

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดลอริกและกรดสเตียริกกับเอทานอล
โดยไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา

นางสาวตติยา กำแพงเดชพล

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมีภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
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 NON-CATALYTIC ESTERIFICATION OF LAURIC ACID AND STEARIC
ACID WITH ETHANOL

Miss Tatiya Khamhangdatepon

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

จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดลอริก

และกรดสเตียริกกับเอทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

โดย

นางสาวตติยา กำแพงเดชพล

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

อาจารย์ ดร.เจดศักดิ์ ไชยคุณา

คณะวิศวกรรมศาสตร์จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยอนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศธีรวัฒน์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(อาจารย์ ดร.เจดศักดิ์ ไชยคุณา)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิรักษ์ สุทธิธรรมา)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.ชจรศักดิ์ เฟื่องนวกิจ)

ตติยา กำแพงเดชพล : จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดลอริก และกรดสเตียริกกับเอทานอลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา. (KINETICS OF NON-CATALYTIC ESTERIFICATION OF LAURIC ACID AND STEARIC ACID WITH ETHANOL) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: อ.ดร. เจ็ดศักดิ์ ไชยคณา, 97 หน้า.

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดลอริก และกรดสเตียริกกับเอทานอลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองภายในถังปฏิกรณ์ แบบกะ ที่ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกและกรดสเตียริกต่อเอทานอลเท่ากับ 1:1 1:2.5 1:5 และ 1:10 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดลอริกและกรดสเตียริก สามารถเกิดได้โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณเอทานอลที่มากเกินไปส่งผลต่อปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชันอย่างมีนัยสำคัญ ผลการศึกษาปฏิกิริยาตามหลักมวลสารสัมพันธ์ ณ ช่วงแรก ของปฏิกิริยาถูกนำมาแปรผลทางจลนพลศาสตร์ด้วยรูปแบบปฏิกิริยาอันดับสองแบบไม่ผัน กลับ พบว่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ของกรดลอริกและกรดสเตียริกมีค่าเท่ากับ 33.40 และ 40.39 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบได้ว่าความยาวสายไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันมี ผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ.....
 สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2554.....

5270850121 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : NON-CATALYTIC / ESTERIFICATION / KINETICS / LAURIC ACID /
STEARIC ACID

TATIYA KHAMHANGDATEPON: KINETICS OF NON-CATALYTIC
ESTERIFICATION OF LAURIC ACID AND STEARIC ACID WITH ETHANOL.
ADVISOR : JIRDSAK TSCHEIKUNA, Ph.D., 97 pp.

This research is the study of non-catalytic esterification reaction using lauric acid and stearic acid with ethanol. The experiments conducted in a batch autoclave reactor at pressure of 700 psi, temperatures of 150, 200, 250 and 300 degree celsius and lauric acid/stearic acid to ethanol molar ratios of 1:1, 1:2.5, 1:5 and 1:10. The results show that esterification reaction of lauric acid and stearic acid with ethanol can proceed without catalyst. Excess amount of ethanol does not have significantly effect on esterification reaction. Stoichiometric experimental data at initial period of reaction was interpreted as irreversible second-order kinetic model. Activation energy (E_a) of lauric acid and stearic acid are found to be 33.40 and 40.39 kJ/mol, respectively. It is also found that fatty acid chain length affects the reaction.

Department : ...Chemical Engineering..... Student's Signature

Field of Study : ...Chemical Engineering..... Advisor's Signature

Academic Year : 2011.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลงได้ต้องขอขอบพระคุณอาจารย์ดร.เจดศักดิ์ ไชยคุณา อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ สำหรับคำแนะนำรวมทั้งแนวความคิดในการปฏิบัติงานและพัฒนางานวิจัย และความช่วยเหลือในอีกหลาย ๆ ด้านมาตลอดจนเสร็จสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ประธานกรรมการผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อภิวัฒน์ สุทธิธารวัช และ ดร.ขจรศักดิ์ เพื่อองนวกิจที่กรุณามาร่วมเป็นกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ ซึ่งให้คำแนะนำและความรู้ที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยนี้เป็นอย่างมาก

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมีซึ่งให้ทุนการศึกษามาจนสำเร็จการศึกษา

ขอบคุณเพื่อน ๆ รุ่นพี่และน้อง ๆ สำหรับความช่วยเหลือและให้กำลังใจในการทำวิจัยด้วยดี

และสุดท้ายนี้ผู้วิจัยขอขอบพระคุณบิดามารดาและสมาชิกในครอบครัวทุกคนที่ให้การสนับสนุนและเป็นกำลังใจตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฐ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	5
2.2 กรดไขมัน.....	5
2.3 สารประกอบแอลคิลเอสเทอร์.....	7
2.4 ปฏิกริยาเอสเทอร์ริไฟเคชัน.....	8
2.5 จลนพลศาสตร์เคมี.....	13
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	26
3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	29
3.1 การทดลอง.....	29
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	31
3.3 การวิเคราะห์.....	31
3.4 การคำนวณต่างๆสำหรับการวิเคราะห์สารตัวอย่างของงานวิจัย.....	32
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	34
4.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์ริไฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตามหลักมวลสารสัมพันธ์....	34

บทที่	หน้า
4.1.1 ผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริกและกรดสเตียริก.....	36
4.1.2 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:1	39
4.1.3 ผลกระทบของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา.....	42
4.1.4 ผลกระทบของความยาวสายไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา.....	43
4.2 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล	44
4.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อปริมาณเอทานอลมากเกินไป.....	49
4.3.1 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:2.5 1:5 และ 1:10.....	49
4.3.2 ผลกระทบของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:2.5 1:5 และ 1:10.....	51
4.3.3 ผลกระทบของความยาวสายไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา.....	52
4.4 ผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรต่อค่าปริมาณกรดของกรดลอริก/กรดสเตียริกระหว่างการเก็บตัวอย่างตามช่วงเวลาและการเลือกเก็บตัวอย่างเฉพาะช่วงโมเมนต์สุดท้าย.....	53
4.5 ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
5 สรุปผลการวิจัย.....	58
5.1สรุปผลการวิจัย.....	58
5.2ข้อเสนอแนะงานวิจัย.....	59
รายการอ้างอิง.....	60
ภาคผนวก.....	62
ภาคผนวก ก.....	63

	หน้า
ภาคผนวก ข.....	66
ภาคผนวก ค.....	81
ภาคผนวก ง.....	85
ภาคผนวก จ.....	89
ภาคผนวก ฉ.....	93
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	97

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ตัวอย่างของกรดไขมันอิ่มตัวและกรดไขมันไม่อิ่มตัว.....	7
2.2	รูปแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของงานวิจัยต่างๆ.....	16
2.3	สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบ ต่างๆ.....	24
3.1	สภาวะของการทดลอง.....	30
3.2	สารเคมีที่ใช้ในการทดลองและการวิเคราะห์ผล.....	31
3.3	องค์ประกอบของกรดลอริกและกรดสเตียริก.....	31
4.1	ค่าคงที่ปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:1.....	41
4.2	ค่าคงที่ปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:2.5 1:5 และ 1:10	50
4.3	ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริก 1:2.5 1:5 และ 1:10.....	52
4.4	ผลกระทบของการเปลี่ยนปริมาตรของสารต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดลอริกและกรดสเตียริก.....	54
ก-1	สภาวะของคอลัมน์ ¹	63
ก-2	ค่าเฟกเตอร์ตอบสนองของเอทิลลอเรตและเอทิลสเตียเรต.....	64
ก-3	มาตรฐานน้ำหนักสารตัวอย่างในการหาค่าของกรด.....	65
ข-1	ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเมทิลลอเรต.....	66
ข-2	ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเมทิลสเตียเรต.....	67
ข-3	ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทานอลบริสุทธิ์.....	69
ข-4	ผลการวิเคราะห์ปริมาณน้ำด้วยเครื่องคาร์ลฟิชเชอร์.....	73
ข-5	ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลลอเรต.....	73
ข-6	ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลสเตียเรต.....	74
ข-7	ผลการวิเคราะห์เอทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโตกราฟ.....	80

ตารางที่	หน้า
ค-1	ผลการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอิทริกต่อเอทานอล 1:2.5 อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส..... 81
ค-2	ผลการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:2.5 อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส..... 82
ค-3	ผลการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอิทริกต่อเอทานอล 1: 5 อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส..... 83
ค-4	ผลการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอล 1: 5 อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส..... 84
ง-1	ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วรอบการกววน 600 รอบต่อนาที..... 85
ง-2	ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วรอบการกววน 600 รอบต่อนาที..... 86
ง-3	ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วรอบการกววน 600 รอบต่อนาที..... 87
ง-4	ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วรอบการกววน 600 รอบต่อนาที..... 88
จ-1	ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วรอบการกววน 600 รอบต่อนาที..... 89
จ-2	ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วรอบการกววน 600 รอบต่อนาที..... 90
จ-3	ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วรอบการกววน 600 รอบต่อนาที..... 91
จ-4	ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วรอบการกววน 600 รอบต่อนาที..... 92

ตารางที่	หน้า
<p>ฉ-1 ค่าความแปรปรวนจากกราฟความสัมพันธ์ของแบบแบบจำลองแบบปฏิกิริยา อันดับสองแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันของกรดลอริกและ กรดสเตียริกกับเอทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอ ทานอล 1:1 ที่อุณหภูมิต่างๆ.....</p>	93
<p>ฉ-2 ค่าความแปรปรวนจากกราฟความสัมพันธ์ของแบบแบบจำลองแบบปฏิกิริยา อันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันของกรดลอริกและกรด สเตียริกกับเอทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ.....</p>	93

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
1.1	1
2.1	8
2.2	15
3.1	29
4.1	36
4.2	37
4.3	39
4.4	40
4.5	40
4.6	43
4.7	43
4.8	45
4.9	45

รูปที่	หน้า
4.10 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์- พีเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส.....	46
4.11 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์- รีพีเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส.....	47
4.12 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์- พีเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส.....	47
4.13 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์- รีพีเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส.....	48
4.14 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์- พีเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส.....	48
4.15 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์- รีพีเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส.....	49
4.16 ผลการเปรียบเทียบระหว่างการเก็บสารตัวอย่างตามเวลาที่กำหนดทุกๆชั่วโมงกับ การเก็บสารตัวอย่างเฉพาะในชั่วโมงสุดท้ายที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอ ทานอล 1:5, อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส.....	55
4.17 ผลการเปรียบเทียบระหว่างการเก็บสารตัวอย่างตามเวลาที่กำหนดทุกๆชั่วโมงกับ การเก็บสารตัวอย่างเฉพาะในชั่วโมงสุดท้ายของที่อัตราส่วนโดยโมลของกรด สเตียริกต่อเอทานอล 1:5, อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส.....	55
4.18 ร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีพีเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา.....	57
4.19 ร้อยละผลได้ของเอทิลสเตียเรตโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีพีเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา.....	57
ข-1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเมทิลลอเรต.....	67
ข-2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเมทิลสเตียเรต.....	68
ข-3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทานอลบริสุทธิ์.....	70
ข-4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทานอลในสารตัวอย่างเอทิล- ลอเรต.....	71

รูปที่	หน้า
ข-5 ผลการวิเคราะห์หัตถ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทานอลในสารตัวอย่างเอทิล - สเตียเรต.....	72
ข-6 ผลการวิเคราะห์หัตถ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลลอเรต.....	74
ข-7 ผลการวิเคราะห์หัตถ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลสเตียเรต	75
ข-8 ผลการวิเคราะห์หัตถ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลลอเรตจากสภาวะในการ ทดลองอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอล 1:5, อุณหภูมิ 250 องศา เซลเซียส.....	76
ข-9 ผลการวิเคราะห์หัตถ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลลอเรตจากสภาวะในการ ทดลองอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอล 1:5, อุณหภูมิ 300 องศา เซลเซียส.....	77
ข-10 ผลการวิเคราะห์หัตถ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลสเตียเรตจากสภาวะในการ ทดลองอัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:5, อุณหภูมิ 250 องศา เซลเซียส.....	78
ข-11 ผลการวิเคราะห์หัตถ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลสเตียเรตจากสภาวะในการ ทดลองอัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:5, อุณหภูมิ 300 องศา เซลเซียส.....	79
จ-1 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยา - เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อ เอทานอล 1:2.5 ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส.....	94
จ-2 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยา - เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อ เอทานอล 1:2.5 ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส.....	94
จ-3 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยา - เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อ เอทานอล 1:5 ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส.....	95
จ-4 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยา - เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อ เอทานอล 1:5 ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส.....	95

รูปที่	หน้า
<p>จ-5 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิริยา- เอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอิริกต่อ เอทานอล 1:10 ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส.....</p>	96
<p>จ-6 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิริยา- เอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสตีริกต่อ เอทานอล 1:10 ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส.....</p>	96

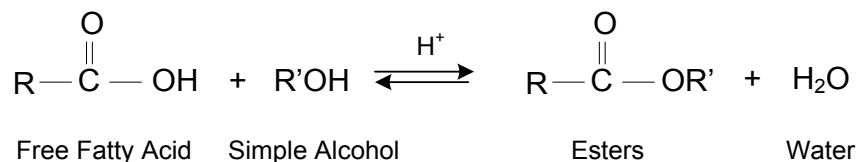
บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

แพตตี แอซิด แอลคิล เอสเทอร์ (Fatty acid alkyl ester) หรือ แอลคิล เอสเทอร์ (Alkyl ester) คือ สารประกอบเอสเทอร์ (Ester) ของกรดไขมัน (Fatty acid) และแอลกอฮอล์ (Alcohol) เช่น เมทิลโอเลเอต (Methyl oleate) เอทิลลอเรต (Ethyl laurate) เอทิลสเตียเรต (Ethyl stearate) เป็นต้น โดยทั่วไปไขมันจากสัตว์หรือน้ำมันพืชและแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆคือ สารตั้งต้นในการผลิต แอลคิลเอสเทอร์ และแอลคิลเอสเทอร์สามารถนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆได้ เช่น เอทิลโอเลเอต (Ethyl oleate) สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมยา น้ำมันหล่อลื่น หรือ อุตสาหกรรมพลาสติก เอทิลปาล์มมิเตต (Ethyl palmitate) ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอาหารและเครื่องสำอาง เอทิลลอเรตและเอทิลสเตียเรต สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมผลิตเครื่องสำอาง เป็นต้น โดยทั่วไปการผลิตสารประกอบแอลคิลเอสเทอร์มี 2 วิธี ได้แก่ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) และปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Esterification)

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน คือปฏิกิริยาที่ใช้กรดไขมันและแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะอยู่ในรูปของแอลคิลเอสเทอร์และมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ดังแสดงในรูปที่ 1.1 โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถทำปฏิกิริยาได้ทั้งแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การผลิตแอลคิลเอสเทอร์ถูกจำแนกออกเป็นสองแบบคือ แบบเอกพันธ์ (Homogeneous) และแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous)



รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ที่ใช้อยู่โดยทั่วไปจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เช่น กรด - ซัลฟิวริก เป็นต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดมีข้อเสียคือ มีฤทธิ์กัดกร่อนเครื่องปฏิกรณ์ ต้องมีกระบวนการในการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ก่อนนำไปใช้งานและตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถนำกลับไปใช้ซ้ำได้ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ เช่น เเรซินแลกเปลี่ยนไอออนโดยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่งซึ่งถูกนำมาใช้ในการผลิตแอลคิลเอสเทอร์ เนื่องจากสามารถนำไปใช้ซ้ำได้หลายครั้งเหมาะสำหรับในระบบอุตสาหกรรม แต่ข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์คือยังคงต้องมีการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากแอลคิลเอสเทอร์

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Non-catalytic esterification reaction) คือการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันและแอลกอฮอล์โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยจะกระทำที่อุณหภูมิและความดันสูง นอกจากนี้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้แอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิและความดันสูงเป็นสาเหตุทำให้เกิดการแตกตัวของพันธะไฮโดรเจนของแอลกอฮอล์ ส่งผลให้แอลกอฮอล์ทำหน้าที่เสมือนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ดังนั้นปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นวิธีการที่ช่วยลดปัญหาที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงจากตัวเร่งปฏิกิริยาเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากระบวนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ซับซ้อน และร้อยละผลได้ของแอลคิลเอสเทอร์ที่สูง

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันชนิดสายโซ่ยาวที่ได้จากสารชีวมวล เช่น น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระปนอยู่ หรือจากกรดไขมันบริสุทธิ์ เช่น กรดลอริกและกรดสเตียริก เป็นสิ่งที่น่าสนใจในการนำมาศึกษาเนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆได้ และเอทานอล คือ แอลกอฮอล์สายโซ่สั้นที่มีข้อได้เปรียบมากกว่าแอลกอฮอล์ชนิดอื่นๆ เนื่องจากเอทานอลสามารถผลิตได้จากวัตถุดิบภายในประเทศ อีกทั้งเอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่มีความเป็นพิษต่ำเมื่อเทียบกับเมทานอลซึ่งมีสายโซ่ที่สั้นกว่า และโพรพานอลหรือบิวทานอลซึ่งเป็นแอลกอฮอล์ที่มีขนาดสายโซ่ที่ยาวกว่า โดยสารประกอบเอสเทอร์ที่ผลิตได้จะถูกเรียกว่า “เอทิลเอสเทอร์” (Ethyl ester) ดังนั้นเพื่อลดการเบียดเบียนแหล่งอาหารของมนุษย์และลดผลเสียในระหว่างการทำปฏิกิริยา การใช้กรดไขมันเพื่อเป็นสารตั้งต้นในการผลิตแอลคิลเอสเทอร์แทนการใช้น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์โดยตรงและการเลือกใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้น สามารถทำได้

โดยเลือกใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงและความดันสูงเป็นสภาวะที่ใช้ในการผลิต

การศึกษาจลนพลศาสตร์เป็นการศึกษาอัตราการรวมของการเปลี่ยนแปลงจากตัวทำปฏิกิริยาไปเป็นผลิตภัณฑ์ โดยงานวิจัยส่วนใหญ่ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่สำหรับปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงและความดันสูงยังไม่มีการศึกษาอย่างแพร่หลายนัก ดังนั้นการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงและความดันสูงของกรดไขมันและเอทานอลจึงได้ถูกนำมาศึกษาในงานนี้

งานวิจัยนี้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงและความดันสูงของกรดลอริก (Lauric acid) และกรดสเตียริก (Stearic acid) กับเอทานอล (Ethanol) โดยศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ ได้แก่ ความเข้มข้นของสารตั้งต้น ความยาวสายโซ่ของกรดไขมัน อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อเอทานอล อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ อันดับของปฏิกิริยาและค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอส-เทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริกและกรดสเตียริกโดยทำปฏิกิริยาร่วมกับเอทานอล
2. ทำการศึกษปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ ได้แก่ อัตราส่วน โดยโมลของกรดไขมันต่อเอทานอล อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา
3. ทำการศึกษาและเปรียบเทียบอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อความยาวสายโซ่ของกรดไขมันที่ต่างกัน

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ตัวแปรในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

1. โครงสร้างของกรดไขมัน: กรดลอริกและกรดสเตียริก
2. อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น ที่อัตราส่วน 1:1 ถึง 10:1
3. อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในช่วง 150 ถึง 300 องศาเซลเซียส
4. เวลาในการทำปฏิกิริยาต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้ ตั้งแต่เริ่มกระบวนการจนถึงสิ้นสุดกระบวนการที่เวลา 300 นาที

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

สามารถนำข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ที่ได้จากการทดลองไปประยุกต์ใช้ในการออกแบบและควบคุมกระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์ในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ในบทนี้จะกล่าวถึงทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันทฤษฎีจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตแพตตี้ แอชิต แอลคิลเอสเทอร์และงานวิจัยซึ่งศึกษาการหาสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาและการหาอันดับของปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน

2.2 กรดไขมัน (Fatty Acid)

กรดไขมัน คือ กรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic) ชนิดหนึ่งซึ่งมีสายโซ่ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่ยาว มีจำนวนคาร์บอนอะตอมตั้งแต่ 10 ถึง 30 อะตอม แต่โดยส่วนมากจะมีจำนวนคาร์บอนอะตอมประมาณ 12 ถึง 18 อะตอม กรดไขมันสามารถถูกแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทใหญ่ๆ คือ กรดไขมันอิ่มตัวและกรดไขมันไม่อิ่มตัว กรดไขมันอิ่มตัว คือ กรดไขมันที่ไม่มีพันธะคู่ (Double bond) หรือ หมู่ฟังก์ชัน (Functional group) อื่นๆ ตามสายโซ่ กรดไขมันไม่อิ่มตัว คือ กรดไขมันที่ปรากฏพันธะคู่อย่างน้อยหนึ่งตำแหน่งระหว่างคาร์บอนอะตอม เช่น อัลคีน (Alkene) กรดไขมันตามธรรมชาติได้มาจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของไขมันจากสัตว์ (Tallow) หรือน้ำมันพืช เช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง เป็นต้น กรดไขมันมักเกิดจากไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) หรือฟอสโฟลิพิด (Phospholipid) หากกรดไขมันไม่ติดอยู่กับโมเลกุลอื่นๆ จะถูกเรียกว่า “กรดไขมันอิสระ” (Free Fatty Acid) ตัวอย่างของกรดไขมันที่นิยมศึกษาแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ตัวอย่างของกรดไขมันอิ่มตัวและกรดไขมันไม่อิ่มตัว

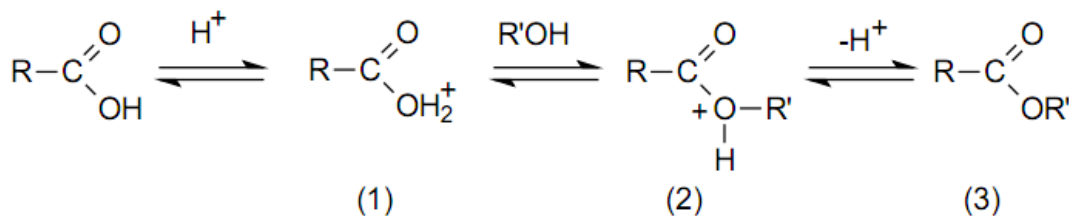
ชื่อสามัญ	สูตรโครงสร้างทางเคมี	จำนวนคาร์บอนอะตอม ต่อจำนวนพันธะคู่
Lauric acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	12:0
Myristic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	14:0
Palmitic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	16:0
Stearic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	18:0
Myristoleic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	14:1
Palmitoleic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	16:1
Oleic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18:1

2.3 สารประกอบแอลคิลเอสเทอร์ (Alkyl ester)

แอลคิลเอสเทอร์ (Alkyl ester) หรือแฟตตี้ แอซิด แอลคิลเอสเทอร์ (Fatty acid alkyl ester) คือ สารประกอบเอสเทอร์ (Ester) ชนิดหนึ่ง สูตรโครงสร้างคือ R_1COOR_2 โดยที่ R_1 คือ หมู่แอลคิลของแอลกอฮอล์ เช่น CH_3- ของเมทานอล และ C_2H_5- ของเอทานอล เป็นต้น และ R_2 คือ หมู่แอลคิลของกรดไขมันซึ่งขึ้นอยู่กับชนิดของกรดไขมันและเป็นตัวกำหนดชื่อของแอลคิลเอสเทอร์ เช่น เมทิลปาล์มมิเตต (Methyl Palmitate) เมื่อ R_2 คือ กรดปาล์มมิติก (Palmitic Acid) เมทิลโอเลเอต (Methyl Oleate) เมื่อ R_2 คือ กรดโอเลอิก (Oleic Acid) เป็นต้น โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดลอริกและกรดสเตียริกกับเอทานอล ซึ่งแอลคิลเอสเทอร์ที่ได้จะมีชื่อเรียกว่า เอทิลสเตียเรต (Ethyl Stearate) และ เอทิลลอเรต (Ethyl Laurate) โดยในงานวิจัยนี้ แอลคิลเอสเทอร์ผลิตได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงและความดันสูง

2.4 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน(Esterification)

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน คือ การเกิดสารประกอบเอสเทอร์ซึ่งเกิดขึ้นผ่านกระบวนการควบแน่น (Condensation Reaction) กรดคาร์บอกซิลิกสามารถถูกทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยแอลกอฮอล์เมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดที่เหมาะสม(Ayhan, 2008)ดังแสดงในภาพที่ 2.1 โดยในขั้นแรกประจุบวก (โปรตอน) ของกรดให้ประจุแก่ออกซิเจนในไฮดรอกซิล (1) ซึ่งจะทำให้กลายเป็นสารอินทรีย์มีเดียต (2) และจากนั้นโปรตอนจะหลุดออกจากโมเลกุลกลายเป็นสารเอสเทอร์ (3) ซึ่งแต่ละขั้นตอนเป็นกระบวนการแบบผันกลับได้แต่การใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไปจะทำให้สมดุลของปฏิกิริยาถูกแทนที่ดังนั้นปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันจะเกิดได้สมบูรณ์ อย่างไรก็ตามการปรากฏของน้ำในปฏิกิริยาซึ่งมีความเข้มข้นสูงกว่าแอลกอฮอล์ สารอินทรีย์มีเดียตจะไม่เกิดขึ้นและปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันจะไม่สามารถเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์



รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ดังนั้นขณะทำปฏิกิริยาต้องมีการใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไป เพื่อให้ปฏิกิริยาเลื่อนไปข้างหน้าทำให้เกิดปริมาณแอลคิลเอสเทอร์มากขึ้น โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่สามารถผลิตแอลคิลเอสเทอร์ได้มีหลายวิธีดังนี้

- ปฏิกริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบเอกพันธ์โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกริยา

Marchetti และคณะ (2008) ได้ทำการศึกษาปฏิกริยาเอสเทอร์รีฟเคชันโดยตรงของไตรกลีเซอไรด์โดยผสมกรดโอเลอิกบริสุทธิ์กับน้ำมันเมล็ดทานตะวันทำปฏิกริยากับเอทานอล โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกริยา งานวิจัยนี้ได้ศึกษาถึงปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ เช่น เวลาในการทำปฏิกริยา ปริมาณของตัวเร่งปฏิกริยา อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน และปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันผสม จากการทดลองสรุปได้ว่าการใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกริยาเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการผลิตไบโอดีเซลโดยการใช้ปฏิกริยาเอสเทอร์รีฟเคชันโดยตรง ซึ่งสามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้จากร้อยละ 10.68 โดยน้ำหนัก ลดลงเหลือร้อยละ 0.54 โดยน้ำหนัก โดยร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ที่ดีที่สุดคือ ร้อยละ 96 ที่สภาวะของการทดลองคือ ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส ปริมาณของตัวเร่งปฏิกริยาคิดเป็นร้อยละ 2.26 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกริยาต่อน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อ น้ำมันเป็น 6.126 และปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 10.68 โดยน้ำหนัก และสรุปได้ว่าปฏิกริยาเอสเทอร์รีฟเคชันนี้เป็นปฏิกริยาแบบดูดความร้อน

- ปฏิกริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบวิวิธพันธ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาของแข็ง

Jacobson และคณะ(2008) ศึกษาการใช้ซิงค์สเตียเรตบนซิลิกาเจลเป็นตัวเร่งปฏิกริยาแบบของแข็งในกระบวนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งประกอบไปด้วยปฏิกริยาทรานส์ เอสเทอร์รีฟเคชันของไตรกลีเซอไรด์และปฏิกริยาเอสเทอร์รีฟเคชันของกรดไขมันอิสระของน้ำมันพืชที่ผ่านการประกอบอาหารมาแล้ว โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ โดยใช้น้ำมันพืชที่ใช้แล้วมีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 15 โดยน้ำหนักและเมทานอลเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกริยา สภาวะของการทดลองที่ใช้คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 18:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกริยาซิงค์สเตียเรตคิดเป็นร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 200 องศาเซลเซียส ความดัน 600 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความเร็วรอบในการกวน 600 รอบต่ออนาที เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกริยา

10 ชั่วโมง จากการทดลองให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ที่ดีที่สุดคือร้อยละ 98 อีกทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์สเตียเรตสามารถถูกนำมาใช้ซ้ำได้ถึง 4 ครั้ง

- ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริไฟเคชันโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Özbay และคณะ (2008) ทำการศึกษาการใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนชนิดกรดเพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ผ่านการประกอบอาหารมาแล้ว ซึ่งปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่เป็นสาเหตุของปฏิกิริยาซาปอนิฟิเคชันในระหว่างการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริไฟเคชัน งานวิจัยนี้ได้เปรียบเทียบความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเรซินแลกเปลี่ยนไอออน 4 ชนิด ได้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เอ็มเบอริสต์-15 (เอ-15) เอ็มเบอริสต์-35 (เอ-35) เอ็มเบอริสต์-16 (เอ-16) และโดเว็กซ์ เอชซีอาร์-ดับบลิว 2 โดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริไฟเคชันโดยตรง โดยใช้น้ำมันพืชที่ผ่านการประกอบอาหารมาแล้วจากโรงอาหารของมหาวิทยาลัยซึ่งผ่านการกรองและกำจัดสิ่งเจือปนออก โดยมีค่าความเป็นกรดของน้ำมันพืชที่ใช้คิดเป็นร้อยละ 0.47 0.42 และ 0.41 ตามลำดับ ซึ่งทำการทดลองที่สภาวะต่างๆ ที่อุณหภูมิ 50 ถึง 60 องศาเซลเซียส ศึกษาปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 ถึง 2 ปริมาณของเมทานอลที่ใช้ในปฏิกิริยาคิดเป็นร้อยละ 20 โดยปริมาตร และสารตัวอย่างถูกเก็บขึ้นมาทดสอบในช่วงเวลา 35 และ 10 นาที และทุกๆ 20 นาที หลังจากนั้น จากผลการทดลองสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเรซินแลกเปลี่ยนไอออนมีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่ทำให้โมเลกุลของกรดไขมันอิสระสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาบนพื้นผิวภายในรูพรุนได้ ซึ่งมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริไฟเคชัน ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเรซินแลกเปลี่ยนไอออนสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ เอ-15 >เอ-35 >เอ-16 >โดเว็กซ์ เอชซีอาร์-ดับบลิว 2 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอ-15 มีขนาดของรูพรุนที่ใหญ่กว่าและมีคุณสมบัติทางกายภาพที่ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ ซึ่งสามารถลดปริมาณกรดไขมันได้สูงสุดถึงร้อยละ 45.70 โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ร้อยละ 2.00 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยังสรุปได้ว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริไฟเคชันจะเกิดได้ดีขึ้น เมื่ออุณหภูมิและปริมาณของ

ตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มสูงขึ้น และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเรซินแลกเปลี่ยนไอออนทุกชนิดที่นำมาศึกษา
ใช้ได้กับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชัน

- ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

Patil และคณะ(2009)ได้ทำการศึกษาและเปรียบเทียบร้อยละผลได้จากการผลิตเมทิล-
เอสเทอร์โดยเปรียบเทียบจากการใช้วิธีสองกระบวนการโดยใช้เฟอริกซัลเฟตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
และกระบวนการเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต โดยวิธีการแบบสองกระบวนการนั้นในขั้นตอน
แรก ลดปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันโดยใช้เฟอริกซัลเฟตเป็นตัวเร่ง
ปฏิกิริยา และในขั้นตอนที่สองเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นเมทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาทรานส์ เอส-
เทอร์รีฟเคชันโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ใช้ในการทดลองของ
วิธีการสองกระบวนการนี้ คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันคือ 3:1 6:1 9:1 และ 12:1
ตามลำดับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาคิดเป็นร้อยละ 0.5 1.0 1.5 2.0 และ 2.5 โดยน้ำหนัก
ตามลำดับ เวลาที่ใช้ในการทดลองคือ 0.5 1.0 1.5 2.0 2.5 และ 3.0 ชั่วโมง ตามลำดับและ
อุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษาคงที่ๆ 100 องศาเซลเซียส สำหรับกระบวนการเมทานอลที่สภาวะเหนือ
จุดวิกฤตศึกษาที่สภาวะอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันอยู่ในช่วง 10:1-50:1 ระยะเวลา
ที่ใช้ในการทดลองคือ 10-30 นาที ความดันที่ใช้ 1450 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (หรือประมาณ 100
บาร์) อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 300 องศาเซลเซียส จากผลการทดลองวิธีการแบบสอง
กระบวนการได้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ประมาณ 85 ถึง 96 ส่วนวิธีการที่ใช้เมทานอลที่
สภาวะเหนือจุดวิกฤตได้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ประมาณ 50 ถึง 65 ภายในระยะเวลา 15
นาที ซึ่งสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นอีกทางเลือกหนึ่งของ
กระบวนการผลิตเมทิลเอสเทอร์

Ngamsa-ard (2008)ศึกษาการผลิตเมทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีสองขั้นตอนโดยใช้ของผสมของ
น้ำมันปาล์มโอเลอินและกรดไขมันเป็นสารตั้งต้นในอัตราส่วนร้อยละ 4.5 โดยน้ำหนักของกรด
ไขมันในน้ำมันปาล์มโอเลอิน การทดลองเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันผสมกับเมทานอลใน
ถังปฏิกรณ์แบบกะ การทดลองขั้นตอนแรกเป็นการทดลองแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการ

ทดลองที่อุณหภูมิ 60 150 200 และ 250 องศาเซลเซียส ความดัน 14.7 500 และ 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 3:1 6:1 และ 9:1 การทดลองขั้นตอนที่สองเป็นการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อผลิตเมทิลเอสเทอร์โดยใช้โซเดียมเมทิลเลทเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันคือ 6:1 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และความดันบรรยากาศ ผลการทดลองแสดงว่าปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มสามารถเกิดขึ้นได้เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 150 องศาเซลเซียส และความดันสูงกว่า 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว สภาวะที่เหมาะสมที่สามารถลดปริมาณกรดไขมันจากร้อยละ 4.5 เหลือน้อยกว่าร้อยละ 2 คือ ที่อุณหภูมิสูงกว่า 150 องศาเซลเซียส ความดันสูงกว่า 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และที่ปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันคือ 6:1 ภายใน 1 ชั่วโมง ผลการทดลองในขั้นตอนที่สองแสดงค่าผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 90 ในเวลา 1 ชั่วโมง

โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันทั้ง 4 วิธี สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ได้ แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ชนิดกรด คือ มีฤทธิ์กัดกร่อนและมีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังต้องมีกระบวนการในการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งต้องใช้น้ำในการล้างออกในปริมาณมาก และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ยังไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (แบบตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งและแบบเรซินแลกเปลี่ยนไอออน) สามารถแก้ไขปัญหบางส่วนของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ โดยข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์คือ สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับไปใช้ใหม่ได้ แต่ข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์คือ ต้องมีกระบวนการในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานกว่า

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงและความดันสูงข้างต้นนั้น สามารถสรุปได้ว่ากระบวนการซึ่งไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นทางเลือกหนึ่งในการผลิตแอลคิลเอสเทอร์ เพราะว่าเป็นวิธีการที่ง่ายไม่ซับซ้อนและปฏิกิริยาเกิดได้รวดเร็วและสามารถลดกระบวนการกำจัดน้ำและกรดไขมันอิสระก่อนทำปฏิกิริยาและไม่จำเป็นต้องมีกระบวนการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์อีกด้วย กระบวนการนี้เป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและ

เป็นวิธีการที่ไม่เป็นพิษ จึงนำไปสู่การศึกษางานวิจัยของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงและความดันสูงเพื่อผลิตแอลคิลเอสเทอร์ต่อไป

2.5 จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics)

หนังสือของ Fogler(2006)กล่าวว่าจลนพลศาสตร์เคมีเป็นศาสตร์ที่ว่าด้วยการศึกษาเกี่ยวกับอัตราเร็วปฏิกิริยาเคมี ซึ่งมีหน่วยเป็นมวลของสารทำปฏิกิริยาที่สูญหายไป หรือมวลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น (โมล) ต่อหน่วยเวลา สามารถเขียนเป็นสมการได้ดังสมการที่ 2.1

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad (2.1)$$

โดยที่ n_i = จำนวนโมลของสาร i

C_i = ความเข้มข้นของสาร i

อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีจะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของสารและพลังงาน เช่น อุณหภูมิ (การชนกันแบบไร้ทิศทางของโมเลกุล) ค่าความเข้มข้นของสนามแม่เหล็ก เป็นต้น ซึ่งในที่นี้จะพิจารณาเฉพาะอุณหภูมิเท่านั้น ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอุณหภูมิของระบบ โดยที่อัตราเร็วปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสามารถแสดงได้ด้วยสมการของผลคูณระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยากำลังอันดับของปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.2

สามารถเขียนสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$-r_A = kC_A^\alpha C_B^\beta - k'C_C^\gamma C_D^\lambda \quad (2.2)$$

โดยที่ C_A เป็นความเข้มข้นของกรดไขมัน มีหน่วยเป็น โมลต่อลิตร (mol/L)

C_B เป็นความเข้มข้นของเอทานอลมีหน่วยเป็น โมลต่อลิตร (mol/L)

C_C เป็นความเข้มข้นของเอทิลเอสเทอร์มีหน่วยเป็น โมลต่อลิตร (mol/L)

C_D เป็นความเข้มข้นของน้ำมีหน่วยเป็น โมลต่อลิตร (mol/L)

k, k' เป็นค่าคงที่ปฏิกิริยา (Rate Constant)

$\alpha, \beta, \gamma, \lambda$ เป็นอันดับของปฏิกิริยา

จากสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาแสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของสารและค่าคงที่ของปฏิกิริยา นอกจากนี้อุณหภูมิยังเป็นปัจจัยสำคัญของอัตราการเกิดปฏิกิริยาอีกด้วยดังแสดงในหัวข้อถัดไป

- อิทธิพลของอุณหภูมิต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา

สำหรับปฏิกิริยาต่างๆและปฏิกิริยาขึ้นพื้นฐาน สมการอัตราสามารถเขียนในรูปของฟังก์ชันที่ขึ้นกับอุณหภูมิและฟังก์ชันของความเข้มข้นของสารดังแสดงในสมการที่ 2.3

$$\begin{aligned} R_i &= f_1(\text{temperature}) \cdot f_2(\text{composition}) \\ &= k \cdot f_2(\text{composition}) \end{aligned} \quad (2.3)$$

โดยทั่วไปอัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีส่วนมากขึ้นกับอุณหภูมิ สำหรับปฏิกิริยามูลฐานค่าคงที่ปฏิกิริยาเขียนในรูปของฟังก์ชันอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) สมการที่ 2.4

$$k = Ae^{-E/RT} \quad (2.4)$$

โดยที่ A คือ แฟกเตอร์ความถี่ (Frequency Factor)

E คือ พลังงานกระตุ้น(Activation Energy) มีหน่วยเป็น $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$

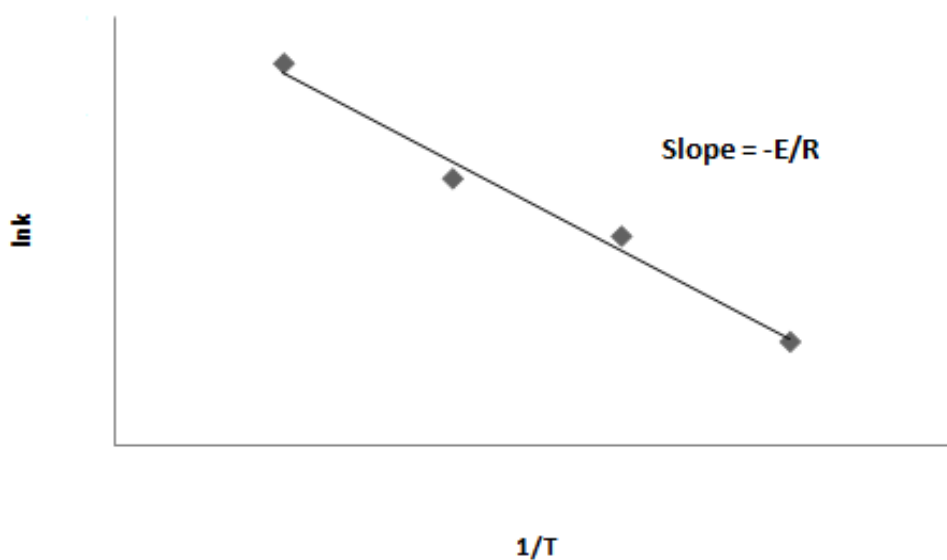
R คือ ค่าคงที่ของแก๊สอุดมคติ มีค่าเท่ากับ $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$

T คือ อุณหภูมิ มีหน่วยเป็น K

ค่าพลังงานกระตุ้น E สามารถคำนวณได้โดยการเปลี่ยนรูปสมการให้เป็นสมการเส้นตรง ดังสมการที่ 2.5

$$\ln k = \ln A - \frac{E}{RT} \quad (2.5)$$

หากทำการทดลองตรวจวัดค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ แล้วนำมาพล็อต $\ln k$ กับ $1/T$ จะได้กราฟเส้นตรงตามรูปที่ 2.2 ซึ่งมีความชันเท่ากับ $-E/R$



รูปที่ 2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิกับค่าคงที่ของปฏิกิริยา

การศึกษาทางจลนพลศาสตร์เป็นการศึกษาอัตรารวมของการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์และปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดลอริก/กรดสเตียริกกับแอลกอฮอล์เป็นไปตามสมการที่ 1.1 โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันมีงานวิจัยซึ่งเสนอรูปแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ไว้หลายรูปแบบ ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 รูปแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของงานวิจัยต่างๆ

นักวิจัย	สารตั้งต้น	สภาวะการทดลอง	รูปแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์	อันดับของปฏิกิริยา
Cho และคณะ	PFAD, Methanol	230-290°C, 0.10-1.20 MPa	Irreversible First-Order Reaction	1
Somsai	PFAD, Methanol	60-300°C, 500 และ 1000 psi	Irreversible Second-Order Reaction	2
Berrios และคณะ	FFA in sunfloweroil, Methanol	30-60°C, 20:1-80:1, กรดซัลฟิวริก 5% และ 10% โดยน้ำหนักของกรดไขมัน	Reversible First-Order Reaction	1
Rattanaphra และคณะ	Myristic acid in triglycerides, Methanol	120-170°C, 1:4 -1:20, over sulfated zirconia	Reversible Second-Order Reaction	2

โดยในงานวิจัยนี้ นำเสนอรูปแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ทั้ง 4 รูปแบบ ดังต่อไปนี้

- ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับ (Irreversible First-Order Reaction)

Cho และคณะ(2011) ตั้งสมมติฐานของรูปแบบจำลองของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไขมันปาล์มที่ได้จากการกลั่นและเมทานอล ดังนี้

- ปฏิกริยาเป็นระบบที่มีการกำจัดน้ำออกอย่างต่อเนื่องจากระบบจึงสามารถลดรูปของสมการในพจน์ของปฏิกริยาผันกลับได้
 - มีการใช้เมทานอลที่มากเกินไปจึงสามารถลดรูปให้ค่าความเข้มข้นของเมทานอลเป็นค่าคงที่
- สมมติฐานข้างต้นของงานวิจัยนี้จึงสามารถจัดให้อยู่ในรูปของสมการที่ 2.6

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = kC_A \quad (2.6)$$

จากสมการที่ 2.6 เมื่อใช้วิธีการอินทิกรัลจะได้สมการในรูปลอการิทึมดังแสดงในสมการที่ 2.7

$$\ln\left(\frac{[C_{A0}]}{[C_A]}\right) = kt \quad (2.7)$$

นำค่าความเข้มข้นที่ได้จากการทดลองไปแทนค่าในสมการลอการิทึมและเขียนกราฟเส้นตรงระหว่าง $\ln \frac{[C_A]}{[C_{A0}]}$ กับ t (เวลา) และค่าคงที่ปฏิกริยา (k) สามารถหาได้จากความชันของกราฟความสัมพันธ์

- ปฏิกริยาอันดับสองแบบไม่ผันกลับ (Irreversible Second-Order Reaction)

Somsai (2008) ตั้งสมมติฐานของรูปแบบจำลองของปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยาของกรดไขมันปาล์มที่ได้จากการกลั่นและเมทานอล ดังนี้

- ปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันไม่มีการผันกลับ จึงลดรูปสมการให้อยู่ในรูปแบบของปฏิกริยาอันดับสองซึ่งอัตราการเกิดปฏิกริยาขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้นของกรดไขมันและเมทานอล ดังสมการที่ 2.8

$$-r_A = \frac{dC_A}{dt} = kC_A C_B \quad (2.8)$$

จากสมการที่ 2.8 เมื่อใช้วิธีการอินทิกรัลจะได้สมการในรูปลอการิทึมดังแสดงในสมการที่ 2.9 เมื่อ $C_{A0} = C_{B0}$ จะได้

$$-\ln \frac{C_A}{C_B} = kt \quad (2.9)$$

เมื่อ $C_{A0} \neq C_{B0}$ จะได้

$$\ln \frac{C_{A0} C_B}{C_{B0} C_A} = (C_{B0} - C_{A0})kt \quad (2.10)$$

นำค่าความเข้มข้นที่ได้จากการทดลองไปแทนค่าในสมการลอการิทึมและเขียนกราฟเส้นตรงระหว่าง $\ln \frac{C_{A0} C_B}{C_{B0} C_A}$ กับ t (เวลา) และค่าคงที่ปฏิกิริยา (k) สามารถหาได้จากความชันของกราฟความสัมพันธ์หารด้วย $(C_{B0} - C_{A0})$

- ปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบผันกลับได้ (Reversible first-order reaction)

Berrios และคณะ(2007)ตั้งสมมติฐานของรูปแบบจำลองของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (กรดซัลฟิวริก) ของกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดทานตะวันและเมทานอล ดังนี้

- ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้
- ปฏิกิริยาเกิดที่เฟสของน้ำมัน
- ปริมาณของเมทานอลมากเกินไปสำหรับการกำหนดว่าความเข้มข้นของเมทานอลเป็นค่าคงที่

สมมติฐานข้างต้นของงานวิจัยนี้จึงสามารถจัดให้อยู่ในรูปของสมการที่ 2.11

$$-\frac{dA}{dt} = k_1 C_A - k_2 C_C C_D \quad (2.11)$$

จากสมการที่ 2.11 เมื่อใช้วิธีการอินทิเกรตจะได้สมการในรูปลอการิทึมดังแสดงในสมการที่ 2.12

$$2k_2 \alpha t = \ln \left[\frac{(C_{A0} + E(\beta - 0.5))}{(C_{A0} - E(\beta + 0.5))} \right] \quad (2.12)$$

โดย

$$\alpha = \sqrt{\left(\frac{K^2}{4}\right) + K C_{A0}} \quad (2.13)$$

$$\beta = \frac{\alpha}{K} \text{ และ } K = \frac{k_1}{k_2} \quad (2.14)$$

กำหนดให้ C_A, C_C และ C_D คือค่าความเข้มข้นของกรดลวก/กรดสเตียริก เอทิลเอสเทอร์ และน้ำ ตามลำดับ (โมลต่อลิตร)

E คือความเข้มข้นของกรดไขมันที่เปลี่ยนแปลงไปตามเวลาหนึ่งๆ

$$(E = C_{A0} - C_A)$$

k_1, k_2 คือ ค่าคงที่ปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับตามลำดับ

นำค่าความเข้มข้นที่ได้จากการทดลองไปแทนค่าในสมการลอการิทึมและเขียนกราฟเส้นตรงระหว่าง $\ln \left[\frac{C_{A0} + E(\beta - 0.5)}{C_{A0} - E(\beta + 0.5)} \right]$ กับ t (เวลา) และค่าคงที่ปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับ k_1 และ k_2 สามารถหาได้จากความชันของกราฟความสัมพันธ์ โดยทำการเปลี่ยนแปลงค่า β จนกระทั่งจุดบนกราฟผ่านจุด $(0,0)$

- ปฏิกิริยาอันดับสองแบบผันกลับได้ (Reversible second-order reaction)

Rattanaphra และคณะ (2011) ตั้งสมมติฐานของรูปแบบจำลองของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไมริสติกในน้ำมันเมล็ดเรพและเมทานอลโดยใช้ซัลเฟตเซอร์โคเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังนี้

- ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้

สมมติฐานข้างต้นของงานวิจัยนี้จึงสามารถจัดให้อยู่ในรูปของสมการที่ 2.15

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B - k_{-1} C_C C_D \quad (2.15)$$

จัดรูปสมการที่ 2.15 ให้อยู่ในรูปของความเข้มข้นเริ่มต้นและสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงของสารตั้งต้น ได้ดังสมการที่ 2.16

$$\frac{dX_A}{dt} = [C_{A0}] [k_1 (1 - X_A)(M - X_A) - k_{-1} X_A^2] \quad (2.16)$$

โดย

$$M = \frac{C_{B0}}{C_{A0}} \quad (2.17)$$

กำหนดให้ X_A คือ สัดส่วนการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดไขมัน

ณ ที่สภาวะสมดุล $\frac{d[C_A]}{dt} = 0$ และค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K_e) จะสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 2.18

$$K_e = \frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{X_{Ae}^2}{(1 - X_{Ae})(M - X_{Ae})} \quad (2.18)$$

กำหนดให้ X_{Ae} คือ สัดส่วนการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดไขมันที่สภาวะสมดุล

ดังนั้นจากสมการที่ (2.16) จัดสมการได้ดังนี้

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1[C_{A0}][(1 - X_A)(M - X_A) - \frac{1}{K_e}X_A^2] \quad (2.19)$$

จากสมการที่ 2.19 เมื่อใช้วิธีการอินทิเกรตจะได้สมการในรูปลอการิทึมดังแสดง ในสมการที่ 2.20

$$\ln \left[\frac{(2a_1X_A - M - 1 - a_2)}{(2a_1X_A - M - 1 + a_2)} \left(\frac{-M - 1 + a_2}{-M - 1 - a_2} \right) \right] = a_2 k_1 [C_{A0}] t \quad (2.20)$$

นำค่าสัดส่วนการเปลี่ยนแปลงของกรดลิก/กรดสเตียริกที่ได้จากการทดลองไปแทนค่าในสมการลอการิทึมและเขียนกราฟเส้นตรงระหว่าง $\ln \left[\frac{(2a_1X_A - M - 1 - a_2)}{(2a_1X_A - M - 1 + a_2)} \left(\frac{-M - 1 + a_2}{-M - 1 - a_2} \right) \right]$ กับ t (เวลา) โดยค่าคงที่ปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับ k_1 และ k_{-1} และค่าค่าคงที่สมดุลของปฏิกิริยา (K_e) สามารถหาได้จากค่าความชันของกราฟความสัมพันธ์

Cho และคณะ (2011) ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไขมันปาล์มกับเมทานอลโดยใช้กระบวนการแบบขั้นตอนเดียวโดยสภาวะที่ศึกษาถูกทำให้เป็นปฏิกิริยาที่ปราศจากน้ำโดยการกำจัดน้ำออกจากกระบวนการ และลดปริมาณของค่าความเป็นกรดให้ต่ำกว่า 0.5 มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมของสารตัวอย่าง จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยาคือที่สภาวะอุณหภูมิ 290 องศาเซลเซียส ความดัน 0.85 เมกะปาสคาล อัตราการป้อนสาร 2.4 กรัมต่อนาที พบว่าสามารถลดค่าความเป็นกรดลงจาก 191.4 ถึง 0.36 มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมของสารตัวอย่าง ภายในเวลาทำปฏิกิริยา 180 นาที และจากการศึกษาทางจลนพลศาสตร์เลือกใช้แบบจำลองของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันอันดับหนึ่ง โดยตั้งสมมติฐานจากการกำจัดน้ำออกจากกระบวนการ โดยกำหนดให้สามารถตัดปฏิกิริยาย้อนกลับออกจากสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาและสามารถตัดค่าความเข้มข้นของเมทานอลออกจากสมการได้ เนื่องจากเมทานอลที่ป้อนเข้าสู่ระบบมีปริมาณมากเกินไปและมีค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 17.74 กิโลจูลต่อโมล

Berrios และคณะ (2007) ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดโอเลอิกในน้ำมันดอกทานตะวันและเมทานอล โดยใช้กรดซัลฟิวริกที่มีความเข้มข้นร้อยละ 5 และ 10 โดยน้ำหนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 10:1 ถึง 80:1 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิก 60:1 และกรดซัลฟิวริกเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้จนเหลือเพียงน้อยกว่า 1 มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมของน้ำมัน ภายในเวลา 120 นาที โดยงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้รูปแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ภายใต้สมมติฐานที่ว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาไปข้างหน้าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสซึ่งเป็นปฏิกิริยาผันกลับเป็นปฏิกิริยาอันดับสอง และจากผลการศึกษาจลนพลศาสตร์พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าคงที่ปฏิกิริยาของปฏิกิริยาไปข้างหน้ามีค่ามากขึ้น แต่ค่าคงที่ปฏิกิริยาของปฏิกิริยาผันกลับมีค่าน้อยมาก ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดขึ้นน้อยมาก ซึ่งผลของค่าคงที่ปฏิกิริยาคำนวณได้จากสมการอาร์เรเนียส และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา ค่าพลังงานกระตุ้นสำหรับปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะลดลงจาก 50,745 เป็น 44,559 จูลต่อโมล

Tesser และคณะ (2005) ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเรซินแลกเปลี่ยนไอออน(ซัลโฟนิกเรซิน) ภายใต้สภาวะในการศึกษาคือ อุณหภูมิ 65 85 และ 100 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวน 1500 รอบต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิกคือ 8.32-10.69 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5-10 กรัม โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ จากผลการศึกษาพบว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาอันดับสองในแบบระบบเอกพันธ์เสมือน (Pseudo-homogeneous) และมีค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 14.0 กิโลจูลต่อโมลสำหรับปฏิกิริยาไปข้างหน้า และ 2.68 กิโลจูลต่อโมลสำหรับปฏิกิริยาย้อนกลับ

Sendzikiene และคณะ (2004) ศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันของกรดไขมันกับเมทานอลในการผลิตไบโอดีเซล โดยสภาวะที่ใช้ในการศึกษาคือ ปริมาณกรดไขมัน 0.162 ถึง 1.984 โมลต่อลิตร อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 20 ถึง 60 องศาเซลเซียส ความเร็วรอบในการกวน

850 รอบต่อนาที โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยจากผลการทดลองพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันขึ้นกับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณของกรดโอเลอิกในน้ำมัน โดยค่าความเข้มข้นของกรดโอเลอิกที่เหมาะสมคือ 0.162 โมลต่อลิตร ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 0.4 เปอร์เซ็นต์โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยหลังจากเกิดปฏิกิริยาไปมากกว่า 60 นาที ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาคือภายในช่วงเวลา 15 นาทีแรก และในการศึกษาจลนพลศาสตร์งานวิจัยนี้ได้ทำการเลือกวิธี graphic differentiation methods ในการคำนวณหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังสมการที่ 2.21 และทำการพล็อตกราฟลอการิทึมระหว่างค่าลอการิทึมของอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าลอการิทึมของความเข้มข้นเริ่มต้น พบว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยไม่พิจารณาการแพร่ผ่านและมีค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 13.3 กิโลจูลต่อโมล

$$w = \frac{dc}{dt} \quad (2.21)$$

Alenezi และคณะ (2010) ได้ศึกษาการผลิตเมทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กรดไขมันอิสระเป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับเมทานอล โดยทำการทดลองที่ความดัน 10 เมกะปาสคาล ในช่วงอุณหภูมิ 250-320 องศาเซลเซียส อัตราเร็วของการรวม 430 850 และ 1630 รอบต่อนาที และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ 0.7:1 - 7:1 จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น และเมื่อใช้ความเร็วรอบของการรวมมากกว่า 850 รอบต่อนาที พบว่าจะไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น ซึ่งที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 7:1 พบว่าสามารถให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 97 ภายในเวลา 5 นาที และในส่วนของแบบจำลองจลนพลศาสตร์ที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการอธิบายปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันคือ แบบจำลองของ

ปฏิกิริยาชนิดผันกลับได้อันดับสองและมีค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 72 กิโลจูลต่อโมลสำหรับปฏิกิริยาไปข้างหน้า และ 23.2 กิโลจูลต่อโมลสำหรับปฏิกิริยาย้อนกลับ ทำให้สามารถสรุปได้ว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริเคชันเป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน

Song และคณะ (2010) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดโอเลอิกภายใต้สภาวะเมทานอลต่ำกว่าจุดวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซิงค์อะซิเตท โดยได้ทำการศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลกระทบต่อค่าร้อยละผลได้ของปฏิกิริยา ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน เวลาที่ใช้ และอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น พบว่าสภาวะที่ดีที่สุดที่ทำให้ได้ค่าร้อยละผลได้เท่ากับ 95 คือ อุณหภูมิ 220 องศาเซลเซียส ความดัน 6 เมกะปาสคาล อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดโอเลอิกคือ 4 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1 เปอร์เซ็นต์ โดยแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์พอดีกับปฏิกิริยาที่เป็นอันดับ 2.2 แสดงดังสมการที่ 2.22 และสามารถคำนวณค่า พลังงานกระตุ้น ได้เท่ากับ 32.62 กิโลจูลต่อโมล

$$(1 - x)^{(1-n)} = 1 + (n - 1)k_2 C_{A0}^n t \quad (2.22)$$

จากงานวิจัยก่อนหน้าซึ่งทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบต่างๆ

นักวิจัย	วิธีการ	สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ความดัน (ปาสคาล)	อัตราส่วนโดย โมล ของสารตั้งต้น	เวลา (นาที)	วิธีการ วิเคราะห์	อันดับของ ปฏิกิริยา	ค่าพลังงาน ก่อกัมมันต์ (กิโลจูลต่อ โมล)
Berrios และ คณะ	ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดกรด	กรดโอลิกใน น้ำมันดอก ทานตะวันและ เมทานอล	60		10:1 -80:1	120	Acid value test	1	50.745
Tesser และ คณะ	ตัวเร่งปฏิกิริยา แบบเรซินแลก เปลี่ยนไอออน	กรดโอลิกกับ เมทานอล	65-100		8.32-10.69 mol/L	200	Acid value test	2	14
Sendzikiene และคณะ	ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดกรด	กรดโอลิกใน น้ำมันเมล็ดเรพ กับเมทานอล	20-60		0.162-1.984 mol/L	60	Acid value test	1	13.3

ตารางที่ 2.3 สรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับজনপদসাত্রখণ্ডপ্রক্রিয়াএসেথেরিফিকেশনবিভিন্নবিধ (তল)

นักวิจัย	วิธีการ	สารตั้งต้น	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ความดัน (ปาสคาล)	อัตราส่วนโดย โมล ของสารตั้งต้น	เวลา (นาที)	วิธีการ วิเคราะห์	อันดับของ ปฏิกิริยา	ค่าพลังงาน ก่อกัมมันต์ (กิโลจูลต่อ โมล)
Alenezi และคณะ	สภาวะเหนือ วิกฤตแบบไม่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา	กรดไขมันอิสระ กับเมทานอล	250-320	10 M	0.7:1-7:1		Acid value test	2	72
Cho และ คณะ	แบบไม่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา	กรดไขมัน ปาล์มกับเมทา นอล	230-290	0.5-1,2 M			Acid value test	1	17.74
Song และคณะ	เมทานอลต่ำ กว่าจุดวิกฤต	กรดโอเลอิก	160-220	1-10 M	1:1 -1:10	60	Acid value test	2.2	32.62

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง (Literature reviews)

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน รวมทั้งงานวิจัยซึ่งทำการศึกษา จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดไขมันและ แอลกอฮอล์ภายใต้สภาวะที่ใช้อุณหภูมิสูงและความดันสูง ซึ่งนำไปสู่การเลือกสภาวะที่ใช้ในการศึกษางานวิจัยชิ้นนี้

Warabi และคณะ(2004) ทำการศึกษาและเปรียบเทียบการผลิตเมทิลเอสเทอร์ด้วย ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาในเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต โดยในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์รีฟิเคชันใช้น้ำมันเมล็ดเรพซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระ 1.5 เปอร์เซ็นต์ เป็นสารตั้งต้น และในปฏิกิริยาเอส- เทอร์รีฟิเคชันใช้กรดไขมันชนิดต่างๆ เช่น กรดปาล์มมิติก กรดสเตียริก กรด โอเลอิก และกรดลิโน- โอเลอิกเป็นสารตั้งต้นโดยทั้งสองปฏิกิริยาใช้แอลกอฮอล์ชนิดต่างๆในการทำปฏิกิริยาได้แก่ เมทานอล เอทานอล 1-โพรพานอล 1-บิวทานอล และ 1-ออกทานอล สภาวะที่ใช้ในการทดลองคือ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะปาสคาล และอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ ต่อน้ำมันเป็น 42:1 จากการทดลองสรุปได้ว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์รีฟิเคชันให้ร้อยละผลได้ของ เมทิลเอสเทอร์เป็น 99.9 ภายใน 15 นาที และในปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันให้ร้อยละผลได้ของ แอลคิลเอสเทอร์เป็น 94.5 สำหรับในทุกๆกรณีร้อยละผลได้ของแอลคิลเอสเทอร์จะเพิ่มสูงขึ้นเมื่อ เวลาในการทดลองเพิ่มขึ้น ในขณะที่เมื่อใช้เวลาในการทดลองที่เท่ากันแอลกอฮอล์สายสั้นจะให้ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์มากกว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเค- ชันของกรดไขมันอิสระจะเกิดได้เร็วกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์รีฟิเค- ชันของไตรกลีเซอไรด์ เนื่องจากกรดไขมันอิสระสามารถละลายเข้ากับเมทานอลได้ดีกว่าการ ละลายของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล นอกจากนี้เมทานอลประพฤติตัวคล้ายเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดกรด อีกทั้งกลไกของการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์รีฟิเคชันมีความซับซ้อน กว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันซึ่งในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์รีฟิเคชันมีทั้งหมด 3 ขั้นตอน ดังนั้น ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันจึงเป็นปฏิกิริยาที่ง่ายต่อการใช้เป็นกระบวนการในการผลิตแอลคิลเอส- เทอร์

Yujaroen และคณะ(2009)ศึกษาการผลิตเมทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กรดไขมันปาล์มที่ประกอบด้วยกรดไขมันอิสระร้อยละ 93 โดยน้ำหนักเป็นสารตั้งต้น ทำปฏิกิริยากับเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิระหว่าง 250 ถึง 300 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันปาล์มต่อเมทานอล 6:1 ความดันในช่วง 10-15 เมกะปาสคาล ใช้เวลา 30 นาที จากการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 250 ถึง 300 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นจากร้อยละ 64 จนถึงร้อยละ 95 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิมิมีผลทำให้เมทานอลมีความเป็นกรดมากขึ้น เนื่องจากพันธะไฮโดรเจนเกิดการแตกตัว

Somsai (2008) ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การทดลองทำในถังปฏิกรณ์แบบกะ ที่อุณหภูมิ 60 100 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ความดัน 500 และ 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มเท่ากับ 1:1 5:1 และ 10:1 ตามลำดับ แต่ละการทดลองใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 300 นาที และเก็บตัวอย่างทุก 30 นาที ผลการทดลองแสดงว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำปฏิกิริยากับเมทานอล ที่อุณหภูมิสูงกว่า 200 องศาเซลเซียสและความดันสูงกว่า 500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ส่งผลให้ปริมาณกรดไขมันที่อยู่ในกรดไขมันปาล์มลดลง ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วภายในเวลา 90 นาที และปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลหลังจาก 120 นาที อัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ขึ้นกับความดัน พลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าประมาณ 31.5 กิโลจูลต่อโมล

Pinnarat และ Savage(2010)ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดโอเลอิกในเอทานอลและสภาวะที่ใช้ในการทดลองเป็นสภาวะเหนือจุดวิกฤต และสภาวะต่ำกว่าจุดวิกฤต โดยสภาวะที่ใช้ในการทดลองคือศึกษาที่อุณหภูมิ 150 ถึง 320 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทดลอง 0 ถึง 530 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:1 ถึง 35:1 โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะซึ่งมีค่าอัตราส่วนของปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ต่อปริมาตรของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา (Volumetric filling fraction, f) เป็น 0.04

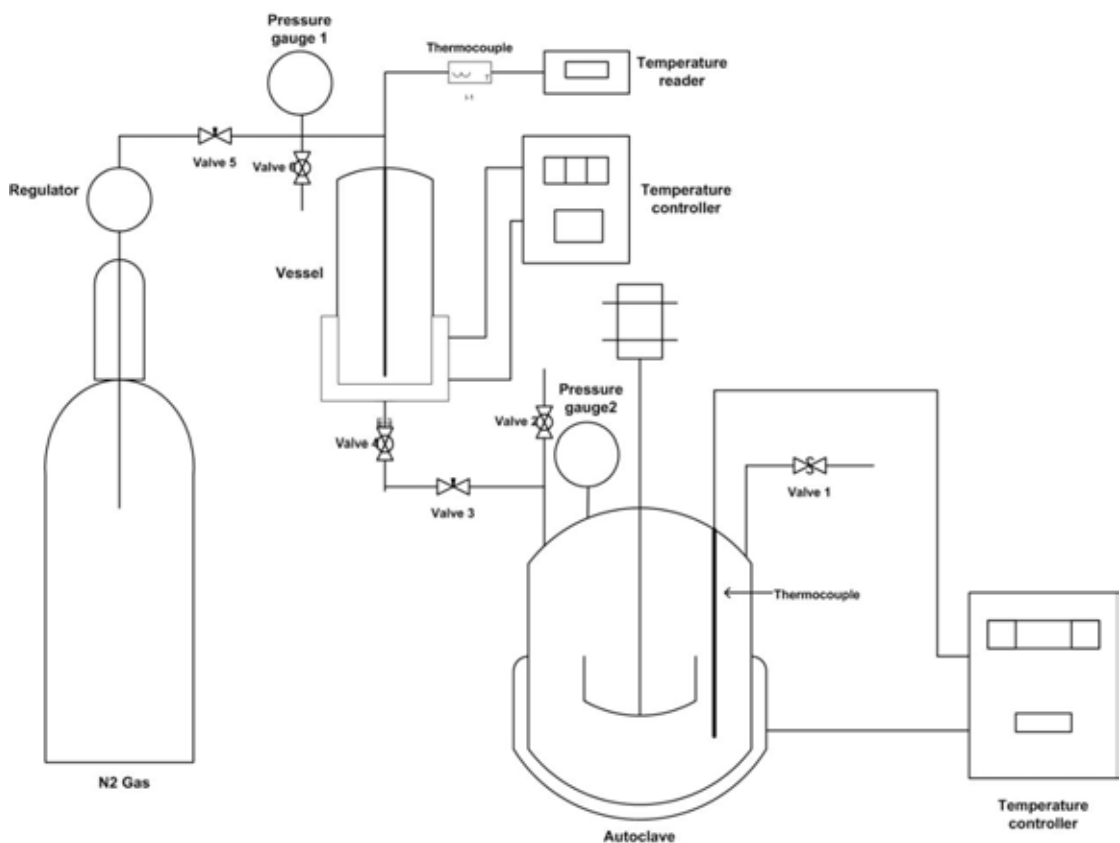
ถึง 0.80 โดยค่าตัวแปรนี้เป็นตัวกำหนดความหนาแน่นของของไหลที่สภาวะที่ใช้ในการทดลอง ต่างๆ งานวิจัยนี้ได้ถูกออกแบบเพื่อทดสอบความเป็นไปได้ของปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะต่ำกว่าถึงจุดวิกฤต โดยศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอล ต่อกรดโอเลอิก ปริมาณน้ำ และพื้นที่ผิวของเครื่องปฏิกรณ์ และจากผลการทดลองสรุปได้ว่า ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้สภาวะต่ำกว่าจุดวิกฤตของกรด โอเลอิก สามารถเกิดขึ้นได้ โดยถ้ามีการเพิ่มปริมาณเอทานอลให้มากเกินไปจะทำให้ได้ค่าร้อยละการ เปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ที่สูง นอกจากนี้ปฏิกิริยายังถูกรบกวนจากปริมาณน้ำที่ปนมากับสาร ป้อน และจากการทดสอบความประพฤติตนของของไหลพบว่าปฏิกิริยาเป็นแบบเฟสเดียว ณ สภาวะที่ใช้ศึกษา ซึ่งจากผลการทดลองนี้ทำให้สามารถยืนยันได้ว่าการผลิตไบโอดีเซลแบบสอง กระบวนการโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอ-ไรด์และปฏิกิริยาเอทิล- เอสเทอร์ริฟิเคชัน) เป็นกระบวนการที่เป็นประโยชน์สำหรับการเปลี่ยนสารป้อนที่เป็นวัตถุดิบที่มี คุณภาพต่ำ เช่น น้ำมันพืชที่ผ่านการประกอบอาหารมาแล้ว

Khuwijtjaru และคณะ (2004) ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของ แฟตตี้ แอซิด เอสเทอร์ในน้ำที่สภาวะต่ำกว่าวิกฤต โดยเลือกใช้แฟตตี้ แอซิด เอสเทอร์ที่มีสายโซ่ ของแอซิดหรือแอลคิลที่มีความยาวที่แตกต่างกันในช่วงอุณหภูมิในการทดลอง 483 ถึง 543 เคลวิน จากการศึกษาพบว่าเอสเทอร์ที่มีความยาวของสายโซ่แอซิดหรือแอลคิลที่มีความยาวมากกว่าจะมี ค่าพลังงานกระตุ้นที่สูงกว่า

บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 การทดลอง

งานวิจัยนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะที่มีขนาดบรรจุ 2 ลิตร ส่วนประกอบต่างๆของเครื่องปฏิกรณ์นี้ทำมาจากสแตนเลสเพื่อป้องกันระบบจากการเกิดการสึกกร่อนเมื่อปฏิบัติกา ณ สภาวะอุณหภูมิและความดันสูง โดยเครื่องปฏิกรณ์สามารถปรับและควบคุมอุณหภูมิได้สูงถึง 400 องศาเซลเซียส และระบบมีการเพิ่มในส่วนของการป้อนเอทานอลโดยใช้ความดันจากแก๊สไนโตรเจนและเพื่อให้ค่าความแตกต่างของอุณหภูมิขณะป้อนสารลดลงจึงมีการให้ความร้อนแก่ส่วนของถัง สแตนเลสทนแรงดันสูง (Vessel) ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบกะในระบบการป้อนเอทานอลทันที

โดยการทดลองจะเริ่มจากการให้ความร้อนแก่กรดลอริก/กรดสเตียริกปริมาณ 400 กรัม ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เพื่อละลายกรดไขมันและกำจัดความชื้นออก จากนั้นบรรจุกรดลอริกหรือกรดสเตียริกที่อุ่นแล้วลงในเครื่องปฏิกรณ์พร้อมทั้งใส่อากาศในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไนโตรเจน และให้ความร้อนแก่กรดลอริกหรือกรดสเตียริกภายในเครื่องปฏิกรณ์จนได้อุณหภูมิตามสภาวะที่ต้องการ (โดยสภาวะที่ใช้ในการทดลองแสดงดังตารางที่ 3.1) จากนั้นบรรจุเอทานอลเข้าสู่ถังสแตนเลสและทำการอุ่นให้ความร้อนแก่เอทานอลจนได้อุณหภูมิประมาณ 50 องศาเซลเซียส และป้อนเอทานอลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์อย่างทันที ปรับความดันในเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแก๊สไนโตรเจนจนได้ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว จากนั้นเก็บสารตัวอย่างครั้งละ 3 กรัม (โดยประมาณ) ตั้งแต่เริ่มกระบวนการจนถึงสิ้นสุดกระบวนการที่เวลา 300 นาที สุดท้ายนำตัวอย่างมาระเหยด้วยการกลั่นแบบลำดับส่วนเพื่อกำจัดเอทานอลที่มากเกินไป และชั่งน้ำหนักสารหลังจากระเหยก่อนนำสารตัวอย่างมาวิเคราะห์ด้วยการไทเทรตเพื่อตรวจสอบปริมาณกรดที่มีอยู่ในสารตัวอย่างด้วยวิธีการ AOCS Cd-3D-63 เพื่อคำนวณหาค่าความเป็นกรดคงเหลือของสารตัวอย่างในแต่ละช่วงเวลา

ตารางที่ 3.1 สภาวะของการทดลอง

สภาวะของการทดลอง	
อุณหภูมิ(องศาเซลเซียส)	: 150, 200, 250 และ 300
ความดัน(ปอนด์ต่อตารางนิ้ว)	: 700
ความเร็วรอบของการกวน(รอบต่อนาที)	: 600
อัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อเอทานอล	: 1:1, 1:2.5, 1:5 และ 1:10
เวลาในการเก็บสารตัวอย่าง(นาที)	: 0, 3, 6, 9, 12, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 90, 120, 180, 240 และ 300
สารตั้งต้น	: กรดลอริก, กรดสเตียริก และเอทานอล

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ในการทดลองจะใช้สารเคมีหลายชนิดที่ใช้ในการทดลองและการวิเคราะห์ผลซึ่งจะได้มาจากแหล่งผลิตที่แตกต่างกันไปดังแสดงในตาราง 3.2

ตาราง 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลองและการวิเคราะห์ผล

ชื่อสาร	ผู้ผลิต/ผู้ขาย	เกรด/ความบริสุทธิ์
Lauric Acid	I.C.I (Thailand)	98%
Stearic Acid	Dragon International	98%
Ethanol	Lab Scan	99.99%
Iso-propanol	S.R. lab	industrial
Toluene	S.R. lab	industrial
Hexane	Qrec	analytical reagent
Methyl Octanoate	Aldrich	analytical reagent

ตารางที่ 3.3 แสดงองค์ประกอบของกรดลอริกและกรดสเตียริกซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการทำ การทดลองโดยผ่านการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงดัง ภาคผนวก ข.

ตาราง 3.3 องค์ประกอบของกรดลอริกและกรดสเตียริก

ชื่อสารเคมี	องค์ประกอบของสาร
กรดลอริก	C12:0 98%
กรดสเตียริก	C18:0 98 %

3.3 การวิเคราะห์

การทดลองจะนำผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการระเหยเอทานอลและน้ำออก วิเคราะห์ปริมาณค่า ความเป็นกรดที่เหลืออยู่ในสารตัวอย่าง และนำค่าที่ได้ไปคำนวณหาค่าความเข้มข้นของกรดไขมัน

ที่เหลืออยู่ในแต่ละช่วงเวลา จากนั้นนำมาคำนวณหาร้อยละการเกิดของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลอง

- ค่าของกรด (Acid Value)

ค่าของกรด คือปริมาณของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในหน่วยมิลลิกรัมที่ใช้ในการทำให้ตัวอย่างปริมาณหนึ่งกรัมเป็นกลาง โดยจะใช้บอกถึงปริมาณกรดไขมันที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์ ซึ่งจะนำมาวิเคราะห์โดยการไทเทรตตามมาตรฐาน AOCS Official method Cd-3d-63 ซึ่งจะนำไปใช้ในการคำนวณหาค่าความเข้มข้นของกรดไขมันที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง ดังแสดงในสมการที่ 3.2 และคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมัน ดังแสดงในสมการที่ 3.3

3.4 การคำนวณต่างๆสำหรับการวิเคราะห์สารตัวอย่างของงานวิจัย

- การคำนวณค่าของกรด (Acid value) ตามมาตรฐาน AOCS Cd-3d-63 โดยกำหนด

- ปริมาณน้ำหนักตัวอย่าง (กรัม) = W
- ปริมาตรสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร) = v
- ความเข้มข้นของสารละลาย (โมลต่อลิตร) = N

สามารถคำนวณหาค่าของกรดได้ดังนี้

$$\text{ค่าของกรด} = \frac{56.1Nv}{W} \quad (3.1)$$

ตัวอย่างการคำนวณหาค่าของกรดสเตรียริกเมื่อทำปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้วซึ่งมีค่าดังต่อไปนี้

- ปริมาณน้ำหนักตัวอย่าง = 3.5 กรัม
- สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ = 0.9 มิลลิลิตร
- ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ = 0.08 โมลต่อลิตร

เมื่อนำค่าทั้งหมดแทนลงในสมการที่ 3.1 ซึ่งจะมีค่าดังนี้

$$\text{ค่าของกรด} = \frac{56.1 \times 0.08 \times 0.9}{3.5} = 1.154$$

- การคำนวณค่าความเข้มข้นของกรดไขมันในสารตัวอย่าง

$$\text{ค่าความเข้มข้นของกรดไขมัน} = \frac{C_{KOH} \times V_{KOH} \times m_{\text{sample (vac)}}}{V_{\text{sample}} \times m_{\text{titrated sample}}} \quad (3.2)$$

โดย C_{KOH} = ค่าความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (โมลต่อลิตร)
 V_{KOH} = ปริมาตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต (มิลลิลิตร)
 V_{sample} = ปริมาตรของสารตัวอย่าง (มิลลิลิตร)
 $m_{\text{sample (vac)}}$ = น้ำหนักของสารตัวอย่างหลังจากกลั่นระเหยเอทานอลและน้ำออก (กรัม)
 $m_{\text{titrated sample}}$ = น้ำหนักของสารตัวอย่างที่ใช้ไทเทรต (กรัม)

- การคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมัน

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมัน} = \frac{(\text{ความเข้มข้นของกรดไขมันเริ่มต้น} - \text{ความเข้มข้นของกรดไขมันของสารตัวอย่าง})}{\text{ความเข้มข้นของกรดไขมันเริ่มต้น}} \times 100 \quad (3.3)$$

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

การศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริก/กรดสเตียริก กับเอทานอล ทำการทดลองดังสภาวะในตารางที่ 3.1 สารตัวอย่างที่เก็บได้จะถูกนำไปประเหยเพื่อกำจัดเอทานอลที่มากเกินไปและน้ำด้วยระบบการกลั่นแยก โดยสารตัวอย่างจะถูกนำไปวิเคราะห์หาค่าความเป็นกรดเพื่อนำไปใช้คำนวณหาค่าความเข้มข้นของกรดลอริกและกรดสเตียริกที่เหลือในสารตัวอย่าง ดังสมการที่ 3.2 และในงานวิจัยนี้จะนำเสนอผลวิเคราะห์ในรูปแบบของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันโดยคำนวณจากสมการที่ 3.3 เพื่อให้ง่ายต่อการเปรียบเทียบผลที่ได้จากการทดลองในกรณีที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของสารตัวอย่างไม่เท่ากัน เนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นต่างกัน นำค่าที่ได้ไปวิเคราะห์ผลหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา อันดับของการเกิดปฏิกิริยา และค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชัน โดยผลการทดลองจะถูกนำเสนอต่อหัวข้อต่อไป

4.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตามหลักมวลสารสัมพันธ์ (Stoichiometry)

4.2 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล

4.3 ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อปริมาณเอทานอลมากเกินไป

4.4 ผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรต่อค่าปริมาณของกรดลอริก/กรดสเตียริก

4.5 ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

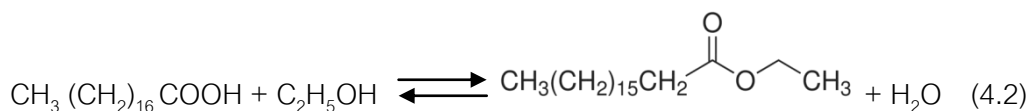
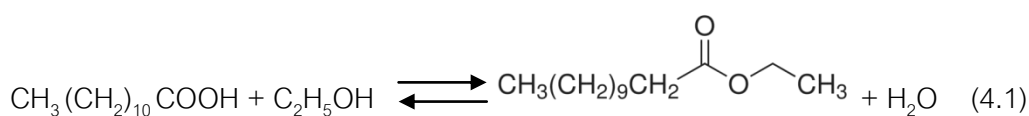
4.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาตามหลักมวลสารสัมพันธ์

ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีหลังจากนำสารตัวอย่างระเหยกำจัดน้ำและเอทานอลที่มากเกินไปออก แสดงดังภาคผนวก ข. พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ เอทิลลอเรต เมื่อใช้กรดลอริก (ความบริสุทธิ์ 98%) และเอทานอล (ความบริสุทธิ์ 99.99%) เป็นสารตั้งต้นและเอทิลสเตียเรต เมื่อใช้กรดสเตียริก (ความบริสุทธิ์ 98%) และเอทานอล (ความบริสุทธิ์ 99.99%) เป็นสารตั้งต้น และจากการวิเคราะห์ผลข้อมูลที่ได้ไม่พบสารชนิดอื่น ทำให้

สามารถสรุปได้ว่าการทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดลอริก/กรดสเตียริกกับเอทานอล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ปรากฏปฏิกิริยาข้างเคียง และจากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ถูกเก็บจาก สารตัวอย่างสุดท้ายโดยนำไปวิเคราะห์หาเอทานอลและน้ำที่ปรากฏอยู่ในสารตัวอย่างแสดงผลดัง ภาควรรณก ข. พบว่าสารตัวอย่างมีเอทานอลและน้ำเป็นส่วนประกอบ

ผลการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอล 1:1 อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสดังแสดงในตารางที่ ง-3 พบว่าเมื่อเวลาเข้าสู่หน้าที่ที่ 60 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดไขมันจะเปลี่ยนแปลงน้อยมาก และที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:1 อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ จ-3 พบว่าเมื่อเวลาเข้าสู่หน้าที่ที่ 90 ค่าร้อยละการ เปลี่ยนแปลงของกรดไขมันจะเปลี่ยนแปลงน้อยมาก จากผลการทดลองที่แสดงว่าค่าร้อยละการ เปลี่ยนแปลงของกรดไขมันเริ่มไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับเวลาจึงสามารถสรุปได้ว่า ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดลอริกและกรดสเตียริกกับเอทานอลเป็นปฏิกิริยาซึ่งผันกลับได้ งานวิจัยของ Berrios และคณะ(2007)และ Pinnarat และ Phillip (2010) ที่ได้กล่าวไว้ในบทที่ 2 สรุปว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้

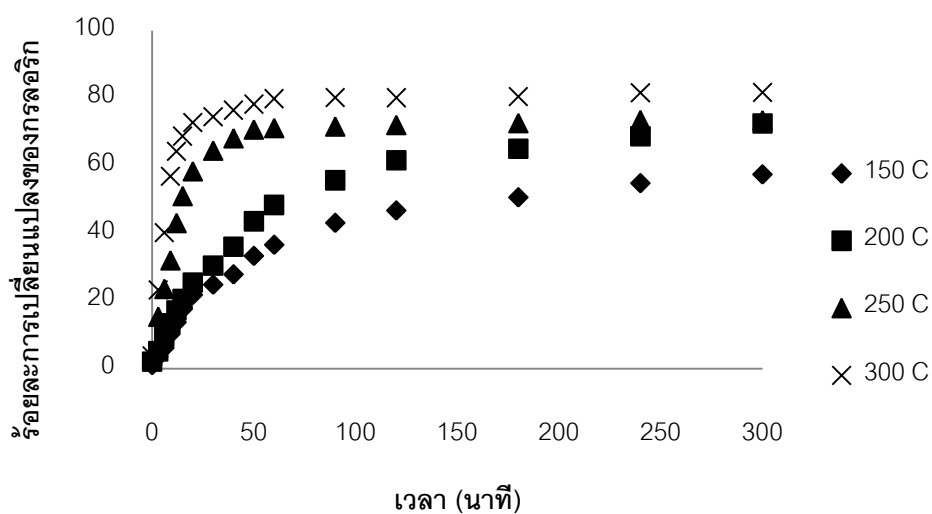
ผลการวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์จากการทดลองข้างต้นสามารถสรุปได้ว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ ริฟิเคชันของกรดลอริกกับเอทานอลเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ เอทิลลอเรต (Ethyl laurate) และมีน้ำเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดสเตียริกกับเอทา- นอลเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ เอทิลสเตียเรต (Ethylstearate) และมีน้ำเป็น ผลิตภัณฑ์ร่วม โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเป็นไปตามสมการที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ



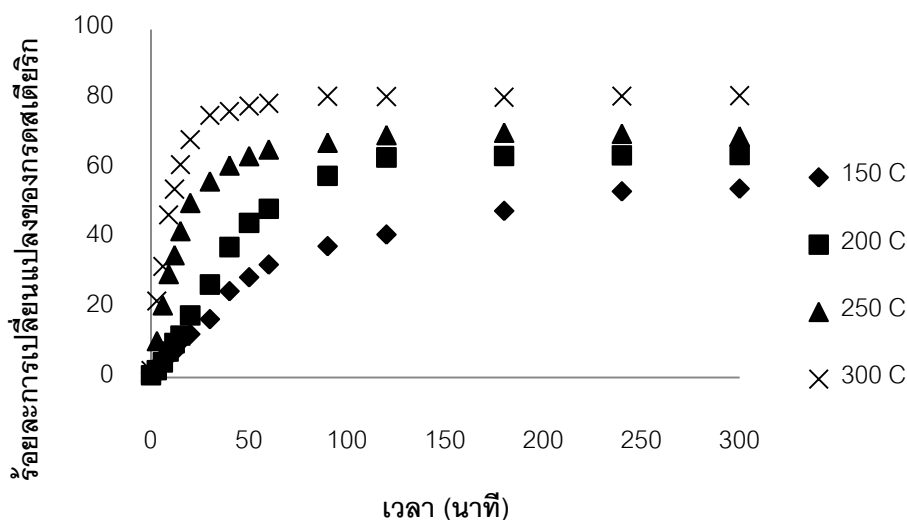
ในหัวข้อถัดไปจะทำการวิเคราะห์ถึงผลกระทบที่มีต่อกลไกการเกิดปฏิกิริยาและอัตราการ เกิดปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/สเตียริกต่อเอทานอล 1:1 เนื่องจากที่อัตราส่วน โดยโมลดังกล่าวเป็นไปตามหลักมวลสารสัมพันธ์ซึ่งจะใช้อธิบายหลักกลไกการเกิดปฏิกิริยา พื้นฐานที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะที่ใช้ศึกษาที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส โดย ศึกษาผลกระทบจากอุณหภูมิและความยาวของสายโซ่ของกรดไขมัน

4.1.1 ผลกระทบของอุณหภูมิที่มีต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริกและกรดสเตียริก

งานวิจัยนี้ศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริกและกรดสเตียริก ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น 1:1 โดยทำการเปรียบเทียบและวิเคราะห์ผลของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันและแนวโน้มของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส ตั้งแต่เริ่มปฏิกิริยาจนถึงที่เวลา 300 นาที โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมัน ณ เวลาต่างๆแสดงผลดังตารางในภาคผนวก ง. และ จ. ตามลำดับ และผลกระทบของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:1 แสดงดังรูปที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ



รูปที่ 4.1 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอล 1:1



รูปที่ 4.2 ผลกระทบของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชัน แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสไตริกต่อเอทานอล 1:1

ผลการทดลองของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดลอริกและกรดสไตริกกับเอทานอล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ แสดงให้เห็นว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันจะสูงขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกของปฏิกิริยา โดยร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและพบว่าเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจนถึงช่วงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้าลงจนกระทั่งร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันน้อยมากเมื่อเทียบกับเวลา ซึ่งเท่ากับค่าความเข้มข้นของกรดไขมันเปลี่ยนแปลงน้อยมากจนเกือบคงที่ $\frac{dC_A}{dt} = 0$ ซึ่งหมายถึงปฏิกิริยาเข้าสู่ภาวะสมดุล โดยที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส แนวโน้มของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 60 นาทีแรกของปฏิกิริยา หลังจากนั้นค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆจนสิ้นสุดปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตามค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมัน ณ เวลา 300 นาที มีค่าต่ำกว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่า

ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส แนวโน้มของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 60 30 และ 15 นาทีแรกตามลำดับ และมีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันที่สูงกว่าปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันที่อุณหภูมิ 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส จะค่อยๆเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆจนเกือบคงที่ที่เวลา 120 60 และ 30 นาทีตามลำดับ

การทดลองเมื่อใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นจะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะในช่วงแรกของปฏิกิริยาซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีของอาร์เรเนียสที่กล่าวว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่อปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้น ส่งผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันในช่วงแรกของปฏิกิริยามีแนวโน้มที่สูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น

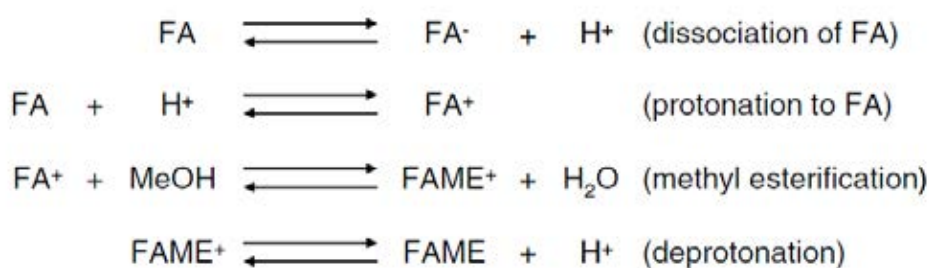
Duangkamol และคณะ(2009)พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 250 ถึง 300 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้นจากร้อยละ 64 จนถึงร้อยละ 95 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

Alenezi และคณะ(2010) พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยา ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น ซึ่งที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 7:1 พบว่าสามารถให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 97 ภายในเวลา 5 นาที

อิทธิพลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันจากการใช้อุณหภูมิสูงในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันสามารถอธิบายได้จากลักษณะพิเศษของกรดไขมันซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยอัตโนมัติเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำการทดลองสูงจนเข้าสู่อุณหภูมิที่จุดวิกฤตของแอลกอฮอล์ กรดไขมันที่ใช้เป็นสารตั้งต้นจะแสดงพฤติกรรมที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.3

Minami และคณะ(2006) กล่าวว่ากลไกการแตกตัวของกรดไขมันจะเริ่มจากกรดไขมันแตกตัวให้โปรตอน และจากนั้นกรดไขมันอีกตัวจะรับเอาโปรตอนที่อยู่อย่างอิสระ ทำให้กรดไขมันตัวนั้นมีความเป็นไอออนบวก จากนั้นกรดไขมันที่แสดงความเป็นไอออนบวกจะรับอิเล็กตรอนคู่โดดเดี่ยวจากเมทานอลเกิดเป็นเฟตตี แอซิด เมทิลเอสเทอร์ที่มีความเป็นไอออนบวก และน้ำ โดยในขั้นตอนสุดท้ายโปรตอนจะหลุดออกจากเฟตตี แอซิด เมทิลเอสเทอร์ โดยจะคืนโปรตอนให้กับกรดไขมันที่แตกตัวให้โปรตอนออกมาในครั้งแรก โดยจากกลไกดังกล่าวขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของกรดไขมันที่มีอยู่ขณะเกิดปฏิกิริยาซึ่งขณะเริ่มต้นปฏิกิริยาซึ่งสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ พบว่า ณ จุดเริ่มต้นของปฏิกิริยาค่าความเข้มข้นของกรดไขมันจะมีค่าสูง เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปและกรดไขมันถูกเปลี่ยนเป็นเอทิลเอสเทอร์จะพบว่าการดำเนินไปของปฏิกิริยาจะลดลง ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงเช่นกัน

การศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาเอสเตอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริกและกรดสเตียริกกับเอทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น 1:1 สามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้น โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกของปฏิกิริยาจนกระทั่งปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่ช่วงสมดุล



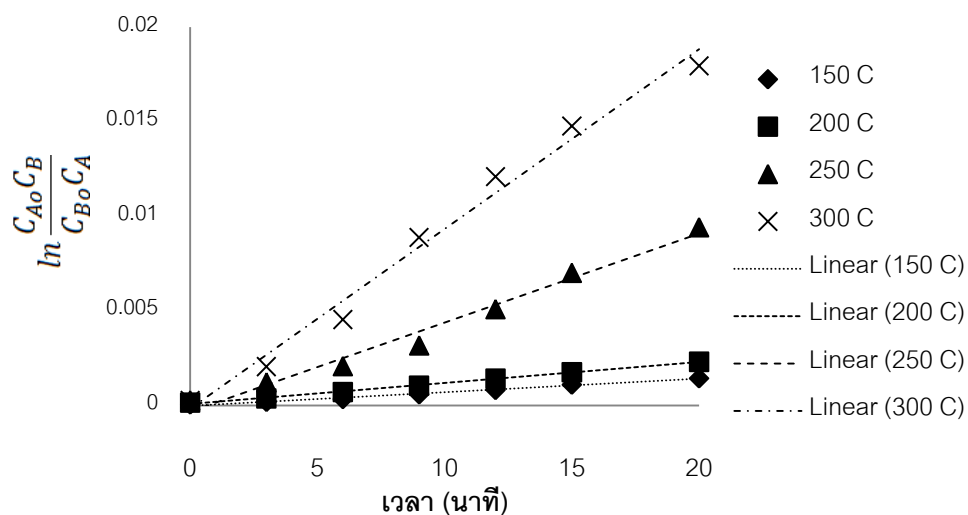
รูปที่ 4.3 ปฏิกิริยา Autocatalytic reaction โดยกรดไขมันในสภาวะเมทานอลที่จุดวิกฤต (Minami และคณะ, 2006)

4.1.2 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเตอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:1

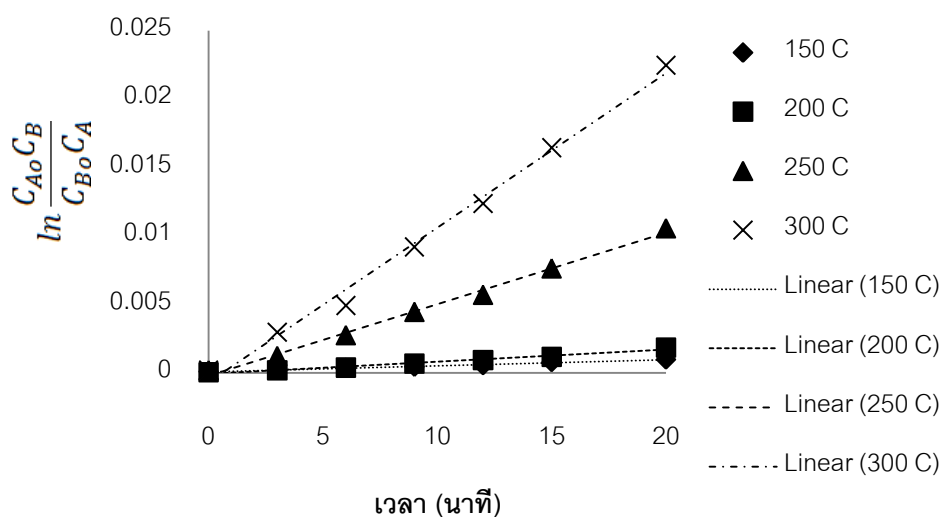
การศึกษาทางจลนพลศาสตร์เป็นการศึกษาอัตราการรวมของการเปลี่ยนแปลงจากสารตั้งต้นไปเป็นผลิตภัณฑ์และปฏิกิริยาเอสเตอร์ริฟิเคชันของกรดลอริก/กรดสเตียริกกับแอลกอฮอล์เป็นไปตามสมการที่ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ สำหรับปฏิกิริยาเอสเตอร์ริฟิเคชันมีงานวิจัยซึ่งเสนอรูปแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ไว้หลายรูปแบบ ดังแสดงในตารางที่ 2.2

การสรุปรูปแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ทั้ง 4 รูปแบบ นำเข้ามาสู่งานวิจัยในหัวข้อนี้ซึ่งทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอลเท่ากับ 1:1 โดยเป็นไปตามหลักมวลสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยา ดังนั้นปริมาณการใช้เอทานอลยังไม่มากเกินไปที่จะสามารถกำหนดให้ค่าความเข้มข้นของเอทานอลเป็นค่าคงที่ และเนื่องจากปฏิกิริยาเอสเตอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้กระทำที่อุณหภูมิสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยส่วนมากจะเกิดขึ้นในช่วงแรกของปฏิกิริยา โดยสมมติว่าปฏิกิริยายังไม่มีการผันกลับ ดังนั้นจึงเลือกศึกษาเฉพาะอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกก่อนเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยา นานที่ 0 ถึงนานที่ 20 ซึ่งจากการทดสอบการสร้างกราฟความสัมพันธ์ของแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับสองแบบไม่ผันกลับของค่าความเข้มข้นของกรดลอริกและกรดสเตียริกที่เหลืออยู่ในสารตัวอย่างในแต่ละช่วงเวลาที่ได้

จากการทดลองแสดงกับเวลาดังรูปที่ 4.4 และ 4.5 ตามลำดับและสามารถสรุปค่าความแปรปรวนจากกราฟความสัมพันธ์ได้จากตารางที่ ๔-1 ในภาคผนวก ๔



รูปที่ 4.4 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับสองแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยา เอสเทอร์ วิพีเคชันของกรดลอริกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.5 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับสองแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยา เอสเทอร์ วิพีเคชันของกรดสเตียริกกับเอทานอลที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส

จากตารางสรุปค่าความแปรปรวนจากกราฟความสัมพันธ์แสดงให้เห็นว่ารูปแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับสองแบบไม่ผันกลับมีความเหมาะสมเพียงพอกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอรริกและกรดสเตียริกกับเอทานอลในช่วงแรกของปฏิกิริยา ดังนั้นจึงสรุปได้ว่ารูปแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์แบบปฏิกิริยาอันดับสองแบบไม่ผันกลับมีความเหมาะสมกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอรริก/กรดสเตียริกกับเอทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น 1:1 อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส โดยค่าคงที่ปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ค่าคงที่ปฏิกิริยาของปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชัน แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอรริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:1

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าคงที่ปฏิกิริยา, k [ลิตร/(โมล·นาที่)]	
	กรดลอรริก	กรดสเตียริก
150	0.0039	0.0023
200	0.0042	0.0041
250	0.0210	0.0185
300	0.0378	0.0407

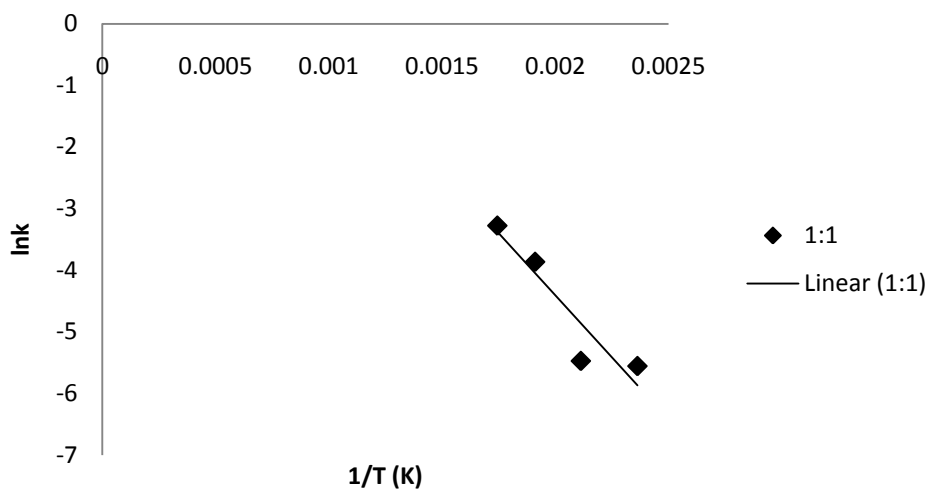
ผลการทดลองพบว่าค่าคงที่ปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นตามการเพิ่มอุณหภูมิในการทดลองทั้งในกรณีที่ใช้กรดลอรริกและกรดสเตียริกเป็นสารตั้งต้น เมื่ออุณหภูมิในการทำการทดลองเพิ่มจาก 150 องศาเซลเซียส เป็น 300 องศาเซลเซียส โดยค่าคงที่ปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้กรดลอรริกเป็นสารตั้งต้นมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.0039 ลิตร/โมล·นาที่เป็น 0.038 ลิตร/โมล·นาที่ และค่าคงที่ปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้กรดสเตียริกเป็นสารตั้งต้นมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.0023 ลิตร/โมล·นาที่เป็น 0.0407 ลิตร/โมล·นาที่ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎีของอาร์เรเนียสที่กล่าวว่าค่าคงที่ของปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา งานวิจัยของ Song และคณะ (2010) ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดโอเลอิกภายใต้สภาวะเมทานอลต่ำกว่าจุดวิกฤต โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดซิงค์อะซิเตทพบว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ทำการทดลองเพิ่มขึ้นจาก 160 ถึง 220 องศาเซลเซียส จะได้ค่าคงที่ปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 0.0107 เป็น 0.1588 และสามารถคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นได้เท่ากับ 36.62 กิโลจูลต่อโมล

4.1.3 ผลกระทบของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

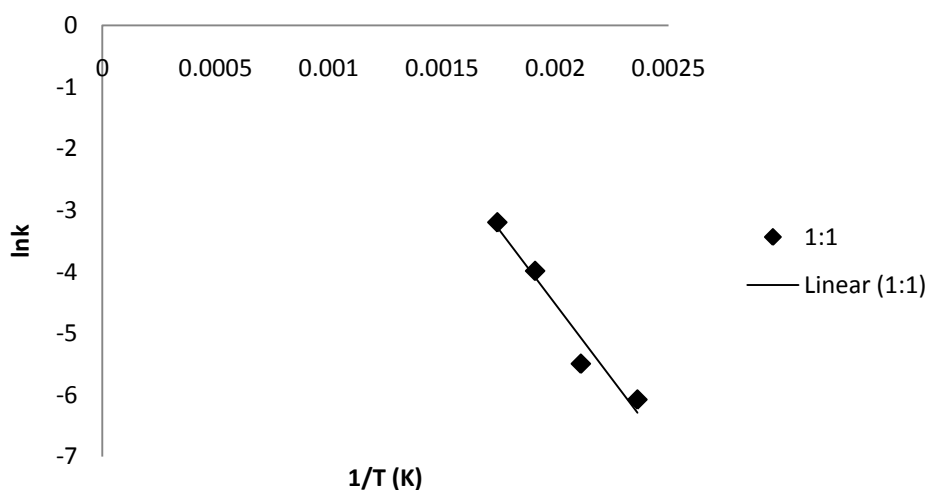
จากผลการวิเคราะห์หาค่าคงที่ปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆพบว่า อุณหภูมิมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยค่าคงที่ปฏิกิริยาเขียนในรูปของฟังก์ชันอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) ดังสมการที่ 2.4 โดยค่าพลังงานกระตุ้น(Activation Energy, E_a) คือพลังงานน้อยที่สุดซึ่งสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ สามารถหาได้จากการคำนวณจากผลการทดลอง โดยค่า E_a หาได้จากค่าความชันของกราฟระหว่าง $\ln k$ และ $1/T$ โดยผลจากการวิเคราะห์ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดลอรริก/กรดสเตียริกกับเอทานอลแสดงดังรูปที่ 4.6 และ 4.7 เมื่อนำค่าความชันของกราฟไปคำนวณหาค่าพลังงานกระตุ้นจากสมการที่ 4.3 ซึ่งจะคำนวณจะได้ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอรริกและเอทานอลมีค่าประมาณ 33.40 กิโลจูลต่อโมล และค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดสเตียริกและเอทานอลมีค่าประมาณ 40.39 กิโลจูลต่อโมล

Pinnarat และ Phillip (2010) ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับเอทานอลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาที่สภาวะอุณหภูมิ 150 ถึง 290 องศาเซลเซียส พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับ 56 ± 2 กิโลจูลต่อโมล และค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาย้อนกลับเท่ากับ 6 ± 14 กิโลจูลต่อโมล

$$\text{ความชันของกราฟ} = -\frac{E}{R} \quad (4.3)$$



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ของสมการอาร์เรเนียสกับปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชัน แบบไม่ใช่ตัวเร่ง ปฏิกิริยาของกรดลวริกกับเอทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลวริกต่อเอทานอล 1:1



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ของสมการอาร์เรเนียสกับปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชัน แบบไม่ใช่ตัวเร่ง ปฏิกิริยาของกรดสเตียริกกับเอทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:1

4.1.4 ผลกระทบของความยาวสายไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

เนื่องจากความแตกต่างของกรดไขมันแต่ละชนิดขึ้นอยู่กับความยาวสายไฮโดรคาร์บอน และจำนวนพันธะคู่ในโมเลกุล โดยงานวิจัยนี้เลือกทำการศึกษาเปรียบเทียบระหว่างกรดลวริก (จำนวนคาร์บอนอะตอม 12:0) และกรดสเตียริก (จำนวนคาร์บอนอะตอม 18:0) ซึ่งกรดไขมันทั้ง

สองชนิดจัดอยู่ในกลุ่มของกรดไขมันอิ่มตัว ดังนั้นจึงเลือกพิจารณาเฉพาะผลกระทบจากความยาวสายไฮโดรคาร์บอนต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

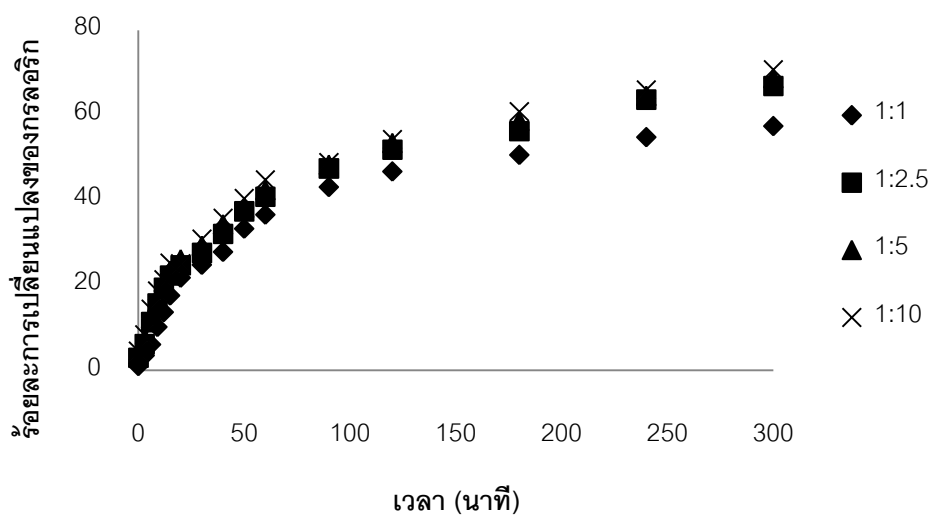
ค่าพลังงานกระตุ้นเป็นตัวบ่งบอกความสามารถของการเกิดปฏิกิริยา โดยค่าพลังงานกระตุ้นที่สูงหมายถึงปฏิกิริยาจะสามารถดำเนินไปได้ยากกว่า จากผลการคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของกรดลอริกมีค่าต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับค่าพลังงานกระตุ้นของกรดสเตียริก โดยค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริกและเอทานอลมีค่าเท่ากับ 33.40 กิโลจูลต่อโมล และค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดสเตียริกและเอทานอลเท่ากับ 40.39 กิโลจูลต่อโมล ทำให้สามารถสรุปได้ว่าความยาวของสายไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา Khuwijitjaru และคณะ (2003) ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแพตตีแอซิด เมทิลเอสเทอร์ต่างชนิดกันในสภาวะน้ำที่ต่ำกว่าจุดวิกฤต พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของแพตตีแอซิด เมทิลเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ยาวกว่าจะมีค่าสูงกว่าแพตตีแอซิด เมทิลเอสเทอร์ที่มีสายโซ่สั้นกว่า ซึ่งมีสาเหตุมาจากการที่นิวคลีโอฟิลิกของน้ำที่สภาวะต่ำกว่าจุดวิกฤตสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้ยากกว่า

4.2 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล

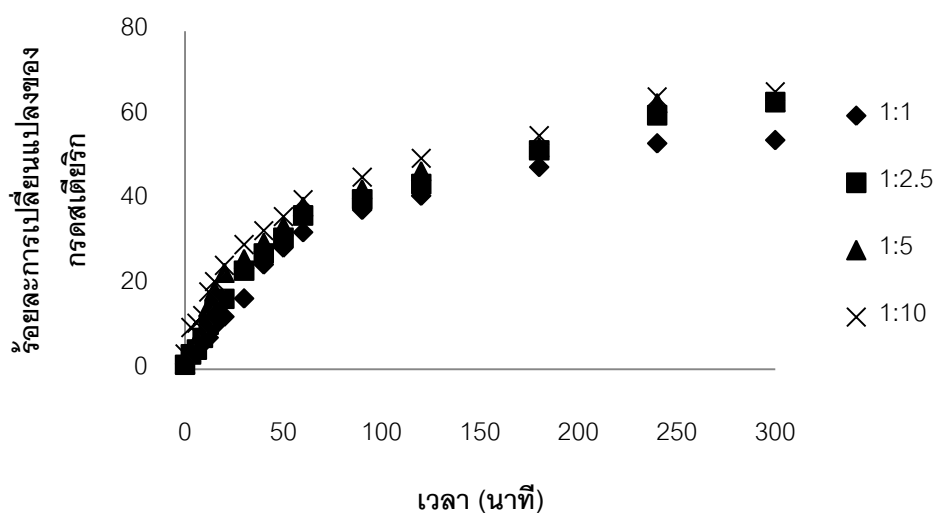
ผลจากการวิเคราะห์ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันของสารตัวอย่างโดยแสดงผลดังตารางในภาคผนวก ค. และภาคผนวก ง. แสดงให้เห็นว่า ณ เวลาต่างๆกัน ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกและกรดสเตียริกมีค่าสูงขึ้น เมื่อทำการวิเคราะห์จากกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกและกรดสเตียริกในสารตัวอย่างที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น 1:1 1:2.5 1:5 และ 1:10 กับเวลา ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส สามารถสรุปได้ดังต่อไปนี้

ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียสดังแสดงในรูปที่ 4.8 และ 4.9 ในทุกๆอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกและกรดสเตียริกต่อเอทานอลมีแนวโน้มของค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันที่ใกล้เคียงกันในช่วงแรกของปฏิกิริยาแต่ในช่วงตั้งแต่ 60 นาทีขึ้นไปพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันที่สภาวะในการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ 1:1 จะมีค่าน้อยกว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ 1:2.5 1:5 และ 1:10 แต่จะพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นที่ 1:2.5 1:5 และ 1:10 มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันที่ไม่ต่างกันมากและมีแนวโน้มเดียวกัน ทำให้สามารถสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิ 150 องศา-

เซลล์เชื้อเพลิงเพิ่มปริมาณเอทานอลมีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันเพียงเล็กน้อยคือ มีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันที่เพิ่มจากการใช้ปริมาณเอทานอลตามหลักมวลสารสัมพันธ์ (1:1) แต่การเพิ่มปริมาณเอทานอลที่มากเกินไปจาก 1:2.5 เป็น 1:5 หรือ 1:10 ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันไม่มีการเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน

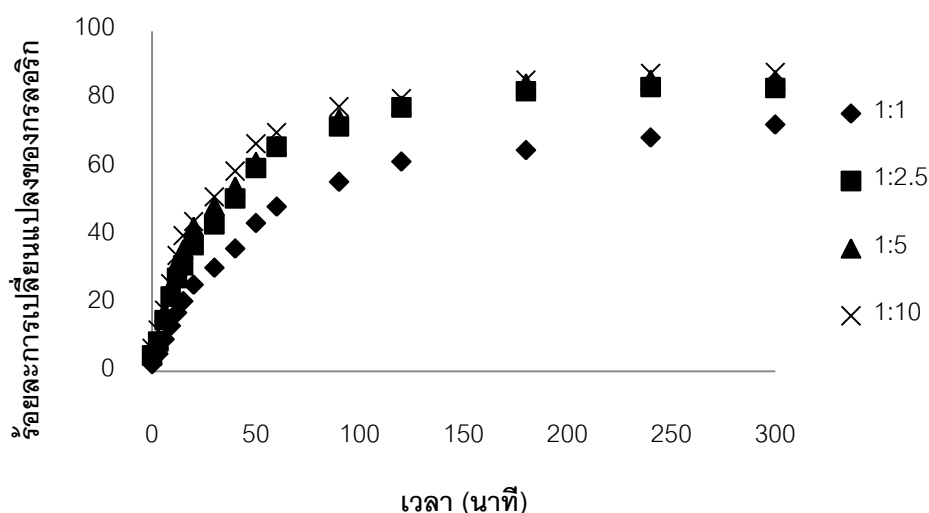


รูปที่ 4.8 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยา เอสเทอร์-รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

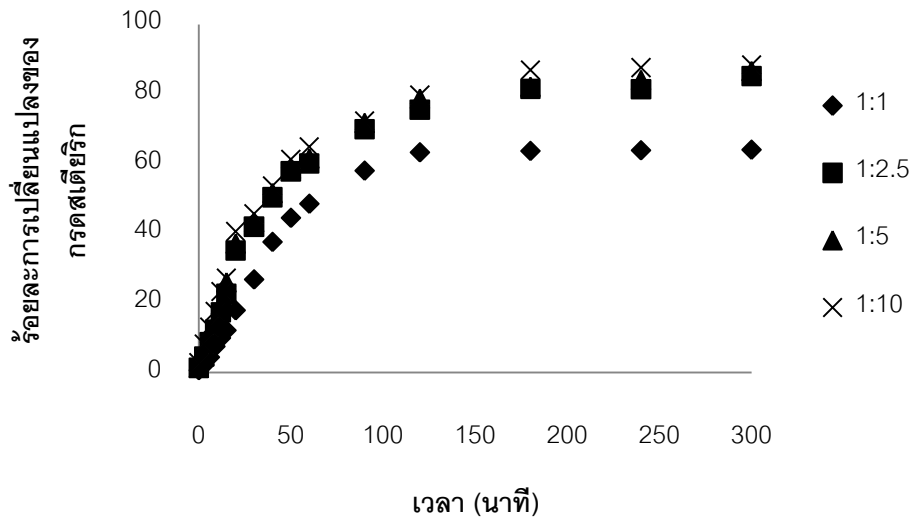


รูปที่ 4.9 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันอิสระต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยา เอสเทอร์-รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

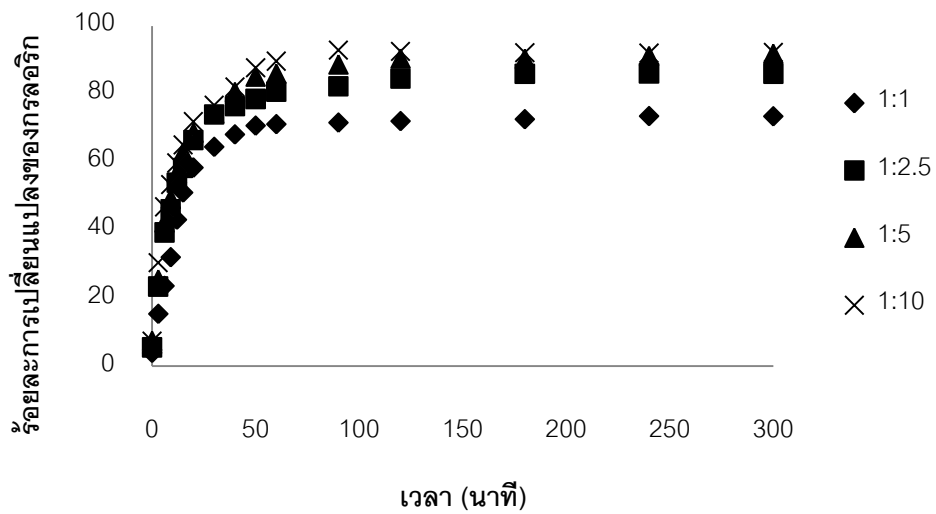
ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.10 ถึง 4.15 โดยจากผลการทดลองจะพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเอทานอลที่มากเกินไปโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น 1:2.5:1:5 และ 1:10 พบว่ามีค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลิกและกรดสเตียริกที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงแรกของปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับการทดลองที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดลิก/กรดสเตียริกต่อเอทานอลเท่ากับ 1:1 แต่จากการเปรียบเทียบระหว่างการทดลองที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดลิก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:2.5 1:5 และ 1:10 พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาและค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของ กรดไขมัน ณ เวลา 300 นาที ไม่มีความแตกต่างกันอย่างชัดเจนโดยทุกๆอัตราส่วนโดยโมลของกรดไขมันต่อเอทานอลปฏิกิริยาจะเริ่มเข้าสู่จุดสมดุลที่เวลา 120 นาที 60 และ 30 นาที ตามลำดับ



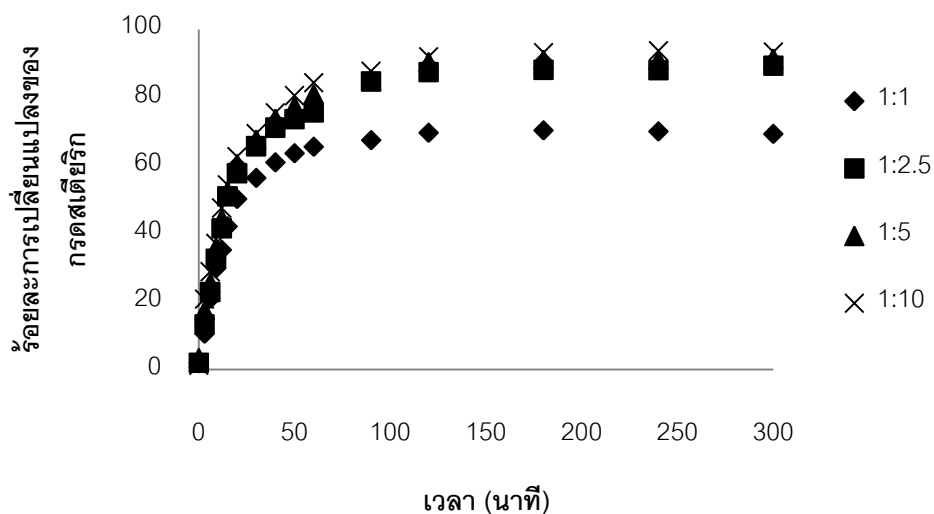
รูปที่ 4.10 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดลิกต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยา เอสเทอร์-ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส



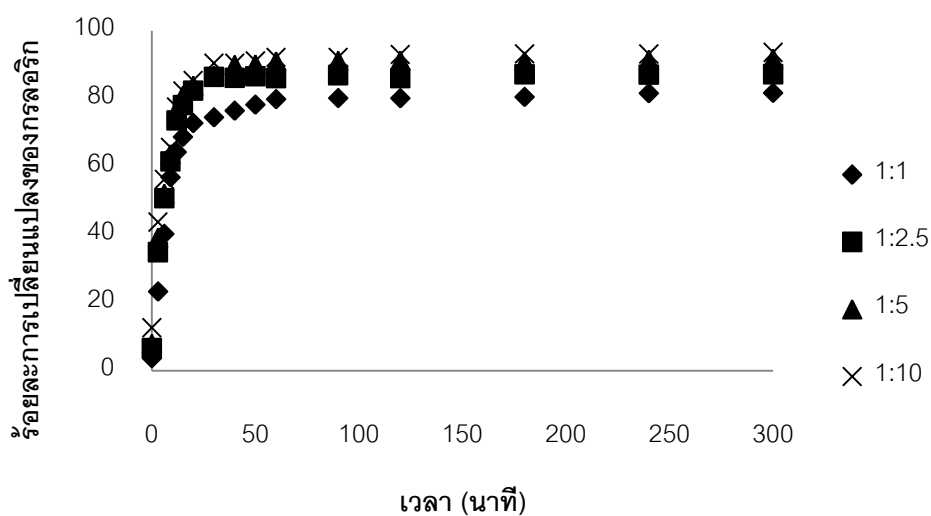
รูปที่ 4.11 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดสเดี่ยวริกต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์-รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส



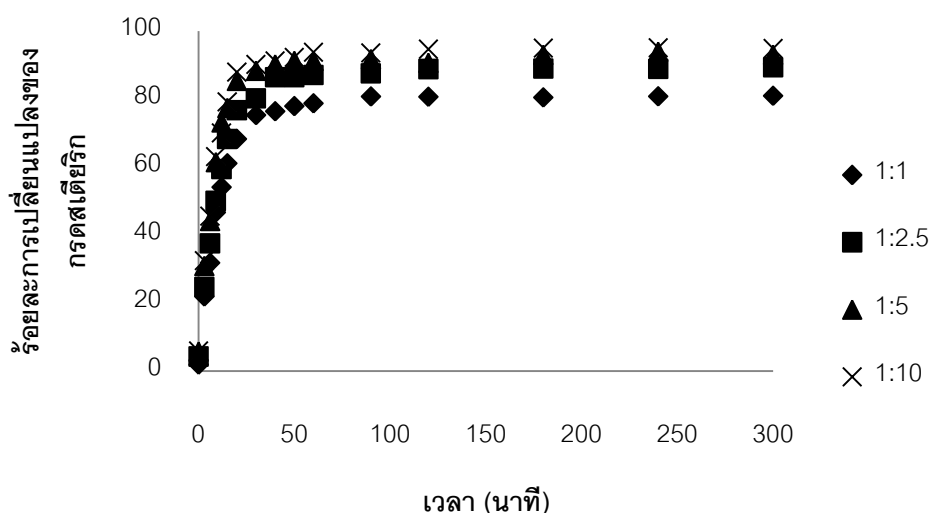
รูปที่ 4.12 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดสลอริกต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.13 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดสเดียริกต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยา เอสเทอร์-รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.14 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยา เอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.15 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลของกรดสเดียริกต่อเอทานอลต่อปฏิกิริยา เอสเทอร์-ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่เป็นไปตามสมการเคมีดังรูปที่ 4.1 และ 4.2 เมื่อใช้ปริมาณเอทานอลที่มากเกินไปและปฏิกิริยาดำเนินไปจนถึงสภาวะสมดุล อุณหภูมิเดียวกัน จะได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันที่เท่ากัน Somsai (2008) ทำการศึกษาปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภายในถึงปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิ 60 100 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส ที่ความดัน 500 และ 1000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มเท่ากับ 1:1 5:1 และ 10:1 แต่ละการทดลองใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 300 นาที และเก็บตัวอย่างทุก 30 นาทีพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ขึ้นอยู่กับอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วภายในเวลา 90 นาทีและเข้าสู่สภาวะสมดุลภายในเวลา 100 นาที

4.3 ปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อปริมาณเอทานอลมากเกินไป

4.3.1 จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเดียริกต่อเอทานอล 1:2.5 1:5 และ 1:10

ผลการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในหัวข้อที่แล้วศึกษาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเดียริกต่อเอทานอล 1:1 พบว่ารูปแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ที่เหมาะสมกับปฏิกิริยา คือ รูปแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับสอง

แบบไม่ผันกลับ โดยในหัวข้อนี้จะทำการทดสอบรูปแบบทางจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิ-
เคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล
1:2.51:5 และ 1:10 ทำให้สามารถเพิ่มสมมติฐานได้ว่ามีการใช้ปริมาณที่มากเกินไป โดยนำรูปแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์แบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับมาทดสอบโดยกำหนดให้
ศึกษาเฉพาะอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกก่อนเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยา เนื่องจากปฏิกิริยา เอส-
เทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้กระทำที่อุณหภูมิสูง อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยส่วนมาก
จะเกิดขึ้นในช่วงแรกของปฏิกิริยา โดยเลือกศึกษาในช่วงเริ่มต้นของปฏิกิริยาที่เวลา 0 ถึง 20 นาที
โดยสมมติว่าปฏิกิริยาจะยังไม่มีการผันกลับ ซึ่งจากการทดสอบการสร้างกราฟความสัมพันธ์ของ
แบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของค่าความเข้มข้นของกรดลอริกและกรด
สเตียริกที่เหลืออยู่ในสารตัวอย่างในแต่ละช่วงเวลาที่ได้จากการทดลองแสดงกับเวลาดังรูปที่ ๓-1
ถึง ๓-6 ตามลำดับและสามารถสรุปค่าความแปรปรวนจากกราฟความสัมพันธ์ได้จากตารางที่ ๓-2
ในภาคผนวก ๓.

ผลจากการทดสอบรูปแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์แบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผัน
กลับพบว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริก/กรดสเตียริกกับเอทา-
นอลมีความเหมาะสม ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กับค่าความเข้มข้น
ของกรดไขมันเท่านั้น (กรดลอริกและกรดสเตียริก) โดยค่าความเข้มข้นของเอทานอลจะถูกรวมเป็น
ค่าคงที่ของปฏิกิริยา โดยสามารถสรุปค่าคงที่ค่าคงที่ปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ค่าคงที่ปฏิกิริยาของปฏิกิริยา เอสเทอร์รีฟิเคชัน แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วน
โดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:2.5 1:5 และ 1:10

อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ค่าคงที่ปฏิกิริยา, k [นาที ⁻¹]					
	อัตราส่วนโดยโมล ของสารตั้งต้น 1:2.5		อัตราส่วนโดยโมล ของสารตั้งต้น 1:5		อัตราส่วนโดยโมล ของสารตั้งต้น 1:10	
	กรดลอริก	กรดสเตียริก	กรดลอริก	กรดสเตียริก	กรดลอริก	กรดสเตียริก
150	0.0135	0.0090	0.0140	0.0129	0.0132	0.0120
200	0.0218	0.0201	0.0264	0.0215	0.0277	0.0233
250	0.0507	0.0452	0.0542	0.0452	0.0575	0.0478
300	0.0903	0.0709	0.0903	0.0945	0.0913	0.1014

ผลการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอลที่ 1:2.5 ค่าคงที่ปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.0135 เป็น 0.0903 ลิตร/โมล·นาที่ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอลที่ 1: 5 ค่าคงที่ปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.0140 เป็น 0.0945 ลิตร/โมล·นาที่ และที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอลที่ 1: 10 ค่าคงที่ปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.0120 เป็น 0.1014 ลิตร/โมล·นาที่และจากผลค่าคงที่ปฏิกิริยาเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นจาก 1:1 ถึง 1:10 พบว่า ค่าคงที่ปฏิกิริยามีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นในทุกๆอุณหภูมิเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลที่มากขึ้น

ผลการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอลที่ 1:2.5 ค่าคงที่ปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.0090 เป็น 0.0709 ลิตร/โมล·นาที่ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอลที่ 1: 5 ค่าคงที่ปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.0129 เป็น 0.0107 ลิตร/โมล·นาที่ และที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอลที่ 1: 10 ค่าคงที่ปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0.0011 เป็น 0.0079 ลิตร/โมล·นาที่และจากผลค่าคงที่ปฏิกิริยาเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นจาก 1:1 ถึง 1:10 พบว่าค่าคงที่ปฏิกิริยามีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้นในทุกๆอุณหภูมิเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลที่มากขึ้นเช่นเดียวกับกรดลอริก

ผลการวิเคราะห์ค่าคงที่ปฏิกิริยาพบว่าที่ทุกๆอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล ค่าคงที่ปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิเช่นเดียวกับที่กล่าวไปแล้วในการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอลเท่ากับ 1:1 และที่อุณหภูมิเดียวกันเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้นจาก 1:1 ถึง 1:10 ค่าคงที่ปฏิกิริยาจะมีค่าเพิ่มขึ้น โดยในงานวิจัยก่อนหน้านี้ Pinnarat และ Phillip (2010) กล่าวว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ และ Rattanapha และคณะ (2011) พบว่าค่าคงที่ปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ

4.3.2 ผลกระทบของอุณหภูมิต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:2.5 1:5 และ 1:10

จากผลการวิเคราะห์หาค่าคงที่อัตราที่อุณหภูมิต่างๆพบว่า อุณหภูมิมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยผลจากการวิเคราะห์ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดลอริก/กรดสเตียริกกับเอทานอล 1:1 1:2.5 1:5 และ 1:10 ดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่

อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริก 1:1 1:2.5 1:5 และ 1:10

	ค่าพลังงานกระตุ้น, E (กิโลจูลต่อโมล)			
	อัตราส่วน โดยโมลของ สารตั้งต้น 1:1	อัตราส่วน โดยโมลของ สารตั้งต้น 1:2.5	อัตราส่วน โดยโมลของ สารตั้งต้น 1:5	อัตราส่วน โดยโมลของ สารตั้งต้น 1:10
กรดลอริก	33.40	26.14	25.39	26.40
กรดสเตียริก	40.39	28.34	26.73	28.47

4.3.3 ผลกระทบของความยาวสายไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

ผลการคำนวณค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:2.5 1:5 และ 1:10 พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของกรดลอริกมีค่าต่ำกว่าค่าพลังงานกระตุ้นของกรดสเตียริกเพียงเล็กน้อยเท่านั้น

การทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น 1:2.5 ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเมื่อใช้กรดลอริกและกรดสเตียริกเป็นสารตั้งต้นมีค่าเท่ากับ 26.14 และ 28.34 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น 1:5 ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเมื่อใช้กรดลอริกและกรดสเตียริกเป็นสารตั้งต้นมีค่าเท่ากับ 25.39 และ 26.73 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับและที่อัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น 1:10 ค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเมื่อใช้กรดลอริกและกรดสเตียริกเป็นสารตั้งต้นมีค่าเท่ากับ 26.40 และ 28.47 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับทำให้สามารถสรุปได้ว่าค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเมื่อใช้คุณหมูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูง ความยาวของสายไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันที่มากขึ้นไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งมีผลต่างกับการทำปฏิกิริยาโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:1 ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นของกรดสเตียริกมีค่าสูงกว่าค่าพลังงานกระตุ้นของกรดลอริก

4.4 ผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรต่อค่าปริมาณกรดของกรดลอริก/กรดสเตียริกระหว่างการเก็บตัวอย่างตามช่วงเวลาและการเลือกเก็บตัวอย่างเฉพาะชั่วโมงสุดท้าย

เมื่อมีการดำเนินไปของปฏิกิริยาภายในระบบ คุณสมบัติทางกายภาพของระบบจะเกิดการเปลี่ยนแปลง เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบของสารในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยา โดยในระบบของปฏิกิริยาที่เกิดในวัฏภาคของเหลวการเปลี่ยนแปลงปริมาตรสามารถเกิดขึ้นได้ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารตั้งแต่เริ่มปฏิกิริยา อีกทั้งในการเก็บข้อมูลตัวอย่างสารในทุกๆช่วงเวลาเพื่อนำมาพิสูจน์จนผลศาสตร์อาจจะส่งผลกระทบต่อ การเปลี่ยนแปลงปริมาตรที่อยู่ภายในระบบได้

การทดลองในส่วนนี้จึงทำการศึกษาผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงปริมาตรของระบบต่อค่าปริมาณกรดไขมันระหว่างการเก็บตัวอย่างตามช่วงเวลาและการเลือกเก็บตัวอย่างเฉพาะชั่วโมงสุดท้ายโดยทำการเปรียบเทียบค่าปริมาณกรดลอริกและกรดสเตียริกในสารตัวอย่างที่เวลา 12 ชั่วโมงโดยทำการเปรียบเทียบระหว่างการทดลองที่ทำการเก็บสารตัวอย่างที่เวลา 0 3 6 9 12 15 20 30 40 50 60 90 120 180 240 300 และ 720 นาทีกับการทดลองในระบบปิดซึ่งทำการเก็บสารตัวอย่างเฉพาะที่เวลา 720 นาทีโดยทำการทดลองที่สภาวะอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:5 อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความเร็วรอบการกวน 600 รอบต่อนาที โดยผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลกระทบของการเปลี่ยนปริมาณของสารต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดลอริกและกรดสเตียริก

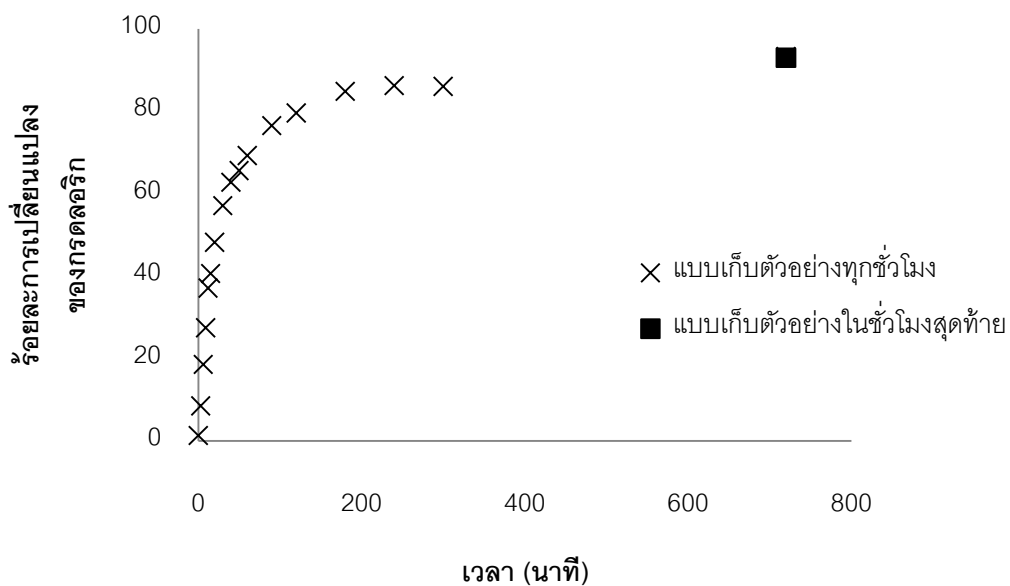
	กรดลอริก		กรดสเตียริก	
	แบบเก็บสารตัวอย่างตามช่วงเวลา	แบบเก็บสารตัวอย่างเฉพาะตัวสุดท้าย	แบบเก็บสารตัวอย่างตามช่วงเวลา	แบบเก็บสารตัวอย่างเฉพาะตัวสุดท้าย
ปริมาตรรวมของสาร (มิลลิลิตร)	1085	1085	905	905
ปริมาตรสารตัวอย่างที่ถูเก็บ (มิลลิลิตร)	170	10	160	10
ค่าความเข้มข้นของกรด (โมลต่อลิตร)	0.17	0.19	0.13	0.15
ค่าปริมาณกรด	19.07	20.02	14.41	13.74
ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมัน	93.26	92.96	93.33	93.64

*ค่าของกรด: (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมของตัวอย่าง)

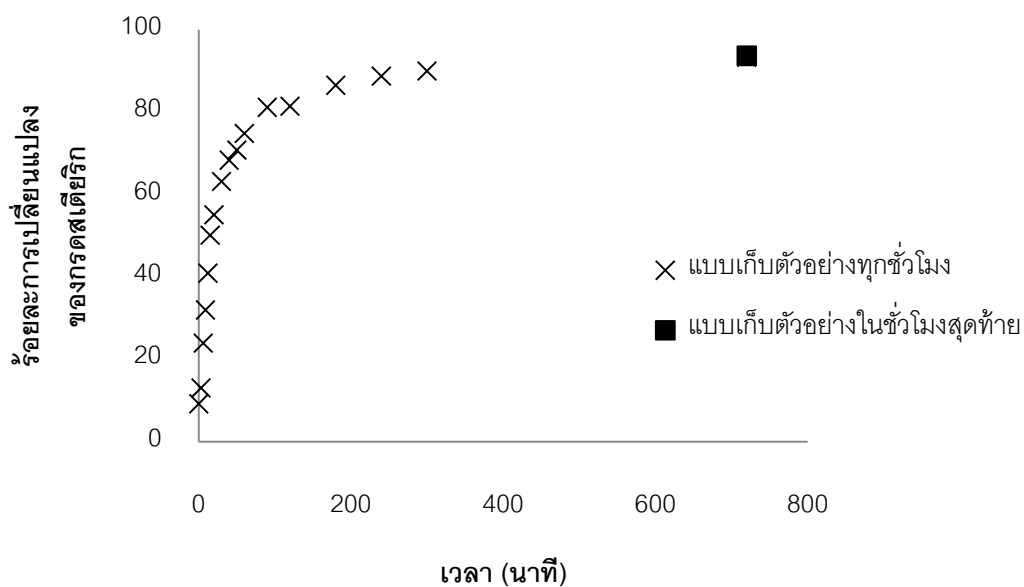
**กรดลอริกมีองค์ประกอบที่มีจำนวนคาร์บอน 14 อะตอมปริมาณร้อยละ 98 โดยน้ำหนักและค่าของกรด 283.09 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมของตัวอย่าง

***กรดสเตียริกมีองค์ประกอบที่มีจำนวนคาร์บอน 18 อะตอมปริมาณร้อยละ 98 โดยน้ำหนักค่าของกรด 216.09 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมของตัวอย่าง

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าไม่มีความแตกต่างอย่างชัดเจนของค่าความเข้มข้นของกรดไขมันในสารตัวอย่างในช่วงเวลาสุดท้ายระหว่างการเก็บสารตัวอย่างตามเวลาที่กำหนดกับการเก็บสารตัวอย่างเฉพาะในช่วงเวลาสุดท้าย ดังนั้นการเก็บสารตัวอย่างตามเวลาที่มีการเปลี่ยนแปลงปริมาณภายในถึงปฏิกิริยาจึงไม่มีผลกระทบต่อค่าปริมาณกรดลอริกและกรดสเตียริกที่วิเคราะห์ได้ดังแสดงในรูปที่ 4.16 และ 4.17 ตามลำดับ



รูปที่ 4.16 ผลการเปรียบเทียบระหว่างการเก็บสารตัวอย่างตามเวลาที่กำหนดทุกชั่วโมงกับการเก็บสารตัวอย่างเฉพาะในชั่วโมงสุดท้ายที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดอลริกต่อเอทานอล 1:5, อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.17 ผลการเปรียบเทียบระหว่างการเก็บสารตัวอย่างตามเวลาที่กำหนดทุกชั่วโมงกับการเก็บสารตัวอย่างเฉพาะในชั่วโมงสุดท้ายของที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเดียริกต่อเอทานอล 1:5, อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

4.5 ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

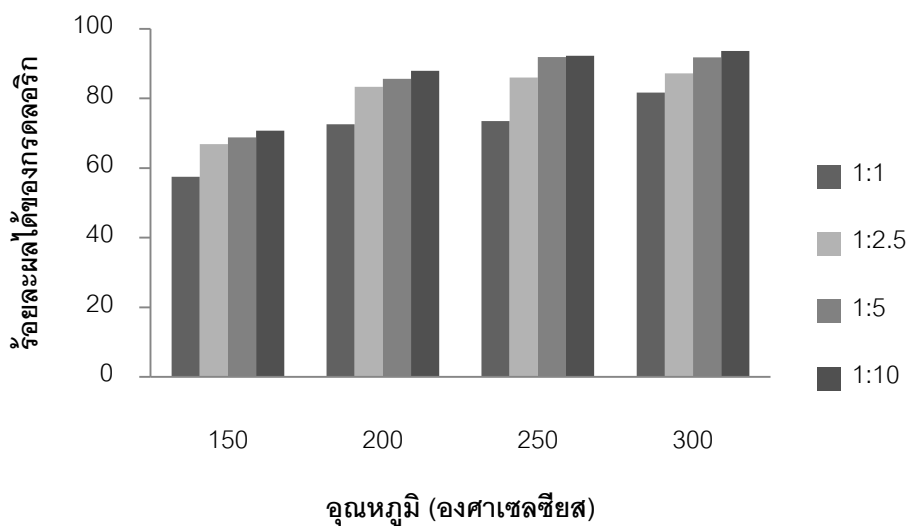
ผลจากการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่แสดงในภาคผนวก ข. ที่สภาวะ อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:5 อุณหภูมิ 250 และ 300 องศาเซลเซียส พบว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริก/กรดสเตียริกกับเอทานอลไม่พบปฏิกิริยาข้างเคียง เนื่องจากผลิตภัณฑ์หลักที่ได้มีเพียงเอทิลลอเรต (เมื่อใช้กรดลอริกและเอทานอลเป็นสารตั้งต้น) และเอทิลสเตียเรต (เมื่อใช้กรดสเตียริกและเอทานอลเป็นสารตั้งต้น) ดังนั้นการวิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยวิธี AOCS Cd-3D-63 เพื่อมาคำนวณหาปริมาณกรดไขมันคงเหลือสามารถคำนวณออกมาในรูปของร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมัน (กรดลอริก/กรดสเตียริก) ซึ่งแสดงถึงร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในหัวข้อนี้แสดงร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตและเอทิลสเตียเรตที่ได้จากการทดลองด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริก 1:1 1:2.5 1:5 และ 1:10 อุณหภูมิที่ใช้ในการศึกษา 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.18 และ 4.19 ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอลมีผลอย่างมากเมื่อเทียบกับที่อัตราส่วน 1:1 แต่สำหรับการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอลจาก 1:2.5 ถึง 1:10 พบว่าค่าร้อยละผลได้มีการเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลต่อค่าร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตและเอทิลสเตียเรต

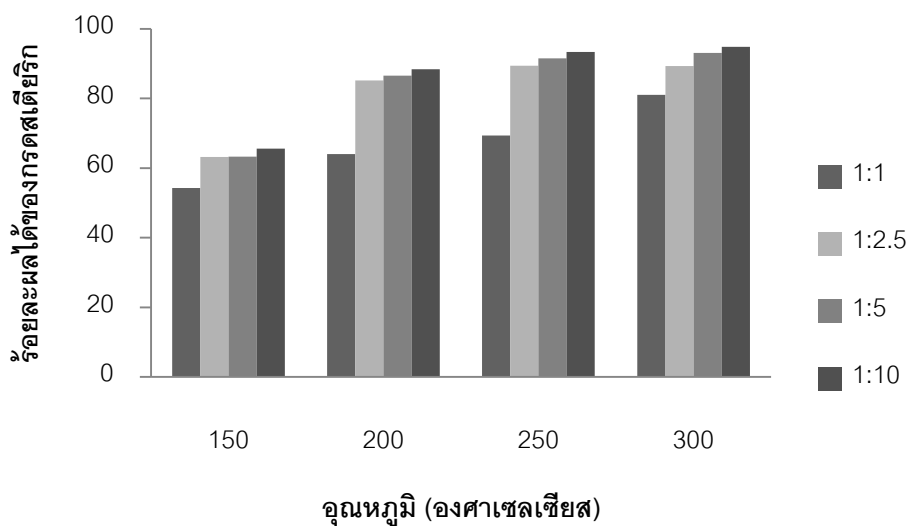
Duangkamol และคณะ (2009) ศึกษาการผลิตเมทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้กรดไขมันปาล์มที่ประกอบด้วยกรดไขมันอิสระร้อยละ 93 โดยน้ำหนักเป็นสารตั้ง จากการศึกษาพบว่า เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 250 ถึง 300 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น

Alenezi และคณะ (2010) ผลิตเมทิลเอสเทอร์โดยใช้กรดไขมันอิสระเป็นสารตั้งต้นทำปฏิกิริยากับเมทานอลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ซึ่งที่

อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมัน 7:1 พบว่าสามารถให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 97 ภายในเวลา 5 นาที



รูปที่ 4.18 ร้อยละผลได้ของเอทิลลอเรตโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 4.19 ร้อยละผลได้ของเอทิลสเตียเรตโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริก/กรดสเตียริกกับเอทานอล พบว่าผลกระทบของอุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก / กรดสเตียริกต่อเอทานอลและความยาวสายไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้

1. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริก/กรดสเตียริกกับเอทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:1 เมื่อเลือกศึกษาจลนพลศาสตร์เฉพาะช่วงแรกของปฏิกิริยา ก่อนเข้าสู่สภาวะสมดุล พบว่าแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์แบบปฏิกิริยาอันดับสองแบบไม่ผันกลับมีความเหมาะสมกับปฏิกิริยา
2. การทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:1 พบว่าอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยค่าคงที่ของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและจำนวนคาร์บอนอะตอมมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเมื่อใช้กรดสเตียริกเป็นสารตั้งต้นมีค่าสูงกว่าค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยา เอสเทอร์ริฟิเคชันเมื่อใช้กรดลอริกเป็นสารตั้งต้น
3. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของกรดลอริก/กรดสเตียริกกับเอทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:2.5 1:5 และ 1:10 เมื่อเลือกศึกษาจลนพลศาสตร์เฉพาะช่วงแรกของปฏิกิริยา ก่อนเข้าสู่สภาวะสมดุล และถือว่าปริมาณเอทานอลมากเกินไป ค่าความเข้มข้นของเอทานอลจึงถูกนำไปรวมกับค่าคงที่ปฏิกิริยา พบว่าแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์แบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับมีความเหมาะสมกับปฏิกิริยา
4. การทดลองเมื่อใช้ปริมาณเอทานอลที่มากเกินไปพบว่าการเพิ่มอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยค่าคงที่ของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอลส่งผลให้ค่าคงที่ของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเล็กน้อย และจำนวนคาร์บอนอะตอม

ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากพบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญของค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันเมื่อใช้กรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมต่างกัน

5.2 ข้อเสนอแนะงานวิจัย

เนื่องจากงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาผลกระทบของปัจจัยที่มีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลกระทบของความยาวสายไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันอิ่มตัว แต่ในงานวิจัยนี้ยังขาดปัจจัยที่เป็นลักษณะทางโครงสร้างของกรดไขมันไม่อิ่มตัวและโครงสร้างของแอลกอฮอล์ซึ่งควรถูกนำมาศึกษาเปรียบเทียบผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาในงานวิจัยต่อไป

รายการอ้างอิง

- Alenezi, R., et al. Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production. Energy Conversion and Management 51 (2010): 1055–1059.
- Ayhan, D. Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats. Energy Conversion and Management 49 (2008): 125–130.
- Berrios, M., et al. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. Fuel 86 (2007): 2383–2388.
- Cho, H.J. et al. A single step non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) for biodiesel production. Fuel 93 (2012): 373–380.
- Duangkamol, Y., et al. Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: Effect of hydrolysis on reaction reactivity. Fuel 88 (2009): 2011–2016.
- Kathlene, J., et al. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. Applied Catalysis B: Environmental 85 (2008): 86–91.
- Khuwijtjaru, P., et al. Kinetics on the hydrolysis of fatty acid esters in subcritical water. Chemical Engineering Journal 99 (2004): 1–4.
- Marchetti, J.M., and Errazu, A.F. Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst. Biomass and Bioenergy 34 (2010): 272–277.
- Minami, E., et al. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. Fuel 85 (2006): 2479–2483.
- Nalan, O., Nuray, O., and Tapan, N.A. Esterification of free fatty acids in waste cooking oils (WCO): Role of ion-exchange resins. Fuel 87 (2008): 1789–1798.
- Ngamsa-ard, W. Production of methyl esters from palm oil with high content of free fatty acids. Chemical Engineering Faculty of Engineering Chulalongkorn University. 2008.
- Octave, L. Chemical Reaction Engineering. 3rd ed. New York: John Wiley & Sons, 1999.

- Prafulla, P., et al. Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes. Fuel 89 (2010): 360–364.
- Rattanaphra, D., et al. Kinetic of myristic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides over sulfated zirconia. Renewable Energy 36 (2011): 2679-2686.
- Sendzikiene, E., et al. Kinetics of free fatty acids esterification with methanol in the production of biodiesel fuel. Eur. J. Lipid Sci. Technol 106 (2004): 831–836.
- Song, C., et al. Kinetic model for the esterification of oleic acid catalyzed by zinc acetate in subcritical methanol. Renewable Energy 35 (2010): 625–628.
- Somsai, S. Kinetics of non-catalytic esterification of fatty acids in palm oil. Chemical Engineering. Chemical Engineering Faculty of Engineering Chulalongkorn University. 2008.
- Tanawan, P., and Phillip, E.S. Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol. J. of Supercritical Fluids 53 (2010): 53–59.
- Tesser, R., et al. Kinetics of oleic acid esterification with methanol in the presence of triglycerides. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005): 7978-7982.
- Yuichiro, W. Dadan, K. and Shiro, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. Bioresource Technology 91 (2004): 283–287.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ผลการทดลอง

ก-1 การวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

ปริมาณเอทิลเอสเทอร์จะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟฟีโดยใช้แก๊สโครมาโต - กราฟฟี varian รุ่น 3800 โดยใช้คอลัมน์แบบคาปิลารีรุ่น innowax m 20, เส้นผ่านศูนย์กลาง ภายใน 0.32 มิลลิเมตร, ความยาว 30 เมตรและความหนาชั้นฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร โดยใช้ตัวตรวจวัดแบบเฟรมไอออนไนซ์ (flame ionization detector) โดยสภาวะคอลัมน์ในการวิเคราะห์ แก๊สโครมาโตกราฟฟีแสดงในตาราง ก-1

ตาราง ก-1 สภาวะของคอลัมน์

สภาวะ	
อุณหภูมิเริ่มต้น (องศาเซลเซียส)	80
ระยะเวลาคงที่อุณหภูมิเริ่มต้น (นาที)	5
อัตราการเพิ่มอุณหภูมิถึง 230 องศาเซลเซียส (องศาเซลเซียส/นาที)	20
อุณหภูมิสุดท้าย (องศาเซลเซียส)	230
ระยะเวลาคงที่อุณหภูมิสุดท้าย(นาที)	5
อุณหภูมิหัวฉีดสาร (องศาเซลเซียส)	250
อุณหภูมิตัวตรวจวัด (องศาเซลเซียส)	250

ก-2 การคำนวณค่าแฟกเตอร์ตอบสนอง (Respond Factor)

ค่าแฟกเตอร์ตอบสนองมีนิยามดังนี้

$$\text{แฟกเตอร์ตอบสนองของเอทิลเอสเทอร์} = \frac{\text{พื้นที่ของเอทิลเอสเทอร์} \times \text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง}}{\text{พื้นที่ของสารตัวอย่าง} \times \text{น้ำหนักของเอทิลเอสเทอร์}}$$

ค่าแฟกเตอร์ตอบสนองของเอทิลลอเรตและเอทิลสเตียเรตแสดงดังตาราง ก-2

ตารางที่ ก-2 ค่าแฟกเตอร์ตอบสนองของเอทิลลอเรตและเอทิลสเตียเรต

สารประกอบเอสเทอร์	แฟกเตอร์ตอบสนอง
เอทิลลอเรต	1.05
เอทิลสเตียเรต	1.10

ก-3 การคำนวณปริมาณเอทิลเอสเทอร์

$$\text{ปริมาณของเอทิลลอเรต (กรัม)} = \frac{\text{พื้นที่ของเอทิลลอเรต} \times \text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง}}{\text{พื้นที่ของสารตัวอย่าง} \times \text{แฟกเตอร์ตอบสนอง}}$$

$$\text{ปริมาณของเอทิลสเตียเรต (กรัม)} = \frac{\text{พื้นที่ของเอทิลสเตียเรต} \times \text{น้ำหนักของสารตัวอย่าง}}{\text{พื้นที่ของสารตัวอย่าง} \times \text{แฟกเตอร์ตอบสนอง}}$$

ตัวอย่าง การคำนวณค่าปริมาณค่าเอทิลลอเรตที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลริกต่อเอทานอล 1:5
อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส น้ำหนักของสารตัวอย่าง 0.0557 กรัม

พื้นที่ใต้พีคของสารตัวอย่างที่ได้จากการวิเคราะห์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ 1,717,893

$$\text{ปริมาณของเอทิลลอเรต (กรัม)} = \frac{1,717,893 \times 0.0557}{1,259,082 \times 1.05} = 0.0511 \text{ กรัม}$$

ดังนั้นจากปริมาณสารตัวอย่าง 0.0557 กรัม ปริมาณเอทิลลอเรตคิดเป็นร้อยละ 91.81

ก-2 ค่าของกรด, AOCS Official Method Cd 3D-63

อุปกรณ์

1. ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. บิวเรตขนาด 10 มิลลิลิตร

สารเคมี

1. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1N.
2. ตัวทำละลายผสมของไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์และโทลูอีนในปริมาณที่เท่ากัน
3. สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน 1.0% ในไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์

วิธีการ

1. เตรียมสารตัวอย่างในปริมาณตามตารางที่ ก-3

ตารางที่ ก-3มาตรฐานน้ำหนักสารตัวอย่างในการหาค่าของกรด

ค่าของกรด	น้ำหนักสาร (กรัม) ±10% (กรัม)	ค่าความแม่นยำ, ±กรัม
0-1	20	0.05
1-4	10	0.02
4-15	2.5	0.01
15-75	0.5	0.001
75 ขึ้นไป	0.1	0.002

2. ชั่งปริมาณของสารตัวอย่างของเหลวลงในขวดรูปชมพู่
3. เติมตัวทำละลายเพื่อปรับสารละลายปริมาณ 125 มิลลิลิตร เพื่อให้สารละลายให้เข้ากันเป็นเนื้อเดียว
4. หยดสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนลงในสารละลาย ปริมาณ 3 หยด
5. เขย่าสารละลายในขณะไทเทรตและค่อยๆหยดสารละลายต่างลงในสารละลายจนสารละลายกลายเป็นสีชมพูอย่างน้อย 30 วินาที

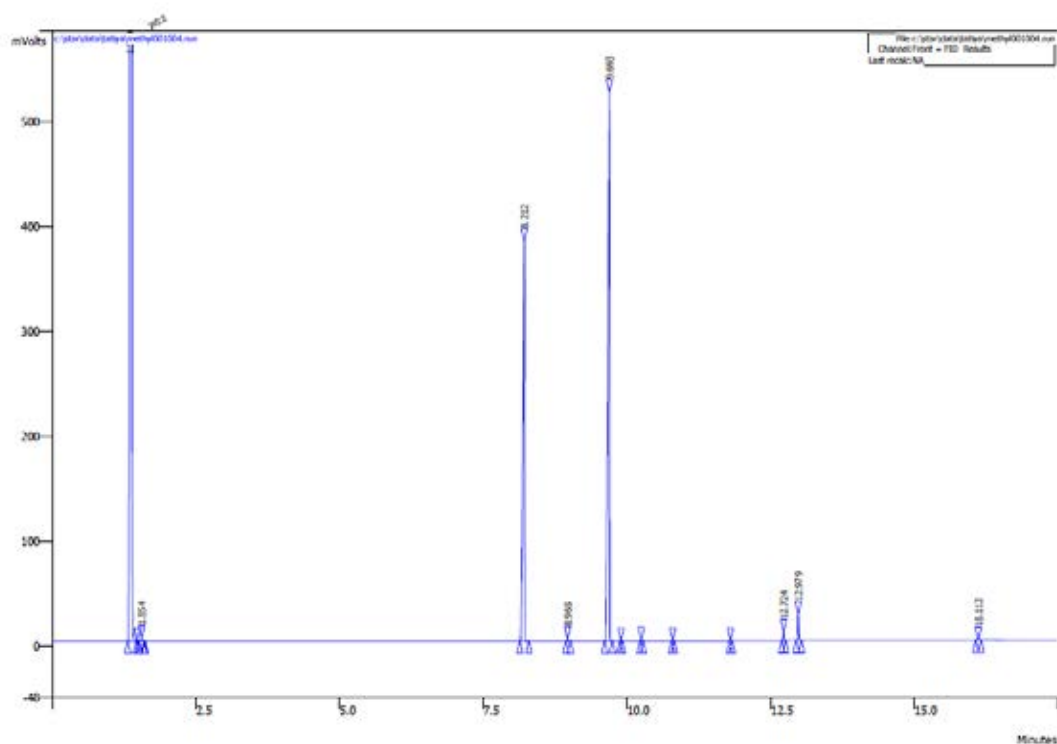
ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ

ข-1 การวิเคราะห์สารตั้งต้น (กรดลอริกและกรดสเตียริก)

กรดลอริกและกรดสเตียริกที่นำมาใช้ในการศึกษาถูกนำมาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟเคชันกับเมทานอลด้วยกรดซัลฟิวริกอย่างสมบูรณ์จนกลายเป็นเมทิลลอเรต (Methyl Laurate) และเมทิลสเตียเรต (Methyl Stearate) แล้วนำมาวิเคราะห์เพื่อหาตำแหน่งและคำนวณปริมาณเมทิลเอสเทอร์ โดยใช้เมทิลเดคาโนเอต เป็นสารมาตรฐาน ผลจากการวิเคราะห์เมทิลลอเรตพบสารที่ตำแหน่งต่างๆดังแสดงในตารางที่ ข-1 และรูปที่ ข-1 และผลจากการวิเคราะห์เมทิลสเตียเรตพบสารที่ตำแหน่งต่างๆดังแสดงในตารางที่ ข-2 และรูปที่ ข-2

ตารางที่ ข-1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเมทิลลอเรต

Retention time (นาที)	ตำแหน่งของสาร
1.35	เฮกเซน
8.21	เมทิลเดคาโนเอต
9.69	เมทิลลอเรต

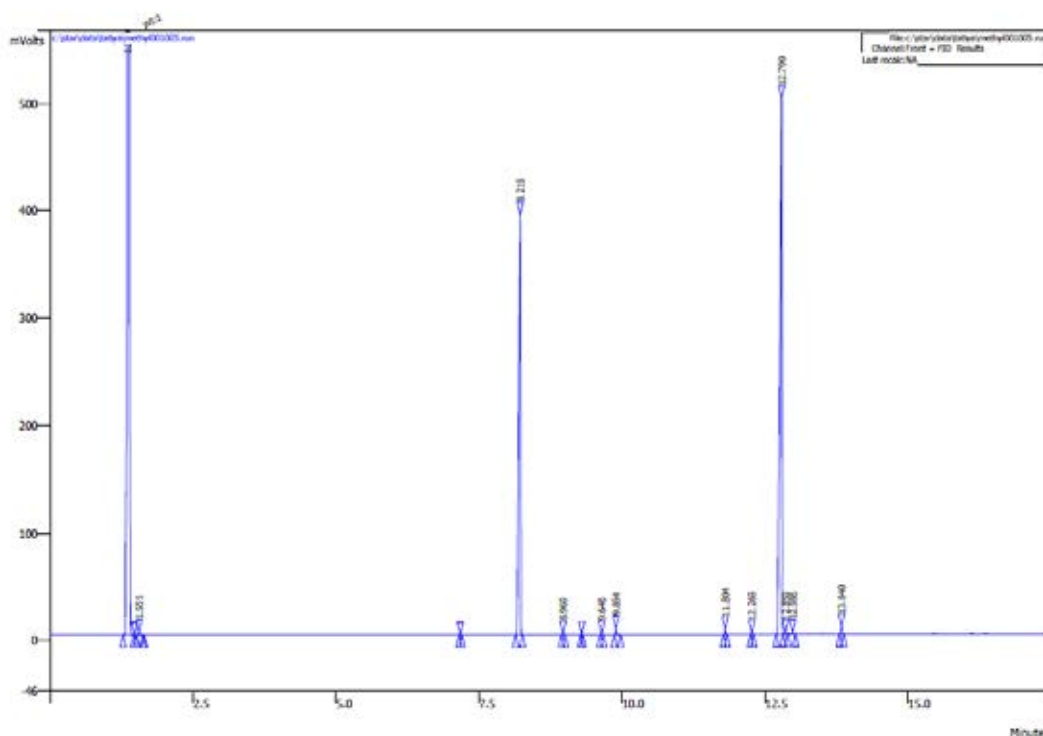


Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)
1		90.5189	1.349	0.000	18431770
2		0.0122	1.554	0.000	2479
3		3.8581	8.212	0.000	785603
4		0.0092	8.965	0.000	1864
5		5.4008	9.693	0.000	1099724
6		0.0451	12.724	0.000	9189
7		0.1490	12.979	0.000	30338
8		0.0068	16.112	0.000	1389
Totals:		100.0001		0.000	20362356

รูปที่ ข-1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเมทิลลอเรต

ตารางที่ ข-2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเมทิลสเตียเรต

Retention time (นาที)	ตำแหน่งของสาร
1.35	เฮกเซน
8.21	เมทิลเดกคาโนเอต
12.79	เมทิลสเตียเรต



Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)
1		90.5091	1.349	0.000	20232770
2		0.0120	1.555	0.000	2687
3		3.7340	8.219	0.000	834721
4		0.0074	8.969	0.000	1650
5		0.0069	9.646	0.000	1542
6		0.0268	9.894	0.000	5998
7		0.0245	11.804	0.000	5478
8		0.0076	12.269	0.000	1700
9		5.5964	12.790	0.000	1251035
10		0.0114	12.859	0.000	2545
11		0.0125	12.986	0.000	2786
12		0.0514	13.840	0.000	11483
Totals:		100.0000		0.000	22354395

รูปที่ ข-2 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเมทิลสเตียเรต

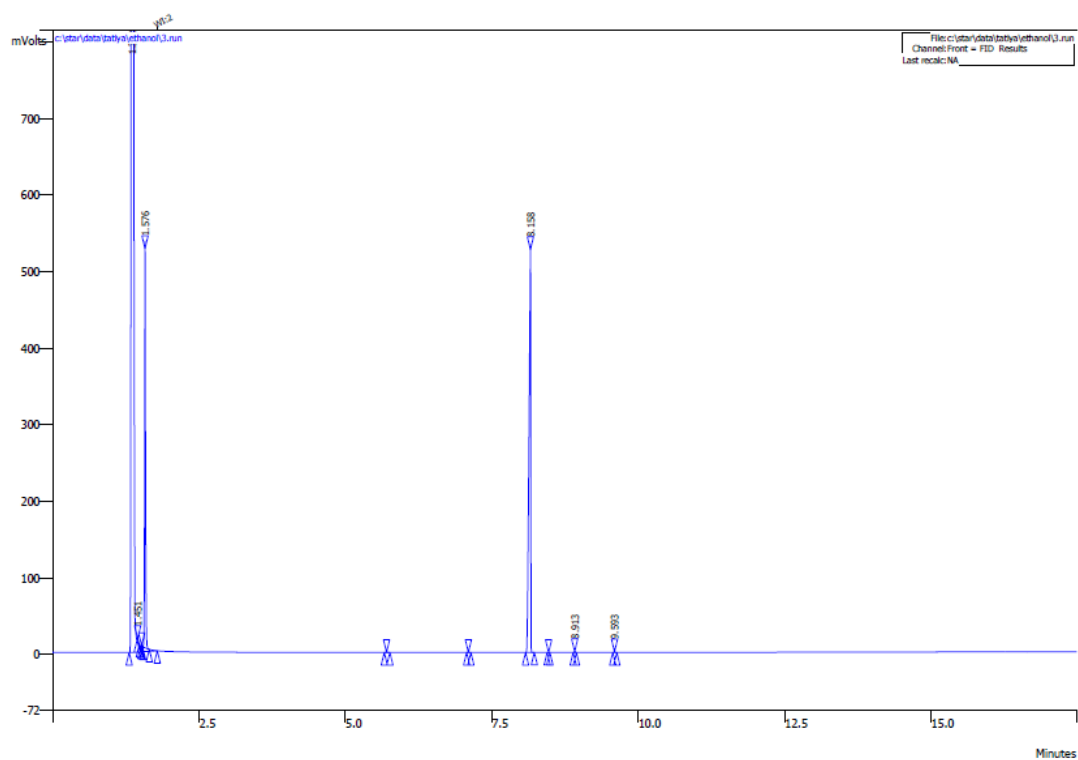
ข-3 การวิเคราะห์เอทานอลในสารตัวอย่าง

การวิเคราะห์หาเอทานอลในสารตัวอย่าง เพื่อทำการพิสูจน์ว่าหลังจากทำปฏิกิริยามีเอทานอลที่เป็นสารตั้งต้นเหลืออยู่ในสารตัวอย่างหลังจากทำปฏิกิริยาจนถึงที่เวลา 300 นาที โดยเก็บสารตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านการกลั่นระเหยเอาเอทานอลและน้ำออก จากนั้นเตรียมสารตัวอย่างเพื่อทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟ โดยเทียบผลของเอทานอลที่ได้จากตำแหน่งของเอทา-

นอลความบริสุทธิ์ 99.99% ที่ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟเช่นกัน ผลจากการวิเคราะห์เมทิลลอเรตพบสารที่ตำแหน่งต่างๆดังแสดงในตารางที่ ข-3 และรูปที่ ข-3 และผลจากการวิเคราะห์เอทานอลในสารตัวอย่างเอทิลลอเรตและเอทิลสเตียเรต ที่สภาวะในการทดลองอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:5 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบสารที่ตำแหน่งต่างๆดังแสดงในตารางที่ ข-4 และรูปที่ ข-5 ตามลำดับ

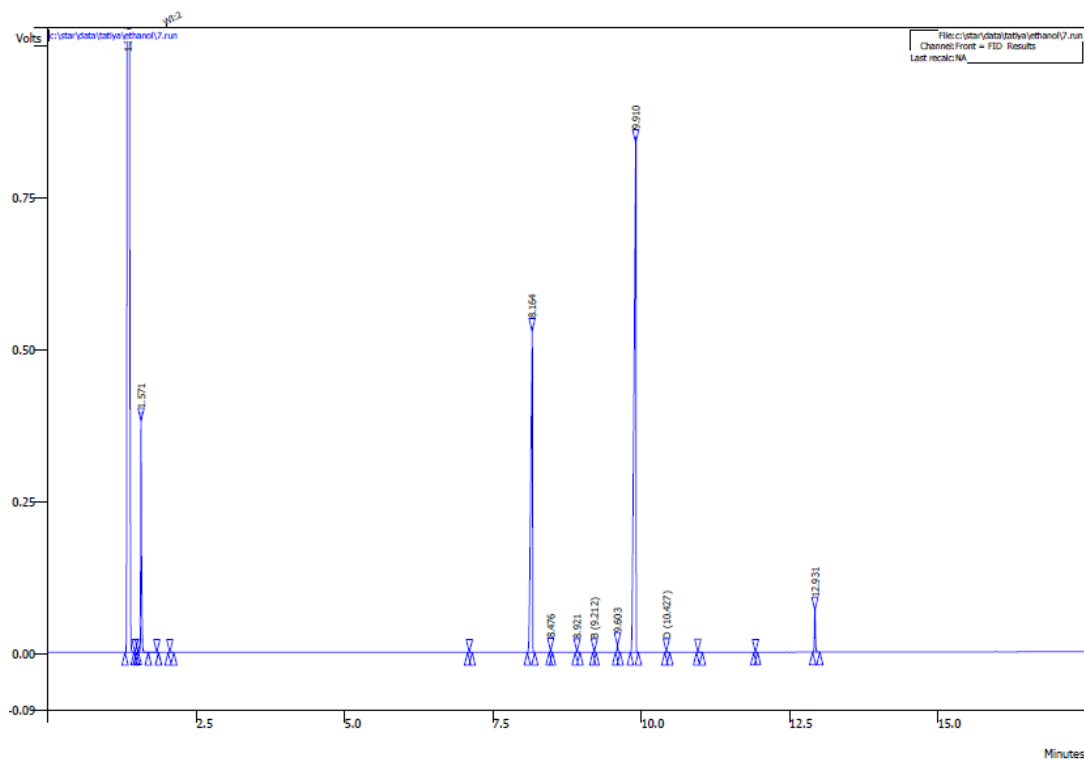
ตารางที่ ข-3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทานอลบริสุทธิ์

Retention time (นาที)	ตำแหน่งของสาร
1.35	เฮกเซน
1.58	เอทานอล
8.16	เมทิลเดคาโนเอต



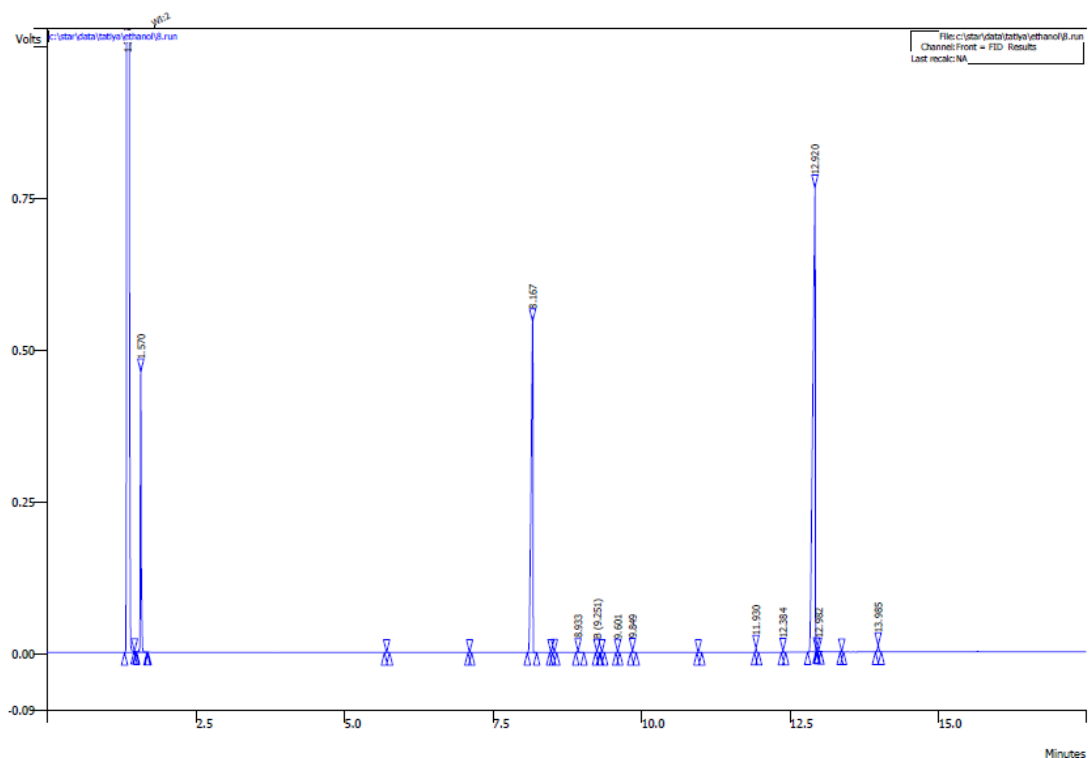
Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)
1		93.5812	1.352	0.000	24423468
2		0.0128	1.451	0.000	3329
3		2.1672	1.576	0.000	565599
4		4.2286	8.158	0.000	1103608
5		0.0058	8.913	0.000	1508
6		0.0045	9.593	0.000	1184
Totals:		100.0001		0.000	26098696

รูปที่ ข-3 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทานอล 99.99%



Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)
1		87.4207	1.346	0.000	24919038
2		1.4398	1.571	0.000	410424
3		3.8392	8.164	0.000	1094353
4		0.0101	8.476	0.000	2871
5		0.0053	8.921	0.000	1525
6	B	0.0048	9.212	-0.003	1382
7		0.0434	9.603	0.000	12372
8		6.9482	9.910	0.000	1980575
9	D	0.0059	10.427	0.162	1686
10		0.2824	12.931	0.000	80503
Totals:		99.9998		0.159	28504729

รูปที่ ข-4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทานอลในสารตัวอย่างเอทิลแอลกอฮอล์



Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)
1		88.1649	1.345	0.000	29101570
2		1.4491	1.570	0.000	478335
3		3.6223	8.167	0.000	1195657
4		0.0117	8.933	0.000	3849
5	B	0.0034	9.251	0.036	1134
6		0.0038	9.601	0.000	1255
7		0.0081	9.849	0.000	2672
8		0.0224	11.930	0.000	7392
9		0.0085	12.384	0.000	2794
10		6.6451	12.920	0.000	2193419
11		0.0052	12.982	0.000	1702
12		0.0555	13.985	0.000	18336
Totals:		100.0000		0.036	33008115

รูปที่ ข-5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทานอลในสารตัวอย่างเอทิล-สเตียเรต

ข-3 ผลการวิเคราะห์ปริมาณน้ำในสารตัวอย่าง

การวิเคราะห์ปริมาณน้ำในสารตัวอย่างใช้วิธีคาร์ลฟิชเชอร์ (Karl Fischer Titration) โดยนำสารตัวอย่างที่ยังไม่ผ่านการกลั่นระเหยแยกน้ำออก เพื่อพิสูจน์ว่ามีน้ำเกิดขึ้นในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากสารตัวอย่างที่ได้ไม่มีการแยกชั้นระหว่างน้ำและสารผลิตภัณฑ์ โดยนำสารตัวอย่างจาก

การทดลองที่สภาวะอัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:1 อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส พบปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นในสารตัวอย่าง ดังแสดงในตารางที่ ข-4

ตารางที่ ข-4 ผลการวิเคราะห์ปริมาณน้ำด้วยเครื่องคาร์ลพิชเชอร์

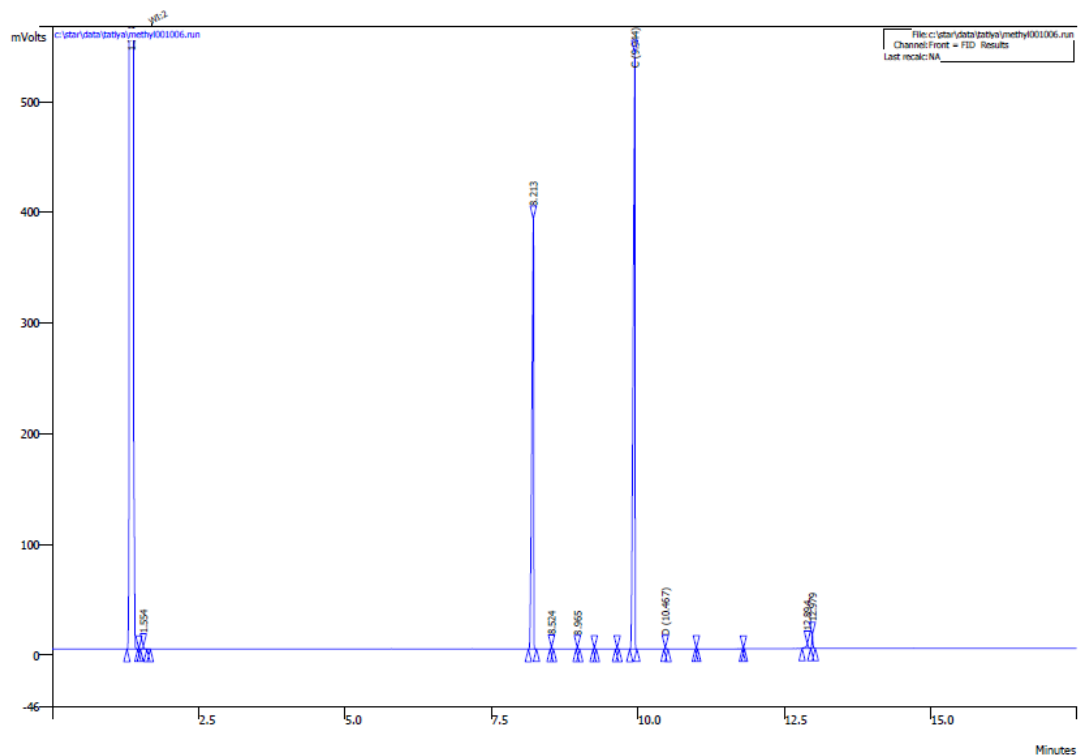
สารตัวอย่าง	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	ปริมาณน้ำ (มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม)
เอทิลลอเรต	1.1016	13,178
เอทิลสเตียเรต	0.1084	524

ข-4 การวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์

ในการวิเคราะห์สารเอทิลลอเรตและเอทิลสเตียเรตในขั้นแรกนำเอทิลลอเรตและเอทิลสเตียเรตมาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันกับเอทานอลด้วยกรดซัลฟิวริกอย่างสมบูรณ์จนกลายเป็นเอทิลลอเรต (Ethyl Laurate) และเอทิลสเตียเรต (Ethyl Stearate) แล้วนำมาวิเคราะห์เพื่อหาตำแหน่งของเอทิลเอสเทอร์ เพื่อใช้เทียบกับสารผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้จากการทดลอง โดยใช้เมทิลเดกคาโนเอต เป็นสารมาตรฐาน ผลจากการวิเคราะห์เอทิลลอเรตพบสารที่ตำแหน่งต่างๆดังแสดงในตารางที่ ข-5 และรูปที่ ข-6 และผลจากการวิเคราะห์เอทิลสเตียเรตพบสารที่ตำแหน่งต่างๆดังแสดงในตารางที่ ข-6 และรูปที่ ข-7

ตารางที่ ข-5 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลลอเรต

Retention time (นาที)	ตำแหน่งของสาร
1.35	เฮกเซน
8.21	เมทิลเดกคาโนเอต
9.94	เอทิลลอเรต

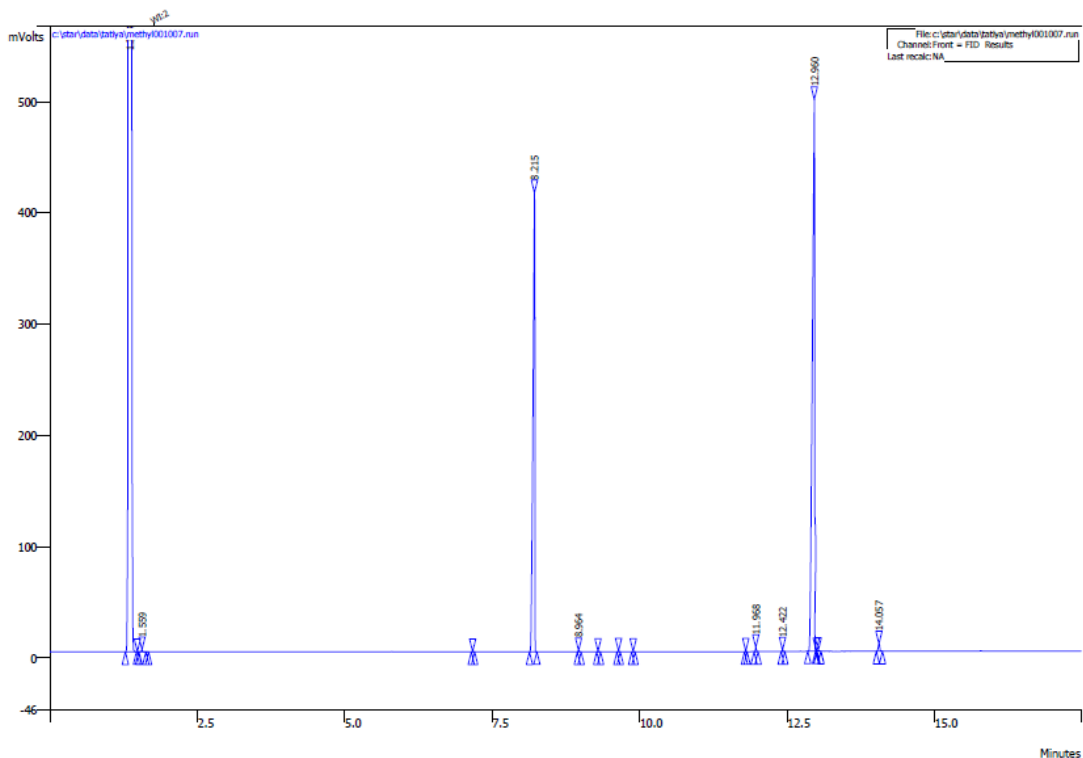


Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)
1		91.7666	1.348	0.000	22557396
2		0.0105	1.554	0.000	2569
3		3.4107	8.213	0.000	838401
4		0.0066	8.524	0.000	1610
5		0.0048	8.965	0.000	1170
6	C	4.6942	9.944	-0.249	1153882
7	D	0.0042	10.467	0.202	1033
8		0.0412	12.894	0.000	10135
9		0.0613	12.979	0.000	15063
Totals:		100.0001		-0.047	24581259

รูปที่ ข-6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลลอเวต

ตารางที่ ข-6 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลลอเวต

Retention time (นาที)	ตำแหน่งของสาร
1.35	เฮกเซน
8.21	เมทิลเดกคาโนเอต
12.96	เอทิลลอเวต

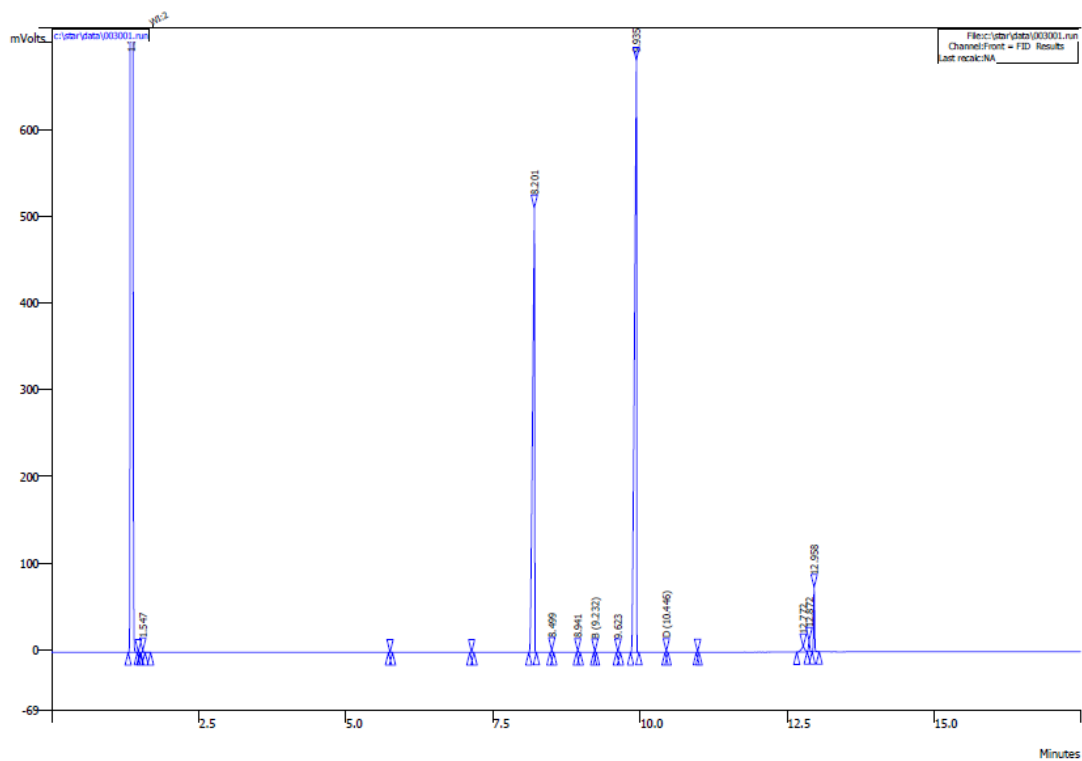


Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)
1		88.7699	1.354	0.000	17706002
2		0.0108	1.559	0.000	2151
3		4.4975	8.215	0.000	897073
4		0.0080	8.964	0.000	1605
5		0.0198	11.968	0.000	3948
6		0.0080	12.422	0.000	1596
7		6.6244	12.960	0.000	1321295
8		0.0616	14.057	0.000	12281
Totals:		100.0000		0.000	19945951

รูปที่ ข-7 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลสเตียเรต

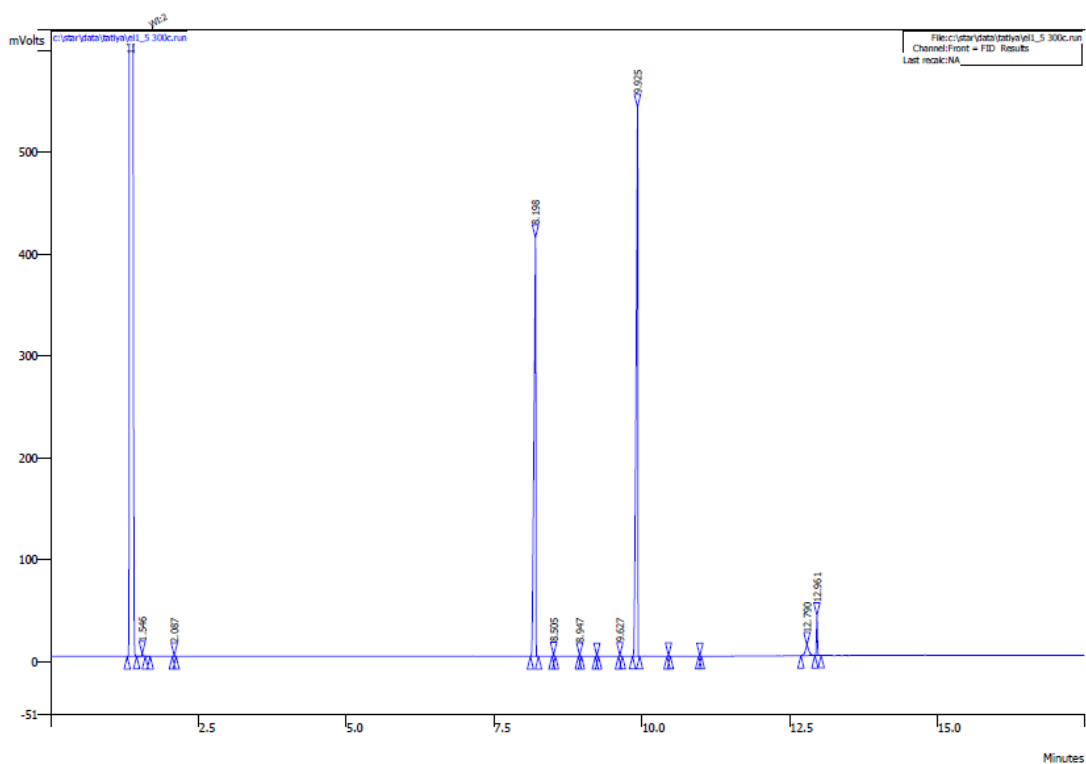
ข-3 ผลการวิเคราะห์สารตัวอย่างเอทิลเอสเทอร์ที่บางสภาวะ

ผลจากการวิเคราะห์เอทิลลอรเตตและเอทิลสเตียเรตที่ได้จากการทดลองด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟแสดงดังรูปที่ ข-8 ถึง ข-11 ตามลำดับ และสามารถสรุปปริมาณของเอทิลลอรเตตและเอทิลสเตียเรตที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโตกราฟเทียบกับปริมาณของเอทิลลอรเตตและเอทิลสเตียเรตที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีไทเทรตหาค่าของกรดดังแสดงในตาราง ข-7



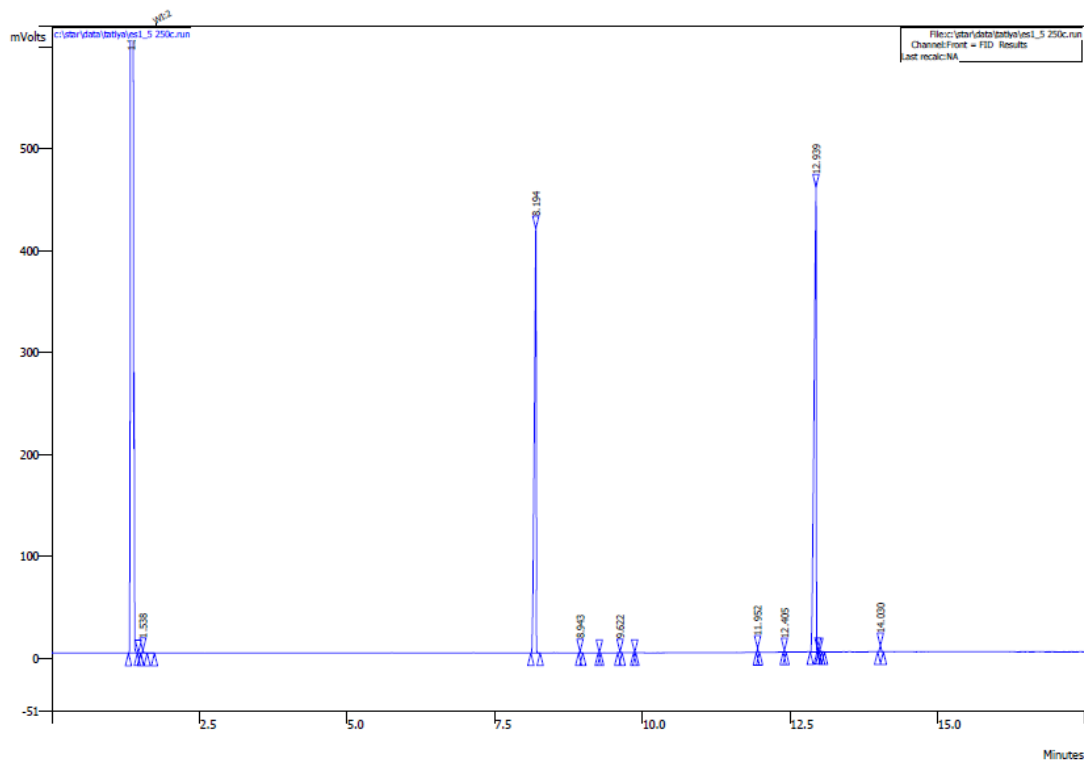
Peak No.	Peak Name	Result (%)	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)
1		88.5418	1.345	0.000	24095426
2		0.0073	1.547	0.000	1981
3		4.6267	8.201	0.000	1259082
4		0.0097	8.499	0.000	2647
5		0.0062	8.941	0.000	1682
6	B	0.0043	9.232	0.017	1183
7		0.0045	9.623	0.000	1233
8		6.3126	9.935	0.000	1717893
9	D	0.0051	10.446	0.181	1375
10		0.0892	12.772	0.000	24268
11		0.0697	12.872	0.000	18958
12		0.3230	12.958	0.000	87897
Totals:		100.0001		0.198	27213625

รูปที่ ข-8 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลลอรเตจจากสภาวะในการทดลอง อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอล 1:5, อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส



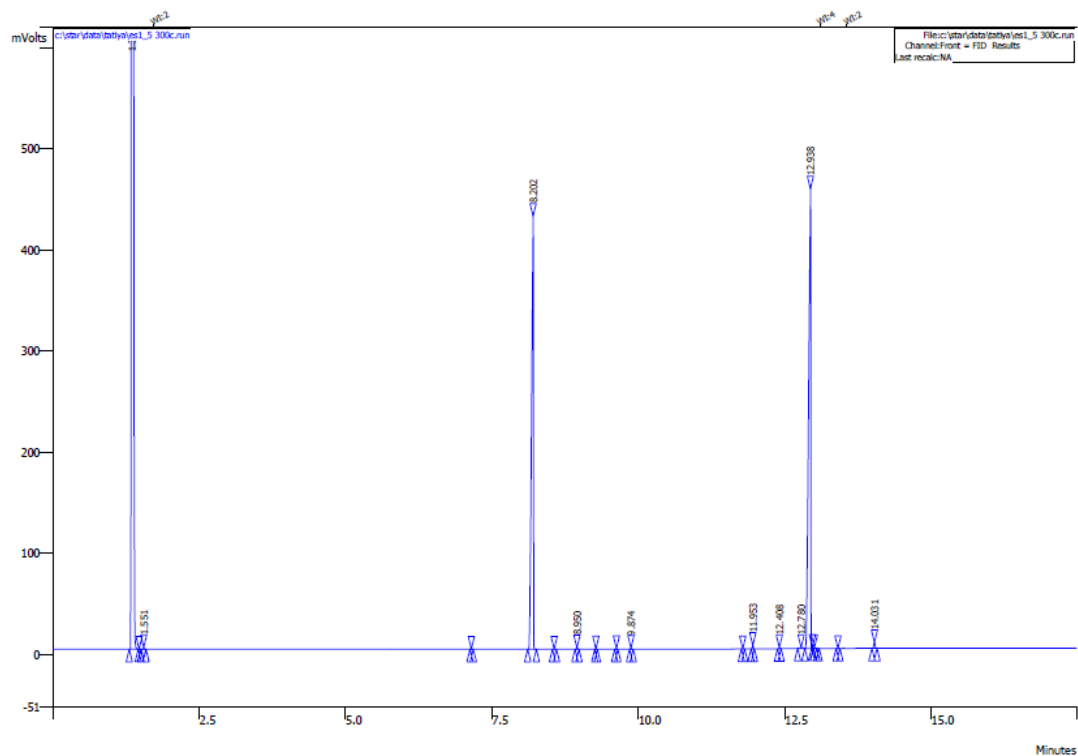
Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)
1		92.7031	1.346	0.000	26099236
2		0.0118	1.546	0.000	3309
3		0.0040	2.087	0.000	1119
4		3.0836	8.198	0.000	868140
5		0.0055	8.505	0.000	1544
6		0.0039	8.947	0.000	1100
7		0.0051	9.627	0.000	1429
8		3.8750	9.925	0.000	1090962
9		0.1464	12.790	0.000	41213
10		0.1617	12.961	0.000	45530
Totals:		100.0001		0.000	28153582

รูปที่ ข-9 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลลอเรตจากสภาวะในการทดลอง อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอล 1:5, อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส



Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)
1		91.6897	1.336	0.000	23609210
2		0.0107	1.538	0.000	2745
3		3.5301	8.194	0.000	908962
4		0.0058	8.943	0.000	1491
5		0.0045	9.622	0.000	1161
6		0.0155	11.952	0.000	3997
7		0.0056	12.405	0.000	1431
8		4.6987	12.939	0.000	1209862
9		0.0395	14.030	0.000	10162
----- Totals: -----		100.0001		0.000	25749021

รูปที่ ข-10 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลสเตียเรตจากสภาวะในการทดลองอัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:5, อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส



Peak No.	Peak Name	Result ()	Ret. Time (min)	Time Offset (min)	Area (counts)
1		89.6075	1.348	0.000	18545658
2		0.0086	1.551	0.000	1787
3		4.6849	8.202	0.000	969610
4		0.0110	8.950	0.000	2280
5		0.0058	9.874	0.000	1209
6		0.0177	11.953	0.000	3664
7		0.0070	12.408	0.000	1441
8		0.0164	12.780	0.000	3391
9		5.5921	12.938	0.000	1157363
10		0.0490	14.031	0.000	10149
Totals:		100.0000		0.000	20696552

รูปที่ ข-11 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟของเอทิลสเตียเรตจากสภาวะในการทดลองอัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:5, อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส

ตาราง ข-7 ตารางผลการวิเคราะห์เอทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโตกราฟี

สารตัวอย่าง	สภาวะในการทดลอง	ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมัน (วิธีการไทเทรต)	ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ (วิธีแก๊สโครมาโตกราฟี)
เอทิลลอเรต	Molar ratio 1:5, 250 °C	91.9	91.8
	Molar ratio 1:5, 300 °C	91.8	91.6
เอทิลสเตียเรต	Molar ratio 1:5, 250 °C	91.5	92.7
	Molar ratio 1:5, 300 °C	93.0	91.3

ภาคผนวก ค

ผลการทดลองโดยใช้กรดลอริกและกรดสเตียริกเป็นสารตั้งต้น

ตารางที่ ค-1 ผลการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอล 1:2.5 อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

ตัวอย่างที่	เวลา (นาที)	การทดลอง				ค่าเฉลี่ย	S.D.	Max err.	Min err.
		1	2	3					
1	0	2.6107	2.6303	2.6255	2.6222	0.01	0.31	0.44	
2	3	2.5254	2.5145	2.5276	2.5225	0.01	0.20	0.32	
3	6	2.3855	2.3230	2.2998	2.3361	0.04	2.11	1.55	
4	9	2.2679	2.2597	2.2050	2.2442	0.03	1.06	1.75	
5	12	2.1680	2.1557	2.1075	2.1437	0.03	1.13	1.69	
6	15	2.0913	2.0550	2.0466	2.0643	0.02	1.31	0.86	
7	20	2.0259	2.0140	1.9989	2.0129	0.01	0.64	0.70	
8	30	1.9482	1.9545	1.9322	1.9450	0.01	0.49	0.66	
9	40	1.8271	1.8342	1.8203	1.8272	0.01	0.38	0.38	
10	50	1.6850	1.6933	1.6756	1.6846	0.01	0.51	0.54	
11	60	1.5924	1.5874	1.5901	1.5900	0.00	0.15	0.16	
12	90	1.4134	1.4255	1.4196	1.4195	0.01	0.42	0.43	
13	120	1.2945	1.2953	1.2800	1.2899	0.01	0.42	0.77	
14	180	1.1766	1.1789	1.1876	1.1810	0.01	0.56	0.38	
15	240	0.9780	0.9893	0.9745	0.9806	0.01	0.89	0.62	
16	300	0.8913	0.8901	0.8567	0.8794	0.02	1.36	2.58	

ตารางที่ ค-2 ผลการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตรริกต่อเอทานอล 1:2.5 อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส

ตัวอย่างที่	เวลา (นาที)	การทดลองที่				ค่าเฉลี่ย	S.D.	Max err.	Min err.
		1	2	3					
1	0	2.0580	2.1088	2.0765	2.0811	0.03	1.33	1.11	
2	3	2.0064	2.0982	1.9899	2.0315	0.06	3.28	2.05	
3	6	1.9827	1.9812	1.9733	1.9791	0.01	0.18	0.29	
4	9	1.9255	1.9309	1.9202	1.9255	0.01	0.28	0.28	
5	12	1.8604	1.8674	1.7983	1.8420	0.04	1.38	2.37	
6	15	1.7872	1.7832	1.7596	1.7767	0.01	0.59	0.96	
7	20	1.7335	1.7324	1.7245	1.7300	0.00	0.19	0.33	
8	30	1.5944	1.6020	1.5877	1.5648	0.05	1.89	3.36	
9	40	1.5093	1.5123	1.5002	1.4896	0.03	1.32	2.03	
10	50	1.4322	1.4593	1.4256	1.4046	0.04	1.96	3.46	
11	60	1.3230	1.3560	1.3951	1.3238	0.07	5.39	5.33	
12	90	1.2431	1.2532	1.1545	1.2169	0.05	2.98	5.13	
13	120	1.1688	1.1596	1.1045	1.1443	0.03	2.14	3.48	
14	180	1.0020	1.0356	0.9983	1.0120	0.02	2.34	1.35	
15	240	0.8300	0.84322	0.8354	0.8362	0.01	0.84	0.74	
16	300	0.7656	0.7212	0.7911	0.7593	0.04	4.19	5.02	

ตารางที่ ค-3 ผลการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอล 1:1 อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส

ตัวอย่างที่	เวลา (นาที)	การทดลองที่				ค่าเฉลี่ย	S.D.	Max err.	Min err.
		1	2	3					
1	0	3.4220	3.3890	3.5002	3.4371	0.06	1.84	1.40	
2	3	3.3144	3.3093	3.2993	3.3077	0.01	0.20	0.25	
3	6	3.1654	3.1445	3.0894	3.1331	0.04	1.03	1.39	
4	9	3.0274	3.0541	3.0112	3.0309	0.02	0.77	0.65	
5	12	2.8924	2.8393	2.8756	2.8691	0.03	0.81	1.04	
6	15	2.7746	2.7432	2.6783	2.7320	0.05	1.56	1.97	
7	20	2.6054	2.5966	2.6112	2.6000	0.01	0.26	0.30	
8	30	2.4310	2.4567	2.3657	2.4178	0.05	1.61	2.15	
9	40	2.2342	2.2147	2.1343	2.1944	0.05	1.81	2.74	
10	50	1.9720	1.9345	1.9532	1.9532	0.02	0.96	0.96	
11	60	1.8035	1.8103	1.8205	1.8114	0.01	0.50	0.44	
12	90	1.5486	1.5248	1.5565	1.5433	0.02	0.86	1.20	
13	120	1.3406	1.3216	1.2976	1.3199	0.02	1.57	1.69	
14	180	1.2228	1.2152	1.1987	1.2122	0.01	0.87	1.12	
15	240	1.0938	1.0850	1.1344	1.1044	0.03	2.72	1.76	
16	300	0.9603	0.9543	0.9456	0.9534	0.01	0.72	0.82	

ตารางที่ ค-4 ผลการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตรียริกต่อเอทานอล 1:5 อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส

ตัวอย่างที่	เวลา (นาที)	การทดลองที่				ค่าเฉลี่ย	S.D.	Max err.	Min err.
		1	2	3					
1	0	1.5389	1.5265	1.5401	1.5352	0.01	0.32	0.56	
2	3	1.3163	1.3066	1.3184	1.3138	0.01	0.35	0.55	
3	6	1.1872	1.1790	1.0965	1.1542	0.05	2.86	5.00	
4	9	1.0215	1.0455	1.0090	1.0253	0.02	1.97	1.59	
5	12	0.8868	0.8953	0.8345	0.8722	0.03	2.65	4.32	
6	15	0.7580	0.7632	0.7246	0.7486	0.02	1.95	3.21	
7	20	0.6301	0.6422	0.6267	0.6300	0.01	1.45	1.00	
8	30	0.5152	0.5096	0.5197	0.5148	0.01	0.95	1.02	
9	40	0.4177	0.4092	0.4195	0.4155	0.01	0.97	1.51	
10	50	0.3591	0.3367	0.3422	0.3460	0.01	3.79	2.69	
11	60	0.3028	0.2934	0.3147	0.3036	0.01	3.64	3.37	
12	90	0.2425	0.2397	0.2413	0.2412	0.00	0.55	0.61	
13	120	0.1523	0.1673	0.1506	0.1567	0.01	6.74	3.91	
14	180	0.1414	0.1567	0.1488	0.1490	0.01	5.19	5.08	
15	240	0.1424	0.1375	0.1409	0.1403	0.00	1.52	1.97	
16	300	0.1355	0.1297	0.1214	0.1289	0.01	5.15	5.79	

ภาคผนวก ง

ผลการทดลองโดยใช้กรดลอริกเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา

ตารางที่ ง-1 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วรอบการกวน 600 รอบต่อนาที

ตัวอย่าง ที่	เวลา (นาที)	อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น				อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น			
		1:1	1:2.5	1:5	1:10	1:1	1:2.5	1:5	1:10
		ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมล/ลิตร)				ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก			
1	0	3.4605	2.6107	1.8530	1.1781	1.04	2.99	3.77	4.57
2	3	3.3731	2.5254	1.7796	1.1315	3.54	6.16	7.58	8.34
3	6	3.2829	2.3855	1.6876	1.0564	6.12	11.36	12.36	14.43
4	9	3.1388	2.2679	1.6138	1.0041	10.24	15.73	16.19	18.66
5	12	3.0175	2.1680	1.5235	0.9711	13.71	19.44	20.88	21.34
6	15	2.8807	2.0913	1.4731	0.9227	17.62	22.29	23.5	25.26
7	20	2.7342	2.0259	1.4215	0.9250	21.81	24.72	26.18	25.07
8	30	2.6283	1.9482	1.3606	0.8535	24.84	27.61	29.34	30.86
9	40	2.5220	1.8271	1.2632	0.7928	27.88	32.11	34.4	35.78
10	50	2.3310	1.6850	1.1881	0.7356	33.34	37.39	38.3	40.41
11	60	2.2160	1.5924	1.1084	0.6811	36.63	40.83	42.44	44.83
12	90	1.9890	1.4134	0.9932	0.6313	43.12	47.48	48.42	48.86
13	120	1.8611	1.2945	0.8952	0.5644	46.78	51.9	53.51	54.28
14	180	1.7250	1.1766	0.7951	0.4834	50.67	56.28	58.71	60.84
15	240	1.5789	0.9780	0.6819	0.4202	54.85	63.66	64.59	65.96
16	300	1.4879	0.8913	0.6018	0.3613	57.45	66.88	68.75	70.73

ตารางที่ ง-2 ผลการทดลองที่อุณหภูมิตั้งที่ 20 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และ ความเร็วรอบการกวน 600 รอบต่อนาที

ตัวอย่าง ที่	เวลา (นาที)	อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น				อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น			
		1:1	1:2.5	1: 5	1:10	1:1	1:2.5	1:5	1:10
		ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมล/ลิตร)				ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก			
1	0	3.4220	2.5471	1.8366	1.1575	2.11	4.69	5.12	6.78
2	3	3.3144	2.4367	1.7551	1.0908	5.19	8.82	9.33	12.15
3	6	3.1654	2.2686	1.5966	1.0181	9.45	15.11	17.52	18.01
4	9	3.0274	2.0839	1.4543	0.9213	13.4	22.02	24.87	25.8
5	12	2.8924	1.9386	1.3196	0.8180	17.26	27.46	31.83	34.12
6	15	2.7746	1.8386	1.2410	0.7461	20.63	31.2	35.89	39.91
7	20	2.6054	1.6791	1.1124	0.6942	25.47	37.17	42.53	44.09
8	30	2.4310	1.5158	0.9936	0.6046	30.46	43.28	48.67	51.31
9	40	2.2342	1.3138	0.8836	0.5105	36.09	50.84	54.35	58.89
10	50	1.9720	1.0740	0.7429	0.4109	43.59	59.81	61.62	66.91
11	60	1.8035	0.9078	0.6518	0.3694	48.41	66.03	66.33	70.25
12	90	1.5486	0.7480	0.4977	0.2757	55.7	72.01	74.29	77.8
13	120	1.3406	0.5984	0.4222	0.2456	61.65	77.61	78.19	80.22
14	180	1.2228	0.4706	0.2971	0.1781	65.02	82.39	84.65	85.66
15	240	1.0938	0.4383	0.2766	0.1542	68.71	83.6	85.71	87.58
16	300	0.9603	0.4468	0.2780	0.1499	72.53	83.28	85.64	87.93

ตารางที่ ง-3 ผลการทดลองที่อุณหภูมิตั้งที่ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และ ความเร็วรอบการกวาด 600 รอบต่อนาที

ตัวอย่าง ที่	เวลา (นาที)	อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น				อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น			
		1:1	1:2.5	1: 5	1:10	1:1	1:2.5	1:5	1:10
		ความเข้มข้นของกรดลอิริก (โมล/ลิตร)				ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอิริก			
1	0	3.3600	2.5219	1.7814	1.1501	3.93	5.54	7.49	7.38
2	3	2.9589	2.0448	1.4346	0.8637	15.4	23.41	25.5	30.44
3	6	2.6717	1.6200	1.1115	0.6600	23.61	39.32	42.28	46.85
4	9	2.3766	1.4382	0.9778	0.5790	32.05	46.13	49.22	53.37
5	12	1.9908	1.2300	0.8334	0.5002	43.08	53.93	56.72	59.72
6	15	1.7120	1.1144	0.7144	0.4341	51.05	58.26	62.9	65.04
7	20	1.4557	0.8960	0.6035	0.3494	58.38	66.44	68.66	71.86
8	30	1.2423	0.6944	0.4937	0.2892	64.48	73.99	74.36	76.71
9	40	1.1147	0.6290	0.3728	0.2226	68.13	76.44	80.64	82.07
10	50	1.0244	0.5727	0.2860	0.1522	70.71	78.55	85.15	87.74
11	60	1.0090	0.5155	0.2692	0.1285	71.15	80.69	86.02	89.65
12	90	0.9929	0.4742	0.2172	0.0885	71.61	82.24	88.72	92.87
13	120	0.9776	0.4128	0.1835	0.0929	72.05	84.54	90.47	92.52
14	180	0.9580	0.3762	0.1851	0.0978	72.61	85.91	90.39	92.12
15	240	0.9261	0.3719	0.1693	0.0991	73.52	86.07	91.21	92.02
16	300	0.9282	0.3746	0.1564	0.0964	73.46	85.97	91.88	92.24

ตารางที่ ง-4 ผลการทดลองที่อุณหภูมิตั้งที่ 30 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และ ความเร็วรอบการกวาด 600 รอบต่อนาที

ตัวอย่าง ที่	เวลา (นาที)	อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น				อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น			
		1:1	1:2.5	1:5	1:10	1:1	1:2.5	1:5	1:10
		ความเข้มข้นของกรดลอริก (โมล/ลิตร)				ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดลอริก			
1	0	3.3647	2.5004	1.7835	1.0790	3.75	6.66	7.99	12.69
2	3	2.6802	1.7442	1.1785	0.6953	23.33	34.89	39.2	43.74
3	6	2.0887	1.3185	0.9289	0.5403	40.25	50.78	52.08	56.28
4	9	1.5070	1.0287	0.7038	0.4238	56.89	61.6	63.69	65.71
5	12	1.2480	0.7072	0.4493	0.2771	64.3	73.6	76.82	77.58
6	15	1.0921	0.5853	0.3698	0.2194	68.76	78.15	80.92	82.25
7	20	0.9502	0.4723	0.3140	0.1812	72.82	82.37	83.8	85.34
8	30	0.8911	0.3646	0.2547	0.1178	74.51	86.39	86.86	90.47
9	40	0.8233	0.3713	0.1950	0.1185	76.45	86.14	89.94	90.41
10	50	0.7610	0.3598	0.1923	0.1105	78.23	86.57	90.08	91.06
11	60	0.7048	0.3737	0.1752	0.0969	79.84	86.05	90.96	92.16
12	90	0.6936	0.3504	0.1715	0.0973	80.16	86.92	91.15	92.13
13	120	0.6946	0.3745	0.1708	0.0866	80.13	86.02	91.19	92.99
14	180	0.6820	0.3434	0.1746	0.0844	80.49	87.18	90.99	93.17
15	240	0.6436	0.3461	0.1665	0.0850	81.59	87.08	91.41	93.12
16	300	0.6404	0.3424	0.1599	0.0788	81.68	87.22	91.75	93.62

ภาคผนวก จ

ผลการทดลองโดยใช้กรดสแตียริกเป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยา

ตารางที่ จ-1 ผลการทดลองที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วรอบการกวน 600 รอบต่อนาที

ตัวอย่าง ที่	เวลา (นาที)	อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น				อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น			
		1:1	1:2.5	1:5	1:10	1:1	1:2.5	1:5	1:10
		ความเข้มข้นของกรดสแตียริก (โมล/ลิตร)				ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดสแตียริก			
1	0	2.4997	2.0580	1.5814	1.0486	1.33	1.05	1.30	3.61
2	3	2.4485	2.0064	1.5386	0.9803	3.35	3.53	3.97	9.89
3	6	2.4103	1.9827	1.4924	0.9693	4.86	4.67	6.85	10.90
4	9	2.3789	1.9255	1.4649	0.9496	6.10	7.42	8.57	12.71
5	12	2.3429	1.8604	1.3652	0.8889	7.52	10.55	14.79	18.29
6	15	2.2722	1.7872	1.3042	0.8621	10.31	14.07	18.60	20.76
7	20	2.2175	1.7335	1.2363	0.8204	12.47	16.65	22.84	24.59
8	30	2.1083	1.5944	1.1842	0.7670	16.78	23.34	26.09	29.50
9	40	1.9049	1.5093	1.1220	0.7313	24.81	27.43	29.97	32.78
10	50	1.8038	1.4322	1.0608	0.6951	28.80	31.14	33.79	36.11
11	60	1.7116	1.3230	0.9850	0.6512	32.44	36.39	38.52	40.14
12	90	1.5775	1.2431	0.9195	0.5938	37.73	40.23	42.61	45.42
13	120	1.4929	1.1688	0.8512	0.5450	41.07	43.80	46.87	49.90
14	180	1.3209	1.0020	0.7604	0.4869	47.86	51.82	52.54	55.24
15	240	1.1788	0.8300	0.5930	0.3873	53.47	60.09	62.99	64.40
16	300	1.1593	0.7656	0.5878	0.3741	54.24	63.19	63.31	65.61

ตารางที่ ๑-2 ผลการทดลองที่อุณหภูมิตั้งที่ 20 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วยกการกวาน 600 รอบต่อนาที

ตัวอย่าง ที่	เวลา (นาที)	อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น				อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น			
		1:1	1:2.5	1:5	1:10	1:1	1:2.5	1:5	1:10
		ความเข้มข้นของกรดสเตียริก (โมล/ลิตร)				ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดสเตียริก			
1	0	2.5175	2.0574	1.5778	1.0654	0.62	1.34	1.41	2.80
2	3	2.4795	1.9896	1.4941	1.0064	2.12	4.59	6.64	8.18
3	6	2.4228	1.9043	1.4181	0.9526	4.36	8.68	11.39	13.09
4	9	2.3445	1.8286	1.3663	0.9035	7.45	12.31	14.63	17.57
5	12	2.2829	1.7250	1.2867	0.8411	9.88	17.28	19.6	23.26
6	15	2.2274	1.6130	1.1857	0.7988	12.07	22.65	25.91	27.12
7	20	2.0815	1.3548	1.0075	0.6520	17.83	35.03	37.05	40.52
8	30	1.8568	1.2118	0.9090	0.5958	26.70	41.89	43.20	45.64
9	40	1.5838	1.0354	0.7756	0.5086	37.48	50.35	51.54	53.60
10	50	1.4085	0.8802	0.6635	0.4248	44.40	57.79	58.54	61.24
11	60	1.3059	0.8335	0.6165	0.3854	48.45	60.03	61.48	64.84
12	90	1.0652	0.6285	0.4532	0.3039	57.95	69.86	71.68	72.27
13	120	0.9317	0.5105	0.3417	0.2224	63.22	75.52	78.65	79.71
14	180	0.9216	0.3868	0.2870	0.1436	63.62	81.45	82.07	86.90
15	240	0.9170	0.3881	0.2559	0.1359	63.80	81.39	84.01	87.60
16	300	0.9127	0.3095	0.2149	0.1274	63.97	85.16	86.57	88.38

ตารางที่ ๑-3 ผลการทดลองที่อุณหภูมิตั้งที่ 25 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วยรอบการกวน 600 รอบต่อนาที

ตัวอย่าง ที่	เวลา (นาที)	อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น				อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น			
		1:1	1:2.5	1:5	1:10	1:1	1:2.5	1:5	1:10
		ความเข้มข้นของกรดสเตียริก (โมล/ลิตร)				ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดสเตียริก			
1	0	2.4868	2.0374	1.5389	1.0772	1.80	2.04	3.48	1.32
2	3	2.2662	1.8028	1.3163	0.8655	10.51	13.32	17.44	20.71
3	6	2.0062	1.6054	1.1872	0.7773	20.78	22.81	25.54	28.79
4	9	1.7785	1.4018	1.0215	0.6869	29.77	32.60	35.93	37.07
5	12	1.6415	1.2156	0.8868	0.5732	35.18	41.55	44.38	47.49
6	15	1.4665	1.0206	0.7580	0.4988	42.09	50.93	52.46	54.31
7	20	1.2616	0.8798	0.6301	0.4085	50.18	57.70	60.48	62.58
8	30	1.1051	0.7144	0.5152	0.3344	56.36	65.65	67.69	69.37
9	40	0.9894	0.6006	0.4177	0.2678	60.93	71.12	73.80	75.47
10	50	0.9213	0.5493	0.3591	0.2124	63.62	73.59	77.48	80.54
11	60	0.8729	0.5068	0.3028	0.1711	65.53	75.63	81.01	84.33
12	90	0.8238	0.3178	0.2425	0.1343	67.47	84.72	84.79	87.70
13	120	0.7686	0.2612	0.1523	0.0877	69.65	87.44	90.45	91.97
14	180	0.7509	0.2471	0.1414	0.0741	70.35	88.12	91.13	93.21
15	240	0.7587	0.2500	0.1424	0.0689	70.04	87.98	91.07	93.69
16	300	0.7772	0.2215	0.1355	0.0728	69.31	89.35	91.50	93.33

ตารางที่ ๑-4 ผลการทดลองที่อุณหภูมิตั้งที่ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 700 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว และความเร็วยรอบการกวน 600 รอบต่อนาที

ตัวอย่าง ที่	เวลา (นาที)	อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น				อัตราส่วนโดย โมลของสารตั้งต้น			
		1:1	1:2.5	1:5	1:10	1:1	1:2.5	1:5	1:10
		ความเข้มข้นของกรดสเตียริก (โมล/ลิตร)				ค่าร้อยละการเปลี่ยนแปลง ของกรดสเตียริก			
1	0	2.4825	1.9798	1.5036	1.0264	1.97	4.31	5.81	5.93
2	3	1.9755	1.5559	1.1022	0.7366	21.99	24.80	30.95	32.49
3	6	1.7248	1.2913	0.8914	0.5940	31.89	37.59	44.16	45.56
4	9	1.3490	1.0337	0.6154	0.4027	46.73	50.04	61.45	63.09
5	12	1.1616	0.8398	0.4291	0.3269	54.13	59.41	73.12	70.04
6	15	0.9843	0.6571	0.3614	0.2275	61.13	68.24	77.36	79.15
7	20	0.8028	0.4819	0.2342	0.1320	68.30	76.71	85.33	87.90
8	30	0.6250	0.4095	0.1871	0.1076	75.32	80.21	88.28	90.14
9	40	0.5969	0.2818	0.1571	0.0960	76.43	86.38	90.16	91.20
10	50	0.5584	0.2810	0.1405	0.0848	77.95	86.42	91.20	92.23
11	60	0.5376	0.2677	0.1405	0.0682	78.77	87.06	91.20	93.75
12	90	0.4867	0.2584	0.1320	0.0703	80.78	87.51	91.73	93.56
13	120	0.4890	0.2313	0.1494	0.0586	80.69	88.82	90.64	94.63
14	180	0.4938	0.2290	0.1122	0.0549	80.50	88.93	92.97	94.97
15	240	0.4857	0.2309	0.0974	0.0537	80.82	88.84	93.90	95.08
16	300	0.4817	0.2214	0.1113	0.0565	80.98	89.30	93.03	94.82

ภาคผนวก จ

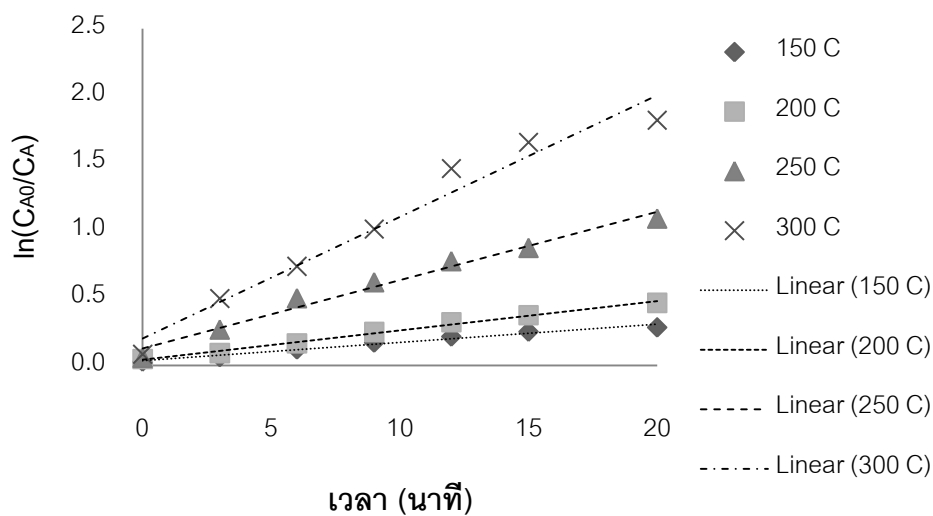
ผลการวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์

ตารางที่ จ-1 ค่าความแปรปรวนจากกราฟความสัมพันธ์ของแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับสองแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดลอริกและกรดสเตียริกกับเอทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริก/กรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:1 ที่อุณหภูมิต่างๆ

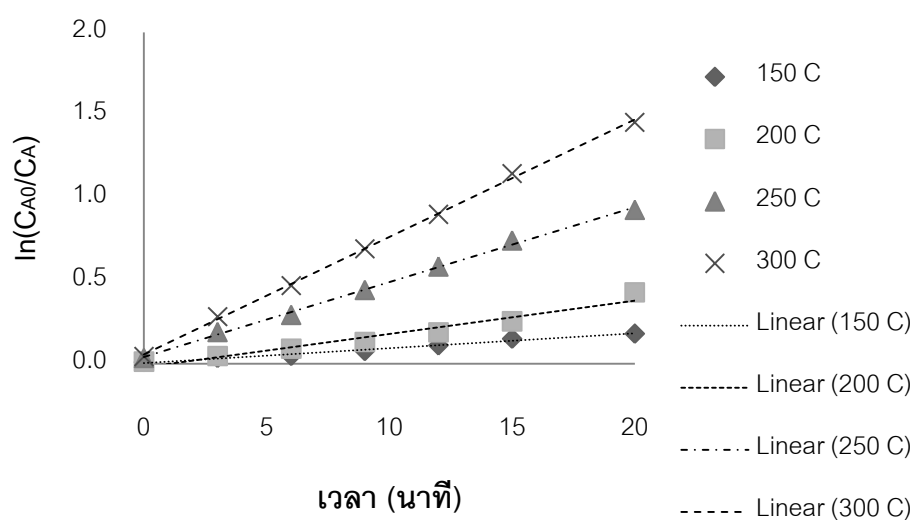
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ค่าความแปรปรวนจากกราฟ, R^2	
	กรดลอริก	กรดสเตียริก
150	0.9897	0.9881
200	0.9975	0.9766
250	0.9797	0.9946
300	0.9857	0.9922

ตารางที่ จ-2 ค่าความแปรปรวนจากกราฟความสัมพันธ์ของแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดลอริกและกรดสเตียริกกับเอทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ

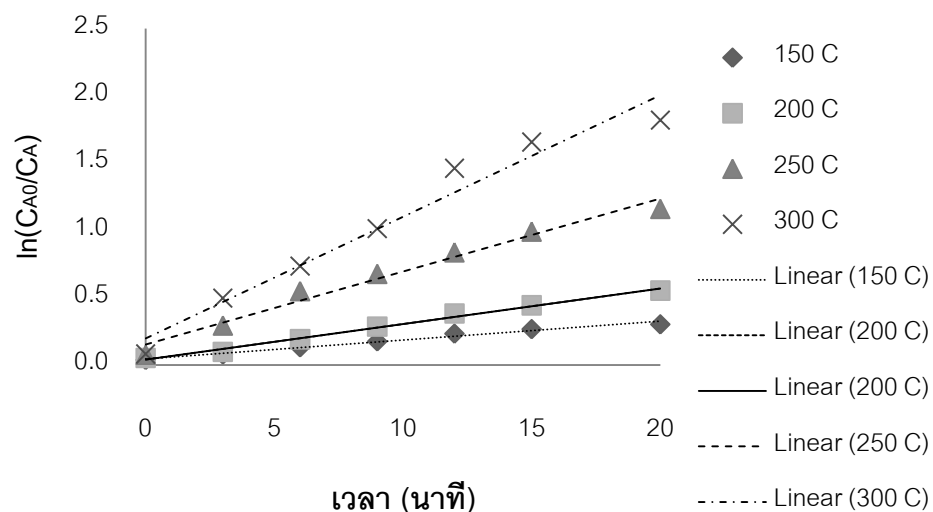
อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ค่าความแปรปรวนจากกราฟ, R^2					
	อัตราส่วนโดยโมลของ สารตั้งต้น 1:2.5		อัตราส่วนโดยโมลของ สารตั้งต้น 1:5		อัตราส่วนโดยโมลของสาร ตั้งต้น 1:10	
	กรดลอริก	กรดสเตียริก	กรดลอริก	กรดสเตียริก	กรดลอริก	กรดสเตียริก
150	0.9746	0.9835	0.9791	0.9778	0.9275	0.9743
200	0.9931	0.9501	0.9920	0.9691	0.9826	0.9673
250	0.9802	0.9976	0.9769	0.9976	0.9685	0.9935
300	0.9631	0.9989	0.9631	0.9932	0.9702	0.9966



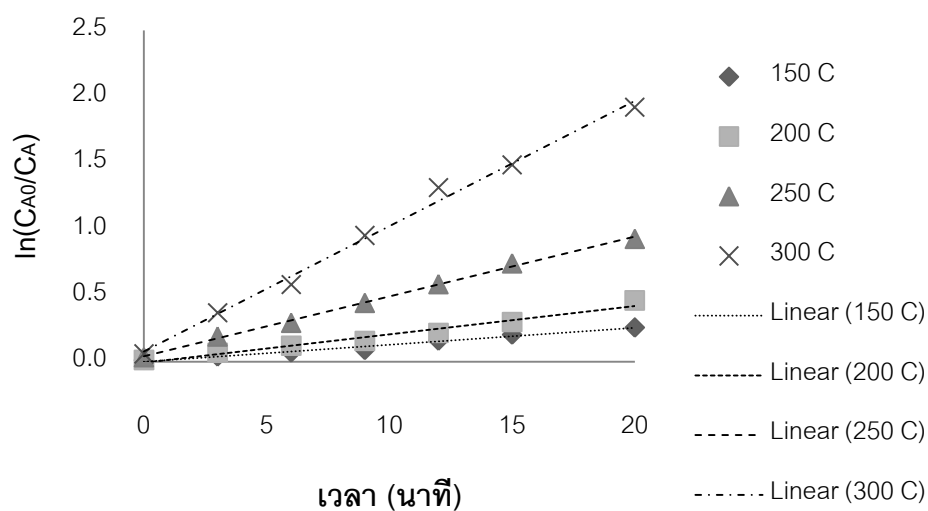
รูปที่ จ-1 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยาเอส-เทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอล 1:2.5 ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส



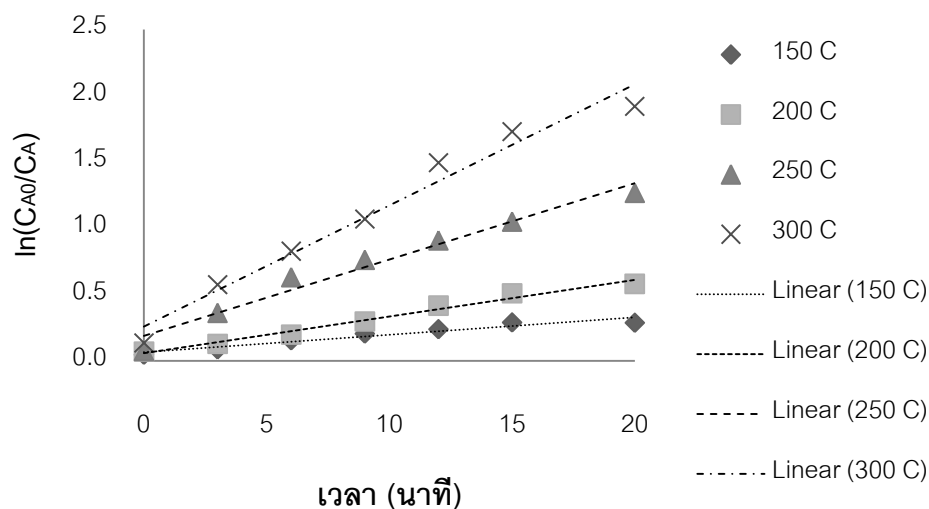
รูปที่ จ-2 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยาเอส-เทอร์ริฟิเคชันแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:2.5 ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส



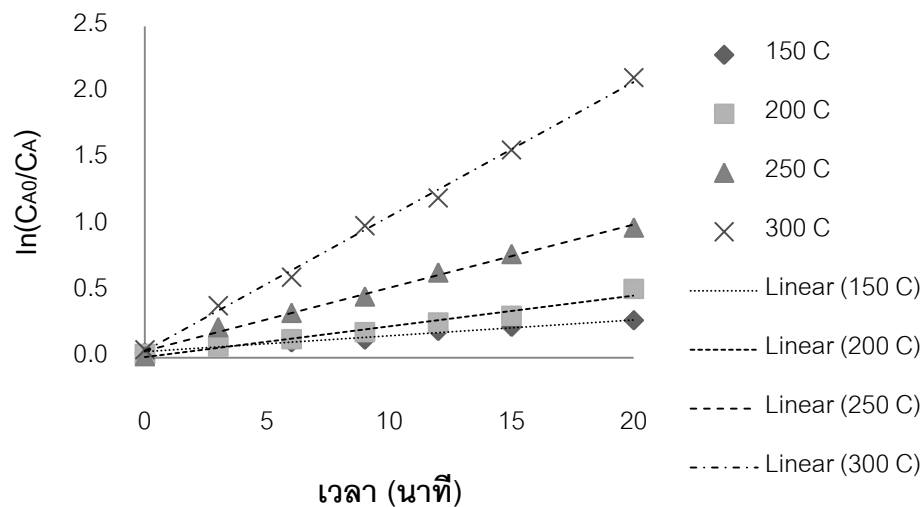
รูปที่ ๓-3 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยา เอส-เทอร์ริฟิเคชัน แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลอริกต่อเอทานอล 1:5 ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส



รูปที่ ๓-4 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยา เอส-เทอร์ริฟิเคชัน แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดสเตียริกต่อเอทานอล 1:5 ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส



รูปที่ ๕-5 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิกิริยา อันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยา เอส-เทอร์ริฟิเคชัน แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลิวริกต่อเอทานอล 1:10 ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส



รูปที่ ๕-6 ผลการทดสอบแบบจำลองแบบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับของปฏิกิริยา เอส-เทอร์ริฟิเคชัน แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกรดลิวริกต่อเอทานอล 1:10 ที่อุณหภูมิ 150 200 250 และ 300 องศาเซลเซียส

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาว ตติยา กำแหงเดชพล เกิดเมื่อวันที่ 4 ตุลาคม พ.ศ. 2530 ที่จังหวัด กรุงเทพมหานคร มีพี่น้องรวม 2 คน เป็นบุตรสาวคนโตของครอบครัว ในปีการศึกษา 2551 สำเร็จ การศึกษาในหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จาก มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ และในปี พ.ศ. 2552 ได้ศึกษาต่อในหลักสูตร วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรม เคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย จนสำเร็จการศึกษา