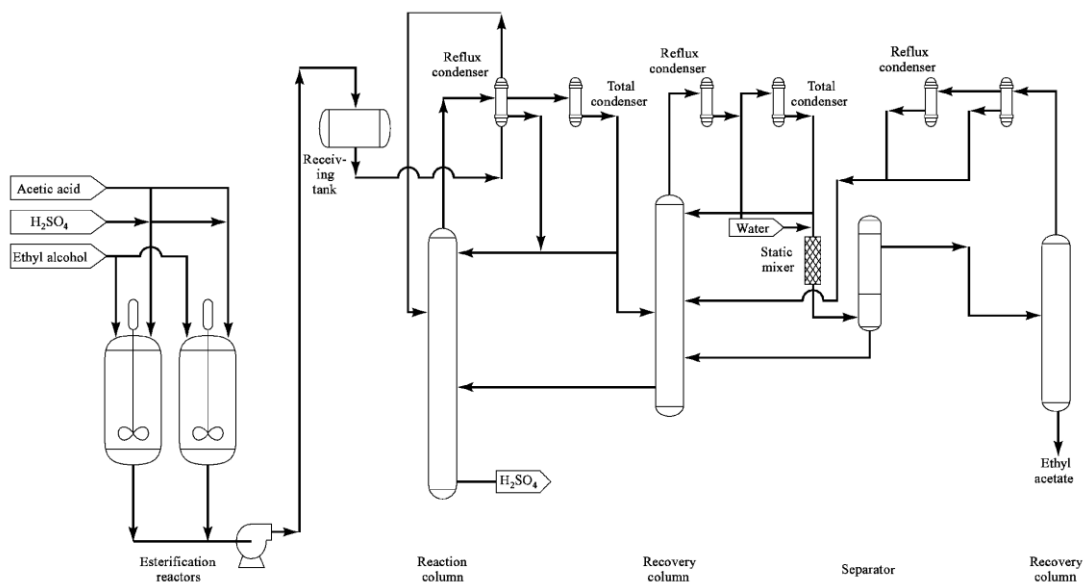
2.1.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันในกระบวนการอุตสาหกรรม

ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันในกระบวนการอุตสาหกรรมนั้นเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้จะให้ความร้อนพร้อมทั้งทำการควบแน่น จนกระทั่งน้ำหรือเอสเทอร์จะถูกนำออกจากสถานะสมดุลโดยการกลั่น ซึ่งในกรณีที่จุดเดือดของเอสเทอร์สูงกว่าจุดเดือดของน้ำ น้ำและแอลกอฮอล์บางส่วนจะถูกกลั่นออกจากระบบ ซึ่งถ้าแอลกอฮอล์ไม่ละลายกับน้ำเมื่ออุณหภูมิต่ำลง แอลกอฮอล์เหล่านั้นก็จะถูกส่งกลับเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ แต่ถ้าแอลกอฮอล์ละลายกับน้ำก็จะต้องใส่แอลกอฮอล์ใหม่เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ตลอด การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยปกติควรจะใช้กระบวนการแบบกะ (Batch Process) เพื่อร้อยละผลได้ที่ดี แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการแบบต่อเนื่อง (Continuous Process) เหมาะสำหรับกระบวนการอุตสาหกรรมมากกว่า กระบวนการในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันในปัจจุบันจึงมีทั้งแบบกะและแบบต่อเนื่อง ดังแสดงในตัวอย่างการผลิตเอทิลอะซิเตต ซึ่งแสดงในรูป 2.1 และ 2.2 ซึ่งเป็นกระบวนการผลิตแบบกะและแบบต่อเนื่อง ตามลำดับ ทั้งนี้ เรซินแลกเปลี่ยนไอออน

จัดว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมมากในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันในกระบวนการแบบต่อเนื่อง [6, 10]



รูปที่ 2.1 กระบวนการผลิตเอทิลอะซิเตดแบบกะ [10]



รูปที่ 2.2 กระบวนการผลิตเอทิลอะซิเตดแบบต่อเนื่อง [10]

ในทางปฏิบัติการผลิตไอโซโพรพิลไมริสเตตจะใช้วิธีการเช่นเดียวกันกับการผลิตสารประกอบประเภทแพตตีแอซิดอัลคิลเอสเทอร์อื่นๆ โดยการนำกรดไมริสติก (Myristic Acid) และไอโซโพรพานอล (Isopropanol) มาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification) ซึ่งนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็นกรด ซึ่งสารละลายกรดที่นิยมใช้ได้แก่ กรดซัลฟิวริก (Sulfuric Acid) และกรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric acid) แต่ในหลายโรงงานอาจจะใช้กรดเบนซีนซัลโฟนิก (Benzenesulfonic Acid) กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิก (p-Toluenesulfonic Acid) หรือกรดมีเทนซัลโฟนิก (Methanesulfonic Acid) เพราะกรดดังกล่าวมีสมบัติการกัดกร่อนน้อยกว่ากรดซัลฟิวริก โดยในกระบวนการผลิตสามารถใช้ได้ทั้งกระบวนการแบบกะและแบบต่อเนื่อง [7] นอกจากนี้ ไอโซโพรพิลไมริสเตตยังสามารถผลิตได้จากการทำปฏิกิริยาดีไฮโดรคลอรีเนชัน (Dehydrochlorination) ระหว่างไมริสตอยล์คลอไรด์ (Myristoyl Chloride) และไอโซโพรพานอล

2.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มกรดลูอิสและกลุ่มกรดแรม์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ยังคงมีข้อจำกัด และการทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มตัวแลกเปลี่ยนไอออนซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์โดยได้แก้ไขข้อจำกัดบางประการของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ แต่อย่างไรก็ตาม การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เป็นสิ่งที่ยุ่งยากและต้องใช้ค่าใช้จ่ายสูง นอกเหนือจากตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามกลุ่มที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน ยังมีการใช้เอนไซม์และการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งในส่วนของเทคโนโลยีการใช้เอนไซม์ก็ยังมีต้นทุนสูงมาก ดังนั้นการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ เพราะสามารถลดค่าใช้จ่ายและขั้นตอนในการทำปฏิกิริยาได้ การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ การทำปฏิกิริยาที่อาศัยปัจจัยของอุณหภูมิและความดันเป็นหลัก ซึ่งสภาวะอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีตั้งแต่ต่ำกว่าและเหนือกว่าสภาวะวิกฤตของสารตั้งต้น

ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้โดยมีลักษณะของการเกิดปฏิกิริยาที่ได้มีการอธิบายไว้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้แบ่งออกเป็น 2 ลักษณะ ได้แก่

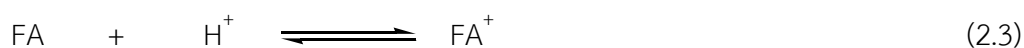
- การเปลี่ยนคุณสมบัติของสารที่สภาวะเหนือวิกฤต

เมื่อสารอยู่ในสภาวะเหนือวิกฤต คือ สารอยู่ในสภาวะที่อุณหภูมิและความดันมากกว่าจุดวิกฤต ทำให้คุณสมบัติของสารจะเปลี่ยนไป โดยที่สภาวะดังกล่าวจะไม่สามารถแยกสถานะของสารได้ แต่สารจะมีสถานะเป็นเฟสเดียว นอกจากนี้สารละลายที่ประกอบด้วยกลุ่มไฮดรอกซิล (Hydroxyl Group) อย่างเช่น น้ำ และแอลกอฮอล์จะมีคุณสมบัติเป็นกรดรุนแรง (Super-acids) [3] ซึ่งปฏิกิริยา

เอสเทอร์รีฟเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ต้องใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นด้วยเหตุผลดังกล่าวจึงทำให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันที่สภาวะใกล้เคียงสภาวะวิกฤตและสภาวะเหนือวิกฤตเกิดขึ้นได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

- การเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเอง (Autocatalytic) ของกรดไขมัน

ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะใช้ปริมาณของแอลกอฮอล์ที่มากเกินไปเพื่อผลักดันให้เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากขึ้น อย่างไรก็ตามผลการทดลองในงานวิจัยของ Minami และ Saka [11] แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันในสภาวะเหนือวิกฤตระหว่างกรดไขมันและเมทานอลที่เกิดขึ้นจากการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเองของกรดไขมัน เพราะว่าเมื่อลดอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อกรดไขมันทำให้ร้อยละผลได้ของแพตตีแอสิดเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น จึงได้สรุปกลไกการเกิดปฏิกิริยาดังแสดงในสมการที่ 2.2 – 2.5



กลไกนี้เป็นการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเองของกรดไขมันในสภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล โดยที่ FA แทนกรดไขมัน MeOH แทนเมทานอล และ FAME แทนแพตตีแอสิดเมทิลเอสเทอร์

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

Warabi และคณะ [12] ได้ทำการศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรพ (Rapeseed) และกรดไขมัน กับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ที่สภาวะเหนือวิกฤตแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ทั้งแบบกะและแบบต่อเนื่อง ในการทดลองแบบกะ ใช้อัตราส่วนน้ำมันหรือกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์เป็น 42 ต่อ 1 โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 และ 350 องศาเซลเซียส และใช้ความดันขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ ในการทดลองแบบต่อเนื่องจะใช้ความดันคงที่ในช่วง 10-40 เมกะปาสคาล และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 1-14 นาที พบว่าในการทำปฏิกิริยา

ทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาที่ดีขึ้นอยู่กับความยาวโซ่ของแอลกอฮอล์ ถ้าแอลกอฮอล์มีโซ่ยาวจะต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามาก ส่วนการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมัน ความยาวโซ่ของแอลกอฮอล์ไม่มีผลต่อความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ร้อยละผลได้จากการปฏิกิริยาที่แอลกอฮอล์ต่างๆมีค่าใกล้เคียงกัน

Kusdiana และ Saka [13] ได้ทำการศึกษาวีธีการผลิตไบโอดีเซลสองขั้นตอนแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันเมล็ดเรพด้วยน้ำในสภาวะต่ำกว่าวิกฤตและการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันด้วยเมทานอลที่ใกล้สภาวะเหนือวิกฤต โดยทำการทดลองใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลเป็น 42 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 255-350 องศาเซลเซียส และใช้ความดันในช่วง 5-20 เมกะปาสคาล พบว่าการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรพแบบสองขั้นตอนใช้เวลาและสภาวะในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่าการทำปฏิกิริยาด้วยเมทานอลโดยตรงที่สภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งสภาวะที่ดีที่สุด คือ การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียสและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาทั้งหมด 20 นาที

สิทธิชัย สมทราย [3] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไขมันจากน้ำมันปาล์มและเมทานอล โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60-300 องศาเซลเซียส ใช้ความดัน 500 และ 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันจากน้ำมันปาล์มเป็น 1:1 ถึง 10:1 และใช้เวลาทำปฏิกิริยา 300 นาที พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันเป็น 5:1 ซึ่งความดันไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ใน การเกิดปฏิกิริยา ทำให้ได้ร้อยละผลได้มากกว่า 80 ภายในเวลาประมาณ 100 นาที

Yujaroen และคณะ [14] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันที่กลั่นได้จากน้ำมันปาล์มกับเมทานอลที่สภาวะเหนือวิกฤต พบว่า ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้โดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 95 เกิดจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันที่กลั่นได้จากน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล เท่ากับ 1:6 ภายในเวลาทั้งหมด 30 นาที นอกจากนี้ได้ทำการเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้เมทานอลที่สภาวะเหนือวิกฤตทำปฏิกิริยากับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ และการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ พบว่าการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยเมทานอลที่สภาวะเหนือวิกฤตให้ร้อยละผลได้ดีที่สุด โดยร้อยละผลได้จะเพิ่มขึ้น ถ้าใช้ปริมาณเมทานอลมากขึ้น

Alenezi และคณะ [15] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระกับเมทานอลที่สภาวะเหนือวิกฤต โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และใช้ความดันคงที่ที่ 10 เมกะปาสคาล เพื่อศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิในช่วง

250-320 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระในช่วง 0.7:1-7.0:1 และความเร็วยวรอบในการกวนในช่วง 430-1630 รอบต่อนาที ที่มีต่อร้อยละผลได้ของปฏิกิริยา ซึ่งจากการศึกษาพบว่า ร้อยละผลได้แพตตีแอซิดเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ และเมื่อเพิ่มความเร็วยวรอบมากกว่า 850 รอบต่อนาที ไม่มีผลต่อการเปลี่ยนแปลงร้อยละผลได้ของปฏิกิริยา ทั้งนี้การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียสใช้เวลาเพียง 5 นาที ให้ร้อยละผลได้ของแพตตีแอซิดเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 97

Pinnarat และ Savage [4] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดโอลิกและเอทานอลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะต่ำกว่าและเหนือวิกฤต โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดโอลิกในช่วง 1:1 ถึง 35:1 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในช่วง 150-320 องศาเซลเซียสในเวลาระหว่าง 0-530 นาที พบว่าการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถเกิดได้ดีที่สภาวะต่ำกว่าวิกฤต โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดโอลิกเป็น 1:3 ซึ่งปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ดีแม้มีการเจือปนของน้ำเล็กน้อยในสารตั้งต้น

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้กล่าวมาข้างต้นเพื่อศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสรุปสภาวะที่ใช้ในการทดลองได้ดังนี้

1. อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 150 – 350 องศาเซลเซียส
2. ความดันที่ใช้ในการทดลอง 500 – 1200 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว
3. อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อแอลกอฮอล์ 1:1 ถึง 1:35

2.4 การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

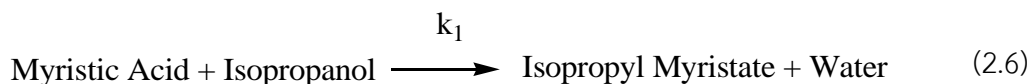
การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อสร้างแบบจำลองลักษณะในการเกิดปฏิกิริยาแบ่งออกเป็น 2 ส่วน โดยส่วนแรกจะเป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารตั้งต้นต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งระบุได้โดยการคำนวณหาอันดับของปฏิกิริยา (Reaction Order) และส่วนที่สองจะเป็นการศึกษาผลของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งระบุได้โดยการคำนวณค่าคงที่ของปฏิกิริยา (Rate Constant) การคำนวณเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้จะใช้ข้อมูลผลการทดลองในรูปของร้อยละการเปลี่ยนของกรดไขมันที่เวลาต่างๆเป็นหลักและเลือกใช้วิธีในการสร้างแบบจำลองด้วยวิธีการอินทิเกรตซึ่งที่นิยมใช้ในการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา [16] ซึ่งจากงานวิจัยก่อนหน้านี้แสดงให้เห็นว่าแบบจำลองที่เป็นไปได้ของการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบ่งออกเป็น 2 แบบ [5] ได้แก่

1. ปฏิกิริยาแบบไม่ผันกลับ
2. ปฏิกิริยาแบบผันกลับได้

เนื่องจากในงานวิจัยนี้ต้องการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเฉพาะตอนช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยา ซึ่งปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นน้อย ทำให้ปฏิกิริยาผันกลับไม่มีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้จึงจะกล่าวถึงรายละเอียดเฉพาะแบบจำลองปฏิกิริยาแบบไม่ผันกลับเท่านั้น สมมุติฐานของแบบจำลองปฏิกิริยาแบบไม่ผันกลับ ได้แก่

1. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบไม่ผันกลับ และเกิดขึ้นในเฟสเดียวเท่านั้น
2. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง

ซึ่งจากสมมุติฐานดังกล่าวจะเขียนสมการแทนลักษณะการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันได้ ดังสมการที่ 2.6



จากสมการ 2.6 เมื่อกำหนดให้ A แทนกรดไมริสติก B สามารถเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (2.7)$$

โดยที่ C_i เป็นความเข้มข้นของสารแต่ละชนิด ส่วน k_1 เป็นค่าคงที่ของปฏิกิริยา ซึ่งในสภาวะที่ปริมาณไอโซโพรพานอลมีปริมาณมากเกินพอจะสามารถเขียนสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 2.8

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k'_1 C_A \quad (2.8)$$

โดยที่ $k'_1 = k_1 C_B$ และเมื่อเปลี่ยนรูปสมการที่ 2.8 ให้อยู่ในรูปร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติก จะได้ว่า

$$\frac{dX_A}{dt} = k'_1 (1 - X_A) \quad (2.9)$$

โดยที่ X_A แทนค่าการเปลี่ยนของกรดไมริสติก และเมื่ออินทิเกรตสมการที่ 2.9 จะได้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

$$\ln(1-X_A) = -k't \quad (2.10)$$

ซึ่งในงานวิจัยนี้จะอาศัยสมการที่ 2.10 เพื่อคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา

จากค่าคงที่ปฏิกิริยาจะสามารถใช้สมการความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาและอุณหภูมิของ Arrhenius ดังแสดงในสมการที่ 2.11 [17] เพื่อคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ และค่าแฟกเตอร์ความถี่

$$\ln k' = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2.11)$$

โดยที่ A คือ แฟกเตอร์ความถี่ E คือ พลังงานก่อกัมมันต์ (จูลต่อโมล) และ R คือ ค่าคงที่ของก๊าซอุดมคติ ($8.314 \text{ จูล โมล}^{-1} \text{เคลวิน}^{-1}$)

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชัน

Sendzikiene และคณะ [18] ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระกับเมทานอลเพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้น้ำมันเมล็ดเรพผสมกับกรดโอเลอิกทำปฏิกิริยากับเมทานอลและใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและค่าความเป็นกรดของสารตั้งต้น ซึ่งสภาวะที่ใช้ในการคำนวณทางจลนพลศาสตร์ ได้แก่ ความเข้มข้นของไขมันอิสระ 0.162 – 1.948 โมล/ลิตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 20 – 60 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวน 850 รอบต่อนาที และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 เมื่อนำผลการทดลองมาวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์พบว่าอันดับของปฏิกิริยามีค่าประมาณเท่ากับ 1 ค่าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าประมาณ 13.3 กิโลจูล/โมล และค่าแฟกเตอร์ความถี่มีค่าเท่ากับ 1.27

Berrios และคณะ [19] ได้ทำการทดลองศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันดอกทานตะวันกับเมทานอล โดยใช้กรดซัลฟิวริกในปริมาณร้อยละ 5 และ 10 และใช้สารตั้งต้นในอัตราส่วนโมลเมทานอลต่อกรดโอเลอิกเป็น 10:1 ถึง 80:1

ในการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์อาศัยสมมุติฐาน ได้แก่ ปฏิกริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันเป็นปฏิกริยาวิวิธพันธุ์สามารถเกิดปฏิกริยาผันกลับได้ ไม่คำนวณผลของอัตราการเกิดปฏิกริยาในปฏิกริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยา ให้ปฏิกริยาเกิดขึ้นในเฟสน้ำมัน และใช้ปริมาณเมทานอลมากเกินพอจึงสามารถให้ความเข้มข้นของเมทานอลที่ใช้ในการคำนวณที่ได้ ซึ่งจากการวิเคราะห์ผลการทดลองพบว่าอันดับของปฏิกริยามีค่าเท่ากับ 1 สำหรับปฏิกริยาไปข้างหน้าและมีค่าเท่ากับ 2 สำหรับปฏิกริยาผันกลับ ส่วนการวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าคงที่ของปฏิกริยาทำโดยการวาดกราฟและใช้สมการของอาร์เรเนียส ซึ่งคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์สำหรับปฏิกริยาไปข้างหน้าได้ในช่วง 50745 ถึง 44559 จูล/โมล ทั้งนี้พลังงานก่อกัมมันต์จะมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา

Yalçinyuva และคณะ [2] ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเอกพันธ์ ได้แก่ กรดซัลฟิวริกและกรดพาราทูลออินซัลโฟนิก และตัวเร่งปฏิกริยาวิวิธพันธุ์ ได้แก่ เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Amberlyst-15 และ Degussa) โดยใช้สารตั้งต้นในอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดไขมันในช่วง 1:1 ถึง 10:1 ทำปฏิกริยาที่อุณหภูมิในช่วง 60-80 องศาเซลเซียสและใช้ความเร็วในการกวน 450 รอบต่อนาที พบว่า ในการทดลองด้วยตัวเร่งปฏิกริยาเอกพันธ์สามารถหาสมการอัตราการเกิดปฏิกริยาได้จากกลไกการเกิดปฏิกริยาซึ่งสรุปได้ว่ากรดคาร์บอกซิลิกสามารถเป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกริยาได้ ซึ่งจากการวิเคราะห์ข้อมูลผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกริยานี้เป็นปฏิกริยาอันดับสอง ส่วนในการทดลองด้วยตัวเร่งปฏิกริยาวิวิธพันธุ์ พบว่าไม่มีข้อจำกัดในการแพร่ในรูของตัวเร่งปฏิกริยา ทั้งนี้ตัวเร่งปฏิกริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ทั้งสองชนิดไม่สามารถเร่งปฏิกริยาได้ดี ซึ่งการใช้พาราทูลออินซัลโฟนิกให้อัตราการเกิดปฏิกริยาสูงที่สุด นอกจากนี้ยังพบว่าร้อยละผลได้ที่จุดสมดุลจะเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ ปริมาณแอลกอฮอล์และปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา โดยหาค่าคงที่สมดุลที่อุณหภูมิ 60 และ 80 องศาเซลเซียส เป็น 0.54 และ 1.49 ตามลำดับ ส่วนค่าพลังงานก่อกัมมันต์และค่าแฟกเตอร์ความถี่ได้เท่ากับ 54.2 กิโลจูลต่อโมล และ 1828 ลิตรต่อโมลวินาที ตามลำดับ

Rattanaphra และคณะ [20] ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันระหว่างกรดไมริสติกที่ผสมกับไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลโดยใช้ซัลเฟตเซอร์โคเนียที่เตรียมโดยวิธีการไม่ใช้ตัวทำละลายเป็นตัวเร่งปฏิกริยา ทำการทดลองโดยใช้น้ำมันเมล็ดเรพผสมกับกรดไมริสติกทำปฏิกริยากับเมทานอลในเครื่องปฏิกริยามาตรฐานใช้ความเร็วในการกวนคงที่ที่ 600 รอบต่อนาที และทำการศึกษากลไกของตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิในช่วง 120-170 องศาเซลเซียส ร้อยละของตัวเร่งปฏิกริยาที่ใช้ในช่วงร้อยละ 1-3 และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลในช่วง 1:4-1:20 ต่อร้อยละผลได้ที่ของปฏิกริยา ซึ่งจากผลการทดลองแสดงข้อมูลที่เข้ากันดีกับรูปแบบจลนพลศาสตร์ปฏิกริยาที่มีอันดับปฏิกริยาเป็นสองและมีเฟสเดียว ทั้งนี้ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเตรียมซัลเฟตเซอร์โคเนียด้วยวิธีนี้สามารถใช้ได้ดีในปฏิกริยานี้ ซึ่งคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่น้อยที่สุด

ได้เท่ากับ 22.51 กิโลจูล/โมล นอกจากนี้ได้มีการคำนวณค่าคงที่อื่นๆ ทางจลนพลศาสตร์ในการทดลองสภาวะต่างๆ ด้วย

Cho และคณะ [21] ได้ทำการศึกษาการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันขั้นตอนเดียวแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันที่ได้จากปาล์มกับเมทานอลเพื่อนำไปใช้ในการผลิตไบโอดีเซล โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกึ่งกะ ซึ่งมีการป้อนเมทานอลเข้าและปล่อยให้ น้ำระเหยออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งทำการศึกษาผลกระทบของตัวแปร ได้แก่ อุณหภูมิในช่วง 230-290 องศาเซลเซียส ความดันในช่วง 0.85-1.20 เมกะปาสคาล และอัตราเร็วการป้อนเข้าเมทานอลในช่วง 1.2-3.6 กรัม/นาที่ ต่อย่อยผลได้ของปฏิกิริยา พบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุด ได้แก่ อุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส ความดัน 0.85 เมกะปาสคาล และอัตราเร็วการป้อนเข้าเมทานอล 2.4 กรัม/นาที่ ซึ่งให้ร้อยละผลได้ใกล้เคียง 100 ภายในเวลา 180 นาที ทั้งนี้เมื่อนำข้อมูลการทดลองที่ได้จากการทดลองที่สภาวะดังกล่าว มาคำนวณหาค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์ พบว่าผลการทดลองที่ได้เข้ากันกับรูปแบบปฏิกิริยาที่มีอันดับปฏิกิริยาเป็นหนึ่ง โดยคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์และแฟกเตอร์ความถี่ได้เท่ากับ 17.74 กิโลจูล/โมล และ 2.12 ต่อนาที ตามลำดับ

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถทำได้โดยการใช้แบบจำลองต่างๆ ในการคำนวณหาอันดับปฏิกิริยาที่สอดคล้องกับผลการทดลอง และใช้สมการความสัมพันธ์ของอาร์เรเนียสเพื่อหาค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ และหาค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา

บทที่ 3

การทดลองและการวิเคราะห์

ในบทนี้จะอธิบายวิธีในการดำเนินการทดลอง ซึ่งได้แบ่งเนื้อหาเป็นหัวข้อย่อย ประกอบด้วย สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง วิธีการทดลอง และวิธีการวิเคราะห์ผล รวมทั้งวิธีการคำนวณต่างๆ ที่ใช้ใน งานวิจัยนี้

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

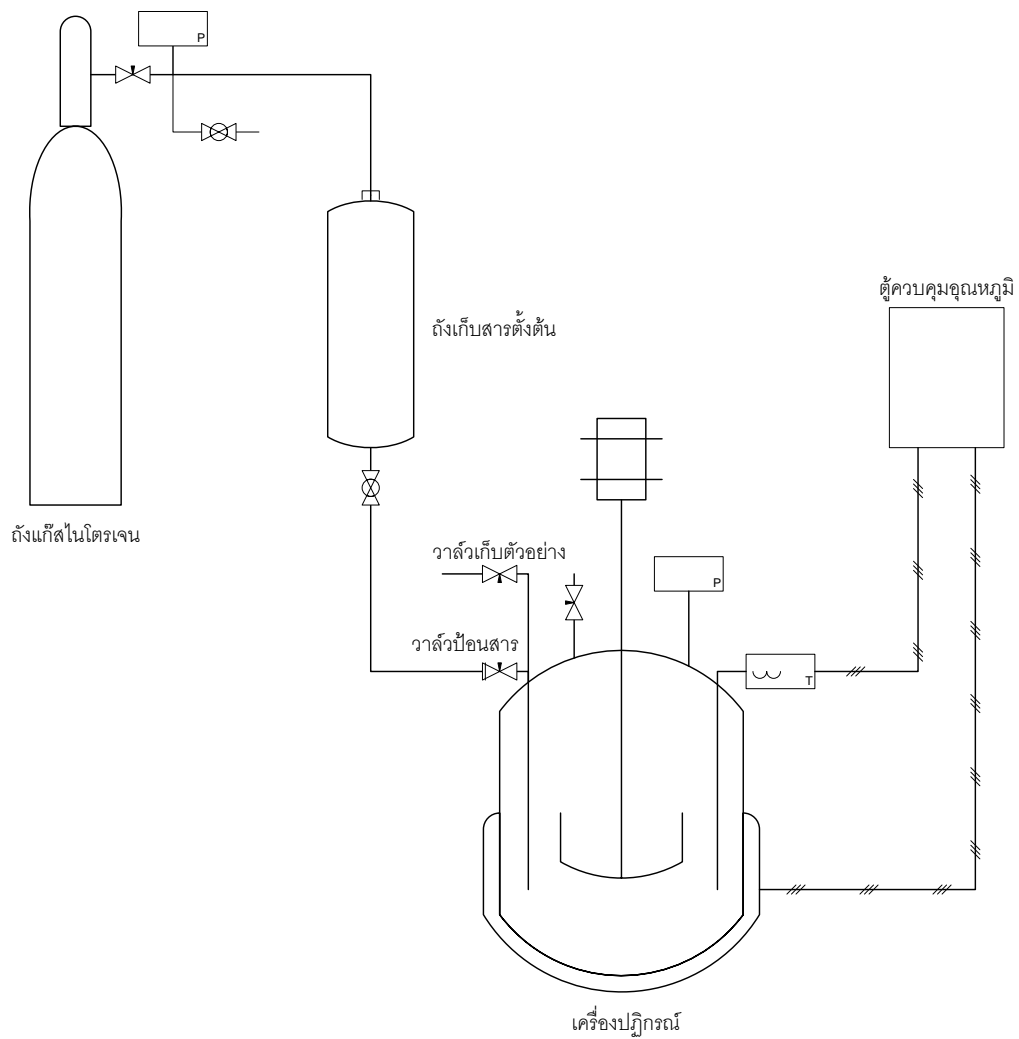
สารเคมีทั้งหมดที่ใช้ในการทดลองนี้โดยส่วนใหญ่มีความบริสุทธิ์ระดับเดียวกับที่ใช้ใน อุตสาหกรรม และใช้โดยไม่มีกระบวนการเพื่อเพิ่มความบริสุทธิ์ของสาร ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

ชื่อสาร	เกรด/ความบริสุทธิ์
Myristic Acid	Industrial Grade
Isopropanol	Industrial Grade
Toluene	Industrial Grade
Heptane	Analytical Grade
Methyl Decanoate	Analytical Grade
Potassium Hydroxide	Analytical Grade
Phenolphthalein	Analytical Grade
Nitrogen	99.99%

3.2 วิธีกรทดลอง

ในการทดลองทำโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ขนาดปริมาตร 2 ลิตร ซึ่งมีส่วนประกอบดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ส่วนประกอบของเครื่องปฏิกรณ์

3.2.1 ขั้นตอนการทำการทดลอง

1. ชั่งกรดไนริสติกและไอโซโพรพานอลตามอัตราส่วนโดยโมลที่ต้องการ และให้ความร้อนแก่กรดไนริสติกเพื่อละลายกรดไขมันและไล่ความชื้น

2. นำกรดไมริสติกที่เตรียมไว้เทลงในเครื่องปฏิกรณ์และไล่อากาศในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยก๊าซไนโตรเจน
3. นำไอโซโพรพานอลที่เตรียมไว้เทลงในถังเก็บสารตั้งต้นและไล่อากาศในถังเก็บสารตั้งต้นด้วยก๊าซไนโตรเจน
4. ให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์จนได้อุณหภูมิที่ต้องการ แล้วปล่อยให้ไอโซโพรพานอลจากถังเก็บสารตั้งต้นเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ทันที พร้อมทั้งปรับความดันในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยก๊าซไนโตรเจน และเริ่มต้นจับเวลา
5. เก็บตัวอย่างที่เวลา 0 5 10 15 20 25 30 40 50 60 120 180 240 300 และ 360 นาที

3.2.2 สภาวะของการทดลอง

ตารางที่ 3.2 สภาวะของการทดลอง

สภาวะของการทดลอง	
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	: 160, 190, 220, 250, 280
ความดัน (ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)	: 700, 1000
อัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติก	: 1:1, 2:1, 3:1, 4:1, 5:1
ความเร็วรอบในการกวนสารละลาย (รอบต่อนาที)	: 100, 200, 400, 800

3.3 วิธีการวิเคราะห์ผลการทดลอง

การวิเคราะห์หลักที่ใช้ในงานวิจัยนี้ทำโดยวิธีการไทเตรทเพื่อหาความเข้มข้นของกรดไมริสติกที่เหลืออยู่ นอกจากนี้ยังมีการวิเคราะห์หาปริมาณของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่มีในสารตัวอย่างโดยการใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีและเครื่องคาร์ล ฟิชเชอร์ เพื่อตรวจสอบความแม่นยำในการวิเคราะห์ข้อมูลและทำให้ผลการทดลองมีความถูกต้องมากขึ้น

3.3.1 การวิเคราะห์หาปริมาณกรดไมริสติกโดยวิธีการไตเตรท

การวิเคราะห์หาปริมาณกรดไมริสติกโดยวิธีการไตเตรททำเพื่อหาความเข้มข้นของกรดไมริสติกที่เหลืออยู่ในสารตัวอย่างในทุกช่วงเวลา ทำได้โดยอาศัยวิธีการหาค่าความเป็นกรด ตามวิธีการมาตรฐาน AOCS Cd-3D-63 ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

1. เติมฟีนอล์ฟทาลีนประมาณ 2 มิลลิลิตร ลงในตัวทำละลาย 125 มิลลิลิตร ที่เป็นสารผสมระหว่างไอโซโพรพานอลและโทลูอีนในปริมาตรที่เท่ากัน
2. ใช้ปริมาณน้ำหนักรวบรวมของสารตัวอย่าง โดยพิจารณาจากตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ในการไตเตรทเพื่อหาค่าความเป็นกรด

ค่าความเป็นกรด	น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)
0 – 1	20
1 – 4	10
4 – 15	2.5
15 – 75	0.5
มากกว่า 75	0.1

3. ชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่างลงในขวดรูปชมพู่
4. เติมตัวทำละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 1 ลงในขวดรูปชมพู่และเขย่าเล็กน้อยเพื่อให้สารละลายละลายสารตัวอย่างจนหมด
5. ทำการไตเตรทสารตัวอย่างโดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยรอจนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูอย่างน้อย 30 วินาที แล้วบันทึกปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้
6. ทำการไตเตรทตัวทำละลายที่เตรียมไว้ในข้อ 1 โดยไม่ใส่สารตัวอย่าง เพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ

3.3.2 การวิเคราะห์หาค่าสะปอนนิฟิเคชัน

ค่าสะปอนนิฟิเคชัน เป็นค่าที่บอกปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในหน่วยมิลลิกรัมที่สามารถทำปฏิกิริยาพอดีกับน้ำมัน 1 กรัม โดยค่าสะปอนนิฟิเคชันสามารถใช้บอกถึงขนาดหรือ

น้ำหนักของโมเลกุลของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันได้ การวิเคราะห์หาค่าสะปอนนิฟิเคชันทำได้โดยใช้วิธีการมาตรฐาน AOCS Cd-3B-76 ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

1. ชั่งน้ำหนักของสารตัวอย่างประมาณ 2 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่
2. เติมโทลูอิน 25 มิลลิลิตร
3. เติมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในแอลกอฮอล์ 50 มิลลิลิตร
4. เตรียมตามขั้นตอนที่ 2 และ 3 ใส่ในขวดรูปชมพู่อีกหนึ่งขวด เพื่อเปรียบเทียบ
5. นำขวดรูปชมพู่ที่เตรียมไว้ต่อเข้ากับคอนเดนเซอร์ (Condenser) และให้ความร้อนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
6. เติมฟีนอล์ฟทาลีนประมาณ 1 มิลลิลิตร ทำให้สารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีชมพู จากนั้นไตเตรทด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.5 N จนกระทั่งสีชมพูจางหายไป จึงบันทึกปริมาตรของสารละลายไฮโดรคลอริกที่ใช้

3.3.3 การวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

การวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีทำเพื่อหาปริมาณของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ได้แก่ กรดไมริสติก ไอโซไพโรพานอล และไอโซไพโรฟิลไมริสเตด ที่มีในสารตัวอย่างที่เวลา 30 60 และ 360 นาที โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี Varian รุ่น 3800 ใช้คอลัมน์แบบคาปิลารี (Capillary) รุ่น Innowax m 20 มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 มิลลิเมตร ความยาว 30 เมตร และมีความหนาของชั้นฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร และใช้ตัวตรวจวัดชนิดเฟรมไอออนไนซ์ (Flame Ionization Detector) โดยใช้ก๊าซฮีเลียมที่ความดัน 10 ปอนด์ต่อตารางนิ้วเป็น Carrier Gas และใช้เมทิลเดคาโนเอต (Methyl Decanoate) และเฮปเทน (Heptane) เป็น Internal Standard และตัวทำละลาย ตามลำดับ ซึ่งสภาวะในการทำการวิเคราะห์จะแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 สภาวะในการวิเคราะห์ของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

สภาวะในการวิเคราะห์ของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	
Inlet Temperature (°C)	: 50
Injection Volume (µl)	: 1
Split Ratio	: 100:1
Column Flow (ml/min)	: 2
Injector Temperature (°C)	: 230
Detector Temperature (°C)	: 250
Oven Program	: 80 °C Hold 5 min : 230 °C Hold 5 min

3.3.4 การวิเคราะห์คุณสมบัติและองค์ประกอบของสารตั้งต้น

ในงานวิจัยนี้ใช้กรดไมริสติกเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา ซึ่งจำเป็นต้องวิเคราะห์คุณสมบัติที่สำคัญ ได้แก่ ค่าความเป็นกรดและค่าสะaponนิฟิเคชัน เพื่อนำค่าที่ได้ไปใช้ในการคำนวณหามวลโมเลกุลของกรดไมริสติก นอกจากนี้สารตั้งต้นยังผ่านการวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อหาร้อยละขององค์ประกอบของกรดไขมันที่มีในสารตั้งต้น ซึ่งรายละเอียดของวิธีการวิเคราะห์ต่างๆ ได้กล่าวไว้แล้วข้างต้น โดยผลการวิเคราะห์คุณสมบัติกรดไมริสติกแสดงในตารางที่ 3.5

ตาราง 3.5 คุณสมบัติกรดไมริสติก

คุณสมบัติกรดไมริสติก	
Acid Value (mg KOH/g)	: 245.3
Saponification Value (mg KOH/g)	: 246.3
Molecular Weight	: 227.8
% C14	: 99.4

3.4 วิธีการคำนวณที่ใช้ในงานวิจัย

ค่าที่ได้จากวิเคราะห์จะต้องผ่านการคำนวณ ซึ่งในที่นี้จะแสดงวิธีการคำนวณพร้อมทั้งตัวอย่างการคำนวณต่างๆ ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

3.4.1 การคำนวณค่าความเป็นกรด

การคำนวณค่าความเป็นกรดตามวิธีการมาตรฐาน AOCS Cd-3D-63 จะใช้ตามสมการที่ 3.1

$$AV = \frac{(A-B) \times N \times 56.1}{W} \quad (3.1)$$

โดยที่	AV	คือ	ค่าความเป็นกรด
	A	คือ	ปริมาตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ (มิลลิลิตร)
	B	คือ	ปริมาตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไตเตรทกับ ตัวทำละลายที่ไม่มีสารตัวอย่าง (มิลลิลิตร)
	N	คือ	ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (โมล/ลิตร)
	W	คือ	น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)

ตัวอย่างการคำนวณค่าความเป็นกรดของกรดไมริสติกที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- ปริมาตรสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ 6.25 มิลลิลิตร
- ปริมาตรสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไตเตรทตัวทำละลาย 0.1 มิลลิลิตร
- ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.085 โมล/ลิตร
- น้ำหนักของสารตัวอย่าง 0.1191 กรัม

เมื่อแทนค่าในสมการที่ 3.1 ได้ดังนี้

$$AV = \frac{(6.25 - 0.1) \times 0.085 \times 56.1}{0.1191} = 245.3$$

3.4.2 การคำนวณหาความเข้มข้นของกรด

การคำนวณหาความเข้มข้นของกรดคำนวณได้จากค่าความเป็นกรดตามสมการที่ 3.2

$$C = \frac{AV \times W}{V \times 56.1} \quad (3.2)$$

โดยที่	C	คือ	ค่าความเข้มข้นของกรด (โมล/ลิตร)
	AV	คือ	ค่าความเป็นกรด
	W	คือ	น้ำหนักของตัวอย่างทั้งหมด (กรัม)
	V	คือ	ปริมาตรของตัวอย่างทั้งหมด (มิลลิลิตร)

ตัวอย่างการคำนวณหาความเข้มข้นของกรดโมริสติกที่เวลา 360 นาที ในการทดลองที่ อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อกรดโมริสติกเป็น 4:1 ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- ค่าความเป็นกรด เท่ากับ 21.53
- น้ำหนักของตัวอย่าง เท่ากับ 4.91 กรัม
- ปริมาตรของตัวอย่าง เท่ากับ 6 มิลลิลิตร

เมื่อแทนค่าในสมการที่ 3.2 ได้ดังนี้

$$C = \frac{21.53 \times 4.91}{6 \times 56.1} = 0.31$$

3.4.3 การคำนวณค่าสะปอนนิฟิเคชัน

การคำนวณค่าสะปอนนิฟิเคชันตามวิธีการมาตรฐาน AOCs Cd-3B-76 จะใช้ตามสมการที่ 3.3

$$SV = \frac{(B-S) \times N \times 56.1}{W} \quad (3.3)$$

โดยที่	SV	คือ	ค่าสะปอนนิฟิเคชัน
	B	คือ	ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ในการไตเตรทกับ ตัวทำละลายที่ไม่มีสารตัวอย่าง (มิลลิลิตร)
	S	คือ	ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ (มิลลิลิตร)
	N	คือ	ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (โมล/ลิตร)
	W	คือ	น้ำหนักของสารตัวอย่าง (กรัม)

ตัวอย่างการคำนวณค่าสะปอนนิฟิเคชันของกรดไมริสติกที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- ปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ไตเตรทตัวทำละลาย 29.3 มิลลิลิตร
- ปริมาตรสารละลายกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ 21.5 มิลลิลิตร
- ความเข้มข้นของสารละลายกรดไฮโดรคลอริก 1 โมล/ลิตร
- น้ำหนักของสารตัวอย่าง 1.7765 กรัม

เมื่อแทนค่าในสมการที่ 3.3 ได้ดังนี้

$$SV = \frac{(29.3-21.5) \times 1 \times 56.1}{1.7765} = 246.3$$

3.4.4 การคำนวณหามวลโมเลกุล

การคำนวณหามวลโมเลกุลสามารถคำนวณได้จากค่าสะพานนิพิเคชันตามสมการที่ 3.4

$$MW = \frac{56108}{SV} \quad (3.4)$$

โดยที่ MW คือ มวลโมเลกุล
SV คือ ค่าสะพานนิพิเคชัน

ตัวอย่างการคำนวณหามวลโมเลกุลของกรดไมริสติกที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- ค่าสะพานนิพิเคชันของกรดไมริสติก เท่ากับ 246.3

เมื่อแทนค่าในสมการที่ 3.4 ได้ดังนี้

$$MW = \frac{56108}{246.3} = 227.8$$

3.4.5 การคำนวณผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

การคำนวณข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี มีขั้นตอนการคำนวณดังนี้

1. การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Response Factor) สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการที่ 3.5

$$RF = \frac{\text{พื้นที่ของเมทิลเอสเทอร์} \times \text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง}}{\text{น้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์} \times \text{พื้นที่ของสารตัวอย่าง}} \quad (3.5)$$

ตัวอย่างการคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนองของเมทิลไมริสเตต ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- พื้นที่เมทิลไมริสเตต เท่ากับ 822020
- น้ำหนักของเมทิลไมริสเตต เท่ากับ 0.0225

- พื้นที่ของสารตัวอย่าง เท่ากับ 1330359
- น้ำหนักของสารตัวอย่าง เท่ากับ 0.0365

เมื่อแทนค่าในสมการที่ 3.5 ได้ดังนี้

$$RF = \frac{822020 \times 0.0365}{0.0225 \times 1330359} = 1.00236$$

2. การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการที่ 3.6

$$\text{ปริมาณเมทิลเอสเทอร์} = \frac{\text{พื้นที่ของเมทิลเอสเทอร์} \times \text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง}}{\text{พื้นที่ของสารตัวอย่าง} \times \text{แฟกเตอร์ตอบสนอง}} \quad (3.6)$$

ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณของเมทิลไมริสเตด ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- พื้นที่เมทิลไมริสเตด เท่ากับ 2290304
- พื้นที่ของสารตัวอย่าง เท่ากับ 1266319
- น้ำหนักของสารตัวอย่าง เท่ากับ 0.036783
- แฟกเตอร์ตอบสนอง เท่ากับ 1.00236

เมื่อแทนค่าในสมการที่ 3.6 ได้ดังนี้

$$\text{ปริมาณเมทิลไมริสเตด} = \frac{2290304 \times 0.036783}{1266319 \times 1.00236} = 0.06637$$

3.4.6 การคำนวณหาร้อยละองค์ประกอบของสารตั้งต้น

การคำนวณหาร้อยละองค์ประกอบของสารตั้งต้นจะใช้ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการที่ 3.7

$$\text{ร้อยละของเมทิลไมริสเตด} = \frac{\text{น้ำหนักของเมทิลไมริสเตด}}{\text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง}} \times 100 \quad (3.7)$$

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละของเมทิลไมริสเตด ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- น้ำหนักของเมทิลไมริสเตต เท่ากับ 0.06637 กรัม
- น้ำหนักของสารตัวอย่าง เท่ากับ 0.06680 กรัม

เมื่อแทนค่าในสมการที่ 3.7 ได้ดังนี้

$$\text{ร้อยละของเมทิล ไมริสเตต} = \frac{0.06637}{0.06680} \times 100 = 99.4$$

3.4.7 การคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น

การคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้นจะใช้ข้อมูลจากผลการวิเคราะห์ความเข้มข้นของกรดไมริสติกด้วยการไตเตรท ซึ่งสามารถคำนวณได้โดยใช้สมการที่ 3.8

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลง} = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 \quad (3.8)$$

โดยที่ C_0 คือ ค่าความเข้มข้นของกรดไมริสติก ที่เวลา $t = 0$ (โมลต่อลิตร)

C_t คือ ค่าความเข้มข้นของกรดไมริสติก ที่เวลานั้นๆ (โมลต่อลิตร)

ตัวอย่างการคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไมริสติกที่เวลา 360 นาที ในการทดลองที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 4:1 ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ซึ่งมีข้อมูลจากการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- ความเข้มข้นของกรดไมริสติกที่เวลา $t = 0$ เท่ากับ 1.88 โมลต่อลิตร
- ความเข้มข้นของกรดไมริสติกที่เวลา $t = 360$ เท่ากับ 0.31 โมลต่อลิตร

เมื่อแทนค่าในสมการที่ 3.8 ได้ดังนี้

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลง} = \frac{1.88 - 0.31}{1.88} \times 100 = 83.18$$

บทที่ 4

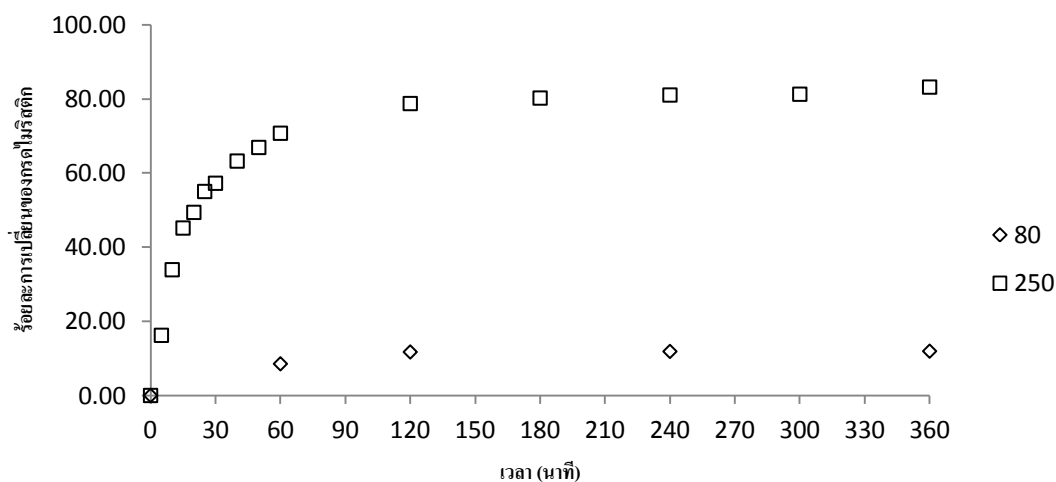
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล โดยศึกษาผลกระทบของปัจจัยต่างๆ ต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น และความเร็วรอบในการกวน แล้วนำข้อมูลที่ได้ไปทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาโดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์เพื่อคำนวณหาอันดับของปฏิกิริยา ค่าคงที่ของปฏิกิริยา ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่สมดุลและพลังงานก่อกัมมันต์ ซึ่งผลการทดลองที่ได้จะถูกนำมาอภิปรายโดยแบ่งเป็นหัวข้อในการนำเสนอต่อไปนี้

- 4.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา
- 4.2 ผลกระทบของความเร็วรอบในการกวนต่อการเกิดปฏิกิริยา
- 4.3 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นต่อการเกิดปฏิกิริยา
- 4.4 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยา
- 4.5 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน
- 4.6 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้จะทำการทดลองที่อุณหภูมิในช่วง 160-280 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 700 และ 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ใช้ความดัน 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว สำหรับการทดลองที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เท่านั้น) และเพื่อยืนยันว่าปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ดีที่สภาวะอุณหภูมิและความดันดังกล่าว จึงได้ทำการทดลองที่สภาวะอุณหภูมิและความดันเดียวกับสภาวะทั่วไปที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะนิยมใช้อุณหภูมิใกล้เคียงกับจุดเดือดของแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยา [6] ดังนั้นในการทดลองนี้จึงใช้อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 4:1 ในการทำปฏิกิริยา ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 4.1 โดยผลการทดลองที่ได้จะถูกนำไปเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 4:1

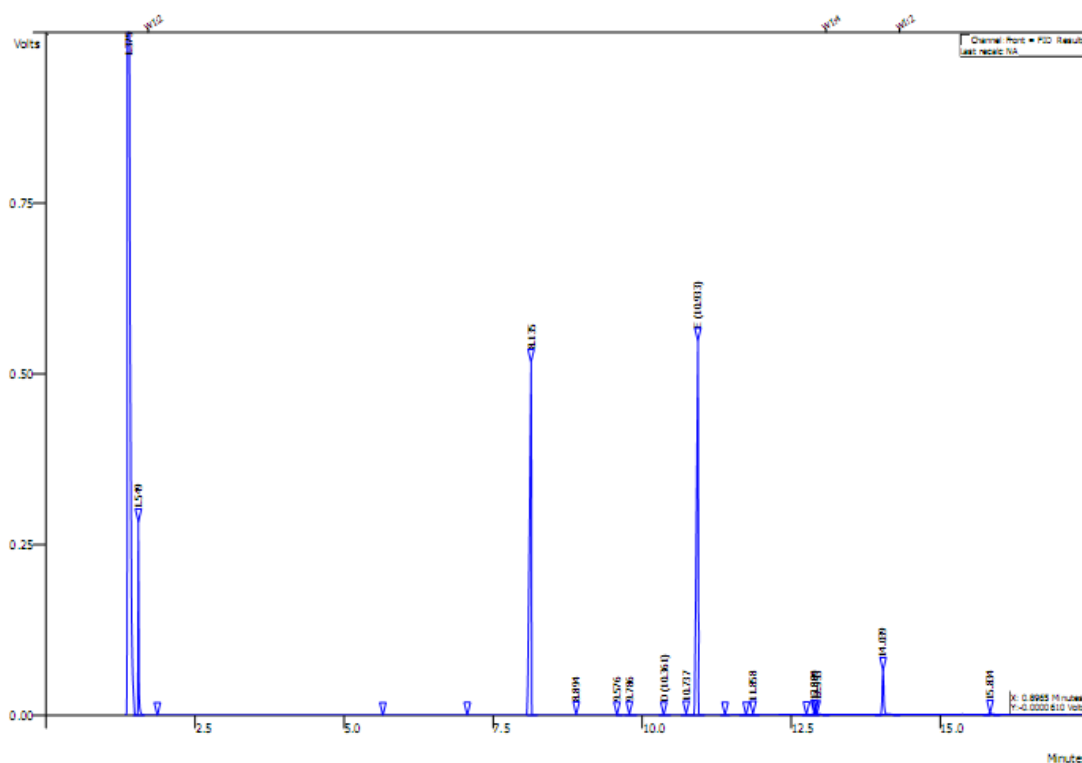


รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไมริสติกกับเวลา โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80 และ 250 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าเมื่อทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไมริสติกมีค่าน้อยมาก แตกต่างจากเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จึงสามารถสรุปได้ว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอลสามารถเกิดขึ้นได้ดีเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง โดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้อาจจะเป็นเนื่องจากคุณสมบัติที่เปลี่ยนไปของสารที่ประกอบด้วยหมู่ ไฮดรอกซิล (OH) อย่างเช่น น้ำและแอลกอฮอล์ เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิใกล้เคียงและเหนือกว่าอุณหภูมิวิกฤต จะเกิดการแตกตัวของพันธะระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจน ทำให้ได้โปรตอนซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยการแตกตัวของพันธะระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจนที่อุณหภูมิสูงได้มีการรายงานไว้ในงานวิจัยก่อนหน้านี้ [3, 22] ซึ่งการแตกตัวของพันธะระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจนของน้ำ สามารถเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส (อุณหภูมิวิกฤตของน้ำ มีค่าเท่ากับ 374 องศาเซลเซียส) อย่างไรก็ตามยังไม่มีการวิจัยก่อนหน้านี้ที่ระบุถึงอุณหภูมิที่ทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจนของไอโซโพรพานอล โดยจากการศึกษาพลังงานในการแตกพันธะระหว่างไฮโดรเจนและออกซิเจนพบว่าพลังงานในการแตกพันธะของน้ำสูงกว่าพลังงานในการแตกพันธะของไอโซโพรพานอลเล็กน้อย [23, 24] ดังนั้นอุณหภูมิที่ใช้ในการแตกพันธะของไอโซโพรพานอลจึงควรจะอยู่ในช่วงต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤตเล็กน้อยเช่นกัน (อุณหภูมิวิกฤตของไอโซโพรพานอล มีค่าเท่ากับ 235.1 องศาเซลเซียส)

เมื่อนำตัวอย่างที่ได้จากในทุกการทดลองมาทำการวิเคราะห์โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี พบว่าในสารตัวอย่างประกอบด้วยกรดไมริสติก ไอโซโพรพานอล และไอโซโพรพิล

ไมริสเตตเท่านั้น ดังแสดงโครมาโทแกรมในรูปที่ 4.2 และเมื่อทำการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องคาร์ล-ฟิชเชอร์ พบว่าในสารตัวอย่างมีน้ำปนอยู่ ทั้งนี้ในบางตัวอย่างจะเกิดการแยกชั้นของน้ำอย่างชัดเจน แสดงให้เห็นว่าในสารตัวอย่างมีน้ำอยู่ด้วย โดยน้ำจะเกิดขึ้นเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันทั่วไป แต่ในการทดลองส่วนใหญ่ในงานวิจัยนี้ใช้ไอโซโพรพานอลปริมาณมากทำให้น้ำที่เกิดขึ้นละลายปนกับไอโซโพรพานอล การแยกชั้นของน้ำจึงพบในบางตัวอย่างเท่านั้น โดยจากผลการวิเคราะห์ดังกล่าวข้างต้นแสดงให้เห็นว่าในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไอโซโพรพิลไมริสเตตและน้ำเท่านั้น ไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้น

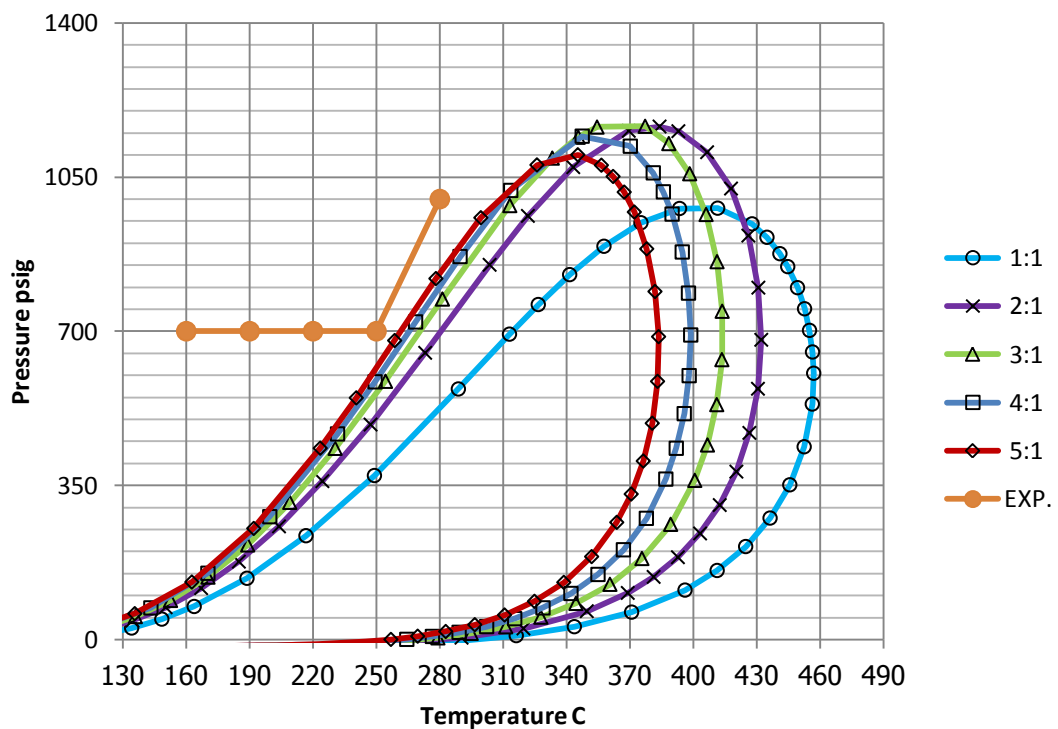


รูปที่ 4.2 โครมาโทแกรมจากการวิเคราะห์สารตัวอย่าง

นอกจากนี้ในการวิเคราะห์สารตัวอย่างโดยวิธีการไตเตรทเพื่อหาปริมาณกรดไมริสติกที่เหลืออยู่ในสารตัวอย่าง พบว่าในทุกตัวอย่างมีกรดไมริสติกเหลืออยู่และเมื่อทำปฏิกิริยา ณ เวลาหนึ่งปริมาณกรดไมริสติกที่เหลืออยู่มีค่าคงที่ แสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาสมดุล สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ จึงสรุปลักษณะของปฏิกิริยาได้ดังแสดงในสมการที่ 4.1



ในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงทำให้จำเป็นต้องใช้ความดันสูงเพื่อให้สารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของเหลว โดย สิทธิชัย สมทราย ได้กล่าวว่าความดันไม่ผลต่อการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันที่ได้จากน้ำมันปาล์มและเมทานอลที่อุณหภูมิ 60 – 300 องศาเซลเซียส ใช้ความดัน 500 – 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว เพราะที่สภาวะการทดลองดังกล่าวสารทั้งหมดในปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของเหลว [3] ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการหาค่าความดันที่เหมาะสมโดยอ้างอิงจากแผนภูมิเฟส (Phase diagram) ของสารผสมระหว่าง ไอโซโพรพานอลและกรดไมริสติกที่ได้จากการจำลองด้วยโปรแกรม ASPEN plus 7.0 ใช้แบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกส์ PRMHV-2 ซึ่งเป็นแบบจำลองที่เหมาะสมสำหรับสารเคมีที่ไม่มีขั้ว ไม่นำไฟฟ้า และทำปฏิกิริยาที่ความดันมากกว่า 145 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว [4, 20] ได้แผนภูมิเฟสดังแสดงในรูปที่ 4.3 โดยเพื่อให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในสถานะของเหลวในงานวิจัยนี้จึงทำการทดลองโดยใช้ความดัน 700 และ 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (ใช้ความดัน 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว สำหรับการทดลองที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เท่านั้น) ทั้งนี้ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองเพื่อหาค่าร้อยละของความคลาดเคลื่อนโดยทำการทดลองและวิเคราะห์ผลด้วยการไตร่ตรองซ้ำอย่างละ 3 ครั้ง พบว่าร้อยละความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นจากการทดลองมีค่ามากที่สุดเท่ากับ 7.62 และร้อยละความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้นจากการวิเคราะห์มีค่ามากที่สุดเท่ากับ 1.32



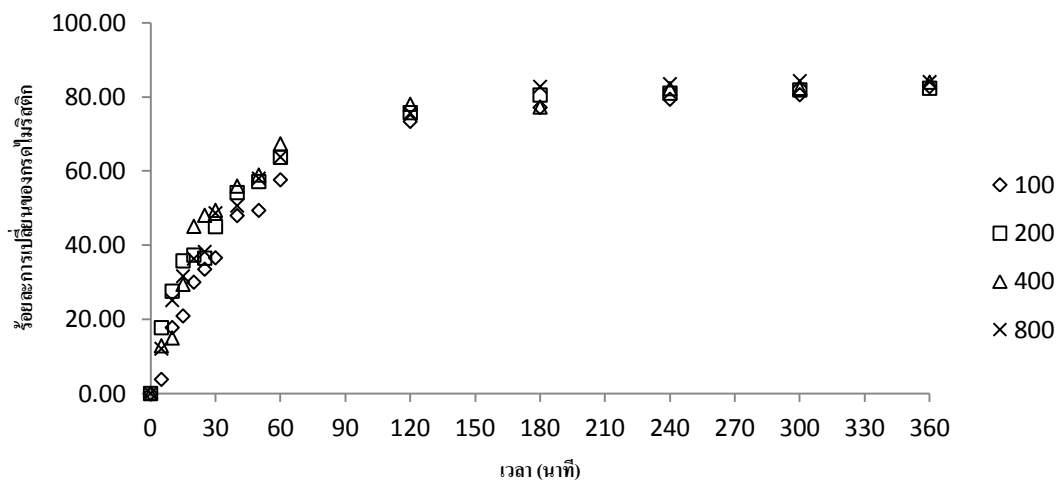
รูปที่ 4.3 แผนภูมิเฟสของสารผสมระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล

4.2 ผลกระทบของความเร็รรอบในการกวนต่อการเกิดปฏิกิริยา

ความเร็รรอบในการกวนจะเป็นตัวแปรที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการผสมสารที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ การศึกษาผลกระทบของความเร็รรอบในการกวนทำที่ความเร็รรอบในการกวน 100 200 400 และ 800 รอบต่อนาที ใช้อัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกที่ 5:1 และใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 250 องศาเซลเซียส ได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.1 และรูปที่ 4.4

ตารางที่ 4.1 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกที่เวลาต่างๆ โดยใช้ความเร็รรอบในการกวน 100 200 400 และ 800 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติก			
	100 rpm	200 rpm	400 rpm	800 rpm
0	0.00	0.00	0.00	0.00
5	3.80	17.74	12.85	12.06
10	17.78	27.59	14.97	25.16
15	20.90	35.76	29.43	31.63
20	30.02	37.32	45.09	36.35
25	33.51	36.48	48.06	38.21
30	36.59	45.00	49.40	48.64
40	47.97	54.19	55.93	50.64
50	49.37	57.16	58.92	57.98
60	57.63	63.70	67.32	63.78
120	73.38	75.74	78.01	75.59
180	77.14	80.49	77.26	82.74
240	79.35	81.00	82.22	83.48
300	80.57	81.87	82.31	84.29
360	82.75	82.33	83.96	84.03



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไมริสติกกับเวลา โดยใช้ความเร็วรอบในการกวน 100 200 400 และ 800 รอบต่อนาที

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ในทุกการทดลองมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นและปฏิกิริยาจะเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลา 240 นาที ในการทดลองที่ความเร็วรอบในการกวน 100 รอบต่อนาที ให้ร้อยละผลได้ในช่วง 60 นาที น้อยกว่าในการทดลองที่ความเร็วรอบอื่นๆ เพียงเล็กน้อย ทั้งนี้อาจจะเป็นเพราะที่ความเร็วรอบในการกวน 100 รอบต่อนาที ไม่สามารถทำให้สารเคมีในเครื่องปฏิกรณ์ผสมเข้ากันเป็นเฟสเดียวได้ดีเพียงพอ แต่อย่างไรก็ตามจากผลการทดลองที่ความเร็วรอบในการกวนอื่นๆ ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรด ไมริสติกใกล้เคียงกัน แสดงให้เห็นว่าที่ความเร็วรอบมากกว่า 100 รอบต่อนาที อัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่ขึ้นอยู่กับความเร็วรอบ

ผลการทดลองที่ได้นี้ยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Alenezi และคณะ [15] ซึ่งทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระด้วยแอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ ใช้ความเร็วรอบในช่วง 430 – 1630 รอบต่อนาที โดยได้สรุปไว้ว่าความเร็วรอบที่มากกว่า 850 รอบต่อนาที ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา

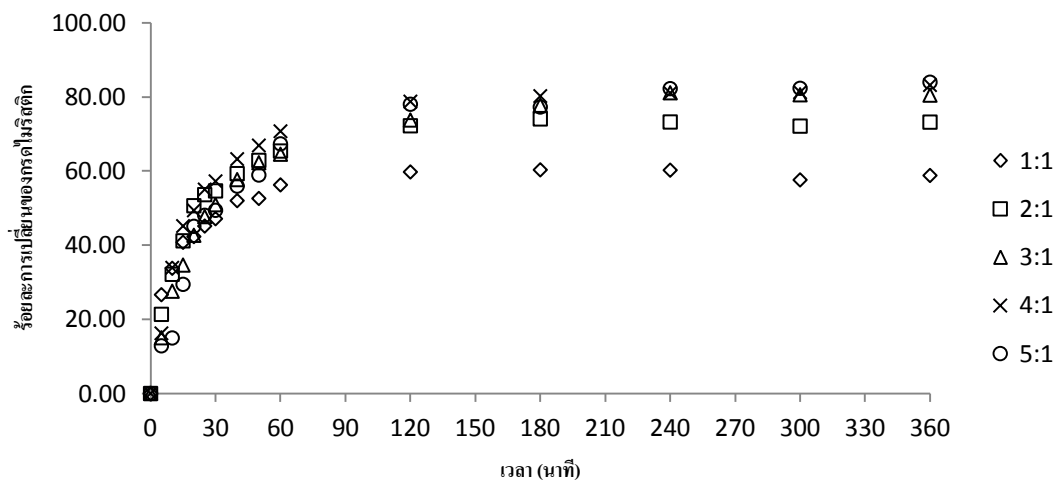
เนื่องจากอาจจะมีปัจจัยอื่นๆ ที่เกิดขึ้นได้ในการผสมสาร และเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดผลกระทบต่อ การเกิดปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที เพื่อใช้ในการทดลองสำหรับตัวแปรต่อไป

4.3 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นต่อการเกิดปฏิกิริยา

ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นจะเป็นการศึกษาเพื่อหาอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ทำให้การเพิ่มปริมาณไอโซโพรพานอลไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา การศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอล (IPA) ต่อกรดไมริสติก (MA) ที่ 1:1 2:1 3:1 4:1 และ 5:1 และใช้ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ได้ผล การทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.5

ตารางที่ 4.2 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกที่เวลาต่างๆ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติก 1:1 2:1 3:1 4:1 และ 5:1

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติก				
	1:1	2:1	3:1	4:1	5:1
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	26.64	21.34	15.03	16.23	12.85
10	33.77	32.14	27.58	33.92	14.97
15	40.78	41.17	34.64	45.16	29.43
20	42.32	50.64	42.66	49.39	45.09
25	45.15	53.63	47.71	55.02	48.06
30	47.13	54.64	50.92	57.24	49.40
40	52.01	59.30	57.69	63.23	55.93
50	52.61	62.87	62.25	66.89	58.92
60	56.26	65.39	64.53	70.73	67.32
120	59.75	72.21	73.76	78.74	78.01
180	60.31	74.06	77.74	80.22	77.26
240	60.23	73.23	81.11	81.04	82.22
300	57.60	72.11	80.56	81.26	82.31
360	58.80	73.19	80.47	83.18	83.96



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกกับเวลา

โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติก 1:1 2:1 3:1 4:1 และ 5:1

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าในทุกการทดลองมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นและปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุลที่เวลา 180 นาที การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกที่สภาวะสมดุลเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกมากกว่า 3:1 ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อย

ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Pinnarat และ Savage [4] ซึ่งทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดโอลีนิกและเอทานอลในช่วงอุณหภูมิ 150 ถึง 320 องศาเซลเซียส พบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดโอลีนิกมากกว่า 3:1

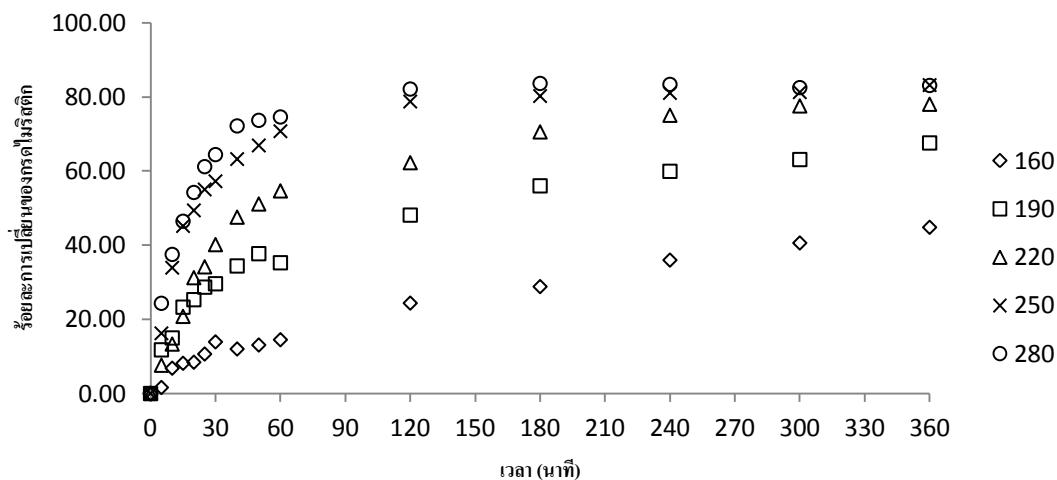
การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติก คือ การเพิ่มปริมาณไอโซโพรพานอล ดังนั้นเมื่อร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกคงที่แสดงให้เห็นว่าที่สภาวะดังกล่าว ปริมาณไอโซโพรพานอลไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตามเพื่อหลีกเลี่ยงปัจจัยอื่นๆ ที่อาจจะปรากฏขึ้นในการทดลองที่อุณหภูมิอื่นๆ ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกที่ 4:1 ในการศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่อไป

4.4 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยา

การทดลองเพื่อศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิทำโดยใช้อุณหภูมิ 160 190 220 250 และ 280 องศาเซลเซียส ใช้ความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที และใช้อัตราส่วนโดยโมลของ ไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติก 4:1 ได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.3 และรูปที่ 4.6

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกที่เวลาต่างๆ โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 160 190 220 250 และ 280 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติก				
	160	190	220	250	280
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	1.61	11.76	7.62	16.23	24.32
10	6.82	14.97	13.32	33.92	37.51
15	8.15	23.28	20.79	45.16	46.45
20	8.43	25.30	31.24	49.39	54.21
25	10.64	28.68	34.16	55.02	61.18
30	13.91	29.59	40.15	57.24	64.42
40	12.00	34.39	47.56	63.23	72.16
50	13.07	37.70	51.10	66.89	73.67
60	14.49	35.26	54.64	70.73	74.58
120	24.36	48.10	62.25	78.74	82.11
180	28.83	56.00	70.55	80.22	83.63
240	35.98	59.93	75.04	81.04	83.37
300	40.59	63.10	77.56	81.26	82.50
360	44.82	67.57	78.01	83.18	83.08



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกกับเวลา โดยใช้ข้อมูลหมู่ในการทำปฏิกิริยา 160 190 220 250 และ 280 องศาเซลเซียส

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเกิดขึ้นในทุกอุณหภูมิที่ใช้ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 160 ถึง 220 องศาเซลเซียส ในเวลา 360 นาที ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด และร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิมากกว่า 250 องศาเซลเซียส นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิยังทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุลเร็วขึ้นอีกด้วย ดังแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 เวลาที่ใช้ในการเข้าสู่สภาวะสมดุลที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลาในการเข้าสู่สภาวะสมดุล (นาที)
160	600
190	480
220	300
250	180
280	120

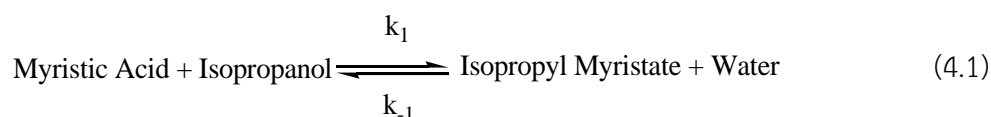
ผลการทดลองยังแสดงให้เห็นอีกว่าการเพิ่มอุณหภูมิในช่วง 160 ถึง 220 องศาเซลเซียสส่งผลอย่างมากต่อการเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยา และอัตราการเกิดปฏิกิริยาไม่แตกต่างกันเมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 250 และ 280 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับงานวิจัยของพรศิริ เพิ่มทรัพย์ [5]

ซึ่งทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะระหว่างกรดลอริกและเมทานอลในช่วงอุณหภูมิ 100 ถึง 250 องศาเซลเซียส ได้สรุปไว้ว่าอุณหภูมิส่งผลอย่างมากต่อการเพิ่มขึ้นของร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกอย่างเห็นได้ชัด และยังทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกที่สภาวะสมดุลมีค่ามากขึ้นด้วย ซึ่งในการทดลองที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของกรดลอริกมากที่สุดและใช้เวลาในการเข้าสู่สมดุลเพียง 60 นาที

เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน การเพิ่มอุณหภูมิจึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกจึงเพิ่มขึ้น นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้สภาพความเป็นขั้ว (Polarity) ของแอลกอฮอล์ลดลง เพราะการแตกตัวของพันธะไฮโดรเจนทำให้กรดไขมันสามารถละลายในแอลกอฮอล์ได้ดีขึ้น ปฏิกิริยาจึงเกิดขึ้นได้ดีขึ้น แต่อย่างไรก็ตามความสามารถในการละลายที่เพิ่มขึ้นจะสิ้นสุดเมื่อแอลกอฮอล์มีอุณหภูมิมากกว่าอุณหภูมิวิกฤต [14] ทั้งนี้อาจจะเป็นสาเหตุที่ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 และ 280 องศาเซลเซียส ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยอุณหภูมิวิกฤตของไอโซโพรพานอล มีค่าเท่ากับ 235.1 องศาเซลเซียส ดังนั้นการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส จึงเหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล

4.5 แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

การศึกษาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล ในงานวิจัยนี้เลือกใช้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาตามลักษณะของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ได้จากผลการทดลองและสอดคล้องกับสมมติฐานที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 โดยจากผลการศึกษาผลกระทบของความเร็วยวอบในการกวนแสดงให้ว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นในเฟสเดียว และปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาสมดุล สามารถเขียนสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 4.1



ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉพาะในช่วงแรก ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกต่ำเท่านั้น จึงมีผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นเพียงเล็กน้อย ทำให้ปฏิกิริยาผันกลับไม่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยสามารถเขียนสมการแสดงการเกิดปฏิกิริยาได้เป็นสมการที่ 4.2



นอกจากนี้ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉพาะสภาวะการทดลองที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกที่ 4:1 ซึ่งที่อัตราส่วนดังกล่าวจะถือว่าปริมาณไอโซโพรพานอลคงที่ ซึ่งผลของความเข้มข้นของไอโซโพรพานอลต่อการเกิดปฏิกิริยาจะถูกนำไปรวมกับค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k') โดยสามารถเขียนสมการกฏอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังสมการที่ 2.8 โดยที่ A แทนกรดไมริสติก

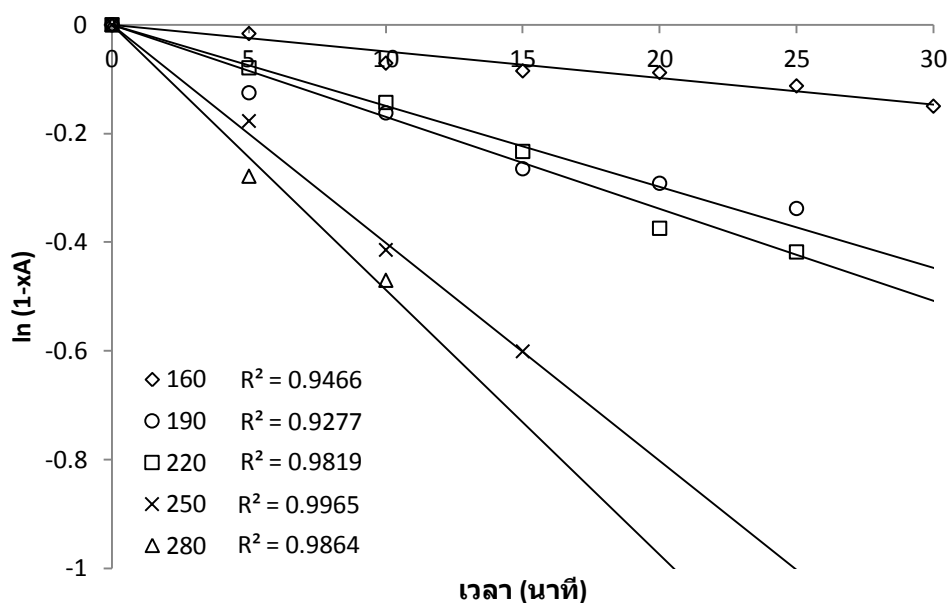
$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k' C_A \quad (2.8)$$

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้แบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ชนิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับ (Pseudo-first Order) ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่เกี่ยวกับการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน [3, 19] โดยสมการที่ใช้ในแบบจำลองนี้ดังแสดงในสมการที่ 2.10

$$\ln(1-X_A) = -k' t \quad (2.10)$$

4.6 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอลในงานวิจัยนี้จะคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ เมื่อนำข้อมูลผลการทดลองผลกระทบบของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยาในหัวข้อที่ 4.3 มาสร้างกราฟตามสมการที่ 2.10 พบว่าจะได้กราฟลักษณะที่มีแนวโน้มเป็นเส้นตรงดังแสดงในรูปที่ 4.7 แสดงให้เห็นว่าผลการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกดังกล่าวมีความสอดคล้องกับแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ชนิดปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับ และจากรูปที่ 4.7 ทำให้สามารถคำนวณหาค่าคงที่ของปฏิกิริยา (k'_1) ได้ดังแสดงในตารางที่ 4.5



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ของแบบจำลองปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับกับเวลา ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 160 190 220 250 และ 280 องศาเซลเซียส

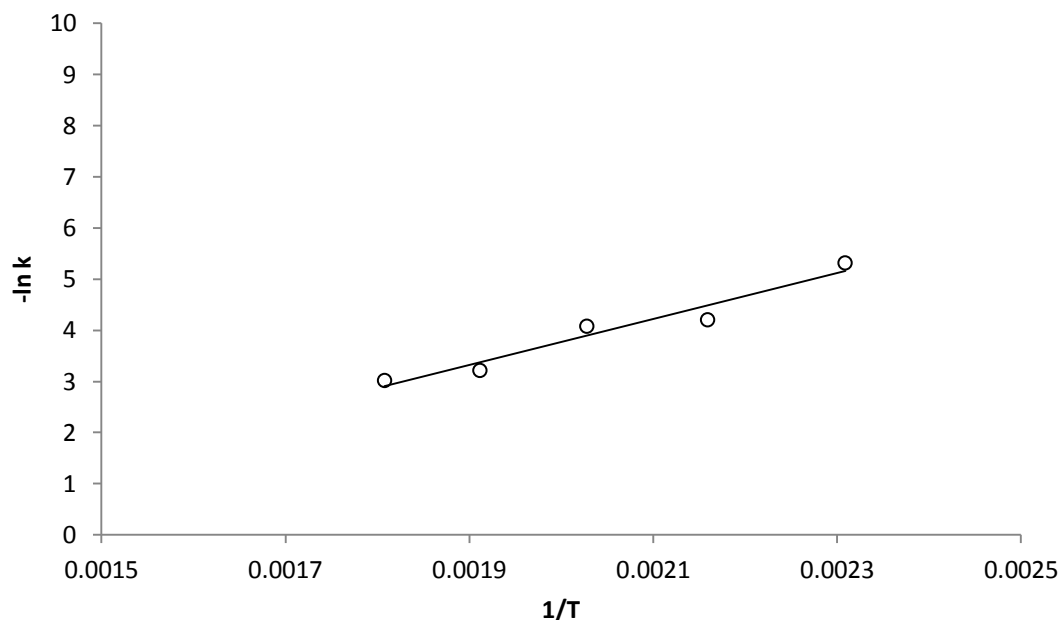
ตารางที่ 4.5 ค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	k'_1 (นาที ⁻¹)
160	4.90×10^{-3}
190	1.49×10^{-2}
220	1.69×10^{-2}
250	4.01×10^{-2}
280	4.88×10^{-2}

ข้อมูลในตารางที่ 4.5 แสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นทำให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยามีค่ามากขึ้น ปฏิกิริยาจึงเกิดเร็วขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [4, 5]

เมื่อนำข้อมูลในตารางที่ 4.5 มาสร้างเป็นกราฟตามสมการของ Arrhenius ดังแสดงในสมการที่ 2.11 ทำให้ได้รูปดังแสดงในรูปที่ 4.8

$$\ln k' = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2.11)$$



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ตามสมการ Arrhenius

รูปที่ 4.8 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าคงที่ของปฏิกิริยาและอุณหภูมิ โดยสามารถคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (E_a) และค่าแฟกเตอร์ความถี่ได้ 37.4 กิโลจูลต่อโมล และ 187.1 ตามลำดับ แตกต่างจากค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในงานวิจัยของ Yalçinyuva และคณะ [2] ซึ่งได้รายงานค่าที่ได้จากการคำนวณจากข้อมูลในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันระหว่างกรดไมริสติกและไอโซไพรพานอลโดยใช้กรดพาราโทลูอินซัลโฟนิกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับ 54.2 กิโลจูลต่อโมล ทั้งนี้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในงานวิจัยนี้มีค่าน้อยกว่าแสดงให้เห็นว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาในช่วงเริ่มต้นปฏิกิริยาโดยการทำปฏิกิริยาแบบไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยามีมากกว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กรด พาราโทลูอินซัลโฟนิกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

การศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอล สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้

1. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอลสามารถเกิดได้ดี โดยร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกมากกว่า 80 เกิดขึ้นเมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 4:1
2. การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกที่สภาวะสมดุลเพิ่มขึ้น ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลตั้งแต่ 3:1 ขึ้นไป ไม่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยา และการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของไอโซโพรพานอลส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเพียงเล็กน้อย
3. การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทำให้ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติกที่สภาวะสมดุลเพิ่มขึ้น ซึ่งอุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับการทำปฏิกิริยา
4. การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาส่งผลอย่างมากต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ทำให้เวลาที่ใช้ในการเข้าสู่สภาวะสมดุลเร็วขึ้น และค่าคงที่ของปฏิกิริยาไปข้างหน้าเพิ่มมากขึ้น
5. การเพิ่มความเร็วยวอบส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกเท่านั้น ซึ่งความเร็วยวอบตั้งแต่ 400 รอบต่อนาที ขึ้นไป ไม่มีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา
6. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างกรดไมริสติกและไอโซโพรพานอลในช่วงแรกของปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับ สามารถคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาได้เท่ากับ 37.4 กิโลจูลต่อโมล

5.2 ข้อเสนอแนะ

ในงานวิจัยนี้สามารถพัฒนาวิธีการเพื่อให้ข้อมูลที่ได้ถูกต้องมากขึ้น ดังนี้

1. ปรับปรุงเครื่องปฏิกรณ์ในส่วนของการเก็บตัวอย่างเพื่อไม่ให้เกิดการสูญเสียปริมาตรที่แท้จริงของตัวอย่างที่อยู่ในสถานะก๊าซ
2. ปรับปรุงวิธีการวิเคราะห์ความเข้มข้นเพื่อหาค่าความเข้มข้นของสารทุกชนิดที่มีอยู่ในระหว่างการทำปฏิกิริยา
3. ปรับปรุงวิธีการทางในการศึกษาจลนพลศาสตร์โดยใช้วิธีการหรือโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่เหมาะสม

รายการอ้างอิง

- [1] Yadav G. D. and Mujeebur Rahuman M. S. M. *Cation-exchange resin-catalysed acylation and esterifications in fine chemical and perfumery industries. Organic Process Research & Development*. (2002): 706-713.
- [2] Yalçinyuva T., Deligoz H., Boz I. and Gurkayanak M. A. *Kinetics and mechanism of myristic acid and isopropyl alcohol esterification reaction with homogeneous and heterogeneous catalysts. International Journal of Chemical Kinetics*. (2007): 136-144.
- [3] สิทธิชัย สมทราย. จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไขมันจากน้ำมันปาล์ม. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2551.
- [4] Pinnarat T. and Savage P. E. *Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol. Journal of Supercritical Fluids 53*. (2010): 53-59.
- [5] พรศิริ เพิ่มทรัพย์. จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริก. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2555.
- [6] Riemenschneider W. **Ullmann's encyclopedia of Industrial Chemistry**, vol. 12. 6th complete revised ed. Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, 2005
- [7] Gervajio G. C. **Bailey's Industrial Oil and Fat Products**, vol. 6. 6th ed. USA: John Wiley & Sons, 2005
- [8] Aranda D. A. G., Santos R. T. P., Tapanes N. C. O., Ramos A. L. D. and Antunes O. A. C. *Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. Catal Lett 122*. (2008): 20-25.
- [9] Marchetti J. M. and Errazu A. F. *Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for esterification reaction of oleic acid. Fuel 87*. (2008): 3477-3480.

- [10] Aslam M., Torrence G. P. and Zey E. G. **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, vol. 9. 4th ed. USA: John Wiley & Sons, 1994
- [11] Minami E. and Saka S. *Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process*. Fuel **85**. (2006): 2479-2483.
- [12] Warabi Y., Kusdiana D. and Saka S. *Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols*. Applied Biochemistry and Biotechnology **113-116**. (2004): 793-801.
- [13] Kusdiana D. and Saka S. *Two-step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production*. Applied Biochemistry and Biotechnology **113-116**. (2004): 781-791.
- [14] Yujaroen D., Goto M., Sasaki M. and Shotipruk A. *Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: Effect of hydrolysis on reaction reactivity*. Fuel **88**. (2009): 2011-2016.
- [15] Alenezi R., Leeke G. A., Winterbottom J. M., Santos R. C. D. and Khan A. R. *Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production*. Energy Conversion and Management **51**. (2010): 1055-1059.
- [16] Fogler H. S. **Elements of Chemical Reaction Engineering**. 4th ed. USA: Pearson Education, 2006
- [17] Levenspiel O. **Chemical Reaction Engineering**. 3rd ed. USA: John Wiley & Sons, 1999
- [18] Sendzikiene E., Makareviciene V., Janulis P. and Kitrys S. *Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel*. Eur. J. Lipid Sci. Technol. **106**. (2004): 831-836.
- [19] Berrios M., Siles J., Martín M. A. and Martín A. *A kinetic study of the esterification of free fatty acid (FFA) in sunflower oil*. Fuel **86**. (2007): 2383-2388.

- [20] Rattanaphra D., Harvey A. P., Thanapimmetha A. and Srinophakun P. A. *Kinetics of myristic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides over sulfated zirconia*. Renewable Energy **36**. (2011): 2679-2686.
- [21] Cho H. J., Kim S. H., Hong S. W. and Yeo Y. K. *A single step non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) for biodiesel production*. Fuel **93**. (2012): 373-380.
- [22] Chandler K., Deng F., Dillow A. K., Liotta C. L. and Eckert C. A. *Alkylation reactions in near-critical water in the absence of acid catalysts*. Ind. Eng. Chem. Res. **36**. (1997): 5175-5179
- [23] Blanksby S. J. and Ellison G. B. *Bond dissociation energies of organic molecules*. Acc. Chem. Res. **36**. (2003): 255-263
- [24] Gribov L. A., Novakov I. A., Pavlyuchko A. I. and Shumovskii O. Y. *Spectroscopic calculations of CH and OH bond dissociation energies for aldehydes, ketones, acids, and alcohols*. Journal of Structural Chemistry **48**. (2007): 607-614

ภาคผนวก

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ค่าเฉลี่ยและร้อยละของความคลาดเคลื่อนจากการทดลอง

ตาราง ก-1 ผลการทดลองร้อยละความคลาดเคลื่อนจากการวิเคราะห์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 3:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)				ความคลาดเคลื่อน	
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	Max.	Min.
0	2.13	2.12	2.11	2.12	0.38	0.09
5	1.62	1.62	1.61	1.62	0.07	0.00
10	1.47	1.47	1.47	1.47	0.28	0.13
15	1.32	1.32	1.32	1.32	0.20	0.06
20	1.09	1.10	1.09	1.09	0.43	0.17
25	1.01	1.01	1.01	1.01	0.16	0.01
30	0.97	0.97	0.98	0.97	0.70	0.27
40	0.79	0.78	0.78	0.79	0.38	0.15
50	0.72	0.71	0.73	0.72	1.00	0.12
60	0.61	0.61	0.61	0.61	0.53	0.10
120	0.43	0.44	0.43	0.44	1.32	0.12
180	0.42	0.42	0.43	0.42	1.01	0.13
240	0.39	0.39	0.39	0.39	0.63	0.31
300	0.42	0.42	0.42	0.42	0.15	0.03
360	0.34	0.35	0.35	0.35	0.38	0.12

ตาราง ก-2 ผลการทดลองร้อยละความคลาดเคลื่อนจากการทดลอง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 3:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ร้อยละการเปลี่ยนของกรดไมริสติก				ความคลาดเคลื่อน	
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	Max.	Min.
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
5	15.03	14.20	16.35	15.20	7.62	1.08
10	27.58	28.65	31.32	29.19	7.31	1.82
15	34.64	35.44	38.05	36.04	5.57	1.67
20	42.66	41.03	45.42	43.04	5.53	0.87
25	47.71	49.81	51.84	49.79	4.18	0.06
30	50.92	54.02	53.78	53.16	4.22	1.61
40	57.69	60.40	60.22	59.44	2.94	1.31
50	62.25	64.27	62.70	63.07	1.90	0.59
60	64.53	67.41	68.34	66.76	3.34	0.97
120	73.76	73.36	74.70	73.94	1.03	0.24
180	77.74	79.09	80.07	78.96	1.55	0.16
240	81.11	80.92	81.52	81.19	0.42	0.09
300	80.56	82.19	80.12	80.96	1.53	0.49
360	80.47	81.84	81.36	81.23	0.93	0.17

ภาคผนวก ข

ผลการทดลองในการศึกษาผลกระทบของความเร็วยรอบในการกวาดต่อการเกิดปฏิกิริยา

ตาราง ข-1 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 5:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วยรอบในการกวาด 100 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	1.62
5	1.56
10	1.33
15	1.28
20	1.13
25	1.08
30	1.03
40	0.84
50	0.82
60	0.69
120	0.43
180	0.37
240	0.33
300	0.31
360	0.28

ตาราง ข-2 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 5:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 200 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	1.57
5	1.29
10	1.14
15	1.01
20	0.99
25	1.00
30	0.86
40	0.72
50	0.67
60	0.57
120	0.38
180	0.31
240	0.30
300	0.29
360	0.28

ตาราง ข-3 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 5:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	1.59
5	1.38
10	1.35
15	1.12
20	0.87
25	0.83
30	0.80
40	0.70
50	0.65
60	0.52
120	0.35
180	0.36
240	0.28
300	0.28
360	0.25

ตาราง ข-4 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 5:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 800 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	1.65
5	1.45
10	1.24
15	1.13
20	1.05
25	1.02
30	0.85
40	0.82
50	0.70
60	0.60
120	0.40
180	0.29
240	0.27
300	0.26
360	0.26

ภาคผนวก ค

ผลการทดลองในการศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นต่อการเกิดปฏิกิริยา

ตาราง ค-1 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 1:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	3.26
5	2.39
10	2.16
15	1.93
20	1.88
25	1.79
30	1.73
40	1.57
50	1.55
60	1.43
120	1.31
180	1.30
240	1.30
300	1.38
360	1.34

ตาราง ค-2 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 2:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	2.52
5	1.98
10	1.71
15	1.48
20	1.24
25	1.17
30	1.14
40	1.03
50	0.94
60	0.87
120	0.70
180	0.65
240	0.67
300	0.70
360	0.68

ตาราง ค-3 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 3:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	2.15
5	1.82
10	1.55
15	1.40
20	1.23
25	1.12
30	1.05
40	0.91
50	0.81
60	0.76
120	0.56
180	0.48
240	0.41
300	0.42
360	0.42

ตาราง ค-4 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 4:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	1.87
5	1.56
10	1.23
15	1.02
20	0.94
25	0.84
30	0.80
40	0.69
50	0.62
60	0.55
120	0.40
180	0.37
240	0.35
300	0.35
360	0.31

ตาราง ค-5 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 5:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	1.59
5	1.38
10	1.35
15	1.12
20	0.87
25	0.83
30	0.80
40	0.70
50	0.65
60	0.52
120	0.35
180	0.36
240	0.28
300	0.28
360	0.25

ภาคผนวก ง

ผลการทดลองในการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิต่อการเกิดปฏิกิริยา

ตาราง ง-1 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 4:1 ที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	1.94
5	1.90
10	1.80
15	1.78
20	1.77
25	1.73
30	1.67
40	1.70
50	1.68
60	1.65
120	1.46
180	1.38
240	1.24
300	1.15
360	1.07

ตาราง ง-2 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 4:1 ที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	1.97
5	1.74
10	1.67
15	1.51
20	1.47
25	1.40
30	1.38
40	1.29
50	1.23
60	1.27
120	1.02
180	0.87
240	0.79
300	0.73
360	0.64

ตาราง ง-3 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 4:1 ที่อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	1.95
5	1.80
10	1.69
15	1.54
20	1.34
25	1.28
30	1.17
40	1.02
50	0.95
60	0.88
120	0.74
180	0.57
240	0.49
300	0.44
360	0.43

ตาราง ง-4 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 4:1 ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	1.87
5	1.56
10	1.23
15	1.02
20	0.94
25	0.84
30	0.80
40	0.69
50	0.62
60	0.55
120	0.40
180	0.37
240	0.35
300	0.35
360	0.31

ตาราง ง-5 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 4:1 ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส และความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	2.00
5	1.52
10	1.25
15	1.07
20	0.92
25	0.78
30	0.71
40	0.56
50	0.53
60	0.51
120	0.36
180	0.33
240	0.33
300	0.35
360	0.34

ภาคผนวก จ

ผลการทดลองในการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำ

ตาราง จ-1 ผลการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลไอโซโพรพานอลต่อกรดไมริสติกเป็น 4:1 ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

เวลา (นาที)	ความเข้มข้นของกรดไมริสติก (โมลต่อลิตร)
0	1.94
60	1.78
120	1.72
240	1.71
360	1.71

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายจिरกานต์ สิ้นยัง เกิดเมื่อวันที่ 26 ตุลาคม พ.ศ. 2529 สำเร็จการศึกษาระดับมัธยมศึกษาในปี พ.ศ. 2548 จากโรงเรียนมหาวชิราวุธ จังหวัดสงขลา สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาบัณฑิตสาขาเคมี วิศวกรรม ในปี พ.ศ. 2552 จากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และได้เข้าศึกษาในระดับปริญญามหาบัณฑิตสาขาวิศวกรรมเคมี ณ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2553