

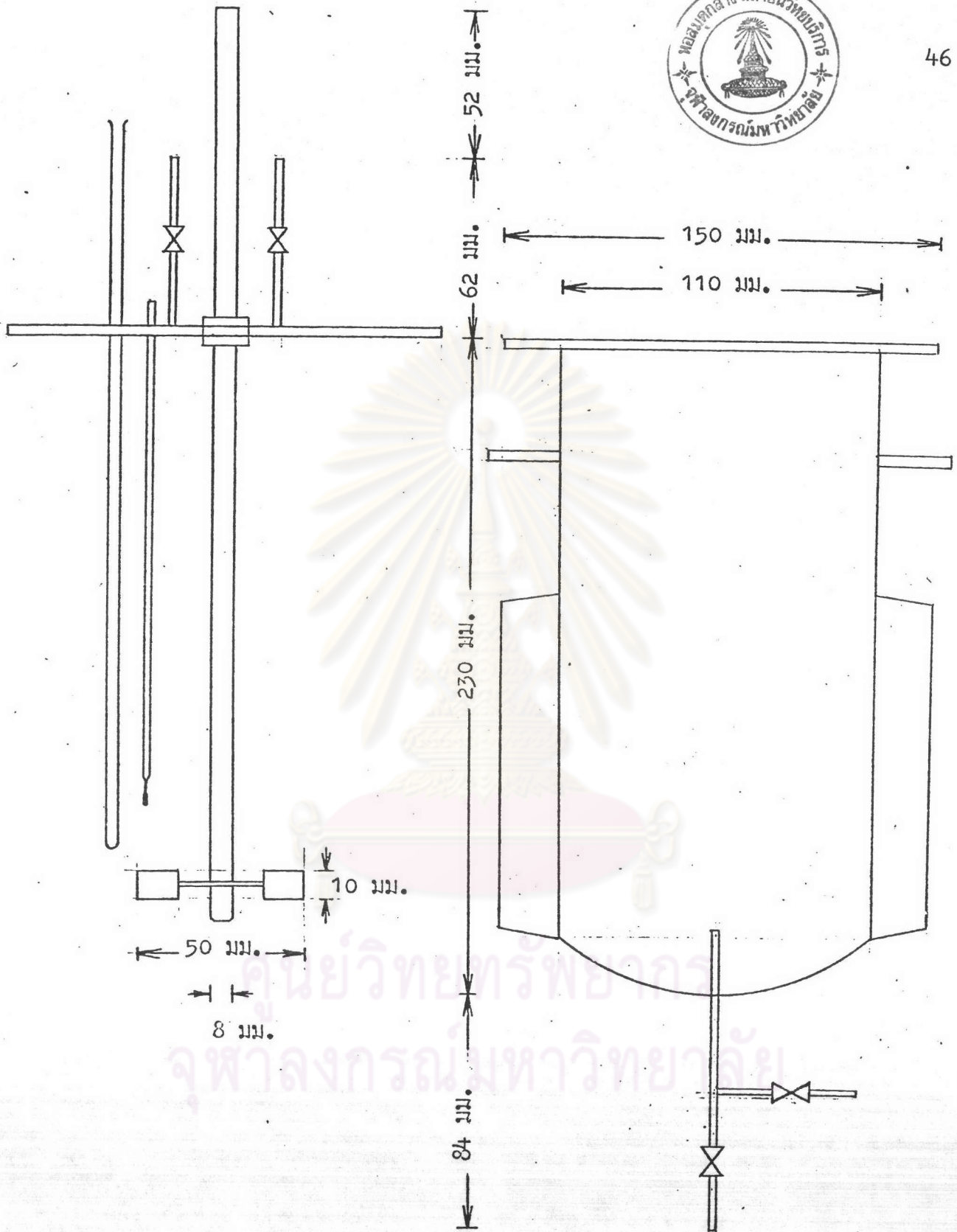
อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

ในการศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาการผิยเอสเทอร์จากน้ำมันพืชและไฮดรอกไซด์นั้น จะต้องทราบการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากกระบวนการทางเคมีของสารโคสารหนึ่ง จึงเลือกติดตามปริมาณเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นที่เวลาต่าง ๆ โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบไม่ต่อเนื่องในการศึกษา โดยมีท่อสำหรับเก็บตัวอย่างที่เวลาต่าง ๆ ทำการทดลองที่อุณหภูมิคงที่ ตัวเครื่องปฏิกรณ์จะถูกทำให้ร้อนด้วยขดลวดความร้อนซึ่งตั้งอยู่ทางคานนอก และควบคุมอุณหภูมิด้วยเทอร์โมเสตัท (thermostat) เพื่อควบคุมอุณหภูมิให้คงที่ตลอดการทดลอง สารที่ใช้ในการทดลองจะถูกกวนด้วยใบพัด โดยใช้มอเตอร์แบบปรับความเร็วรอบได้ ใบพัดที่ใช้เป็นแบบเดี่ยวตลอดการทดลอง และใช้ความเร็วรอบเดียว เพื่อตัดผลกระทบจากการถ่ายเทมวลสารออกไป

3.1.1 เครื่องปฏิกรณ์เคมี มีลักษณะดังรูปที่ 16 ตัวเครื่องปฏิกรณ์ทำด้วยเหล็กไร้สนิม ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 110 มิลลิเมตร มีความยาวตั้งแต่ปากถังถึงก้นถัง 230 มิลลิเมตร ส่วนก้นถังมีลักษณะโค้งครึ่งวงกลม และมีท่อสำหรับเก็บตัวอย่างที่เวลาต่าง ๆ โยล์เข้าไปภายในลึก 25 มิลลิเมตร มีวาล์วขนาด $\frac{1}{8}$ นิ้ว สำหรับเปิดปิดติดอยู่คานนอก 2 ตัว ทำมุม 90 องศา ซึ่งกันและกัน ขดลวดให้ความร้อนห่างจากขอบบน 90 มิลลิเมตร และห่างจากก้นถังเท่ากับ 20 มิลลิเมตร ขดลวดให้ความร้อนนี้ใช้ไฟ 220 โวลต์ มีเหล็กไร้สนิมปิดทับอีกชั้นหนึ่ง เครื่องปฏิกรณ์นี้มีปริมาตร 2.2 ลิตร

เครื่องปฏิกรณ์จะถูกปิดด้วยฝาปิดซึ่งทำด้วยเหล็กไร้สนิม เบอร์ 316 มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 150 มิลลิเมตร มีความหนา $\frac{1}{4}$ นิ้ว ตรงกลาง มีใบพัดสำหรับกวนติดอยู่ โดยมีความยาวจากฝาปิดลงไป 200 มิลลิเมตร และจากฝาปิดขึ้นไป 115 มิลลิเมตร เพื่อติดกับมอเตอร์แบบปรับความเร็วได้ มีวาล์ว 2 ตัว ขนาด $\frac{1}{8}$ นิ้ว ติดอยู่บนฝาปิด สำหรับม้อนสารเคมีที่ใช้ในการทดลองเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ มีท่อขนาดเล็กสำหรับใส่สาย thermocouple มีความยาวจากฝาปิดลงไปเท่ากับ 180 มิลลิเมตร และมี



รูปที่ 16 แสดงลักษณะและขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ทดลอง

เทอร์โมเสลท์ ทึดคอยูทว ย ฝ่ามิกนึยึคกิกไว้สี่คานกับตัวเครื่องปฏิกรณ โดยม้วงแหวน (O-ring) ซึ่งทำค้วยขางชั้นอยู่ตรงกลาง เพื่อป้องกันกรรั่วซึม

3.1.2 มอเตอร์ปรับความเร็ว เป็นของบริษั Tokyo Rikakikai co., Ltd. ปรับความเร็วรอบได้ตั้งแต่ 50 ถึง 240 รอบต่อนาที (rpm) ที่จับใบพัดมีลักษณะคล้ายปากจับของสว่าน เพื่อให้จับใบพัดได้หลายแบบ

3.1.3 Oil bath ใช้เพื่อทำให้สารตั้งต้นมีอุณหภูมิสูงขึ้น ประกอบค้วยเตาขลวกไฟฟ้าแบบธรรมดา ถ่นนำมาคอกับเครื่องควบคุมอุณหภูมิแบบอิเล็กทรอนิกส์ เพื่อให้ควบคุมอุณหภูมิได้คงที่ยิ่งขึ้น น้ำมันที่ใช้เป็นน้ำมันพาราฟิน

3.1.4 เครื่อง gas-chromatography เป็นของบริษั Tracor, Inc. แห่งสหรัฐอเมริกา แบบ Tracor 560 gas-chromatography ใช้เพื่อหาชนิดและปริมาณเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นที่เวลาต่าง ๆ โดย detector ที่ใช้เป็นแบบ FID (flame ionization detector) คอส์มันที่ใช้เป็นแบบแก้ว ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง $\frac{1}{4}$ นิ้ว บรรจุค้วย packing ชนิด 5% OV-1 ใช้ก๊าซไนโตรเจน (nitrogen) เป็นก๊าซพา (carrier gas) มีก๊าซไฮโดรเจน (hydrogen) และอากาศยัค (air) เป็นก๊าซสำหรับ detector โดยมี Tracor TS-10 recorder คอโคยตรงกับเครื่อง gas-chromatography เพื่อบันทึกลักษณะ peak ที่เกิดขึ้น

3.2 สารที่ใช้ในการทดลอง

น้ำมันมะพร้าว

น้ำมันเนอโนเมล็คปาล์ม

โซล็ค

เมทธิลแอลกอฮอล์ (commercial grade methyl alcohol)

โซเคียมเมทอกโซค ของบริษั Fluka AG. แห่ง Switzerland
ชนิด Analytical Grade

เฮกเซน (hexane) ของบริษัท Fisher Scientific
 แห่งสหรัฐอเมริกา ชนิด chromatographic grade

เมทิลเอสเทอร์มาตรฐาน (standard methyl esters)
 ได้แก่ methyl laurate, methyl myristate, methyl palmitate, methyl
 stearate และ methyl linolenate ทั้งหมดเป็นของบริษัท Koch-Light
 Laboratories Ltd. แห่งประเทศอังกฤษ ชนิด chromatographic grade

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 การศึกษาคุณสมบัติของสารตั้งต้น ทำการทดลองเพื่อหาค่ากรก
 (acid value) และค่าสaponification (saponification value) ของน้ำมัน
 มะพร้าว น้ำมันเนื้อในเมล็ดปาล์มและโซสตัว เพื่อนำมาหาค่าน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ
 วัตถุดิบทั้งสามเพื่อเป็นแนวทางในการกำหนดอัตราส่วนของตัวทำปฏิกิริยา โดยใช้วิธี
 มาตรฐาน (ภาคผนวก ก.)

วัดความหนาแน่น (density) ของเมทิลแอลกอฮอล์ เพื่อหาเปอร์เซ็นต์
 ที่แน่นอนของแอลกอฮอล์

3.3.2 การหาปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ทั้งหมดที่เกิดขึ้น ทำการทดลอง
 โดยใช้ไขมันพืชทำปฏิกิริยากับเมทานอลที่มีจำนวนโมลมากเกินไป ตัวเร่งปฏิกิริยา
 คือ โซเดียมเมทอกไซด์ 1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันพืช เริ่ม
 ด้วยการชั่งสารตัวอย่าง คือ น้ำมันมะพร้าว แล้วนำไปไว้ใน oil bath เพิ่มอุณหภูมิ
 ให้เป็น 50°c ส่วนเมทานอล ซึ่งชั่งมาปริมาณเท่ากัน จะเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไป
 แล้วใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบไม่ต่อเนื่อง เพิ่มอุณหภูมิให้เป็น 50°c หลังจากนั้นทำ
 การเตรียมขวดสำหรับเก็บตัวอย่างที่เวลาต่าง ๆ โดยใช้ขวดตัวอย่างขนาดเล็ก เติม
 เฮกเซนลงไป 20 มิลลิลิตร โดยใช้ burette บิคว์บอลูมิเนียมฟอสฟอรัส และฟอสฟอรัส
 แล้วนำไปชั่งน้ำหนักโดยละเอียด

เติมน้ำมันมะพร้าวลงในเครื่องปฏิกรณ์อย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นเพิ่ม
 ความเร็วรอบใบพัด โดยการปรับที่มอเตอร์ให้ความเร็วรอบใบพัดเป็น 200 รอบต่อนาที

เริ่มจับเวลา ใช้ช็อคเก็บตัวอย่างที่เตรียมเอาไว้ เก็บตัวอย่างหลังจากเวลาผ่านไป 1 นาที โดยเปิดวาล์วด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ให้ของเหลวที่ค้างอยู่ในท่อเก็บตัวอย่างไหลออกมาหมด แล้วจึงเก็บตัวอย่างที่ออกมาจากในถังประมาณ 2-3 กรัม ลงในช็อคตัวอย่างที่มีเฮกเซนอยู่ 20 กรัม เขย่าเพื่อให้เฮกเซนสกัดเอาเมทิลเอสเทอร์ และ triglyceride ที่เหลือออกมา ทำให้เมทานอลและกลีเซอรอลแยกออกไป จากนั้นนำตัวอย่างไปชั่งน้ำหนักแล้วเก็บไว้ในตู้เย็น การที่ความเข้มข้นของ triglyceride ในเฮกเซนน้อย การแยกชั้นของเมทานอลกับเฮกเซนและการเก็บตัวอย่างไว้ในที่ ๆ มีอุณหภูมิต่ำ ทำให้โอกาสที่จะเกิดปฏิกิริยากันน้อยมาก เก็บตัวอย่างทำนองเดียวกันนี้ที่เวลา 4, 9, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150, 180, 210 และ 240 นาที ตามลำดับ เพื่อนำไปหาชนิดและปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น ทำการทดลองแบบเดียวกันนี้กับน้ำมันเนื้อในเมล็ดปาล์มและไซส์ต์ โดยปริมาณสารตั้งต้นในการทดลองประมาณ 500-600 มิลลิลิตร (ปริมาณสารที่ใช้ในแต่ละการทดลองโดยละเอียด แสดงไว้ในภาคผนวก ข.)

จากนั้นใช้วิธีเดียวกันนี้ทดลองเพื่อศึกษา

(1) ผลกระทบของอัตราส่วนโมลต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา มีตัวแปรดังนี้ อัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:3 และ 1:6 โมล อุณหภูมิ 50°C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักน้ำมันพืช

(2) ผลกระทบของอุณหภูมิ มีตัวแปรดังนี้ อัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:6 โมล อุณหภูมิ 40°C , 50°C และ 60°C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักน้ำมันพืช

(3) ผลกระทบของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา มีตัวแปรดังนี้ อัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:6 โมล อุณหภูมิ 50°C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0%, 0.5%, 1% และ 1.5% โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักน้ำมันพืช

(4) ทดลองผลิตเมทิลเอสเทอร์จากไซส์ต์ ใช้ไซส์ต์ต่อเมทานอล 1:6 โมล อุณหภูมิ 60°C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักไซส์ต์

ขั้นตอนการทดลองแสดงดังรูปที่ 17 การกำหนดชื่อตัวอย่างที่สภาวะและตัวแปรต่าง ๆ แสดงดังตารางที่ 14 บริเวณที่ทำการทดลองดังรูปที่ 18

1. น้ำมันพืช

2. batch reactor

3. มอเตอร์ปรับสปีด

4. oil bath

5. temperature controller

6. thermo stat

7. temperature indicator

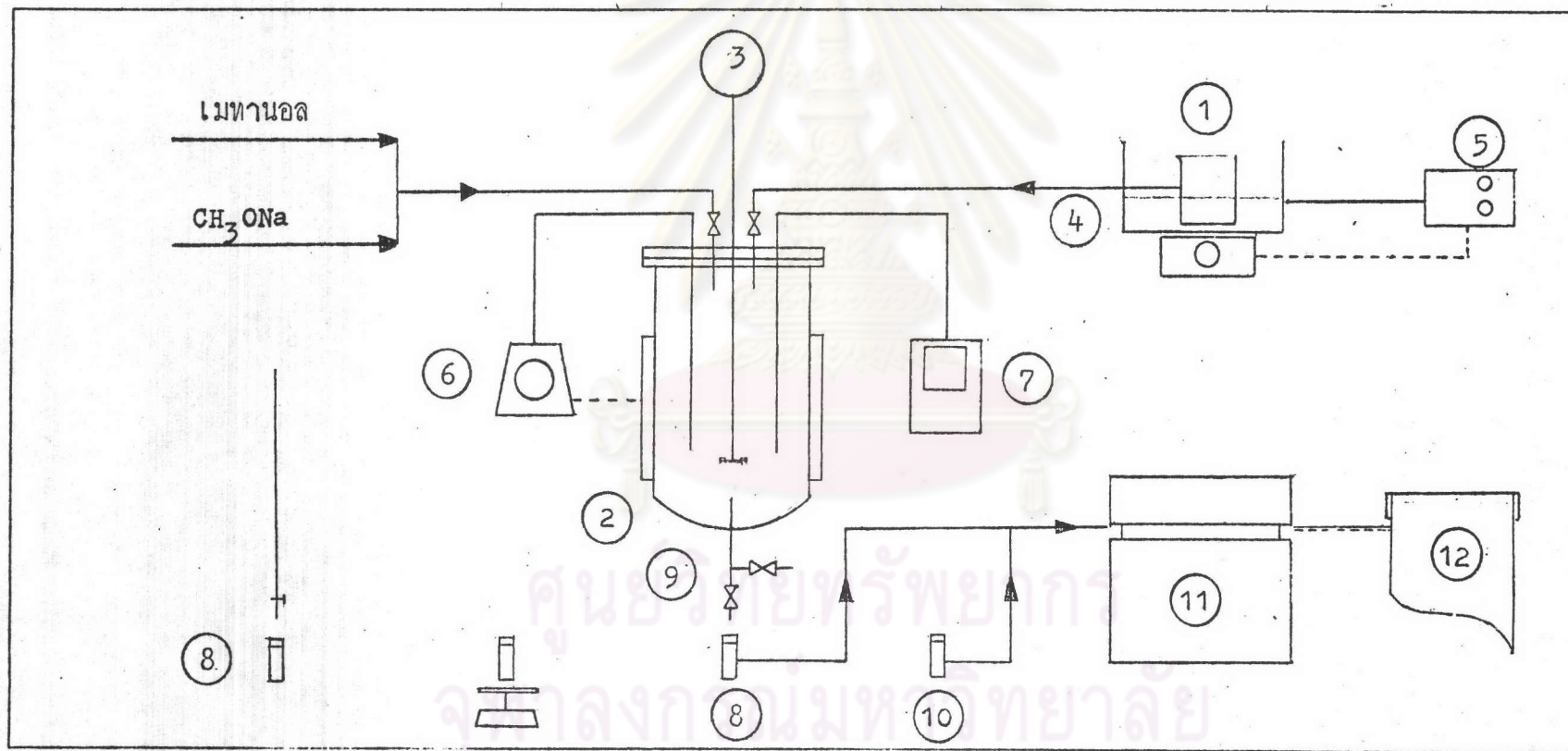
8. ขวดตัวอย่าง

9. วาล์วเก็บตัวอย่าง

10. standard

11. gas-chromatography

12. recorder



รูปที่ 17 แสดง flow diagram ของกระบวนการทดลองผลิตเมทิลเอสเตอร์จากน้ำมันพืชและโซเดียม

ตารางที่ 14 สภาวะและตัวแปรต่าง ๆ ที่ใช้ศึกษา

อักษรที่ใช้นำชื่อตัวอย่าง C = น้ำมันมะพร้าว
P = น้ำมันเนื้อในเมล็ดปาล์ม
T = โซลิตัว

ชื่อ ตัวอย่าง	ตัวแปร	อัตราส่วนโมล (ตัวอย่าง: เมทานอล)	อุณหภูมิ (°C)	ตัวเร่งปฏิกิริยา (% เทียบกับ ตัวอย่าง)	เวลา (นาที)
A		1 : excess	50	1.0	1,4,9,15,30,45,60, 90,120,150,180,210, 240
B		1 : 3	50	1.0	1,4,9,15,30,45,60, 90,120
C		1 : 6	50	1.0	1,4,9,15,30,45,60, 90,120
D		1 : 6	40	1.0	1,4,9,15,30,45,60, 90,120
E		1 : 6	60	1.0	1,4,9,15,30,45,60, 90,120
F		1 : 6	50	0.0	1,4,9,15,30,45,60, 90,120
G		1 : 6	50	0.5	1,4,9,15,30,45,60, 90,120
H		1 : 6	50	1.5	1,4,9,15,30,45,60, 90,120

- หมายเหตุ 1. ตัวอย่างที่เวลาต่าง ๆ จะใช้ตัวเลขย่อท้ายชื่อตัวอย่าง เช่น ที่เวลา 1 นาที ชื่อตัวอย่าง A ก็จะเป็น A_1 และ 4 นาที ก็คือ A_2 เช่นตัวอย่าง A_1-A_{13}
2. สำหรับสารตั้งต้นต่างชนิดกันจะใช้อักษรนำหน้าชื่อตัวอย่าง เช่น CA_1 หมายถึง ตัวอย่างจากน้ำมันมะพร้าวทำการทดลองที่สภาวะ A เก็บตัวอย่างที่เวลา 1 นาที

3.4 การหาชนิดและปริมาณเมทิลเอสเทอร์

การหาชนิดและปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้นั้น จะต้องใช้วิธี gas-chromatography ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้ (เครื่อง GC แสดงดังรูปที่ 19)

3.4.1 การเตรียมตัวอย่างมาตรฐาน เตรียมตัวอย่างมาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์ต่าง ๆ อันได้แก่ methyl laurate, methyl myristate, methyl palmitate, methyl stearate และ methyl linolenate โดยละลายใน เฮกเซน บริสุทธิ์ (chromatographic grade) ให้ได้ความเข้มข้นประมาณ $1.0 \mu\text{g}/\mu\text{l}$ แล้วเก็บไว้ในตู้เย็นสำหรับใช้ทดลองต่อไป

3.4.2 การเตรียมตัวอย่างจากการทดลอง เตรียมตัวอย่างจากการทดลอง โดยการทำให้เจือจาง ถ้าจำเป็น โดยการทดลองฉีดตัวอย่างลงในเครื่อง gas-chromatography ก่อน แล้วปรับความเข้มข้นให้ peak ที่ได้ออกมามีขนาดพอที่

3.4.3 การเตรียมเครื่อง gas-chromatography ใช้คอลัมน์ ชนิด 5% OV-1 ใส่ลงไปในเครื่อง gas-chromatography ปรับอัตราการไหลของไนโตรเจน เป็น 30 มิลลิลิตร/นาที อัตราการไหลของไฮโดรเจน เป็น 30 มิลลิลิตร/นาที และอากาศ 300 มิลลิลิตร/นาที ปรับอุณหภูมิของถ้ำเข้าคอลัมน์ (inlet temperature) เป็น 180°C และอุณหภูมิของ detector เป็น 240°C สำหรับอุณหภูมิของคอลัมน์จะใช้ program temperature จาก 150°C ถึง

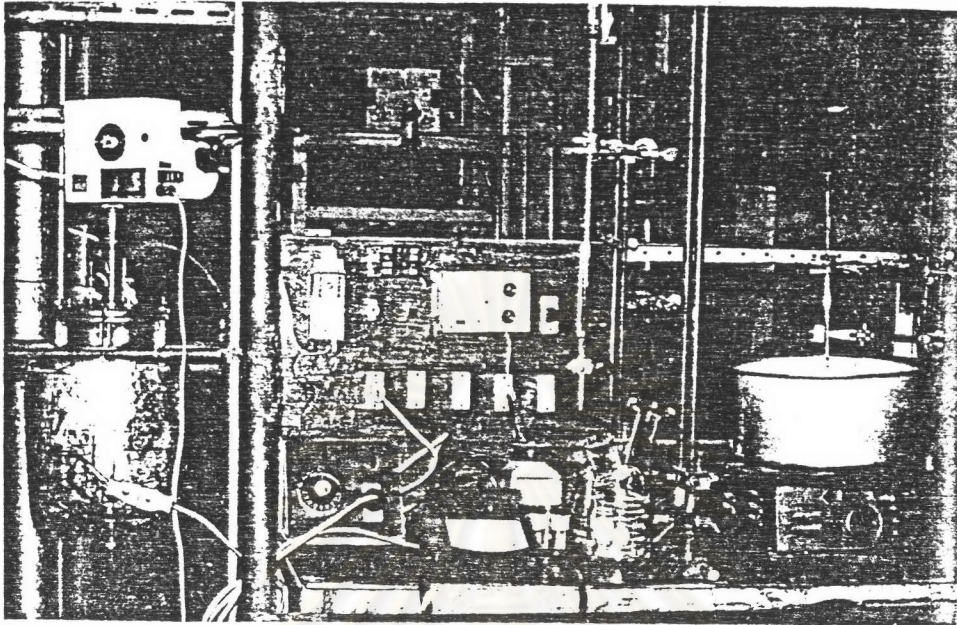
210°C ทั่วอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 10°C ก่อนที่ โดยให้คงอุณหภูมิไว้ที่ 150°C 3 นาที ก่อนการ program และเมื่ออุณหภูมิถึง 210°C ให้คงอุณหภูมิไว้ที่จุดนี้อีก 5 นาที สำหรับ out put attenuator จะปรับไว้ที่ 64

3.4.4 การเตรียม recorder ในการบันทึกลักษณะของ peak จะปรับความเร็วของกระดาษไว้ที่ 0.25 เซนติเมตรต่อนาที พร้อมกับเลื่อนเข็มมาไว้ที่จุดศูนย์

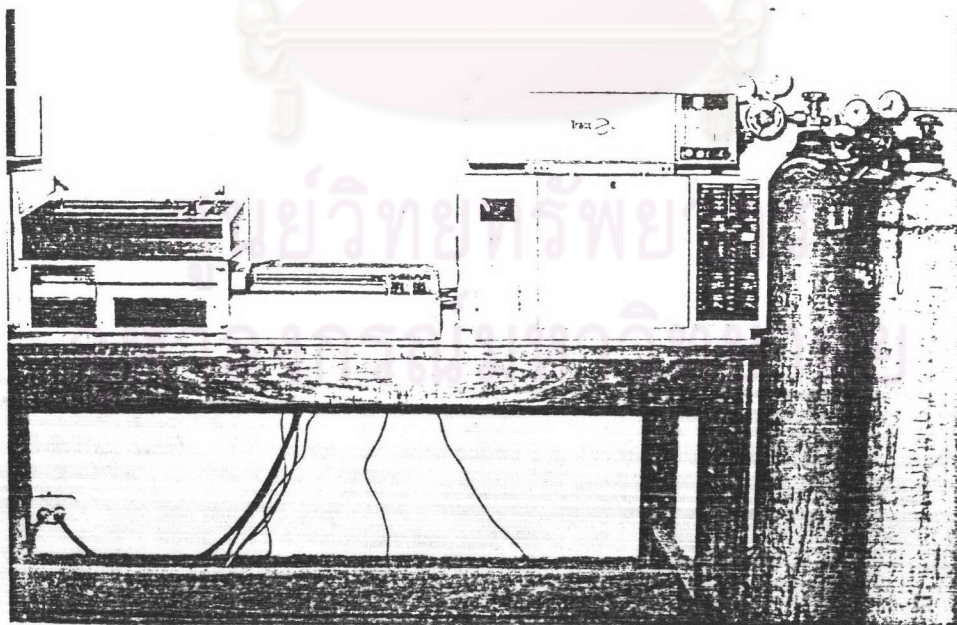
3.4.5 การฉีดตัวอย่าง ก่อนการฉีดตัวอย่างต้องรอให้อุณหภูมิทุกจุดที่ปรับไว้บนเครื่อง gas-chromatography ถึงจุดที่ตั้งไว้ตามข้อ 3.4.3 เสียก่อน แล้วจึงจุด flame detector รอประมาณ 30 นาที ก็เริ่มฉีดตัวอย่างได้ โดยใช้เข็มฉีดยาเฉพาะขนาดเล็ก (micro syringe) ขนาด 10 μ l ดูดตัวอย่างมาประมาณ 3-5 μ l ฉีดลงไปบนเครื่อง รอจน peak ที่ได้ออกมาทาง recorder จนหมด แล้วจึงฉีดตัวอย่างต่อไป โดยหลังจากฉีดตัวอย่าง 2 ตัวอย่าง ก็จะฉีดเมทิลเอสเทอร์มาตรฐาน สลับกันไปเรื่อย ๆ เพื่อยืนยันสภาพการทำงานของเครื่อง และใช้หาชนิดและปริมาณของเมทิลเอสเทอร์

3.4.6 การพิจารณาผล การจะกล่าวสารที่ได้เป็นเมทิลเอสเทอร์ชนิดใด และมีปริมาณเท่าใด ทำได้โดยการเปรียบเทียบ peak ที่ได้ เปรียบกับ peak ที่ได้จากเมทิลเอสเทอร์มาตรฐาน ถ้า peak ที่ได้มี retention time เท่ากัน ก็เป็นตัวอย่าง และปริมาณของสารก็เทียบได้จากความสูงของ peak ที่เกิดขึ้นจากตัวอย่าง เปรียบกับเมทิลเอสเทอร์ มาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 18 ภาพถ่ายบริเวณที่ทำการทดลอง



รูปที่ 19 ภาพถ่ายเครื่อง gas-chromatography