

การสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มเมล็ดในและเอทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง



นางสาวธนาทิพย์ อัครมดุงสิทธิ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6066-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS OF ETHYL ESTER FROM PALM KERNEL OIL AND ETHANOL WITH ALKALI CATALYST



Miss. Thanatip Assawaphadungsit

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology
Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974-17-6066-3

ธนาทิพย์ อัครผดุงสิทธิ์ : การสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มเมล็ดในและเอทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง. (SYNTHESIS OF ETHYL ESTER FROM PALM KERNEL OIL AND ETHANOL WITH ALKALI CATALYST) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ผศ.ดร. สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี, 92 หน้า. ISBN 974-17-6066-3.

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มเมล็ดในกับเอทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ โดยมีโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พารามิเตอร์หลักที่ศึกษาคือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน ชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยา จากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนโดยโมล ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และอุณหภูมิมีอันตรกิริยาต่อกัน ซึ่งภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์เอสเทอร์คือ อัตราส่วนโดยโมล 15:1 อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 3% และเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 นาที ร้อยละการเปลี่ยนของเอทิลเอสเทอร์ที่ดีที่สุดสำหรับภาวะนี้คือ 90% จากการวิเคราะห์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟี นอกจากนี้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เหมาะสมสำหรับน้ำมันที่มีค่ากรดไขมันสูงดังเช่นน้ำมันปาล์มเมล็ดใน สำหรับการศึกษาจลนพลศาสตร์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นอันดับหนึ่งกับความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ ค่าพลังงานกระตุ้น 2.7 kcal.mol⁻¹ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน 15:1

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา 2547.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4572316823 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: ETHYL ESTER / ETHANOL

THANATIP ASSAWAPHADUNGSIT : SYNTHESIS OF ETHYL ESTER FROM PALM
 KERNEL OIL AND ETHANOL WITH ALKALI CATALYST. THESIS ADVISOR :
 ASSOC.PROF.THARAPONG VITIDSANT, Ph.D, THESIS CO-ADVISOR : ASST.
 PROF.SANGOB TIP PONGSATABADEE , Ph.D, 92 pp. ISBN 974-17-6066-3.

A study was made on the transesterification of palm kernel oil with ethanol in batch reactor by using potassium hydroxide and sodium methoxide as catalysts. The major variables investigated were: molar ratio of ethanol/oil; types and amount of catalysts; reaction temperature; and reaction time. It was found that molar ratio, amount of potassium hydroxide, and reaction temperature played important roles for all conversions. The optimal condition to produce ethyl esters were found to be: molar ratio of ethanol/oil being 15:1; reaction temperature 80°C; 3% weight of potassium hydroxide; and 3 min reaction time. At this condition, the conversion was 90% determined from gas chromatographic analysis. Besides, sodium methoxide was found to be not suitable for high fatty acid oil such as palm kernel oil. The rate of reaction was first order with respect to concentration of triglycerides. The activation energy was 2.7 kcal.mol⁻¹ at molar ratio of ethanol / oil of 15:1.

สถาบันวิทยบริการ
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department.....Chemical Technology.....Student's signature.....

Field of study..Chemical Technology.....Advisor's signature.....

Academic year 2004..... Co-advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ อาจารย์ที่ปรึกษา และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบทิพย์ พงศ์สถาปดี อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมซึ่งได้กรุณาสละเวลาให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆในงานวิจัยมาโดยตลอด

ผู้วิจัยขอขอบคุณประธานและคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุกท่านที่ให้ความสนใจ พร้อมให้คำแนะนำต่องานวิจัยฉบับนี้ รวมทั้งคณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ให้การอบรมสั่งสอนด้านวิชาการตลอดมา

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือในการซ่อมและสร้างเครื่องมือ และอำนวยความสะดวกสิ่งต่างๆในห้องปฏิบัติการ และที่ขาดไม่ได้คือ กำลังใจจากเพื่อนๆและน้องๆในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกคน ที่ให้คำแนะนำและช่วยเหลือซ้ำๆเจ้ามาตลอด

ท้ายนี้ ผู้วิจัยขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา ที่ให้กำลังใจและสนับสนุนในด้านการเงินด้วยดีเสมอมา จนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูปภาพ	ฎ

บทที่

1	บทนำ.....	1
	1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
	1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	2
	1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
2	ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
	2.1 ไชมันและน้ำมัน	4
	2.1.1 กรดไขมัน	5
	2.1.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไขมัน	8
	2.1.3 การวิเคราะห์ทางเคมี.....	12
	2.1.4 สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์	12
	2.2 ปาล์มน้ำมัน.....	13
	2.3 ก्लीเซอรอล.....	14
	2.4 เอทานอล	14
	2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี.....	15
	2.5.1 ปฏิกิริยาการแทนที่.....	16
	2.5.2 อิทธิพลของเสตียริคบนนิวคลีโอฟิลิกซิตี	16
	2.6 การนำน้ำมันพืชหรือไฮดรอลมาใช้ในการเครื่องยนต์ดีเซล	18
	2.6.1 Blending	18
	2.6.2 Microemulsions	18

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.6.3 Pyrolysis	18
2.6.4 Transesterification	18
2.7 ไบโอดีเซล.....	21
2.8 น้ำมันดีเซล.....	21
2.9 สมบัติของน้ำมันดีเซล.....	21
2.9.1 คุณภาพการจุดติด	22
2.9.2 ค่าเกี่ยวกับการระเหย	22
2.9.3 ค่าเกี่ยวกับการไหล.....	23
2.9.4 ค่าเกี่ยวกับความสะอาด	23
2.10 การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา.....	23
2.10.1 วิธีวิเคราะห์ข้อมูลแบบอินทิกรัล	23
2.10.2 วิธีวิเคราะห์ข้อมูลแบบดิฟเฟอเรนเชียล.....	25
2.11.1 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	27
2.11.1 งานวิจัยภายในประเทศ	27
2.11.2 งานวิจัยนอกประเทศ	27
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	33
3.1 รูปแบบการศึกษา.....	33
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย.....	33
3.3 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย	34
3.4 วัตถุประสงค์.....	35
3.5 ขั้นตอนการวิจัย.....	35
3.5.1 วิเคราะห์สมบัติเบื้องต้น	35
3.5.2 ขั้นตอนการดำเนินงานทดลอง	35
3.5.3 การวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์.....	37
3.5.4 การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์.....	38
4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	39
4.1 ผลการศึกษาสมบัติสารตั้งต้นและน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว.....	39
4.2 ผลการศึกษาชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	40

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.2.1 ผลการเปลี่ยนแปลงปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์.....	40
4.2.2 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณโซเดียมเมทอกไซด์.....	46
4.3 ผลการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน.....	47
4.4 ผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ.....	50
4.5 ผลของการเปลี่ยนแปลงเวลา.....	52
4.6 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	54
4.7 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา.....	58
4.8 ผลของการศึกษาสมบัติเอทิลเอสเทอร์.....	59
4.8.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของเอทิลเอสเทอร์ด้วยวิธี FT-IR.....	59
4.8.2 การทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิง.....	60
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	62
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	62
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	63
รายการอ้างอิง.....	64
ภาคผนวก.....	67
ภาคผนวก ก.....	68
ภาคผนวก ข.....	76
ภาคผนวก ค.....	82
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	88

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 แสดงองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ.....	4
2.2 แสดงกรดไขมันที่มีในอาหาร.....	6
2.3 แสดงจุดหลอมเหลวของกรดไขมันชนิดต่าง ๆ.....	8
2.4 แสดงคุณสมบัติที่เป็นควันของน้ำมันและไขมันชนิดต่างๆ.....	10
2.5 คุณสมบัติและค่าความร้อนของน้ำมันพืชต่างๆเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล.....	13
2.6 แสดงการเปรียบเทียบสมบัติของเมทานอลและเอทานอล.....	17
2.7 แสดงสมการอินทิเกรชันของปฏิกิริยาอันดับต่างๆ.....	26
2.8 แสดงสมบัติทางเคมี ภายภาพ และทางเชื้อเพลิงของน้ำมัน <i>Jatropha curcas</i> และเมทิลกับเอทิลเอสเทอร์.....	30
2.9 สมบัติทางกายภาพของน้ำมันเรพ และไฮลัตว์ พร้อมกับอนุพันธ์และการผสม.....	31
4.1 แสดงชนิดและปริมาณกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันพืชตัวอย่าง.....	39
4.2 แสดงสมบัติของน้ำมันปาล์มเมล็ดในเทียบกับน้ำมันดีเซล.....	40
4.3 แสดงค่าคงที่ของอัตราเร็วของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม ที่อุณหภูมิต่างๆ	57
4.4 แสดงสมบัติของเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมล 15:1 อุณหภูมิ 80°C เปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำมันดีเซลหมุนช้า และไบโอดีเซล.....	60
ค1 ข้อมูลการทดลองจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้โปแทสเซียม ไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	82
ค2 ข้อมูลผลการทดลองจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้โซเดียม เมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	84
ค3 ข้อมูลผลการทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันเอทิลเอสเทอร์จาก น้ำมันปาล์มเมล็ดใน.....	84

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 แสดงการจำแนกกลไกของปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์	15
2.2 แสดงกลุ่มอัลคิลที่ต้องเข้าไปชนที่ตำแหน่งคาร์บอนอะตอม	17
2.3 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	18
2.4 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	19
2.5 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	19
2.6 แสดงอินทิเกรชันของสมการอัตราเร็วโดยการเขียนกราฟ	24
2.7 แสดงการทดสอบสมการอัตราเร็วโดยวิธีวิเคราะห์แบบดิฟเฟอเรนเชียล	26
2.8 แสดงแผนภาพชุดเครื่องกลวน	34
2.9 แสดงภาพแสดงชุดอุปกรณ์ทดลอง	34
2.10 แสดงลักษณะการแยกชั้นระหว่างเอสเทอร์และกลีเซอรอล	36
2.11 แสดงเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	37
4.1 แสดงผลของแสดงเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อ ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้ 30 องศาเซลเซียส	41
4.2 แสดงผลของแสดงเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อ ปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ 30 องศาเซลเซียส	41
4.3 แสดงผลของแสดงเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อ ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้ 50 องศาเซลเซียส	42
4.4 แสดงผลของแสดงเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อ ปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ 50 องศาเซลเซียส	43
4.5 แสดงผลของแสดงเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อ ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้ 80 องศาเซลเซียส	43
4.6 แสดงผลของแสดงเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อ ปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ 80 องศาเซลเซียส	43
4.7 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส	45
4.8 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อ ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส	45

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
4.9 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส	46
4.10 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณโซเดียมเมทอกไซด์ที่มีผลต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์	47
4.11 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส	48
4.12 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส	48
4.13 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส	50
4.14 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่างๆที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1	51
4.15 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่างๆที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1	52
4.16 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่อความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่ได้ที่ 30 องศาเซลเซียส	53
4.17 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่อความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่ได้ที่ 50 องศาเซลเซียส	53
4.18 แสดงผลของการเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่อความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่ได้ที่ 80 องศาเซลเซียส	54
4.19 แสดงการเปลี่ยนแปลงไตรกลีเซอไรด์กับเวลาที่ปริมาณไปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส	55

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพประกอบ	หน้า
4.20 แสดงการเปลี่ยนแปลงไตรกลีเซอไรด์กับเวลาที่ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส.....	56
4.21 แสดงการเปลี่ยนแปลงไตรกลีเซอไรด์กับเวลาที่ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส	56
4.22 แสดงการทดสอบปฏิกิริยาระดับหนึ่งโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล 15:1	57
4.23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ที่อัตราส่วนโดยโมล 15:1	58
4.24 แสดงโครมาโทแกรมเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มเมล็ดใน	59
ข1 Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลคาโพรเอต	82
ข2 Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลคาเพรต.....	82
ข3 Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลคาโพรเลต	83
ข4 Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลลอเรต	83
ข5 Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลไมริสเตต	84
ข6 Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลปาล์มิเตต.....	84
ข7 Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลโอเลเอต	85
ข8 Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลไลโนเลเอต	85
ค1 แสดงโครมาโทแกรมของสารละลายมาตรฐานเอทิลเอสเทอร์	89
ค2 แสดงโครมาโทแกรมของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มเมล็ดใน	90

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในภาวะปัจจุบันความต้องการทางด้านพลังงานมีแนวโน้มสูงมากขึ้น เนื่องจากเศรษฐกิจและอุตสาหกรรมที่ขยายกำลังการผลิตอย่างต่อเนื่อง ประเทศไทยเป็นประเทศหนึ่งที่มีทรัพยากรทางด้านพลังงานน้อยจึงไม่เพียงพอต่อความต้องการภายในประเทศ ส่งผลให้ต้องนำเข้าเชื้อเพลิงจากต่างประเทศทำให้สูญเสียเงินตราออกนอกประเทศ ด้วยเหตุนี้จึงพยายามหาแหล่งพลังงานหมุนเวียนมาใช้ทดแทนน้ำมันปิโตรเลียม เช่น การใช้แอลกอฮอล์ในเครื่องยนต์เบนซิน การผลิตกระแสไฟฟ้าจากแสงอาทิตย์ ลม กระแสน้ำ และการสังเคราะห์ก๊าซชีวมวล เป็นต้น

ในต่างประเทศมีการนำน้ำมันพืชมาใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล ตั้งแต่ช่วงสงครามโลกครั้งที่สอง แต่พบปัญหาเกิดขึ้นมากมาย เนื่องจากสมบัติของน้ำมันพืชและน้ำมันดีเซลมีความแตกต่างกัน ซึ่งน้ำมันพืชมีความหนืดสูงและระเหยตัวต่ำ ทำให้การจุดระเบิดได้ยาก การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ เกิดเขม่าของคาร์บอนอุดตันที่หัวฉีดและเครื่องยนต์ไม่สามารถใช้งานได้ที่รอบต่ำ ปัญหาเหล่านี้สามารถแก้ไขได้โดยนำน้ำมันพืชมาสังเคราะห์เป็นเมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์ โดยสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ที่เป็นสารประกอบหลักในน้ำมันพืชทำปฏิกิริยากับหมู่อัลคอกไซด์ในแอลกอฮอล์ เรียกว่า ไดเอทิลเอสเทอร์ เพื่อเพลิงชนิดนี้มีความหนืดและสมบัติทางเชื้อเพลิงใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล

การสังเคราะห์เมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์เพื่อใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลหรือเรียกว่า ไดเอทิลเอสเทอร์ได้รับความสนใจอย่างมากเมื่อไม่นานมานี้ เนื่องจากผลิตขึ้นจากทรัพยากรหมุนเวียนทางธรรมชาติได้และเป็นประโยชน์ในด้านสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามวัตถุดิบที่นำมาใช้ในการผลิตไดเอทิลเอสเทอร์ ควรจะเป็นผลผลิตทางการเกษตรหรือไฮสตรัทที่ผลิตได้มากภายในประเทศเช่น ในยุโรปใช้น้ำมันเมล็ดเรพ (rapeseed oil) และน้ำมันดอกทานตะวัน ในสหรัฐอเมริกาใช้น้ำมันถั่วเหลือง ประเทศมาเลเซียใช้น้ำมันปาล์ม เพราะราคาของวัตถุดิบยังเป็นอุปสรรคสำคัญในการผลิตเพื่อการค้า การใช้วัตถุดิบทางการเกษตรที่ผลิตมากภายในประเทศจะสามารถลดต้นทุนการผลิตได้มาก น้ำมันพืชหรือไฮสตรัทที่นิยมใช้ เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันมะพร้าว น้ำมันหมู ไปจนถึงน้ำมันที่ผ่านการใช้แล้ว ปาล์มน้ำมันเป็นพืชน้ำมันที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจชนิดหนึ่งของประเทศ และมีศักยภาพในการแข่งขันสูงกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่นทั้งทางด้านการผลิตและการตลาด เนื่องจากมีราคาต่ำกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่น อีกทั้งเป็นพืชที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้หลากหลายในสินค้าอุปโภคและบริโภค ดังนั้นส่วนแบ่งทางการผลิตน้ำมันปาล์มต่อน้ำมันพืชโลกจึงเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและรวดเร็วจากร้อยละ 9.97 ในปี พ.ศ. 2503 เป็นร้อยละ 20.90 และคาดว่าจะเพิ่มขึ้นเป็น

ร้อยละ 28.25 ในปี พ.ศ. 2563 โดยมีประเทศในกลุ่มอาเซียนเป็นผู้ผลิตรายสำคัญ คือ มาเลเซีย และ อินโดนีเซีย นอกจากนี้ เอทานอล เป็นวัตถุดิบชนิดหนึ่งที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลและนำสนใจมาก เนื่องจากเอทานอลเป็นเชื้อเพลิงทางชีวภาพที่ได้จากการหมักพืชและผลผลิตทางการเกษตรประเภทแป้งและน้ำตาลต่างจากเมทานอลซึ่งเป็นสารที่เป็นพิษ และกระทรวงแรงงานมีนโยบายสร้างโรงงานผลิตเอทานอลอีกหลายแห่งในประเทศ ซึ่งจะเกินความต้องการในอนาคต อีกทั้งกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ มีการส่งเสริมการเพาะปลูกพืชที่เป็นวัตถุดิบในการผลิตเอทานอล จึงช่วยทำให้ต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลลดลง

การใช้น้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลไม่ใช่แนวคิดใหม่ แต่มีใช้มาตั้งแต่สมัยสงครามโลกครั้งที่ 2 ซึ่งในขณะนั้นน้ำมันปิโตรเลียมยังคงมีราคาสูง และหาได้ง่ายทำให้เชื้อเพลิงจากน้ำมันพืชไม่ได้รับความสนใจ ต่อมาเกิดวิกฤตการณ์ขาดแคลนน้ำมันในปี ค.ศ. 1971 เชื้อเพลิงจากน้ำมันพืชกลับมาได้รับความสนใจอีกครั้ง ทั้งนี้เพราะเป็นเชื้อเพลิงที่ได้จากแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่สามารถหาได้จากท้องถิ่นต่างๆ ในต่างประเทศมีการนำน้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันทานตะวัน และน้ำมันใช้แล้วมาใช้ทดลองเดินเครื่องยนต์ สำหรับประเทศไทยได้เริ่มทำการวิจัยครั้งแรกตั้งแต่ปี พ.ศ. 2524 โดยใช้ น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันสนุด้า น้ำมันมะพร้าว และน้ำมันปาล์ม รวมถึงเอสเทอร์ของน้ำมันปาล์มด้วย แต่เมื่อวิกฤตการณ์น้ำมันผ่านไป ความสนใจในการผลิตเชื้อเพลิงจากน้ำมันพืชน้อยลง เป็นผลให้ข้อมูลการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงในประเทศไทยมีจำกัด จนกระทั่งเกิดวิกฤตการณ์น้ำมันขึ้นอีกครั้งเมื่อต้นปี พ.ศ. 2544 จึงทำให้ประเทศไทยมีความตื่นตัวในเรื่องของการหาแหล่งพลังงานทดแทนน้ำมันกันอย่างมากมายเช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานชีวมวล ไบโอดีเซล และไบโอดีเซล[1],[6]

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มกับเอทานอล โดยมีตัวแปรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มกับเอทานอล

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์จากน้ำมันเมล็ดในปาล์มและเอทานอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ทางการเกษตรที่สามารถผลิตได้ภายในประเทศ
2. ได้ข้อมูลทางจลนพลศาสตร์เพื่อเป็นแนวทางในการขยายส่วนสำหรับการผลิตในภาคอุตสาหกรรมของประเทศไทย



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไขมันและน้ำมัน[4]

เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันกับกลีเซอริน ไขมันจะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง ส่วนน้ำมันจะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ไขมันและน้ำมันมีส่วนประกอบทางเคมีเหมือนกัน กรดไขมันที่อยู่ในไขมันและน้ำมันอาจเป็นชนิดเดียวกันทั้ง 3 โมเลกุล หรือคนละชนิดกันก็ได้ ไขมันหรือน้ำมันจากสัตว์มีกรดไขมันที่อิ่มตัวอยู่มากและมักเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง ไขมันและน้ำมันจากสัตว์ได้แก่ ไขมันในเนื้อสัตว์ ไขมันในไข่แดง ไขมันในนม และน้ำมันหมู ส่วนไขมันและน้ำมันจากพืชมีกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวอยู่มาก (ยกเว้นน้ำมันมะพร้าว) ได้แก่ น้ำมันรำ น้ำมันถั่ว น้ำมันมะกอก น้ำมันข้าวโพด น้ำมันดอกคำฝอย และน้ำมันดอกทานตะวัน เป็นต้น องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชชนิดต่างๆแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ[2]

น้ำมันชนิด ดิบ	ค่า ไอโอดีน	องค์ประกอบกรดไขมันหลัก						
		C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
ปาล์ม	14.1- 21.0	ND-0.5	0.5-2.0	39.3-47.5	3.5-6.0	36.0-44.0	9.0-12.0	ND-0.5
ปาล์มโอสติน	≥ 56	0.1-0.5	0.5-1.5	38.0-43.5	3.5-5.0	39.8-46.0	10.0-13.5	ND-0.6
ปาล์มเสตีย รีน	≤48	0.1-0.5	1.0-2.0	48.0-74.0	3.9-6.0	15.5-36.0	3.0-10.0	0.5
เมล็ดใน ปาล์ม	50.0- 55.0	45.0- 55.0	14.0-18.0	6.5-10.0	1.0-3.0	12.0-19.0	1.0-3.5	ND-0.2
มะพร้าว	6.3- 10.6	45.1- 153.2	16.8-21.0	7.5-10.2	2.0-4.0	5.0-10.0	1.0-2.5	ND
ถั่วลิสง	86-107	ND-0.1	ND-0.1	8.0-14.0	1.0-4.5	35.0-67.0	13.0-43.0	ND-0.3
เมล็ดสบู่ดำ	101	ND	ND	14.9	6.0	41.2	37.4	ND
เมล็ดเรพ	94-120	ND	ND-0.2	1.5-6.0	0.5-3.1	8.0-60.0	11.0-23.0	5.0-13.0
ถั่วเหลือง	124- 139	ND-0.1	ND-0.2	8.0-13.5	2.0-5.4	17.7-28.0	49.8-59.0	5.0- 11.0

2.1.1 กรดไขมัน

กรดไขมันเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีคาร์บอนอะตอมที่เกาะกันเป็นเส้นตรง กรดไขมันที่มีในธรรมชาติมักมีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นจำนวนคี่ กรดไขมันมี 2 ประเภทคือ กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวและชนิดไม่อิ่มตัว กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวจะมีพันธะคู่ ระหว่างคาร์บอน 1 แห่ง หรือ 2 แห่ง กรดไขมันที่มีในอาหาร แสดงไว้ในตารางที่ 2.2

ไขมันและน้ำมันมีชนิดและปริมาณของกรดไขมันที่แตกต่างกัน เช่น ไข่ขาว มีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว โมเลกุลยาวจำนวนมาก จึงมีจุดหลอมเหลวสูง ทำให้มีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิปกติ ส่วนน้ำมันมะพร้าวมีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวโมเลกุลสั้นจำนวนมาก มีกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวจำนวนน้อย จึงมีจุดหลอมต่ำสูง อยู่ในสภาพของเหลวที่อุณหภูมิปกติ

กรด linoleic และ linolenic เรียกว่า กรดไขมันที่จำเป็นต่อร่างกาย (essential fatty acid) ซึ่งเป็นกรดไขมันที่ไม่สามารถสร้างขึ้นในร่างกายได้ จึงต้องได้รับจากอาหาร ส่วนกรด arachidic นั้นก็จัดว่าเป็นกรดไขมันที่จำเป็นต่อร่างกาย แต่สามารถสร้างขึ้นในร่างกายมนุษย์ได้จากกรด linoleic ซึ่งมีมากในน้ำมันข้าวโพด น้ำมันเมล็ดฝ้าย น้ำมันถั่วลิสง และน้ำมันถั่วเหลือง

ตารางที่ 2.2 กรดไขมันที่มีในอาหาร[9]

ชื่อกรด	สูตร	จุดหลอม	จุดเดือด	ถ.พ.	แหล่งที่พบ
	$C_nH_{2n}O_2$	เหลว $^{\circ}C$	$^{\circ}C$	$20^{\circ}C$	

อนุกรมอะซิติก (acetic series)

กรดบิวไทริก (butyric)	$C_4H_8O_2$	-6.5	162.3	0.959	-เนยเหลว
กรดคาไพโรอิก (caproic)	$C_6H_{12}O_2$	-3.4	200.0	0.924	-เนยเหลว
กรดคาไพโรอิก (caprylic)	$C_8H_{16}O_2$	16.5	236.0	0.910	-เนยเหลว, น้ำมันมะพร้าว และน้ำมันปาล์ม
กรดคาไพโรอิก (caprylic)	$C_{10}H_{20}O_2$	31.3	269.0		-เนยเหลว, น้ำมันมะพร้าว และน้ำมันปาล์ม
กรดคาพริก (capric)	$C_{12}H_{24}O_2$	43.6		0.883	-น้ำมันมะพร้าวและ น้ำมันปาล์ม
กรดคาพริก (capric)	$C_{14}H_{28}O_2$	58.3		0.858	น้ำมันปาล์ม
กรดลอริก (lauric)	$C_{16}H_{32}O_2$	62.6		($60^{\circ}C$) 0.850	-น้ำมันมะพร้าว, น้ำมัน ลูกจันทน์ และน้ำมันหมู
กรดไมริสติก (myristic)	$C_{18}H_{36}O_2$	69.3			-ไขมันและน้ำมัน
กรดปาล์มิติก (palmitic)	$C_{20}H_{40}O_2$	77.0			เกือบทุก ชนิด
กรดปาล์มิติก (palmitic)	$C_{24}H_{48}O_2$	80.5			-มีไขมันส่วนใหญ่ -น้ำมันถั่วลิสง -น้ำมันถั่วลิสง
กรดสเตียริก (stearic)					
กรดอะราคิติก (arachidic)					
กรดลิโนเซอริก (lignoceric)					

อนุกรมโอเลอิก (oleic series), (มี 1 พันธะคู่)

กรดไฮโปแกอิก (hypogaecic)	$C_{16}H_{30}O_2$	33.0			-น้ำมันถั่วลิสง
กรดโอเลอิก (oleic)	$C_{18}H_{34}O_2$	14.0			-มีในไขมันและน้ำ
กรดอีรูจิก (erucic)	$C_{22}H_{42}O_2$	33.0-34.0			มันส่วนใหญ่
					-น้ำมันมัสตาร์ด

ตารางที่ 2.2 (ต่อ) อนุกรมไลโนเลอิก (linoleic series), (มี 2 พันธะคู่)

กรดไลโนเลอิก (linoleic)	$C_{18}H_{32}O_2$	-5.0			น้ำมันข้าวโพด, น้ำมันลินสีด, น้ำมันเมล็ดฝ้ายและ น้ำมันถั่วลิสง
----------------------------	-------------------	------	--	--	--

อนุกรมไลโนเลนิก (linolenic series), (มี 3 พันธะคู่)

กรดไลโนเลนิก (linolenic)	$C_{18}H_{30}O_2$	-11.0			น้ำมันลินสีดและน้ำมันชักแห้งอื่นๆ (drying oil)
-----------------------------	-------------------	-------	--	--	---

อนุกรมคลูพานโดนิค (clupanodonic), (มี 4 พันธะคู่)

กรดคลูพานโดนิค (clupanodonic)	$C_{18}H_{28}O_2$				-น้ำมันปลาวาฬ, น้ำมันตับ ปลาสด
กรดอะราคิโดนิค (arachidonic)	$C_{20}H_{32}O_2$	-49.5			และปลาอื่นๆ
					-เนื้อเยื่อของสัตว์, น้ำมันข้าวโพด, น้ำมันลินสีด

2.1.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไขมัน

2.1.2.1 เมื่อบริสุทธิ์จะปราศจากสีและรส

2.1.2.2 ไม่ละลายในน้ำ (ยกเว้นน้ำมันงา) และแอลกอฮอล์ที่เย็น ละลายในแอลกอฮอล์ที่ร้อนได้เล็กน้อยละลายได้ดีในคลอโรฟอร์ม อีเทอร์ คาร์บอนไดซัลไฟด์ คาร์บอนเตตระคลอไรด์ และปิโตรเลียมอีเทอร์

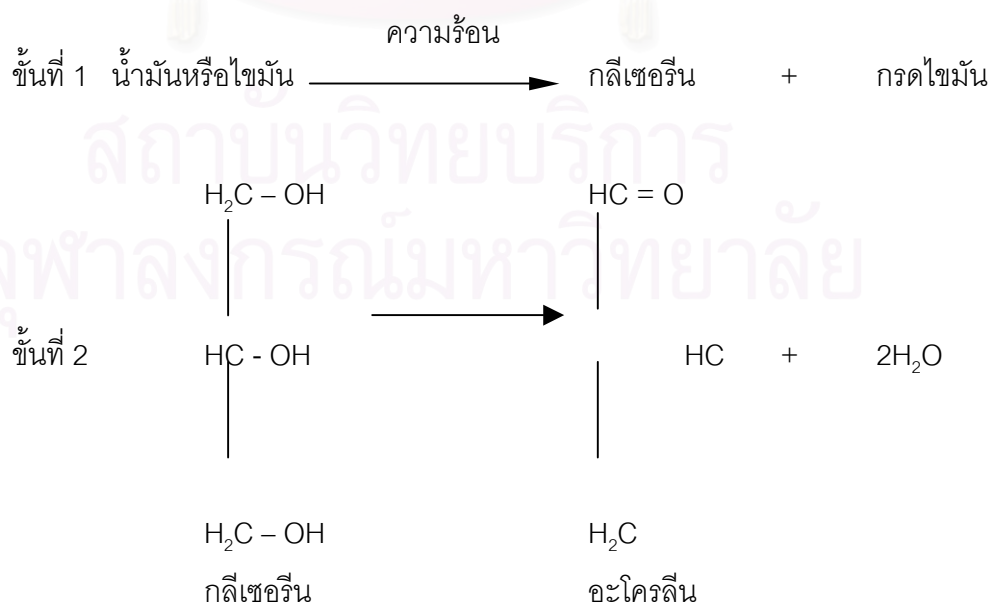
2.1.2.3 ไขมันจะหลอมละลายเมื่อได้รับความร้อน ไขมันจะค่อยๆอ่อนตัวหลอมละลาย ทั้งนี้เพราะไขมันประกอบไปด้วยกรดไขมันหลายชนิด จุดหลอมเหลวของกรดไขมันขึ้นอยู่กับชนิดและปริมาณของกรดไขมันที่มีอยู่ในไขมัน กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวมีจุดหลอมเหลวต่ำ ยังมีจำนวนพันธะคู่มากในโมเลกุล จุดหลอมเหลวก็ยิ่งต่ำ กรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่มีโมเลกุลยาว จะมีจุดหลอมเหลวสูงกว่ากรดไขมันชนิดอิ่มตัวโมเลกุลสั้น จุดหลอมเหลวของกรดไขมันชนิดต่างๆมีดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 จุดหลอมเหลวของกรดไขมันชนิดต่าง ๆ[9]

จำนวนคาร์บอน	กรดไขมัน	จุดหลอมเหลว °C
	กรดอิ่มตัว	
4	บิวไทริก C_3H_7COOH	-7.9
6	คาโพรอิก $C_5H_{11}COOH$	-3.4
8	คาโพลิก $C_7H_{15}COOH$	16.7
10	คาพริก $C_9H_{19}COOH$	31.6
12	ลอริก $C_{11}H_{23}COOH$	44.2
14	ไมริสติก $C_{13}H_{27}COOH$	54.4
16	ปาล์มิติก $C_{15}H_{31}COOH$	62.9
18	สเตียริก $C_{17}H_{35}COOH$	69.6
20	อะราคิติก $C_{19}H_{39}COOH$	75.3
22	บีฮีนิก $C_{21}H_{43}COOH$	79.9
24	ลิโนซีริก $C_{23}H_{47}COOH$	84.1
	กรดไม่อิ่มตัว	
16	ปาล์มิโตเลอิก $CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$ 9-hexadecenoic	0.5
18		

18	โอเลอิก $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ cis-9-octadecenoic	16.3
18	อีไลดิก $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ Trans-9- octadecenoic	43.7
18	ไลโนเลอิก $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ cis-cis-9-12-15-octadecadienoic	-5.0
	ไลโนเลนิก $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	-11.0
20	cis-cis-9-12-15-octadecatrienoic	
	อะราคิโดนิก	-49.5
22	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=(\text{CHCH}_2\text{CH})_3=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$ cis-cis-cis-cis-5-8-11-octade	33.7
	อีวูซิก $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$ cis-13cocosenoic	

2.1.2.4 เมื่อเผาให้ความร้อน จะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย (ยกเว้นน้ำมันชั๊กแห้ง) เมื่ออุณหภูมิเกิน 250 องศาเซลเซียส จะมีการสลายตัวได้สารที่มีกลิ่น เรียกว่า อะโครลีน (acrolein) เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอริน อะโครลีน เป็นสารที่ระเหยได้ทำให้ผู้อยู่ใกล้เคียงรู้สึกแสบตา และทำให้อาหารมีกลิ่นไม่น่ารับประทาน ลำดับการเปลี่ยนแปลงมีดังนี้



อุณหภูมิที่ทำให้ไขมันหรือน้ำมันเป็นควันเรียกว่า จุดเกิดควัน (smoking point) ไขมันหรือน้ำมันจากสัตว์มีอุณหภูมิที่เป็นควันต่ำกว่าน้ำมันพืช อุณหภูมิที่เป็นควันนี้ใช้ทดสอบความบริสุทธิ์ของไขมันได้ ซึ่งน้ำมันและไขมันแต่ละชนิดจะละลายตัวที่อุณหภูมิต่างกัน นอกจากนี้ยังขึ้นอยู่กับ

- ปริมาณกรดไขมันอิสระ ถ้าในน้ำมันมีปริมาณของกรดไขมันอิสระสูง จะมีอุณหภูมิที่เป็นควันต่ำ เช่น น้ำมันมะพร้าวมีกรดไขมันอิสระในรูปของกรดโอเลอิกร้อยละ 1.90 สูงกว่าไขมันทุกชนิด จึงมีอุณหภูมิที่เป็นควันต่ำสุด น้ำมันที่ใช้แล้วมีอุณหภูมิที่เป็นควันต่ำลงซึ่งเป็นไปตามที่กล่าวมา คือ เมื่อน้ำมันได้รับความร้อน โมเลกุลของไขมันสลายตัวเป็นกรดไขมันอิสระในน้ำมัน จึงมีปริมาณกรดไขมันอิสระมากขึ้นทำให้อุณหภูมิที่เป็นควันต่ำลง ดังกรณีของน้ำมันหมูที่แสดงในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 อุณหภูมิที่เป็นควันของน้ำมันและไขมันชนิดต่างๆ[9]

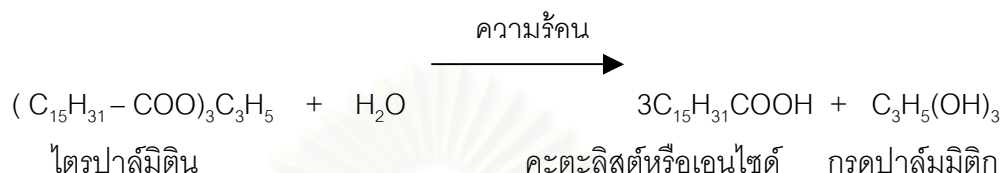
ชนิดของไขมัน	อุณหภูมิที่เป็นควัน °C	กรดไขมันอิสระ (กรดโอเลอิก)%
น้ำมันเมล็ดฝ้าย	233	0.07
น้ำมันหมู (มันเหลว)	221	0.15
น้ำมันหมู (มันแข็ง)	194	0.51
น้ำมันหมูใช้แล้ว (5 ชั่วโมง)	204	0.34
น้ำมันหมูใช้แล้วนานกว่า 5 ชั่วโมง	190	0.61
น้ำมันมะกอก	170	0.92
น้ำมันถั่วลิสง	149-162	1.64-1.10
น้ำมันมะพร้าว	138	1.90
เนย	208	0.28

- การสัมผัสกับอากาศ ถ้าน้ำมันสัมผัสกับอากาศได้มากขึ้น อุณหภูมิที่เป็นควันของน้ำมันจะลดลงดังนั้นการทอดอาหารในภาชนะที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่ จะทำให้จุดเป็นควันของน้ำมันลดต่ำลงเร็วกว่าน้ำมันที่ทอดในภาชนะเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า

- เศษอาหารที่ปะปนในน้ำมัน เช่น แป้ง จะทำให้อุณหภูมิที่เป็นควันของน้ำมันต่ำลงเร็วขึ้น ฉะนั้นน้ำมันที่ใช้แล้วควรกรองเอาเศษอาหารออกเสียก่อนที่จะทอดในคราวต่อไป ถ้าน้ำมันได้รับความร้อนสูงขึ้นเรื่อยๆ จากจุดเป็นควัน น้ำมันอาจลุกเป็นไฟได้เรียกจุดนั้นว่าจุดเริ่มติดไฟหรือจุดวาบไฟ (flash point) และถ้าอุณหภูมิสูงขึ้นอีก จะลุกเป็นไฟได้เรียก จุดลุกติดไฟ (fire point)

2.1.2.5 ไขมันทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศ โดยเฉพาะเมื่อมีแสงและความชื้นจะได้กรดไขมันอิสระมากขึ้น และจะเปลี่ยนเป็นแอลดีไฮด์ และกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ ทำให้มีกลิ่นเหม็นและรสชาติเปลี่ยนไป เรียกว่าเกิดการเหม็นหืน (rancid)

2.1.2.6 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เมื่อไฮโดรไลซ์ไขมันด้วยกรด หรือเอนไซม์ จะได้กรดไขมันกับกลีเซอริน ดังสมการ



2.1.2.7 การทำให้เกิดสบู่ (saponification) เป็นปฏิกิริยาของไขมันกับเบสแก่ เช่น NaOH หรือ KOH จะได้สบู่ ดังสมการ



2.1.2.8 การเติมไฮโดรเจน (hydrogenation) น้ำมันมีกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวจะเปลี่ยนเป็นไขมันได้ โดยการผ่านไฮโดรเจนลงไป จะทำให้กรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวเป็นกรดไขมันที่อิ่มตัวและไขมันที่ได้จะแข็งขึ้น ปฏิกิริยานี้มีประโยชน์ในอุตสาหกรรมทำซอรัทเทนนิ่ง ซึ่งเป็นไขมันที่เป็นของแข็งเช่นเดียวกับเนย แต่นุ่มและหนืดปฏิกิริยานี้ใช้ทำเนยเทียม (margarine) โยคีโอมาร์การ์รินทำจากการผ่านไฮโดรเจนลงในไตรโอเลอีน แล้วเติมสี กลิ่น วิตามินเอและดีลงไป



2.1.2.9 ปฏิกิริยาออกซิเดชัน (spontaneous oxidation) น้ำมันที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวอยู่มาก เช่น น้ำมันลินสีดจะถูกเติมออกซิเจนได้ง่าย เกิดสารที่เป็นของแข็งไม่เป็ยกน้ำ ใช้ผสมในสีทาบ้านและเซลแล็ก เรียกว่าน้ำมันพวกนี้ว่า น้ำมันชักแห้ง (drying oil)

2.1.3 การวิเคราะห์ทางเคมี

2.1.3.1 ค่าแซพอนิฟิเคชัน (saponification number) หมายถึงจำนวนมิลลิกรัมของโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับน้ำมันหรือไขมัน 1 กรัม เป็นตัวบ่งชี้ให้ทราบถึงขนาดหรือน้ำหนักของโมเลกุลของกรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบอยู่ในโมเลกุลของไขมันหรือน้ำมันนั้น ไขมันหรือน้ำมันที่โมเลกุลประกอบด้วยกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำหรือขนาดของโมเลกุลเล็ก หรือมีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลน้อยจะมีค่าแซพอนิฟิเคชันสูง ในทางตรงกันข้าม ไขมันหรือน้ำมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง จะให้ค่าแซพอนิฟิเคชัน ต่ำ

2.1.3.2. ค่าของกรด (acid value) เป็นจำนวนมิลลิกรัมของ KOH ที่ทำให้กรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในไขมัน 1 กรัม สะเทินพอดี กรดไขมันอิสระที่มีในน้ำมันก็เนื่องมาจากการสลายตัวของกลีเซอไรด์ทางเคมีหรือโดยการกระทำของแบคทีเรีย ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ว่าไตรกลีเซอไรด์ที่มีอยู่ในไขมันหรือน้ำมันถูกทำลายด้วยเอ็นไซม์ไลเปสเป็นกรดไขมันอิสระมากน้อยเพียงใด ถ้าค่าสูงแสดงว่าไตรกลีเซอไรด์ถูกทำลายได้เป็นกรดไขมันอิสระมาก

2.1.3.3. ค่าไอโอดีน (iodine value) หมายถึงจำนวนกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดซึมโดยน้ำมัน 100 กรัม ค่าไอโอดีนจะบอกให้ทราบถึงความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันที่มีในน้ำมัน

2.1.4 สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์[2]

สมบัติในทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์สามารถสรุปสาระสำคัญดังนี้

2.1.4.1 ค่าความร้อนของน้ำมันพืชมีค่าประมาณร้อยละ 83-85 ของน้ำมันดีเซล

2.1.4.2 น้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์มีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลเป็น 10 เท่า ถ้าอุณหภูมิต่ำลงน้ำมันพืชจะยิ่งมีความหนืดสูงขึ้นจนเกิดเป็นไข เช่น น้ำปาล์มและน้ำมันมะพร้าว การที่น้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลทำให้หัวฉีดน้ำมันเป็นฝอยได้ยาก และเป็นอุปสรรคต่อการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิงเข้าสู่ห้องเผาและการสันดาปจะไม่สมบูรณ์

2.1.4.3 น้ำมันพืชมีสมบัติที่ระเหยตัวได้น้อยมาก (low volatility) ทำให้เมื่อป้อนเข้าสู่ห้องเผา จะจุดระเบิดได้ช้ากว่า และมีกากคาร์บอนหลงเหลือหลังการเผาไหม้มากกว่าน้ำมันดีเซล ซึ่งตารางที่ 2.5 แสดงสมบัติและค่าความร้อนของน้ำมันพืชต่างๆเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล

ตารางที่ 2.5 สมบัติและค่าความร้อนของน้ำมันพืชต่างๆเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล[2]

น้ำมัน	ความถ่วงจำเพาะ (ที่ 21 ⁰ c) (กรัม/มิลลิตร)	ความหนืด (ที่ 21 ⁰ c) (เซนติพอยส์)	ค่าความร้อน (กิโลจูล/กิโลกรัม)
ถั่วเหลือง	0.918	57.2	39,350
ทานตะวัน	0.918	60.0	39,490
มะพร้าว	0.915	51.9	37,540
ถั่วลิสง	0.914	67.1	39,470
ปาล์ม	0.898	88.6	39,550
เมล็ดในปาล์ม	0.904	66.3	39,720
เมล็ดสบู่ดำ	0.915	36.9 (ที่ 38 ⁰ C)	39,000
น้ำมันดีเซล	0.845	3.8	46,800

2.2 ปาล์มน้ำมัน[7]

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่ขึ้นในเขตร้อนชื้น ดังนั้นจึงเจริญเติบโตในภาคใต้ของไทย และบริเวณที่ปลูกมากที่สุด คือ จังหวัดกระบี่ สุราษฎร์ธานี ชุมพร สตูลและตรัง ผลปาล์มมีส่วนที่ให้น้ำมันสองส่วน คือ เมล็ดใน (kernel) และเนื้อหุ้มเมล็ด น้ำมันในเมล็ดมีสมบัติคล้ายน้ำมันมะพร้าวคือ มีกรด Lauric สูง ส่วนน้ำมันปาล์มจากเนื้อหุ้มเมล็ดมีองค์ประกอบคล้ายน้ำมันหมู มีวิตามิน A และ E สูงกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่น ผลปาล์มที่สุกมีเอนไซม์ที่ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระในตัวเองสูงอย่างรวดเร็ว ดังนั้นเมื่อปาล์มสุกเมื่อตัดจากต้นต้องส่งโรงงานสกัดโดยเร็ว การสกัดน้ำมันปาล์มมีหลายวิธี มีทั้งสกัดจากปาล์มทั้งผล (เนื้อผสมเมล็ด) สกัดเฉพาะเนื้อปาล์มและสกัดจากเมล็ดใน โดยน้ำมันที่ได้จะมีสมบัติและองค์ประกอบแตกต่างกัน น้ำมันจากเมล็ดในปาล์มคิดเป็น 44-55% ของเมล็ดปาล์มแห้ง มักนำมาใช้ทำสบู่และผลิตอาหาร เช่น มาร์گارีนและเนย มีค่าไอโอดีนสูงกว่าน้ำมันมะพร้าว เพราะว่ามีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวเป็นส่วนประกอบมากกว่า และมีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น กรด caproic และ กรด caprylic น้อยกว่าน้ำมันมะพร้าวจุดหลอมเหลวจะสูงกว่าน้ำมันมะพร้าว 2-3 องศาเซลเซียส น้ำมันเมล็ดในปาล์มประกอบด้วยไตรกลีเซอไรด์ชนิด trisaturated 63% disaturated – monounsaturated 26% และ monosaturated – diunsaturated 11% เนื่องจากค่าไอโอดีนสูงกว่าน้ำมันมะพร้าวเมื่อทำ hydrogenation จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพมากกว่า น้ำมันเมล็ดในปาล์มสามารถแยกออกเป็นส่วนของแข็งและส่วนที่เป็นของเหลวได้ โดยการกรองและบีบอัดความ

ตัน ส่วนที่เป็นของแข็งเรียกว่า สเตียร์น ใช้ทำเนย ส่วนที่เป็นของเหลวเรียกว่า โอเลอิน ใช้บริโภค และอุตสาหกรรมสบู่

2.3 กลีเซอรอล[7]

กลีเซอรอล (กลีเซอริน, กลีเซอรอล) คือ ผลิตผลพลอยได้ของการผลิตไบโอดีเซล มีลักษณะใส ไม่มีสี ไม่มีพิษ หนืด ค่อนข้างคงตัวต่อการเกิดออกซิเดชัน ทำให้สามารถเก็บรักษาโดยไม่มีกลิ่น รส สีได้นาน กลีเซอรอลที่จะนำไปจำหน่ายต้องผ่านการทำให้เป็นกลาง ซึ่งในการผลิตดีเซลชีวภาพโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กลีเซอรอลที่ได้สามารถทำให้เป็นกลางโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริก หรือโซเดียมคลอไรด์ สำหรับสีของกลีเซอรอลสามารถขจัดออกได้โดยการกรองผ่านถ่าน

กลีเซอรอลเมื่อถูกทำให้เย็นจะเป็น supercooled แต่ไม่แข็งตัว เนื่องจากกลีเซอรอลสามารถละลายได้ดีทั้งในน้ำและแอลกอฮอล์ จึงเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับองค์ประกอบในอุตสาหกรรมต่างๆและเนื่องจากมีความหนืดสูงจึงมักใช้เป็น thickening agent หรือ bodying agent กลีเซอรอลที่มีความเข้มข้น 55-75 เปอร์เซ็นต์จะมีรสหวาน สามารถใช้เป็นสารให้ความหวานแทนน้ำตาลได้ กลีเซอรอลเป็นสาร hygroscopic ดูดซับความชื้นจากอากาศได้ดี จึงนำไปใช้ในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความนุ่ม (Softness) ความหยุ่นตัว (Flexibility) และความเป็นครีม (creaminess) ในทางการค้ามีการใช้กลีเซอรอลเป็นสารรักษาความชุ่มชื้น เป็นตัวเพิ่มสภาพพลาสติกชนิดที่ช่วยเก็บรักษาความอ่อนนุ่ม และความหนืด กลีเซอรอลถูกใช้ในผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับช่องปาก เช่น ยาสีฟัน น้ำยาบ้วนปาก เนื่องจากสมบัติในการเป็นสารดูดความชื้นและการระเหยต่ำ จึงถูกใช้เพื่อป้องกันไม่ให้ยาสีฟันแห้งแข็งในหลอด กลีเซอรอลส่วนใหญ่ที่ใช้ในผลิตภัณฑ์อาหารและเครื่องดื่มจะเป็นตัวทำละลายและเป็นสารดูดความชื้น โมโนกลีเซอไรต์ที่ได้จากกลีเซอรอลถูกใช้ให้เป็นสารอิมัลชันและสารเพิ่มความคงตัวในผลิตภัณฑ์ประเภทมาการีน น้ำสลัด และลูกกวาด ในผลิตภัณฑ์ยาสูบ บุหรี่ จะใช้กลีเซอรอลเพื่อรักษาความชื้นให้กับใบยาสูบและใช้เป็นส่วนผสมในได้กรอง ในอุตสาหกรรมยาใช้กลีเซอรอลเป็นสารให้ความหวานและเป็นสารให้ความนุ่ม ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางใช้เป็นสารอิมัลชัน

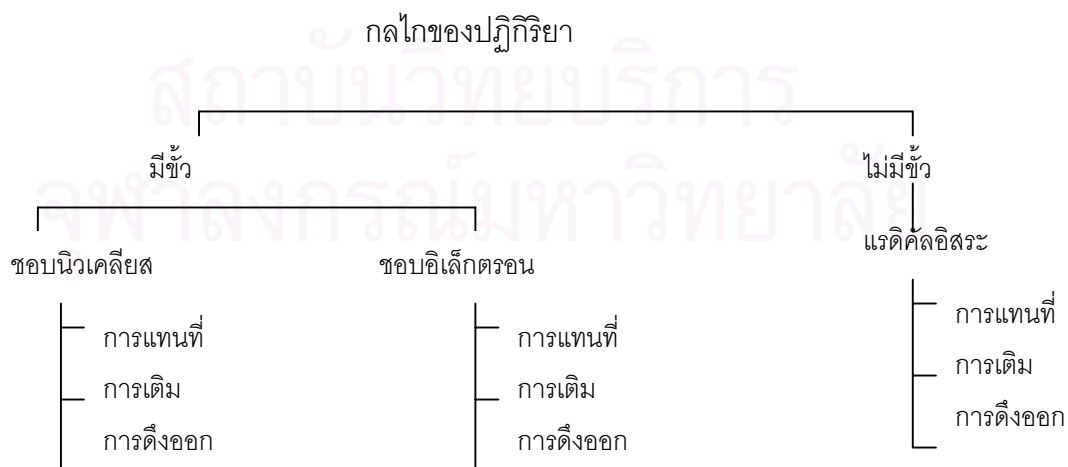
2.4 เอทานอล[2]

เอทานอลหรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl Alcohol) มีสูตรทางเคมีคือ C_2H_5OH เป็นแอลกอฮอล์ที่เกิดจากกระบวนการหมัก (Fermentation) วัตถุดิบจำพวกพืช เศษซากพืช เพื่อเปลี่ยนแป้งหรือเซลลูโลสจากพืชให้เป็นน้ำตาลแล้วเปลี่ยนจากน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์ วัตถุดิบที่สำคัญ ได้แก่ พืชที่มีส่วนประกอบของน้ำตาล เช่น อ้อย หัวบีทรูท(หัวผักกาดหวาน) หรือพืชที่ให้

ความหวานอื่นๆ ซึ่งสามารถนำเข้าสู่กระบวนการหมักได้เลย ส่วนพืชจำพวกแป้ง เช่น ข้าว ข้าวโพด ข้าวสาลี ข้าวบาร์เลย์ ข้าวฟ่าง มันสำปะหลัง มันฝรั่ง มันเทศ นั้นจะต้องนำมาบดแล้วใช้เอนไซม์ย่อยแป้งให้เป็นน้ำตาลก่อน นอกเหนือจากนี้เรายังสามารถนำเอาเศษวัสดุที่เป็นเซลลูโลส เช่น ชี๊เลื่อย เศษไม้ ฟางข้าว ผักตบชวา หญ้าแฝกหรือเยื่อใยจากพืชอื่นๆ มาผ่านกระบวนการย่อยสลายด้วยกรดหรือแบคทีเรียให้กลายเป็นน้ำตาลเพื่อหมักเป็นเอทานอลได้เช่นกัน กระบวนการผลิตเอทานอลหลังขั้นตอนการหมักด้วยจุลินทรีย์ สำหรับยีสต์แล้ว ก็จะนำไปสู่กระบวนการกลั่น (Distillation) เพื่อแยกเอทานอลออกจากส่วนผสม จะได้เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 95 โดยปริมาตร ซึ่งนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมยาและเวชภัณฑ์ เครื่องสำอางหรืออุตสาหกรรมอื่นๆ ปัจจุบันไทยมีโรงงานผลิตเอทานอลร้อยละ 95 โดยปริมาตร ในประเทศประมาณ 22 โรงแต่ในการที่จะนำเอทานอลเพื่อใช้งานในรูปแบบของน้ำมันเชื้อเพลิงนั้นจะต้องใช้เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ถึงร้อยละ 99.5 โดยปริมาตร ในการผลิตจึงต้องนำไปผ่านกระบวนการแยกน้ำ (Dehydration) ทั้งนี้ในการผลิตเอทานอล 1 ลิตร จะต้องใช้วัตถุดิบเช่น หัวมันสดประมาณ 5.5-6.5 กิโลกรัม ต้นอ้อยประมาณ 11-14 กิโลกรัม กากน้ำตาลประมาณ 3.8-4.5 กิโลกรัม ข้าวโพด 2.8 กิโลกรัม หรือต้นข้าวประมาณ 2.3 กิโลกรัม เป็นต้น

2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Reaction mechanism)[4]

กลไกของปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ แบ่งเป็นแบบมีขั้ว และแบบไม่มีขั้ว กลไกของปฏิกิริยาชนิดมีขั้วแบ่งออกได้เป็นสองประเภท คือ ประเภทชอบนิวเคลียส (nucleophilic) และประเภทชอบอิเล็กตรอน (electrophilic) ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสารที่เข้าทำปฏิกิริยา ส่วนกลไกของปฏิกิริยาชนิดที่ไม่มีขั้ว จะกล่าวถึงเฉพาะประเภทแรดิคัลอิสระเท่านั้น ดังนั้นการแบ่งประเภทปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์ตามกลไกของปฏิกิริยาได้ตามแผนภูมิดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 การจำแนกกลไกของปฏิกิริยาเคมีอินทรีย์[4]

2.5.1 ปฏิริยาการแทนที่

ปฏิริยาการแทนที่แบ่งตามกลไกการเกิดปฏิริยาออกเป็น 3 ประเภทดังนี้

2.5.1.1 ปฏิริยาแทนที่ด้วยสารที่ชอบนิวเคลียส (nucleophilic substitution) หรือสารที่มีประจุเป็นลบ ซึ่งแบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ

ก. กลไกแบบ เอส.เอน.วัน (S_{N1} mechanism) เป็นปฏิริยาการแทนที่ด้วยสารที่ชอบนิวเคลียส โดยแบ่งออกเป็นสองขั้น คือ ขั้นแรกสารเริ่มต้นเป็น คาร์โบเนียมไอออน (carbonium ion) หรือ C^+ อย่างช้าๆ และขั้นที่สอง สารที่ชอบนิวเคลียสจะเข้ามาชน (attack) อย่างรวดเร็ว อัตราเร็วของปฏิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารเริ่มต้นเพียงสารเดียว ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารที่ชอบนิวเคลียส

ข. กลไกแบบ เอส.เอน.ทู (S_{N2} mechanism) เป็นปฏิริยาการแทนที่ด้วยสารที่ชอบนิวเคลียสที่สารชอบนิวเคลียสเข้าชนขณะที่หมู่จาก (leaving group) หลุดออกไปจาสารเริ่มต้น อัตราเร็วของปฏิริยาขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารเริ่มต้นและสารที่ชอบนิวเคลียส

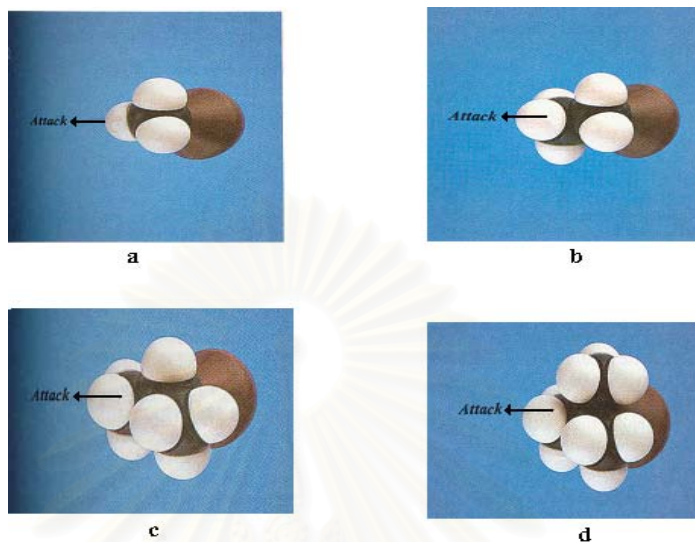
2.5.1.2 ปฏิริยาแทนที่ด้วยสารที่ชอบอิเล็กตรอน (electrophilic substitution) หรือสารที่มีประจุบวก ซึ่งมักจะเกิดกับสารประกอบอะโรมาติก โดยสารที่ชอบอิเล็กตรอนเข้าชน โมเลกุลสารเริ่มต้นตรงบริเวณที่มีความหนาแน่นของอิเล็กตรอน

2.5.1.3 ปฏิริยาแทนที่ด้วยกลไกเรดิคัลอิสระ (radical mechanism) เป็นปฏิริยาการแทนที่พวกรวมไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว แบ่งออกเป็นสองขั้น คือ ขั้นแรกสารเริ่มต้นและสารคู่ปฏิริยาต่างก็แตกตัวเป็นเรดิคัลอิสระอย่างช้าๆ ขั้นที่สองพวกเรดิคัลอิสระจะเข้ารวมสลบที่จากเดิมอย่างรวดเร็ว

2.5.2 อิทธิพลของสเตอริคบนนิวคลีโอฟิลิกซิตี (Steric effect on nucleophilicity)[34]

นิวคลีโอไฟด์ เป็นไอออนหรือโมเลกุลที่ต้องเข้าไปชนที่ตำแหน่งคาร์บอนอะตอม ดังนั้นถ้า นิวคลีโอไฟด์มีกลุ่มอะตอมมาก จะไปขัดขวางการเข้าชนที่ตำแหน่งคาร์บอน ซึ่งจะให้อัตราการเกิดปฏิริยาช้าลง เช่นเมื่อพิจารณา t-butoxide ion และ ethoxide ion ซึ่ง t-butoxide ion เป็นเบสแก่กว่า ethoxide ion (ดิงโปรตอน) และมีหมู่เมทิล 3 กลุ่ม ซึ่งส่งผลให้เกิดความเกะกะต่อการเข้าใกล้ตำแหน่งคาร์บอน ดังนั้น ethoxide ion จึงเป็นนิวคลีโอไฟด์ดีกว่า t-butoxide ion

- a = methyl group (CH_3X) b = primary group (1°)
 c = secondary group (2°) d = tertiary group (3°)



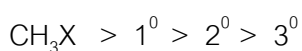
รูปที่ 2.2 กลุ่มอัลคิลที่ต้องเข้าไปชนที่ตำแหน่งคาร์บอนอะตอม[34]

สมบัติที่ต่างกันระหว่างเมทานอลกับเอทานอลส่วนหนึ่งมาจากอิทธิพลของเสตียริคบนนิวคลีโอฟิลิกซิติ ซึ่งแสดงดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 การเปรียบเทียบสมบัติของเมทานอลและเอทานอล[34]

ลำดับ	เมทานอล	เอทานอล
1	สูตรโครงสร้าง = CH_3OH	สูตรโครงสร้าง = $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$
2	ความหนาแน่น = 0.79	ความหนาแน่น = 0.79
3	จุดหลอมเหลว = -97 จุดเดือด = 65	จุดหลอมเหลว = -114 จุดเดือด = 78
4	ละลายน้ำได้ดีที่ 25°C	ละลายน้ำได้ดีที่ 25°C
5	เมทอกไซด์ ไอออน	เอทอกไซด์ ไอออน

โครงสร้างของสารตั้งต้นมีผลอย่างมากกับ reactivity โดยโครงสร้างที่มีหมู่อัลคิลเกาะมากจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงหรือเป็นผลมาจาก steric hindrance ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงตามลำดับดังนี้



2.6 การนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล[27]

ในการนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลสามารถเตรียมได้ 4 วิธี คือ

2.6.1 Blending

เป็นการนำน้ำมันพืชมาผสมกับน้ำมันดีเซลโดยตรง ในอัตราส่วนโดยมวลต่างๆ เพื่อให้ความหนืดของน้ำมันพืชลดลง สามารถผสมน้ำมันพืชได้ตั้งแต่ 10 เปอร์เซ็นต์ ขึ้นไปตามความเหมาะสมของน้ำมันพืชที่ใช้ แต่ถ้าผสมมากเกินไปจะมีข้อเสียคือ การกลายเป็นไอต่ำ เกิดค็อกพอกบนหัวฉีดของเครื่องยนต์

2.6.2 Microemulsions

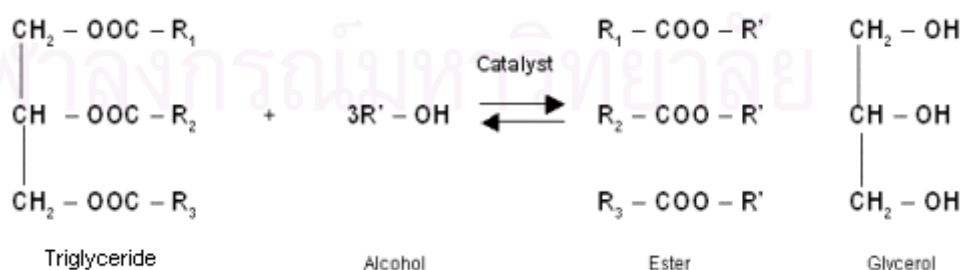
การทำไมโครอิมัลชัน เป็นการกระจายของอนุภาคของเหลวที่แขวนลอยในตัวกลางของเหลวอีกชนิดหนึ่งอย่างสมดุล ด้วยการผสมน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่สั้น เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล ซึ่งของเหลวทั้งสองชนิดไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แต่จะกระจายตัวอยู่ได้ด้วยสารลดแรงตึงผิว วิธีนี้สามารถปรับปรุงลักษณะที่เป็นละอองฝอยจากหัวฉีด เนื่องจากตัวทำละลายมีจุดเดือดต่ำเมื่อเทียบกับน้ำมันพืช

2.6.3 Pyrolysis

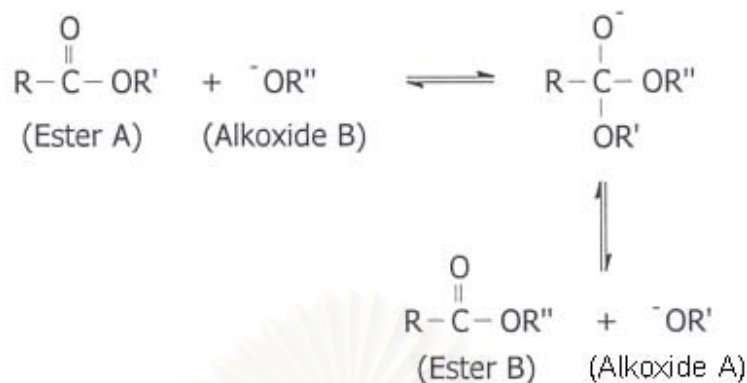
Pyrolysis เป็นการเปลี่ยนสารหนึ่งไปเป็นสารอื่นๆ มากกว่าหนึ่งสาร โดยให้ความร้อนเพียงอย่างเดียว หรือมีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วย เพื่อให้ได้น้ำมันที่มีโมเลกุลใหญ่แตกเป็นโมเลกุลที่เล็กลง โดยมี heterogeneous catalyst (ซีโอไลต์, Na_2CO_3) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.6.4 Transesterification

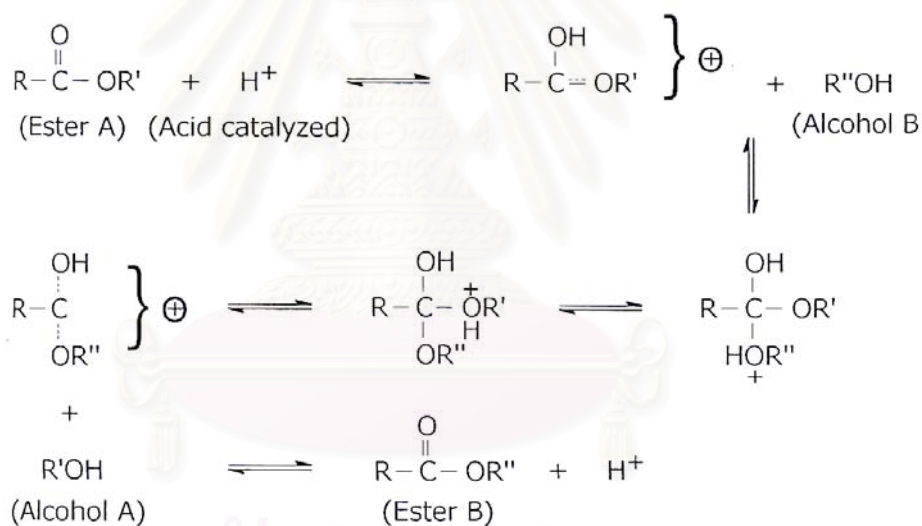
เป็นกระบวนการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันหรือไขมันพืชให้เป็นสารประกอบเอสเทอร์ โดยการทำปฏิกิริยากับ แอลกอฮอล์ ในภาวะที่ใช้หรือไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้ได้ทั้งเบสกรด และเอนไซม์



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน[27]



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา[29]



รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา[29]

2.6.4.1 การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา[27]

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะเกิดช้ากว่าเมื่อใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา[24] และต้องใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลามากกว่า 3 ชั่วโมงถึงจะเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามถ้ากลีเซอไรด์มีส่วนประกอบของกรดไขมัน

อิสระและน้ำอยู่มาก การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดจะดีกว่า[24],[33] กรดที่ใช้ควรเป็นกรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก กรดไฮโดรคลอริก หรือกรดซัลฟินิกของสารอินทรีย์

กลไกการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเมื่อใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.5 แสดงการเกิดปฏิกิริยาของโมโนกลีเซอไรด์ซึ่งปฏิกิริยาเริ่มจากที่ตำแหน่งคาร์บอนิลเกิดโปรโตเนชัน (Protonation) เปลี่ยนไปเป็นลักษณะของคาร์โบแคชัน (carbocation) หลังจากนั้นแอลกอฮอล์ซึ่งมีสมบัติเป็นนิวคลีโอไฟล์จะเข้าไปชนที่ตำแหน่งคาร์โบแคชัน เกิดการจัดโครงสร้างใหม่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ และกลีเซอรอล[31]

2.6.4.2 การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา[27]

การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เบสที่ใช้กันประกอบด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมเมทอกไซด์ โซเดียมเอไมด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โปแทสเซียมเมทอกไซด์ โปแทสเซียมเอไมด์ และโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์[33] โซเดียมเมทอกไซด์มีประสิทธิภาพมากกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์[24] เพราะข้อสมมติฐานที่ว่าน้ำเกิดขึ้นเล็กน้อยระหว่างการผสม โซเดียมไฮดรอกไซด์กับเมทานอล แต่[28]กลับนำเสนอผลที่ตรงกันข้ามคือมีน้ำเกิดขึ้นจำนวนมากระหว่างการผสม โซเดียมไฮดรอกไซด์และโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีราคาถูก เกิดการกัดกร่อนน้อยกว่ากรดและใช้กันอย่างกว้างขวางในระดับการผลิตที่ใหญ่

กลไกการเกิดปฏิกิริยาเริ่มจากตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าไปตั้งไฮโดรเจนจากแอลกอฮอล์ เกิดเป็นนิวคลีโอไฟล์จะเข้าไปชนที่กลุ่มคาร์บอนิล(carbonyl group) เกิดการจัดโครงสร้างเปลี่ยนไปเป็นเอสเทอร์ และกลีเซอรอล ดังรูปที่ 2.4

2.6.4.3 การใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา[31]

ไฮโดรไลติกเอนไซม์ (hydrolytic enzyme) นำมาประยุกต์ใช้อย่างกว้างขวางในการสังเคราะห์สารอินทรีย์ แต่ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันยังใช้เอนไซม์กันไม่แพร่หลาย โดยปัจจัยที่ศึกษากันโดยทั่วไป เช่น ตัวทำละลาย อุณหภูมิ และชนิดของเอนไซม์ ปัจจัยเหล่านี้ต้องศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการนำไปประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรม แต่อย่างไรก็ตามเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาและปริมาณผลผลิตที่ได้ยังน้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส

การสังเคราะห์เอสเทอร์มีหลายกระบวนการแต่วิธีที่นิยมที่สุด คือการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลและก่อปัญหาต่อเครื่องยนต์น้อยที่สุด เอสเทอร์ที่ได้เรียกตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ เช่น เมทิลเอสเทอร์ เอทิลเอสเทอร์ เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือโซเดียมไฮดรอกไซด์(sodium hydroxide) และโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์

ไฮดรอกไซด์ (potassium hydroxide) นอกจากจะได้เอสเทอร์แล้ว ยังได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม

นอกจากนี้การใช้ปฏิกิริยา Transesterification สามารถทำปฏิกิริยาที่ความดันสูง โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เกิดเป็นเอสเทอร์และกลีเซอรอลเช่นกัน

2.7 ไบโอดีเซล[1]

ไบโอดีเซลเป็นชื่อที่ใช้เรียกเชื้อเพลิงที่เป็นสารเอสเทอร์ (ester) เท่านั้น ซึ่งเตรียมได้จากการทำปฏิกิริยา ทราเนสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ เชื้อเพลิงที่ได้มีความปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม สามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์และไอเสียมีมลพิษต่ำกว่ากรณีใช้น้ำมันดีเซลในเครื่องยนต์ดีเซล

2.8 น้ำมันดีเซล[5]

เครื่องยนต์ดีเซลเป็นเครื่องยนต์แรงอัดสูงและจุดระเบิดด้วยตัวเอง (High Compression, Self Ignition Engine) ซึ่งการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงเกิดขึ้นจากความร้อนจากแรงอัดสูงของอากาศในกระบอกสูบโดยไม่ต้องใช้หัวเทียน วงจรของเครื่องยนต์ประกอบไปด้วยขั้นตอนการส่งอากาศเข้าไปในห้องเผาไหม้ การอัดอากาศภายในกระบอกสูบ การฉีดเชื้อเพลิงเป็นฝอยเข้าไปซึ่งเผาไหม้ทันที ก๊าซจากการเผาไหม้ขยายตัว และปล่อยก๊าซจากการเผาไหม้ออกไป เครื่องยนต์ดีเซลมีหลายขนาด อาจแบ่งได้เป็น

2.8.1 ชนิดรอบต่ำ คือ น้อยกว่า 300 รอบต่อนาที ใช้สำหรับงานหนักต่อเนื่อง โดยมีรอบคงที่ เช่น การขับเคลื่อนเรือเดินทะเล การผลิตกำลังไฟฟ้า เป็นต้น

2.8.2 ชนิดรอบปานกลาง คือ ระหว่าง 300-1,000 รอบต่อนาที ใช้สำหรับงานค่อนข้างหนักและรอบค่อนข้างคงที่เช่น สถานีผลิตไฟฟ้า สถานีสูบน้ำ เป็นต้น

2.8.3 ชนิดรอบสูง คือ ตั้งแต่ 1,000 รอบต่อนาทีขึ้นไป ใช้สำหรับงานที่มีการเปลี่ยนแปลงรอบของเครื่องยนต์บ่อยๆและความเร็วเปลี่ยนแปลงไปมากเช่น รถขนส่ง รถบรรทุก และรถไฟ เป็นต้น

2.9 สมบัติของน้ำมันดีเซล[5]

ความต้องการพื้นฐานของน้ำมันดีเซล คือ ต้องจุดระเบิดได้เองโดยเร็วและเผาไหม้ได้หมดภายใต้ภาวะภายในห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ สามารถส่งถ่ายได้ด้วยอุปกรณ์การฉีดน้ำมัน และจะต้องเหมาะสมกับการส่งถ่าย และจะต้องเหมาะสมกับการส่งถ่ายจากโรงกลั่นถึงถึงน้ำมันเครื่องยนต์ โดยไม่เสื่อมสภาพและไม่อันตรายต่อพื้นที่ผิวสัมผัส สมบัติของน้ำมันดีเซลประกอบไปด้วย

2.9.1 คุณภาพการจุดติด (Ignition Quality) การจุดระเบิดหรือติดไฟได้เองจะเร็วหรือช้าขึ้นกับประเภทของไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในน้ำมัน โดยพาราฟินติดไฟได้เร็วที่สุดตรงกันข้ามกับพวกแอมโรแมติกจะติดไฟได้ช้าโดยเฉพาะแอมโรแมติกที่มีจำนวนวงแหวนมาก การวัดจึงใช้ไฮโดรคาร์บอนสองประเภทดังกล่าวเป็นหลักเรียกว่า ค่าซีเทน

ก. ค่าซีเทน (ASTM D 613) เป็นตัวเลขที่แสดงถึงผลทดสอบน้ำมันดีเซลในเครื่องยนต์ที่ออกแบบมาโดยเฉพาะเพื่อประเมินค่าช่วงเวลาหน่วงก่อนจุดระเบิด (Ignition Delay) โดยใช้น้ำมันเชื้อเพลิงอ้างอิงสองชนิดคือ ซีเทน (n – cetane) ให้ค่าซีเทนเท่ากับ 100 และ Heptamethylnonane ให้ค่าซีเทนเท่ากับ 15 โดย

$$\text{Cetane no.} = \%n - \text{cetane} + (0.15) (\% \text{Heptamethylnonane})$$

ข. ดัชนีซีเทน (ASTM D 86) เนื่องจากค่าซีเทนต้องใช้เครื่องยนต์ดีเซลพิเศษ สิ้นเปลืองเวลาและค่าใช้จ่าย จึงใช้วิธีคำนวณ (Calculated Cetane Index Formula) แทน ซึ่งประมาณค่าจากค่าความถ่วงจำเพาะและช่วงอุณหภูมิการกลั่นที่ 50 เปอร์เซ็นต์ ค่าที่ได้เรียก ดัชนีซีเทน ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าซีเทนมากใช้แทนกันได้

2.9.2 ค่าเกี่ยวกับการระเหย (Volatility)

ก. อุณหภูมิการกลั่น (ASTM D 86) ความสามารถในการระเหยของน้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งวัดโดยการกลั่น วิธีทดสอบคือ ทำให้น้ำมันเชื้อเพลิงกลายเป็นไอแล้ววัดบันทึกอุณหภูมิของไอเชื้อเพลิงสำหรับแต่ละเปอร์เซ็นต์ของน้ำมัน สมบัติข้อนี้มีความสำคัญต่อการทำงานของเครื่องยนต์ดีเซล โดยเฉพาะในเครื่องยนต์รอบปานกลางและรอบสูง การใช้น้ำมันเชื้อเพลิงที่ระเหยง่ายเกินไปจะทำให้กำลังและประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ลดลง เนื่องจากอาจเกิด Vapour lock ในระบบเชื้อเพลิง หรือหยดน้ำมันเชื้อเพลิงที่ถูกฉีดออกจากหัวฉีดไม่สามารถที่จะไปไกลได้เท่าที่ควร โดยทั่วไปช่วงการกลั่นของน้ำมันควรต่ำสุด โดยไม่ทำให้สมบัติทางด้านจุดวาบไฟ การลุกติดไฟ ค่าความร้อน ตลอดจนความใสเปลี่ยนไป การระเหยตัวและช่วงจุดเดือดที่เหมาะสม จะช่วยให้เครื่องยนต์ติดง่ายไม่เกิดเขม่า เกิดควันจากท่อไอเสียน้อย เครื่องยนต์มีกำลังและประหยัดเชื้อเพลิง

ข. จุดวาบไฟ (ASTM D 93) เชื้อเพลิงจะถูกให้ความร้อนเพื่อที่จะก่อให้เกิดส่วนผสมของไอน้ำมัน และอากาศที่จุดติดไฟได้เหนือผิวหน้าของน้ำมันเชื้อเพลิงเมื่อมีน้ำมันเป็นตัวล่อ จุดวาบไฟมีความสำคัญในด้านอันตรายจากอัคคีภัย ในการขนส่งและการใช้งานเท่านั้น แต่ไม่มีความสำคัญโดยตรงต่อการสันดาปและประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ นอกจากนี้ยังใช้จุดวาบไฟสำหรับตรวจสอบหากมีน้ำมันชนิดเบาเจือปนอยู่

2.9.3 ค่าเกี่ยวกับการไหล (Fluidity)

- ก. ค่าความหนืด (ASTM D 445) มีผลต่อการทำงานของปั๊มและหัวฉีดเพราะถ้าไหลเกินไปหรือข้นเกินไปจะฉีดเป็นฝอยได้ไม่ค่อยดี เป็นผลเสียต่อการเผาไหม้ทำให้กำลังตกและเกิดควันดำ เครื่องยนต์รอบต่ำสามารถใช้น้ำมันที่มีความหนืดสูงกว่าเครื่องยนต์รอบสูง
- ข. ค่าไหลเท (ASTM D 97) จุดไหลเท คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันไหลได้ โดยอาศัยแรงโน้มถ่วงของโลก เนื่องจาก ณ อุณหภูมิต่ำ องค์ประกอบของพวกที่เป็นพาราฟินของน้ำมันดีเซลอาจแยกออกเป็นไข ซึ่งจะอุดตันทางเดินของน้ำมันเชื้อเพลิงและหม้อกรองเชื้อเพลิง ทำให้เครื่องยนต์ผิดปกติและดับในที่สุด ซึ่งอุณหภูมินี้จะเป็นเท่าไรขึ้นอยู่กับแหล่งน้ำมันดิบ และอุณหภูมิการกลั่นของน้ำมันนั้น
- ค. ค่าจุดหมอก (ASTM D 2500) เป็นจุดที่สารพาราฟินจะตกผลึกเป็นไข ซึ่งอาจอุดตันไส้กรองของน้ำมันได้ สำคัญมากในเขตหนาว ในประเทศไทยไม่มีข้อกำหนดนี้

2.9.4 ค่าเกี่ยวกับความสะอาด

- ก. สี (ASTM D 1500) ปกติน้ำมันดีเซลจะมีสีชาอ่อน เพื่อป้องกันการปลอมปน จึงมีข้อกำหนดให้น้ำมันดีเซลหมุนเร็วมีสีไม่เกิน 2.0 ส่วนน้ำมันดีเซลหมุนช้าให้มีสีเข้มมากคือ 4.5 – 7.5
- ข. ปริมาณกากถ่าน (ASTM D 189) ปริมาณกากถ่านในน้ำมันอาจเป็นสาเหตุให้เครื่องยนต์และหัวฉีดสกปรก จึงต้องมีข้อกำหนดนี้
- ค. กำมะถัน (ASTM D 129) นอกจากทำให้กัดกร่อนเครื่องยนต์และไอเสียแล้วกำมะถันยังทำให้เกิดมลภาวะทางอากาศเมื่อเผาไหม้ จึงต้องมีข้อกำหนดไว้ เครื่องยนต์รอบต่ำจะทนต่อสารประกอบกำมะถันได้สูงกว่าเครื่องยนต์รอบสูง
- ง. ค่าอื่นๆ เช่น ค่าเถ้า ปริมาณน้ำ จัดเป็นข้อกำหนดเพิ่มเติมในด้านความสะอาด

2.10 การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยา[10]

การวิเคราะห์ข้อมูลจากการทดลองเพื่อหาสมการอัตราเร็วในเทอมของความเข้มข้นมี 2 วิธี คือ

2.10.1 วิธีวิเคราะห์ข้อมูลแบบอินทิกรัล [10] สรุปวิธีการได้ดังนี้

- ตั้งสมมติฐานกลไกของปฏิกิริยาและหาสมการอัตราเร็วที่สอดคล้องกัน เขียนสมการนี้สำหรับการหายไปของ reactant A ในระบบที่มีปริมาตรคงที่ ซึ่งจะอยู่ในรูปแบบต่อไปนี้

$$-r_A = -\frac{d}{dt}C_A = f(kC_A) \quad (2.1)$$

ซึ่งอาจจะแยกเทอมที่ขึ้นกับความเข้มข้นออกจากเทอมที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นได้ ดังนี้

$$-r_A = -\frac{d}{dt}C_A = kf(C_A) \quad (2.2)$$

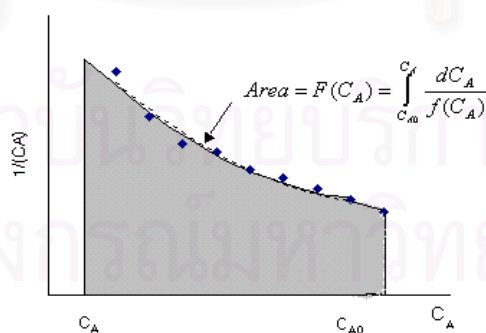
2. จัดเรียงสมการใหม่ได้เป็น

$$-\frac{d}{f(C_A)}C_A = kdt \quad (2.3)$$

ขณะนี้ $f(C_A)$ เกี่ยวข้องกับความเข้มข้นของสารเท่านั้น ซึ่งอาจจะแสดงในรูปของ C_A ได้ ดังนั้นจะอินทิเกรตได้

$$-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{d}{f(C_A)}C_A = F(C_A) = k \int_0^t dt = kt \quad (2.4)$$

3. จากค่าของความเข้มข้นของสารที่ได้จากการทดลองหาค่าของ $F(C_A)$ ที่เวลาต่างๆ สำหรับเทอม $-\int_{C_{A0}}^{C_A} \frac{d}{f(C_A)}C_A$ อาจจะหาโดยใช้วิธีกราฟช่วย วิธีการ คือ การหาพื้นที่ใต้กราฟที่ เขียนระหว่าง $\frac{1}{f(C_A)}$ กับ C_A จะได้ค่า $F(C_A)$ ดังแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 อินทิเกรชันของสมการอัตราเร็วโดยการเขียนกราฟ

4. เขียนกราฟ $F(C_A)$ กับ t และดูว่าให้เส้นตรงหรือไม่ ถ้าได้เส้นตรงก็แสดงว่า กลไกที่ได้เลือกไว้สอดคล้องกับข้อมูล

5. ถ้าข้อมูลไม่อยู่บนเส้นตรง ก็ต้องเลือกกลไกใหม่จนได้กราฟเส้น

ตรง

ในการอินทิเกรตสมการอัตราเร็ว นิยมใช้ fractional conversion (หรือเรียกง่าย ๆ ว่า conversion) แทนความเข้มข้น เพราะสะดวกต่อการใช้งานทางอุตสาหกรรม มีความหมายเป็นสัดส่วนของตัวทำปฏิกิริยาที่เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ หรือ

$$N_A = N_{A_0} (1 - X_A) \quad (2.5)$$

$$\text{และจาก } C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A_0} (1 - X_A)}{V} = C_{A_0} (1 - X_A) \quad (2.6)$$

$$\text{นั่นคือ fractional conversion } X_A = \frac{C_{A_0} - C_A}{C_{A_0}} \quad (2.7)$$

2.10.2 วิธีวิเคราะห์ข้อมูลแบบดิฟเฟอเรนเชียล [10] สรุปวิธีการได้ดังนี้

1. ตั้งสมมติฐาน กลไกปฏิกิริยา แล้วหาสมการอัตราเร็วจากกลไกนั้น เช่นเดียวกับการวิเคราะห์อินทิกรัลจะอยู่ในรูปแบบ

$$-r_A = \frac{d}{dt} C_A = f(kC_A) \quad (2.8)$$

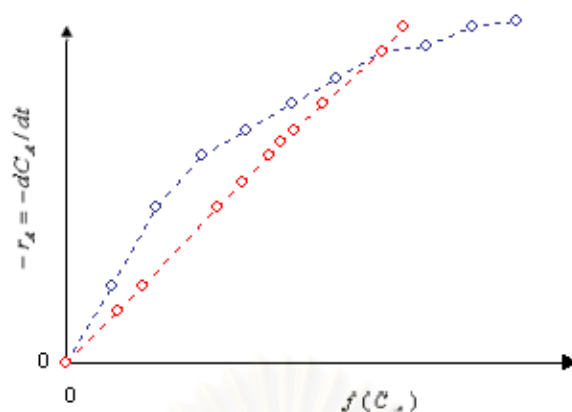
$$\text{หรือ } -r_A = \frac{d}{dt} C_A = kf(C_A) \quad (2.9)$$

2. จากกราฟความเข้มข้นและเวลาที่ได้จากการทดลอง หา $-\left(\frac{d}{dt} C_A\right)$ ที่เวลาต่างๆ

3. ที่ช่วงเวลาที่เลือกเอาไว้ทำตารางแสดงความเข้มข้นของ reactants และ products ต่างๆ เช่นเดียวกับ $-\left(\frac{d}{dt} C_A\right)$ จากค่าเหล่านี้ หาค่าของฟังก์ชัน (C_A)

4. เขียนกราฟ $-\left(\frac{d}{dt} C_A\right)$ กับ $f(C_A)$ ถ้าได้เส้นตรงผ่านจุดกำเนิด สมการอัตราเร็วก็สอดคล้องกับข้อมูล ดังนั้น กลไกที่ใช้หาอัตราเร็วนั้นถูกต้อง แสดงดังรูปที่ 2.7

5. ถ้าไม่ได้เส้นตรงผ่านจุดกำเนิด ก็ควรจะพิจารณากลไกอันใหม่ ได้สรุปสมการที่อินทิเกรตได้จากสมการอัตราเร็วต่างๆกัน แสดงไว้ในตารางที่ 2.7



รูปที่ 2.7 การทดสอบสมการอัตราเร็วโดยวิธีวิเคราะห์แบบดิฟเฟอเรนเชียล

ตารางที่ 2.7 แสดงสมการอินทิเกรชันของปฏิกิริยาอันดับต่างๆ [32]

ปฏิกิริยา	Differential equation	Integrated equation
$A \rightarrow P$	$(-r_A) = k_c C_A$	$t = \frac{1}{k_c} \ln \left[\frac{1}{1 - X_A} \right] = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$
$2A \rightarrow P$	$(-r_A) = k_c C_A^2$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}} \left[\frac{X_A}{1 - X_A} \right]$
$A + B \rightarrow P$ $M_{BA} \neq 1$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0} (M_{BA} - 1)} \ln \left[\frac{M_{BA} - X_A}{M_{BA} (1 - X_A)} \right]$
$A + B \rightarrow P$ $M_{BA} = 1$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}} \left[\frac{X_A}{1 - X_A} \right]$
$A + 2B \rightarrow P$ $M_{BA} = 2$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{2k_c C_{A0}} \left[\frac{X_A}{1 - X_A} \right]$

2.11 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.11.1 งานวิจัยภายในประเทศ

วัชระ ลอยสมุทร(2542)[8] ศึกษาการเปลี่ยนน้ำมันพืชที่ใช้แล้วไปเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลด้วยวิธีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยสังเคราะห์จากน้ำมันพืชที่ใช้แล้วกับเอทานอล ใช้กรดซัลฟิวริกเข้มข้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วนำไปทดสอบกับเครื่องยนต์ดีเซล 1 สูบ ขนาด 11 แรงม้า ซึ่งไม่มีการดัดแปลงชิ้นส่วนของเครื่องยนต์ พบว่าการใช้เชื้อเพลิงจำเพาะ (specific fuel consumption) ของน้ำมันดีเซลมากกว่าเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว ค่าประสิทธิภาพเชิงความร้อน(thermal efficiency)และอัตราส่วนอากาศต่อน้ำมันเชื้อเพลิง(air-fuel ratio) ของน้ำมันดีเซลต่ำกว่าเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว โดยที่ 3.45 กิโลวัตต์ และความเร็รรอบ 1400 ความเร็รรอบต่อชั่วโมง การใช้เชื้อเพลิงจำเพาะของน้ำมันดีเซลและเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันพืชที่ใช้แล้วมีค่า 0.2530 กิโลกรัมต่อกิโลวัตต์ ชั่วโมง และ 0.1695 กิโลกรัมต่อกิโลวัตต์ ชั่วโมง ตามลำดับ ค่าประสิทธิภาพเชิงความร้อนของน้ำมันดีเซลและเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันพืชที่ใช้แล้วมีค่าร้อยละ 33.48 และ 49.97 ตามลำดับ และอัตราส่วนอากาศต่อน้ำมันเชื้อเพลิงของน้ำมันดีเซลและเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันพืชที่ใช้แล้วมีค่า 6.967 และ 12.803 ตามลำดับ

นพวรรณ เจริญวัฒน์(2544) [3] ศึกษาปฏิกิริยาวิธีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเอทานอล(99.5%) โดยใช้โลหะโซเดียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และในขั้นตอนการล้างเบสด้วยน้ำจะเกิดอิมัลชันจึงใช้เฮกเซนละลายเอสเทอร์ออกมา ภาวะที่เหมาะสมสำหรับงานวิจัยนี้คือน้ำมัน 100 มิลลิลิตร กับเอทานอล 35 มิลลิลิตร ใช้โลหะโซเดียม 0.45 กรัม ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้อุณหภูมิมากกว่า 80 องศาเซลเซียส ได้ร้อยละโดยปริมาตรของผลิตภัณฑ์ลดลง และในช่วง 2 นาทีแรกปฏิกิริยาเกิดเร็วมาก หลังจากนั้นเมื่อเวลาผ่านไป 60 นาทีปริมาณเอสเทอร์ที่ได้ไม่เปลี่ยนแปลงมากนักแสดงว่าปฏิกิริยาเกิดช้าลง นอกจากนี้ได้นำเอสเทอร์ไปทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงต่างๆ พบว่าค่าความหนืด ค่าความหนาแน่นและปริมาณคาร์บอนมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลแต่ไม่เกินมาตรฐานกำหนด ส่วนค่าดัชนีซีเทนและจุดวาบไฟมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซล

2.11.2 งานวิจัยภายนอกประเทศ

Korbitz, W. (1999) [25] ในการประชุมปี ค.ศ. 1996 ของ European Commission ได้ตั้งเป้าหมายการใช้ไบโอดีเซลในสัดส่วนร้อยละ 12 ของตลาดโลกในปี ค.ศ. 2020 โดยไบโอดีเซล

ซึ่งมีสมบัติจุดวาบไฟที่สูงกว่าน้ำมันดีเซลจะมีความปลอดภัยกว่า และน้ำมันพืชปราศจากกำมะถันทำให้ลดการปลดปล่อยแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ร้อยละ 99 ลดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 20 ลดปริมาณไฮโดรคาร์บอนร้อยละ 32 ลดควันดำลงได้ร้อยละ 50 และลดการปลดปล่อยอนุภาคของแข็ง (particulate matter) ร้อยละ 39 โดยเพิ่มปริมาณไนโตรเจนไดออกไซด์ขึ้นเล็กน้อย แต่อุปสรรคหลักในการผลิตไบโอดีเซลคือราคาวัตถุดิบที่สูง

Darmoko, D. and Cheryan, M. (2000) [20] ศึกษาการเตรียมเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากน้ำมันปาล์มกับเมทานอล ใช้โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 50, 55, 60 และ 65 องศาเซลเซียส สัดส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 วิเคราะห์ส่วนประกอบของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มด้วยวิธี Gas Chromatography และวิเคราะห์ไตรกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, โมโนกลีเซอไรด์, เมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลโดยวิธี Gel Permeation Chromatography ผลการทดลองพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปจนถึง 60 องศาเซลเซียส อัตราการเกิดปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, โมโนกลีเซอไรด์คือ 0.018-0.191 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักต่อเวลาที่ พบว่าที่อุณหภูมิสูงๆจะเกิดปฏิกิริยาของโมโนกลีเซอไรด์สูงกว่าไตรกลีเซอไรด์ ค่า Activation Energies ของไตรกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, โมโนกลีเซอไรด์คือ 14.7, 14.2 และ 6.4 กิโลแคล/โมล ตามลำดับ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

Nimcevic, D. et al. (2000) [30] ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จากน้ำมันเรพกับแอลกอฮอล์ (methanol, ethanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, i-butanol, t-butanol) โดยใช้โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์และกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเมื่อใช้โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะสามารถเกิดเฉพาะเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์ (methyl and ethyl esters) สำหรับกรดซัลฟิวริกจะสามารถเกิดโพรพิลเอสเทอร์และบิวทิลเอสเทอร์ (propyl and butyl esters) ได้เท่านั้น นอกจากนี้ที่อุณหภูมิใกล้เคียงจุดเดือดของแอลกอฮอล์การใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ลดเวลาในการทำปฏิกิริยาและแอลกอฮอล์ชนิดโซ่กิ่ง (branched-chain alcohols) มีส่วนทำให้เกิดปฏิกิริยาช้ากว่าแอลกอฮอล์ชนิดโซ่ตรง ในขณะที่ t-butanol ไม่เกิดปฏิกิริยา

Lang, X. and Dalai, A.K. (2001) [26] เอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันคาโนลา, น้ำมันลินซีดจากต้นแฟลกซ์ และน้ำมันดอกทานตะวัน สามารถเตรียมด้วยวิธีเดียวกับเมทิลเอสเทอร์ เพียงแต่ใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น ภาวะที่เหมาะสมของการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือ อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส, เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พร้อมกับกวนจนปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ เอทิลเอสเทอร์มีโอกาสเกิดเป็นอิมัลชันได้ง่าย ดังนั้นจึงใช้น้ำเกลืออุ่นๆ (50-60 องศาเซลเซียส) ล้าง แทนการใช้น้ำเปล่าอย่างเดียวเพื่อลดการเกิดอิมัลชัน การใส่กรดแทนนิกในน้ำ

(ร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก) จะช่วยล้างเบสออกได้ดีขึ้น แล้วกวนด้วยความเร็วปานกลาง สบู่และ แอลกอฮอล์ส่วนใหญ่จะถูกกำจัดออกไปกับน้ำ หลังจากล้างน้ำ 3 ครั้งจึงนำไปดูดน้ำด้วยโซเดียม ซัลเฟต วิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมีของเอสเทอร์ด้วย HPLC และวิเคราะห์ส่วนประกอบกรด ไขมันด้วย GC

Encinar, J.M. et al. (2002) [22] ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จากน้ำ ไขมันคาโนลา กับเอทานอล ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะที่ใช้ในการทดลอง คือ อุณหภูมิ 25-75 องศาเซลเซียส, ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.25-1.5 โดยน้ำหนัก, อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 3:1 – 15:1 โดยใช้ น้ำมัน 200 กรัม เวลาทำปฏิกิริยา 120 นาที, ซึ่งตลอดการทดลองจะควบคุมตัวแปรต่างๆไปให้เหมือนกันหมด วิเคราะห์ความเข้มข้น ของเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่อง Gas Chromatography และทดสอบสมบัติทางเคมี ได้แก่ ความหนืด, ความหนาแน่น, ค่าความร้อน, ค่าซีเทน, จุดหมอก, จุดไหลเท, จุดวาบไฟ, จุดเผาไหม้ และค่าอุณหภูมิการกลั่น พบว่าภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทดลองนี้คือ อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 12:1 โซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส เมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล พบว่ามีสมบัติใกล้เคียงกัน

Foidl, N. et al (1996) [23] ศึกษาการใช้ น้ำมันจาก *Jatropha curcas* 2 สายพันธุ์ คือ พันธุ์ Coboverde และพันธุ์ Nicaragua มาสังเคราะห์เมทิลและเอทิลเอสเทอร์ ซึ่งในการเตรียมเมทิลเอสเทอร์น้ำมันดิบ 2000 กรัม (2.3 โมล) ผสมกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 30 กรัม (0.53 โมล) ที่ละลายในเมทานอล 331 กรัม (10.34 โมล) ใส่ใน Erlenmeyer flask ขนาด 4 ลิตร กวนที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปใส่ในกรวยแยก ทิ้งไว้ 5 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์จะแยกเป็น 2 ชั้น แล้วใช้น้ำอุ่น 50 องศาเซลเซียส ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ล้างเอสเทอร์ที่ได้ 3 ครั้ง หลังจากนั้นทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟต แล้วจะได้เมทิลเอสเทอร์ที่บริสุทธิ์ 1850 กรัม (ร้อยละ 92 โดยน้ำหนัก) ส่วนการเตรียมเอทิลเอสเทอร์ใช้น้ำมันดิบ 1000 กรัม (1.14 โมล) ผสมกับ 30 กรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (0.53 โมล) และเอทานอล 317.7 กรัม (6.9 โมล) กวนที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปใส่ในกรวยแยก เติมน้ำ purified glycerol เพื่อให้แน่ใจว่าจะแยกเป็น 2 ชั้น ชั้นบนเป็นเอทิลเอสเทอร์ (671 กรัม) เป็นส่วนใหญ่ ส่วนชั้นล่างประกอบด้วย เอทิลเอสเทอร์ กลีเซอรอล และเกลือของโพแทสเซียม นำชั้นล่างไปสกัดเอสเทอร์ออกจากชั้นนี้ได้อีก โดยกำจัดเบสที่เหลืออยู่ในชั้นกลีเซอรอลด้วยกรดซัลฟิวริก (กรดซัลฟิวริกร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก) และระเหยเอทานอลออกที่ 70 องศาเซลเซียส แล้วนำไปทำปฏิกิริยาเอทานอลไลซิส (ethanolysis reaction) กับกรดซัลฟิวริก (conc. H₂SO₄) แล้วนำชั้นเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการนี้ไปรวมกับชั้นเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการแรก หลังจากนั้นล้างเอสเทอร์ด้วยน้ำอุ่น 50 องศาเซลเซียส ปริมาตร 500 มิลลิลิตร เติมน้ำละลายโซเดียมคาร์บอเนต

เพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระ และทำให้แห้งด้วยโซเดียมซัลเฟต จะได้เอทิลเอสเทอร์ 930 กรัม (ร้อยละ 88.4 โดยน้ำหนัก) วิเคราะห์กลีเซอไรด์ กลีเซอรอลอิสระ และเอสเทอร์ด้วยแก๊สโครมาโทกราฟี สำหรับสมบัติทางเชื้อเพลิงของเอสเทอร์ วิเคราะห์ตามมาตรฐานของประเทศออสเตรเลีย (O – NORM C 1190,1995) และมาตรฐานของประเทศเยอรมัน (DIN V 51606 , 1994) ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีสมบัติที่น่าสนใจคือ ค่าซีเทนซึ่งมีค่าสูง โดยเมทิลเอสเทอร์มีค่าซีเทนเท่ากับ 51 ส่วนเอทิลเอสเทอร์มีค่าซีเทนเท่ากับ 59 สำหรับสมบัติทางกายภาพและทางเคมีอื่น ๆ ของน้ำมัน *Jatropha curcas* และเมทิล(เอทิล)เอสเทอร์แสดงดังตารางที่ 2.8

ในการผลิตเมทิลและเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมัน *Jatropha curcas* มีความเหมาะสมพอ ๆ กัน ส่วนทางเศรษฐกิจในการผลิตเมทิลเอสเทอร์จะเสียค่าใช้จ่ายในการผลิตสูงกว่าเอทิลเอสเทอร์

ตารางที่ 2.8 สมบัติทางเคมี, ทางกายภาพ และทางเชื้อเพลิงของน้ำมัน *Jatropha curcas* และเมทิลกับเอทิลเอสเทอร์.[23]

	Unit	<i>Jatropha Curcas</i> oil	Methyl ester of <i>Jatropha Curcas</i> oil	Ethyl ester of <i>Jatropha Curcas</i> oil
Density at 15°C	g/cm ³	0.920	0.879	0.886
Viscosity at 30°C	CSt	52	4.84	5.54
Flash point	°C	240	191	190
Neutralization number	mg KOH/g	0.92	0.24	0.08
Sulfate ash	%Weight	-	0.014	-
Cetane number		-	51	59
Conradson carbon residue ^a	%Weight	-	0.02	50.018
Methyl and ethyl ester content	%Weight	-	99.6	99.3
Methanol	%Weight	97.3	-	-
Water	%Weight	-	0.06	0.05

a เป็นวิธีการหา carbon residue โดยใช้น้ำหนักของตัวอย่าง 10.0 กรัม

Freedman, B.(1986) [24] พบว่ากระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ของน้ำมันพืชจะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิปานกลาง และพบว่าปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ใช้เวลาทำปฏิกิริยาเพียง 1 ชั่วโมง และปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 32 องศาเซลเซียส ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง ส่วนการวิเคราะห์สมบัติต่าง ๆ ของเอสเทอร์ของน้ำมัน rape oil, tallow เปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลแสดงผลดังตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 สมบัติทางกายภาพของน้ำมันเรพ และไขสัตว์ พร้อมกับอนุพันธ์และการผสม[24]

	D2 ^a	CRO ^b	MERO ^c	EERO ^d	MET ^e	EET ^f	BET ^g	EET: EER	MET: EERO	EET:CR O:D2
		100%	100%	100%	100%	100%	100%	O:D2 (1:1: 1)	:D2(1 :1:1)	(1:1:1)
Distillation(°C)										
IBP	202.2	243.5	105.5	105.5	104.5	99.0	113.5	117.5	111.0	118.0
50%	280.5	332.5	336.0	339.5	327.0	335.0	346.0	329.0	325.5	325.5
90%	358.0	360.5	353.5	352.5	345.5	351.0	353.5	350.5	349.0	35.5
FBP	361.0	360.5	353.5	353.0	346.0	351.0	354.0	351.0	349.0	356.0
Flash point(°C)	80.5	232.0	22.5	40.5	23.0	33.0	53.5	42.5	35.0	39.5
Viscosity at 40°C	3.12	35.30	2.469	3.71	2.418	3.565	5.451	3.382	2.978	5.969
Pour point(°C)	-6.0	-24	-21	-18	6	6	6	-3	-3	-3
Carbon residue(%Wt)	0.003	0.224	0.027	0.024	0.01	0.007	0.051	0.024	0.024	0.163
Density at 15°C	0.838	0.921	-	0.878	0.875	0.871	0.867	0.861	0.863	0.877

a น้ำมันดีเซลเบอร์ 2

b น้ำมัน rapeseed

c เมทิลเอสเทอร์ของน้ำมัน rape

d เมทิลเอสเทอร์ของ rapeseed

e เมทิลเอสเทอร์ของ tallow

f เมทิลเอสเทอร์ของ tallow

g เบนทิลเอสเทอร์ของ tallow

Tashtoush. et al. (2004) [34] ศึกษาภาวะที่เหมาะสมเพื่อเปลี่ยนไซส്ടัรฟ์ที่ใช้แล้วไปเป็นเมทิลและเอทิลเอสเทอร์ ตัวแปรที่ศึกษาคือ เวลา(2 และ 3 ชั่วโมง) อุณหภูมิ(50 70 และ 90 องศาเซลเซียส) และร้อยละความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ที่มากเกินไป (100 150 และ 200) โดยใช้กรดซัลฟิวริก 2.25 โมลต่อลิตร เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าร้อยละความเข้มข้นของเอทานอลที่มากเกินไป 100 สามารถเปลี่ยนไซส്ടัรฟ์เป็นเอสเทอร์ได้มากกว่าใช้เมทานอลและได้เอทิลเอสเทอร์ที่มีความหนืดต่ำกว่าเมทิลเอสเทอร์ อุณหภูมิไม่มีผลโดยตรงต่ออัตราการเปลี่ยนแปลงของเอสเทอร์และความหนืด แต่อุณหภูมิทำให้เกิดการเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ได้เร็วขึ้น นอกจากนี้เวลาและอุณหภูมิจึงมีผลเป็นอันตรกิริยาต่อกันในทุกการทดลอง ภาวะที่เหมาะสมสำหรับแอลกอฮอล์ชนิดเอทานอลของงานวิจัยคือ ร้อยละความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ที่มากเกินไปที่ 100 อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง เกิดเอทิลเอสเทอร์ร้อยละ 78 โดยน้ำหนัก



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

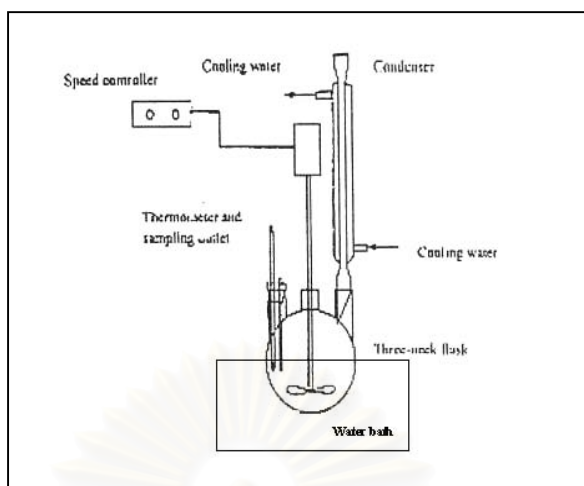
วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 รูปแบบการศึกษา

งานวิจัยนี้เป็นงานวิจัยเชิงการทดลองในห้องปฏิบัติการ เพื่อศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มเมล็ดใน ในกระบวนการแบบกะด้วยวิธีทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (KOH, CH₃ONa) พร้อมทั้งทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงของเอทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

1. เครื่องอ่างน้ำ (Water Bath)
2. ไม้พัดกวนพร้อมมอเตอร์
3. กรวยแยก (Funnel)
4. เทอร์โมมิเตอร์ (Thermometer)
5. ปีกเกอร์ (Beaker)
6. ขวดก้นกลม 3 คอ (Three Neck Bottle)
7. กระบอกตวง (Cylinder)
8. ชุดกรองสุญญากาศ
9. เครื่องควบแน่น (Condenser)
10. เครื่องสูบลสุญญากาศ (Vacuum Pump)
11. เครื่องระเหย (Evaporator)
12. เครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี (Gas Chromatograph) GC 14B ของบริษัท SHIMADZU
13. ปิเปตต์แบบอัตโนมัติ (Auto Pipette)
14. ขวดขนาดเล็ก (Vial 1.5 ml)



รูปที่ 3.1 แผนภาพชุดเครื่องกลวน



รูปที่ 3.2 ภาพชุดอุปกรณ์ทดลอง

3.3 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. น้ำมันปาล์มเมล็ดดีเน จากบริษัท ทักษิณปาล์ม (2521) จำกัด
2. เอทานอล 99.7-100% (C_2H_5OH)
3. โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เกรด Analytical Reagent
4. โซเดียมเมทอกไซด์ (CH_3ONa)
5. โซเดียมซัลเฟต เกรด Analytical Reagent
6. กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (H_2SO_4)
7. นอร์มัลเฮปเทน (N-heptane) เกรด Chromatography

8. Standard Ethyl Ester ได้แก่ ethyl caprylic, ethyl caproic, ethyl capric, ethyl lauric, ethyl palmitic, ethyl myristic, ethyl oleic, ethyl linoleic จากผู้ผลิต Dr.Ehrenstofer GmbH (D-86199 Augsburg, Germany)
9. น้ำกลั่น
10. กระดาษกรอง Whatman เบอร์ 1
11. ตัวชี้บอกความเป็นกรด-เบส แบบสากล (Universal Indicator)

3.4 วัตถุดิบ

วัตถุดิบที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้เป็นน้ำมันปาล์มเมล็ดใน ซึ่งได้ความอนุเคราะห์มาจาก บริษัท ทักษิณปาล์ม (2521) จำกัด มีลักษณะเป็นน้ำมันสีเหลืองใส โดยนำมากรองสิ่งสกปรกออกก่อนนำมาใช้ด้วยกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 1 และเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน คาไพริก, คาไพโรล, คาพริก, ลอริก, ปาล์มเมติก, ไมริสติก, โอลิอิก, ไลโนเลอิก จากผู้ผลิต Dr.Ehrenstofer GmbH (D-86199 Augsburg, Germany)

3.5 ขั้นตอนการวิจัย

3.5.1 วิเคราะห์สมบัติเบื้องต้น

- 3.5.1.1 ค่ากรด (Acid Value) ตามวิธีมาตรฐาน AOCS Cd-3D63
- 3.5.1.2 ค่าสaponification (Saponification Value) ตามวิธีมาตรฐาน AOCS Cd-3B 76
- 3.5.1.3 ชนิดและปริมาณกรดไขมัน (fatty acid composition) ตามวิธีมาตรฐาน AOCS Ce-2 –66 (ส่งวิเคราะห์กรมวิชาการเกษตร)
- 3.5.1.4 ค่าความหนืด ตามมาตรฐาน ASTM D 445
- 3.5.1.5 จุดวาบไฟ ตามมาตรฐาน ASTM D 93
- 3.5.1.6 ค่าความร้อน ตามมาตรฐาน ASTM D 240

3.5.2 ขั้นตอนการดำเนินงานทดลอง

- 3.5.2.1 ให้ความร้อนแก่น้ำมันประมาณ 75 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 30 นาที เพื่อกำจัดน้ำ (ใช้น้ำมัน 100 กรัม)
- 3.5.2.2 นำสารเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสละลายในเอทานอล (เอทานอล 81 กรัม และเบส 3 กรัม)
- 3.5.2.3 นำน้ำมันจากข้อที่ 1 มาให้ความร้อนจนอุณหภูมิของน้ำมันอยู่ที่ 80 องศาเซลเซียส แล้วนำสารละลายเอทานอลที่มีเบสละลายอยู่เทลงในขวดสามคอที่

ติดตั้งเครื่องกวนและต่อเครื่องควบแน่นไว้พร้อมกับกวนสารละลายภายในขวดสามคอและเริ่มจับเวลา ซึ่งใช้เวลาทดลอง 60 นาที แสดงชุดอุปกรณ์ทดลองดังรูปที่ 3.1 และ 3.2

- 3.5.2.4 หลังจากเกิดปฏิกิริยาเสร็จเติมกรดซัลฟิวริกลงไปเพื่อสะเทินเบสที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาและเพื่อสลายการก่อดตัวของสบู่ ซึ่งมีสาเหตุมาจากกรดของไขมันทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส แล้วเทน้ำมันที่ได้ออกจากขวดสามคอ
- 3.5.2.5 นำน้ำมันจากข้อที่ 4 เทใส่กรวยแยกแล้วตั้งทิ้งไว้ เพื่อให้เอสเทอร์และกลีเซอรอลแยกชั้นประมาณ 1 วัน ลักษณะการแยกชั้นระหว่างเอสเทอร์และกลีเซอรอลแสดงดังรูปที่ 3.3
- 3.5.2.6 นำน้ำมันจากข้อที่ 5 ไปกลั่นเอทานอลออกจากเอสเทอร์
- 3.5.2.7 น้ำมันที่แยกเป็นสองชั้นแล้วให้นำเฉพาะส่วนบน(เอสเทอร์) ไปล้างด้วยน้ำอุ่นจนกระทั่งน้ำที่ล้างเป็นกลาง
- 3.5.2.8 กำจัดน้ำที่เหลืออยู่ในเอสเทอร์ด้วย Na_2SO_4 แล้วกรองเกลือของซัลเฟตทิ้งด้วยชุดกรองสุญญากาศ
- 3.5.2.9 ทำการเก็บสารตัวอย่างประมาณ 2 ลูกบาศก์เซนติเมตร เพื่อนำไปตรวจหาองค์ประกอบของเอสเทอร์ด้วยเครื่อง GC

หมายเหตุ

การกลั่นเอทานอลออกจากเอสเทอร์ที่ภาวะ 80 องศาเซลเซียส, 150 มิลลิเมตรปรอท ทั้งนี้เนื่องจากสะดวกต่อการแยกชั้นกลีเซอรอลออกจากเอทิลเอสเทอร์



รูปที่ 3.3 ลักษณะการแยกชั้นระหว่างเอสเทอร์และกลีเซอรอล

3.5.3 การวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์

ใช้เทคนิคการหาปริมาณแบบ external standardization

3.5.3.1 การเตรียมสารละลายมาตรฐาน

เตรียมสารละลายมาตรฐานจากเอทิลเอสเทอร์มาตรฐานที่ทราบน้ำหนักแน่นอน โดยละลายใน n-heptane จากนั้นนำพื้นที่พีคไปคำนวณหาความเข้มข้นจากการเขียนกราฟ calibration curve ในภาคผนวก ข เพื่อให้หาปริมาณเอทิลเอสเทอร์

3.5.3.2 การเตรียมตัวอย่าง

เตรียมตัวอย่างโดยการนำสารตัวอย่างที่ทราบน้ำหนักแน่นอน (ทศนิยม 4 ตำแหน่ง) ละลายใน n-heptane จากนั้นฉีดสารตัวอย่างเข้าเครื่อง GC ปริมาณ 0.4 ไมโครลิตร โดยต้องเตรียมตัวอย่างให้ความเข้มข้นอยู่ในช่วงของ calibration curve

3.5.3.3 การเตรียมเครื่อง GC

ใช้คอลัมน์ชนิด Capillary รุ่น ZB-Wax ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร ติดตั้งกับเครื่อง GC 14B ของบริษัท SHIMADZU ภาวะที่ใช้ในการเตรียมเครื่อง GC แสดงไว้ในภาคผนวก ค

3.5.3.4 การพิจารณาผลการฉีดตัวอย่าง

เอทิลเอสเทอร์สามารถทราบได้โดยเปรียบเทียบเวลาและพื้นที่ใต้กราฟของเอทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์กับเอทิลเอสเทอร์มาตรฐาน โดยหาปริมาณเอทิลเอสเทอร์จากการนำพื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการประมวลผลของเครื่อง GC เทียบกับ Calibration curve ของเอทิลเอสเทอร์มาตรฐานแต่ละชนิด เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแสดงดังรูปที่ 3.4



รูปที่ 3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

3.5.4 การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์

การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์นั้นจะวิเคราะห์เฉพาะผลิตภัณฑ์ที่ได้จากภาวะที่เหมาะสมเท่านั้น แล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลโดยสมบัติที่ทำการวิเคราะห์ประกอบด้วย (วิธีการทดสอบแสดงในภาคผนวก ก)

3.5.4.1 API ทดสอบโดยมาตรฐาน ASTM

3.5.4.2 ค่าความหนืด ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 445

3.5.4.3 จุดวาบไฟ ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 93

3.5.4.4 ค่าความร้อน ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 240

3.5.4.5 ดรรชนีซีเทน ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 976

3.5.4.6 ค่าการกลั่น ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 86

3.5.4.7 จุดหมอก และจุดไหลเท ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 97-97a

3.5.4.8 ค่าการคาร์บอน ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 4530



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1. ผลการศึกษาสมบัติสารตั้งต้นและน้ำมันดีเซลหมุนเร็ว

น้ำมันพืชเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) มีโครงสร้างเป็น C_3H_5 - เชื่อมต่อกับกรดไขมัน ที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 ถึง 30 อะตอม น้ำมันพืชมีกรดไขมันเป็นองค์ประกอบประมาณร้อยละ 94-96 ของน้ำหนักไตรกลีเซอไรด์ ทำให้สมบัติของน้ำมันแต่ละชนิดทั้งทางเคมีและกายภาพแตกต่างกัน น้ำมันพืชประกอบไปด้วยกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว ซึ่งถ้ามีกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวสูงจะเป็นสารที่ไม่อยู่ตัวถูกออกซิไดส์ได้ง่ายและเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันที่อุณหภูมิสูงได้ การเลือกใช้น้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิ่มตัวสูงเป็นเชื้อเพลิงจะสามารถป้องกันการเกิดพอลิเมอไรเซชันได้ ดังนั้นก่อนทำการทดลองจำเป็นต้องทดสอบสมบัติของน้ำมันพืช เพื่อจะได้ทราบแนวโน้มสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ซึ่งชนิดและปริมาณกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันพืชตัวอย่างแสดงในตารางที่

4.1

ตารางที่ 4.1 ชนิดและปริมาณกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันพืชตัวอย่าง

ชนิดของกรดไขมัน	น้ำมันปาล์มเมล็ดใน
C 6:0 Caproic acid	1.43
C 8:0 Caprylic acid	3.82
C 10:0 Capric acid	3.34
C 12:0 Lauric acid	39.18
C 14:0 Myristic acid	15.64
C 16:0 Palmitic acid	13.21
C 18:0 Steric acid	1.52
กรดไขมันอิ่มตัวทั้งหมด	78.14
C 18:1 Oleic acid	19.13
C 18:2 Linoleic acid	2.73
กรดไขมันไม่อิ่มตัวทั้งหมด	21.86

ตารางที่ 4.2 สมบัติของน้ำมันปาล์มเมล็ดในเทียบกับน้ำมันดีเซล

สมบัติ	น้ำมันดีเซลหมุนช้า	น้ำมันปาล์มเมล็ดใน
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม)	46.0	37.84
ค่าความหนืด (มิลลิเมตร ² /วินาที)	3.4	33.23
ค่าจุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	77	240
ค่ากรด (มิลลิกรัมของ KOH/กรัมของน้ำมัน)	-	24.58
ค่าแซฟอนิไฟเคชัน(มิลลิกรัมของKOH/กรัมของน้ำมัน)	-	143.22

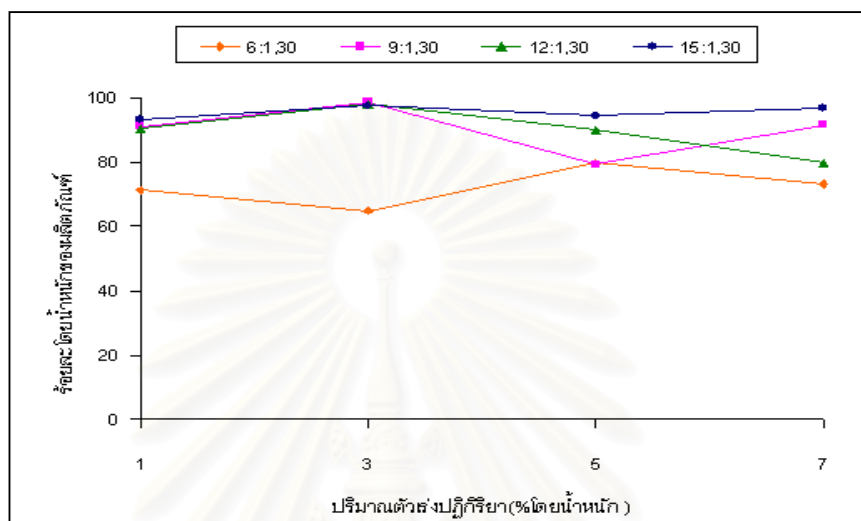
จากตารางที่ 4.2 แสดงสมบัติของน้ำมันปาล์ม พบว่าน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีค่าความร้อนต่ำกว่าน้ำมันดีเซล ซึ่งเมื่อนำไปใช้กับเครื่องยนต์รอบสูงกำลังจะตก ความหนืดของน้ำมันปาล์มเมล็ดในมากกว่าน้ำมันดีเซล ซึ่งความหนืดสูงเป็นอุปสรรคสำคัญต่อระบบหัวฉีดน้ำมันของเครื่องยนต์ โดยหัวฉีดจะไม่สามารถฉีดน้ำมันเป็นฝอยได้ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ สำหรับจุดวาบไฟเป็นสมบัติของน้ำมันพืชที่ทำให้ทราบว่าน้ำมันชนิดนั้นมีความสามารถในการระเหยมากหรือน้อย ซึ่งน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีความสามารถในการระเหยต่ำ จุดวาบไฟมีค่าสูงมากทำให้การจุดระเบิดของเครื่องยนต์เป็นไปได้ยากโดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำ การลดความหนืดและจุดวาบไฟของน้ำมันพืชเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับการนำน้ำมันไปใช้เป็นเชื้อเพลิง การวิเคราะห์ค่ากรดทำให้ทราบว่าน้ำมันพืชมีกรดไขมันอิสระอยู่มากน้อยเพียงใด น้ำมันพืชที่มีค่ากรดสูงจะมีกรดไขมันอิสระมาก เกิดการเหม็นหืนไวกว่าและมีจุดเกิดควันต่ำกว่าน้ำมันที่มีค่ากรดต่ำ จากตารางที่ 4.1 พบว่าน้ำมันปาล์มเมล็ดในมีค่ากรดสูง เมื่อนำไปทดลองจะต้องใช้ปริมาณเบสในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น เพราะปริมาณเบสส่วนหนึ่งจะถูกใช้ไปสะเทินกรดไขมันอิสระและส่วนที่เหลือจึงเป็นส่วนที่ใช้ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ค่าแซฟอนิไฟเคชันทำให้ทราบถึงขนาดของน้ำมัน โดยน้ำมันที่มีค่าแซฟอนิไฟเคชันต่ำจะมีขนาดโมเลกุลใหญ่

4.2. ผลการศึกษาชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

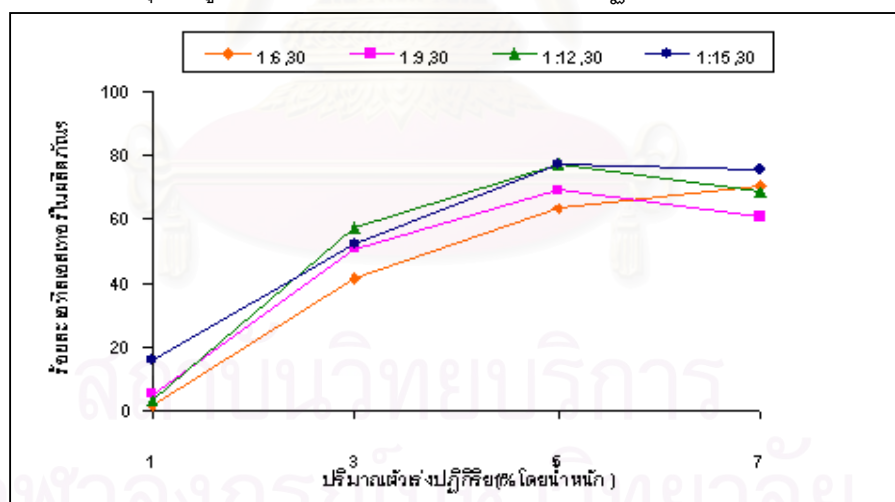
4.2.1. ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)

ศึกษาอิทธิพลของปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิคงที่ และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที โดยทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 3 5 และ 7 โดยน้ำหนัก แล้วทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ 2 แบบ คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ เนื่องจากในผลิตภัณฑ์ที่ได้นอกจากจะมีเอทิล

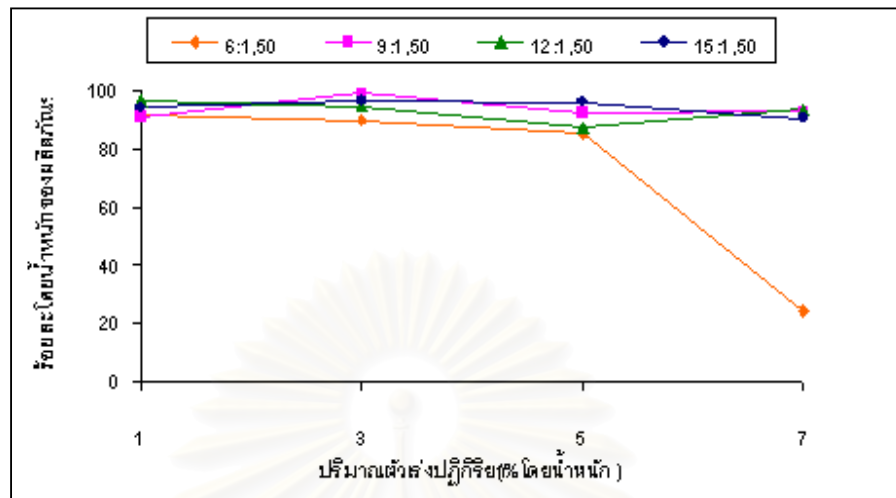
เอสเทอร์แล้วยังมีองค์ประกอบของน้ำมันจากสารตั้งต้นเหลืออยู่ ดังนั้นจึงต้องแยกการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ออกเป็นสองส่วน การวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ 2 แบบที่อุณหภูมิ 30 50 และ 80 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.1-4.6



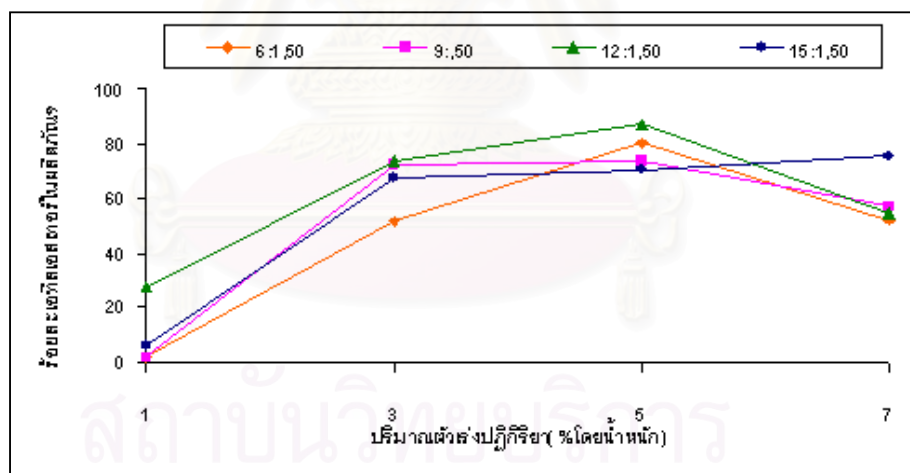
รูปที่ 4.1 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวตั้งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที



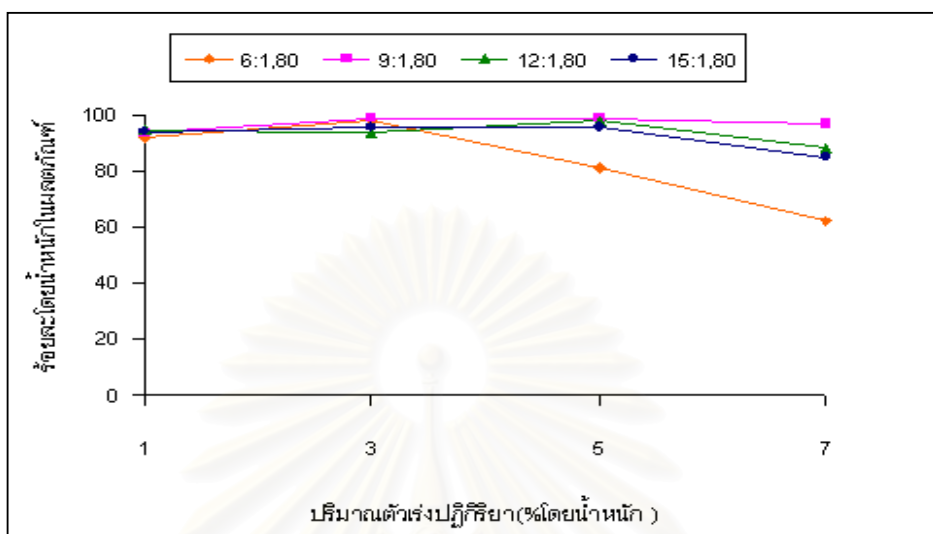
รูปที่ 4.2 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวตั้งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที



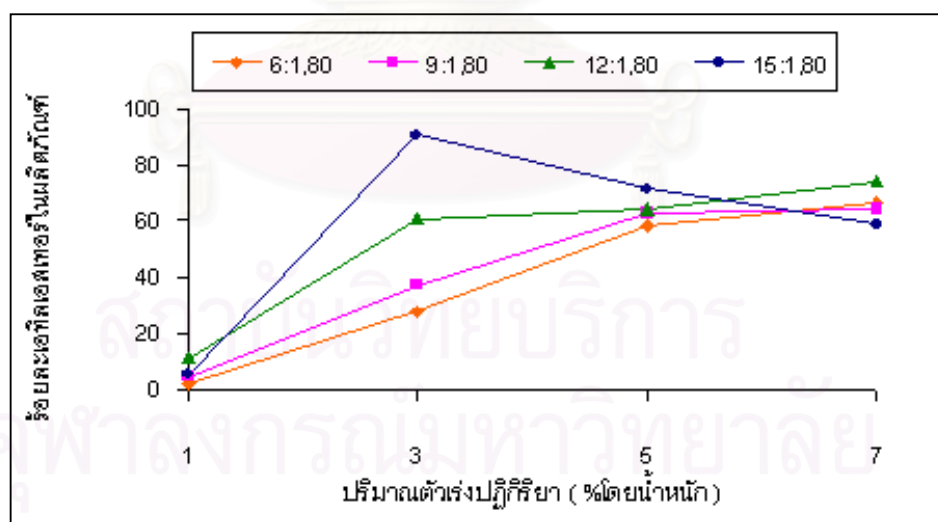
รูปที่ 4.3 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที



รูปที่ 4.4 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที



รูปที่ 4.5 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที



รูปที่ 4.6 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที

จากรูป 4.1 4.3 และ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้ต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 30 50 และ 80 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในช่วงร้อยละ 1-5 โดยน้ำหนัก ทำให้ร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นแต่ไม่แตกต่างกันมากนัก เนื่องจากการเพิ่มปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ทำให้ไตรกลีเซอไรด์เปลี่ยนเป็นเอสเทอร์มากขึ้น อีกทั้งปริมาณเบสที่ใช้มีความสัมพันธ์กับปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันด้วยเช่นกัน ซึ่งถ้ามีปริมาณกรดไขมันอิสระมาก ปริมาณเบสที่ใช้ทำปฏิกิริยาจะต้องเพิ่มขึ้นด้วย โดยเฉพาะน้ำมันดิบและน้ำมันที่ใช้แล้ว เช่น น้ำมันปาล์มเมล็ดใน น้ำมันทอดอาหาร จัดว่าเป็นน้ำมันที่มีกรดที่มีกรดไขมันอิสระสูงกว่าน้ำมันที่ผ่านกระบวนการผลิตอย่างประณีต (refined oil)

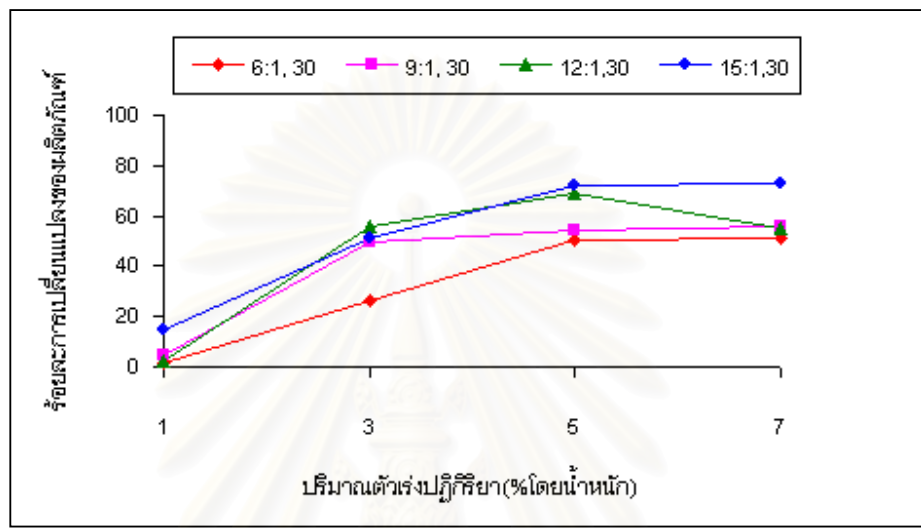
อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์มากกว่าร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก กลับทำให้ร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีแนวโน้มลดลงโดยเฉพาะอัตราส่วนโดยโมล (ระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน) ที่ 6:1 ทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มปริมาณเบสมากเกินไปจะทำให้เกิดเป็นอิมัลชันจนกระทั่งก่อตัวเป็นเจลและเกิดปัญหาในการแยกชั้นของกลีเซอรอลออกจากชั้นเอสเตอร์ยากขึ้น ทำให้ปริมาณเอสเตอร์ที่ได้จึงลดลง [22]

จากรูปที่ 4.2 และ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณร้อยละเอทิลเอสเตอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ได้ต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 30 และ 50 องศาเซลเซียส ตามลำดับ พบว่าปริมาณร้อยละเอทิลเอสเตอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงอย่างเด่นชัดเมื่อใช้ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในช่วงร้อยละ 1-5 โดยน้ำหนัก และที่ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ทำให้ปริมาณร้อยละเอทิลเอสเตอร์ในผลิตภัณฑ์มีค่ามากกว่าเมื่อใช้โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่น้อยกว่านี้

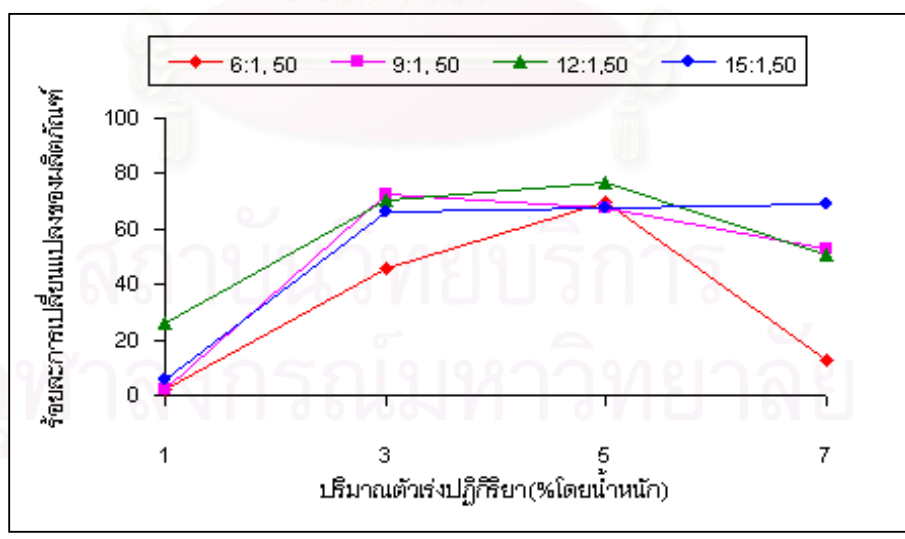
แต่เมื่อพิจารณารูปที่ 4.6 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณร้อยละเอทิลเอสเตอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ได้ต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พบว่าที่ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ทำให้ค่าร้อยละเอทิลเอสเตอร์ในผลิตภัณฑ์สูงกว่าร้อยละเอทิลเอสเตอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก เนื่องจากปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิ และอัตราส่วนโดยโมลมีอันตรกิริยาต่อกัน ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงของร้อยละเอทิลเอสเตอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงขึ้นอยู่กับภาวะที่ทำปฏิกิริยา

สำหรับผลการเปลี่ยนแปลงปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มเช่นเดียวกับร้อยละเอทิลเอสเตอร์ในผลิตภัณฑ์ โดยเมื่อใช้ปริมาณโปแทสเซียมไฮดร

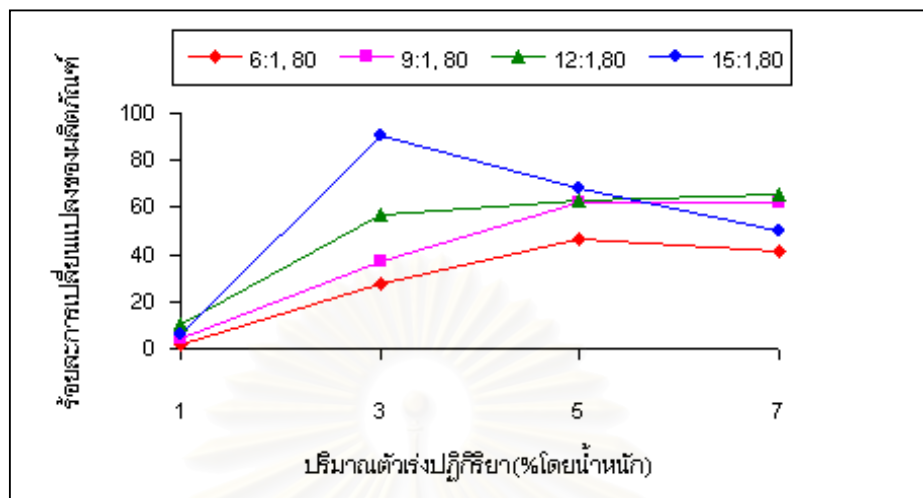
รอกโซ่ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนโดยโมล 15:1 ทำให้เกิดร้อยละการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ 51 66 และ 90 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 30 50 และ 80 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.7 4.8 และ 4.9



รูปที่ 4.7 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที



รูปที่ 4.8 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที

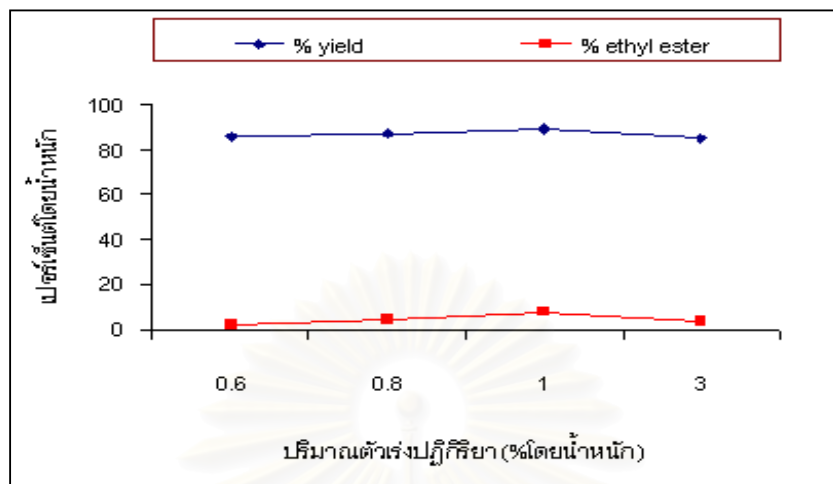


รูปที่ 4.9 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที

4.2.2. ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณโซเดียมเมทอกไซด์ (CH_3ONa)

ศึกษาอิทธิพลของปริมาณโซเดียมเมทอกไซด์ที่อุณหภูมิคงที่ และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที โดยทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.6 0.8 1 และ 3 โดยน้ำหนัก แล้วทำการวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์ 2 แบบ คือ ร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 4.10

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



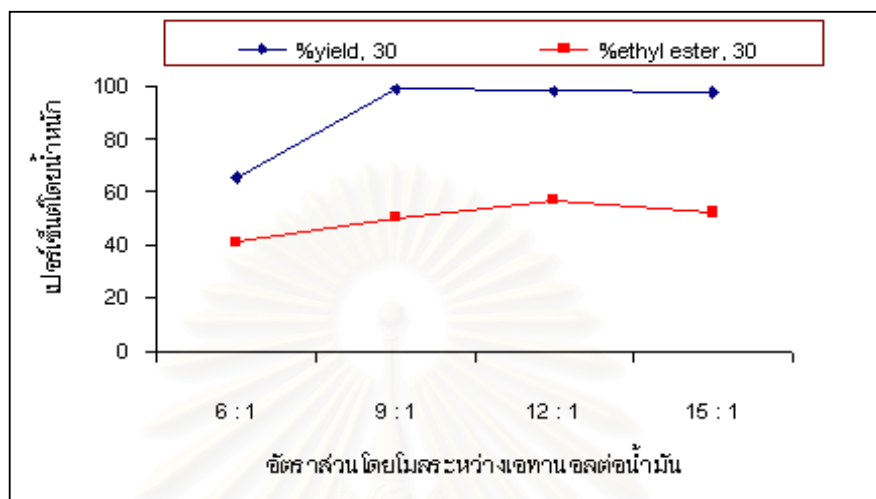
รูปที่ 4.10 ผลของการเปลี่ยนแปลงปริมาณโซเดียมเมทอกไซด์ที่มีผลต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน 15:1 และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที

จากรูปที่ 4.10 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ต่อการเปลี่ยนแปลงปริมาณโซเดียมเมทอกไซด์โซเดียมที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์มีปริมาณน้อยมากเมื่อเทียบกับร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเมื่อใช้โซเดียมเมทอกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก สามารถทำให้เกิดร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ 8 โดยน้ำหนัก แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้น้อยกว่าโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จึงเกิดเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์น้อยลง ส่วนองค์ประกอบที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์คือ ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ที่ยังทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์

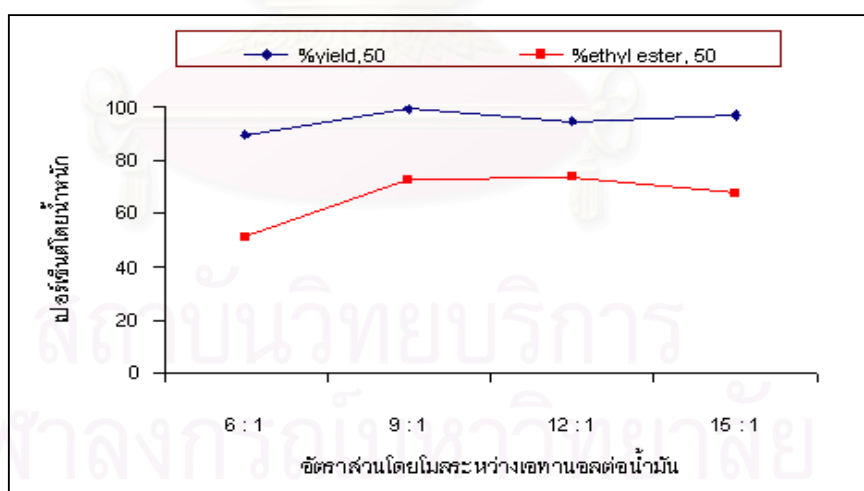
4.3. ผลของการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน

อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลกับน้ำมันพืชเป็นปัจจัยที่สำคัญตัวหนึ่งสำหรับอัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์ จากการทำมวลสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันต้องการ แอลกอฮอล์ 3 โมล และไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล เพื่อให้ได้เอสเตอร์ของกรดไขมัน 3 โมล กับกลีเซอรอล 1 โมล ซึ่งการใช้อัตราส่วนโดยโมลที่สูงกว่า 3 โมลของแอลกอฮอล์จะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์มากขึ้น ดังนั้น

ในการทดลองจึงทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลที่ 6:1, 9:1, 12:1 และ 15:1 ที่อุณหภูมิคงที่ โดยใช้ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก แสดงดังรูปที่ 4.11 4.12 และ 4.13

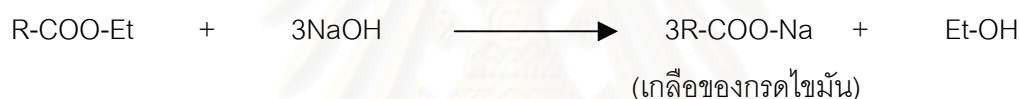


รูปที่ 4.11 ผลของการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส โดยใช้ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที



รูปที่ 4.12 ผลของการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส โดยใช้ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที

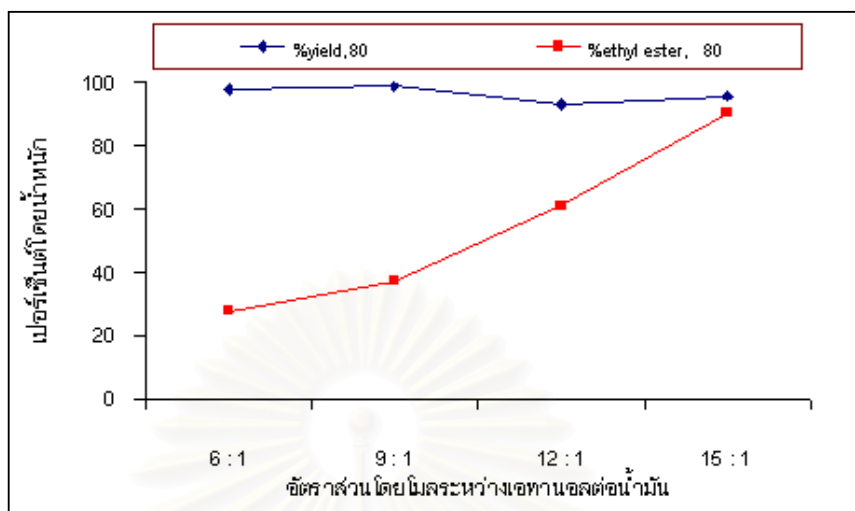
จากรูปที่ 4.11 และ 4.12 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์กับอัตราส่วนโดยโมลที่อุณหภูมิ 30 และ 50 องศาเซลเซียส พบว่าการเพิ่มปริมาณเอทานอลมากขึ้น จะทำให้ปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลมากกว่า 12:1 ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มลดลง เนื่องจากปริมาณเอทานอลที่มากเกินไปความพอดีจะไปละลายอยู่ในชั้นของกลีเซอรอลมากกว่าเข้าไปทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมัน เอทานอลส่วนที่มากเกินไปจะไปขัดขวางการแยกชั้นของกลีเซอรอลทำให้ใช้เวลาในการแยกชั้นมากกว่าปกติ และเอทานอลที่มากเกินไปจะไปละลายเอสเทอร์บางส่วนให้กลับเข้าไปอยู่ในชั้นกลีเซอรอลทำให้เอสเทอร์ที่ได้มีปริมาณน้อยลง นอกจากนี้ในเอทานอลมีน้ำอยู่บางส่วน ซึ่งการใช้ปริมาณเอทานอลมากขึ้นจะส่งผลให้มีปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นด้วย น้ำที่มากเกินไปความพอดีจะทำให้เบสไฮดรอกไซด์แตกตัวเกิดเป็นปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและได้เกลือของกรดไขมัน ดังนั้นปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงลดลง



เมื่อพิจารณาปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักที่ได้ของผลิตภัณฑ์ พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณเอทานอลมากขึ้น ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักที่ได้ของผลิตภัณฑ์มีการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้นในช่วงอัตราส่วนโดยโมล 6:1 – 9:1 แต่ถ้าอัตราส่วนมากกว่า 9 :1 ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักที่ได้ของผลิตภัณฑ์เปลี่ยนแปลงไม่มากนัก เนื่องจากปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์วัดจากการชั่งน้ำหนักปริมาณทั้งหมดของชั้นบนหลังจากที่แยกชั้นแล้ว ซึ่งองค์ประกอบภายในผลิตภัณฑ์ชั้นบนนอกจากมีเอทิลเอสเทอร์แล้วยังมีไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์จึงมีค่าแตกต่างจากร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ภาวะเดียวกัน

การใช้อัตราส่วนโดยโมลที่สูงขึ้นช่วยทำให้เกิดผลิตภัณฑ์มากขึ้นโดยเฉพาะการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้น ผลการทดลองดังกล่าวแสดงดังรูปที่ 4.13

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



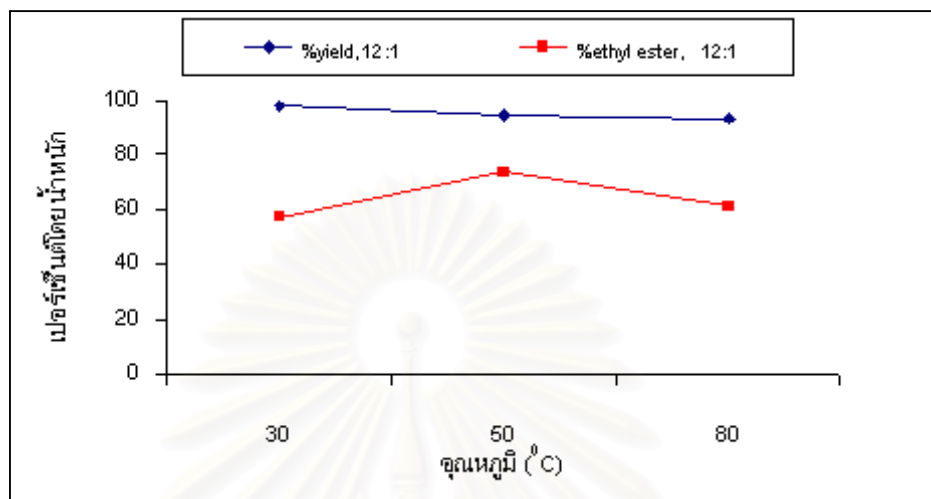
รูปที่ 4.13 ผลของการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส โดยใช้ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที

จากรูปที่ 4.13 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์กับอัตราส่วนโดยโมลที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นสูงกว่าที่อุณหภูมิ 30 และ 50 องศาเซลเซียส โดยเฉพาะเมื่อเพิ่มปริมาณเอทานอลจนถึงที่อัตราส่วนโดยโมล 15:1 ทำให้ได้ปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ 93.9 โดยน้ำหนัก เมื่อเทียบกับร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิ 30 และ 50 องศาเซลเซียส มีค่า 52.3 และ 67.8 ตามลำดับ

4.4. ผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ

ศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่อัตราส่วนคงที่ที่ 12:1 และ 15:1 ใช้ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก โดยทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 30 50 และ 80 องศาเซลเซียส พบว่าอุณหภูมามีผลต่อการเพิ่มขึ้นของเอทิลเอสเทอร์ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิทำให้ความหนืดของน้ำมันลดลง ส่งผลให้ความสามารถในการละลายของเอทานอลในการแทรกตัวเข้าไปทำปฏิกิริยามากขึ้น โดยทั่วไปมักใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ใกล้จุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา ซึ่งเอทานอลมีจุดเดือดอยู่ที่ 78 องศาเซลเซียส ที่ความดันบรรยากาศ ดังนั้นอุณหภูมิใน

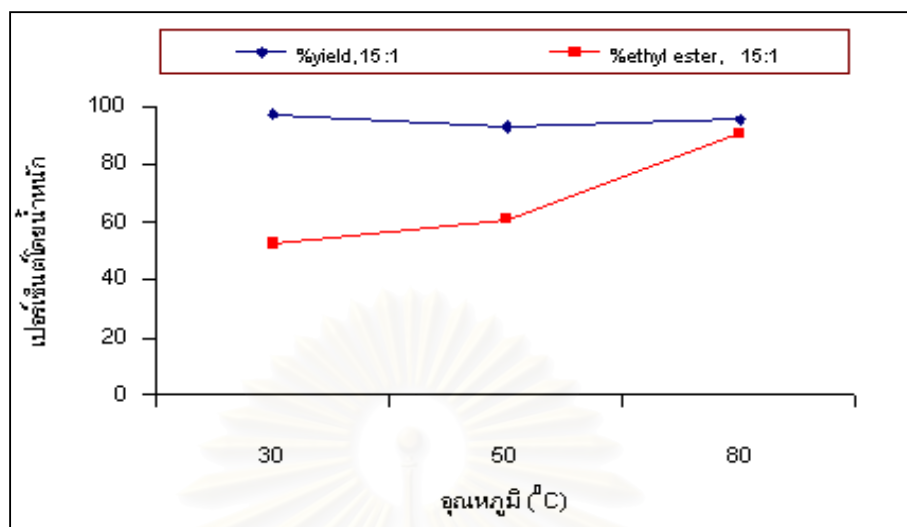
การทำปฏิกิริยาไม่ควรเกินจุดเดือดของแอลกอฮอล์มากนัก เนื่องจากว่าจุดเดือดของน้ำมันสูงกว่าเอทานอลมาก ซึ่งถ้าทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูง เอทานอลส่วนหนึ่งจะระเหยออกไปก่อนเข้าทำปฏิกิริยา



รูปที่ 4.14 ผลของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่างๆที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12 : 1 ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที

จากรูปที่ 4.14 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์กับอุณหภูมิต่างๆที่อัตราส่วนโดยโมล 12:1 พบว่าที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส มีปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์สูงกว่าที่อุณหภูมิ 30 และ 80 องศาเซลเซียส เนื่องจากอุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมล และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามตัวแปร มีอันตรกิริยาต่อกัน อีกทั้งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ดังนั้นการใส่เอทานอลที่มากเกินไปจะช่วยผลักดันสมดุลไปทางขวา ทำให้มีโอกาสเกิดเอทิลเอสเทอร์มากขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



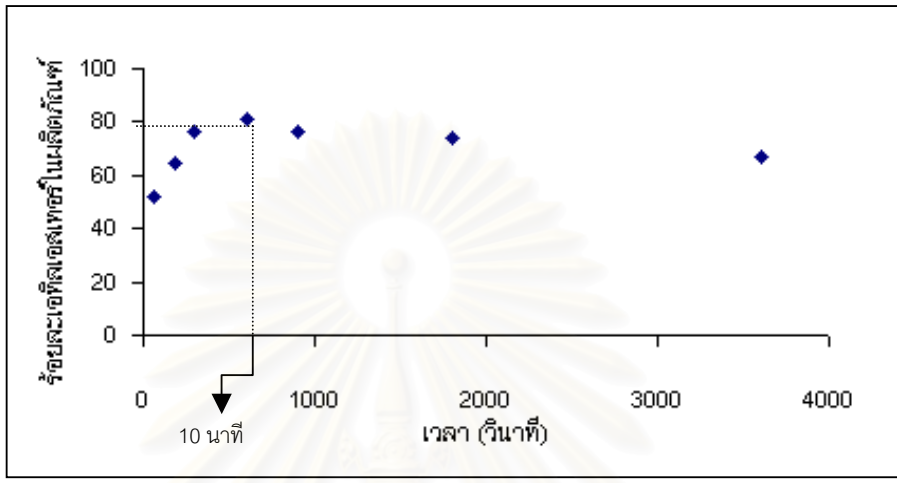
รูปที่ 4.15 ผลของเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิต่างๆที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่อปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15 : 1 ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที

จากรูปที่ 4.15 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้และปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์กับอุณหภูมิต่างๆที่อัตราส่วนโดยโมล 15:1 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้ปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์มีค่าเพิ่มขึ้น ถึงแม้ว่าที่อุณหภูมิต่ำจะสามารถเกิดเอทิลเอสเทอร์ได้ แต่ที่อุณหภูมิสูงขึ้นจะได้ปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงกว่าที่อุณหภูมิต่ำ โดยเฉพาะที่ 80 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมล 15:1 พบว่าอิทธิพลจากอุณหภูมิมิมีผลอย่างเด่นชัดและได้ปริมาณสูงสุด คือร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ 93.9 โดยน้ำหนัก

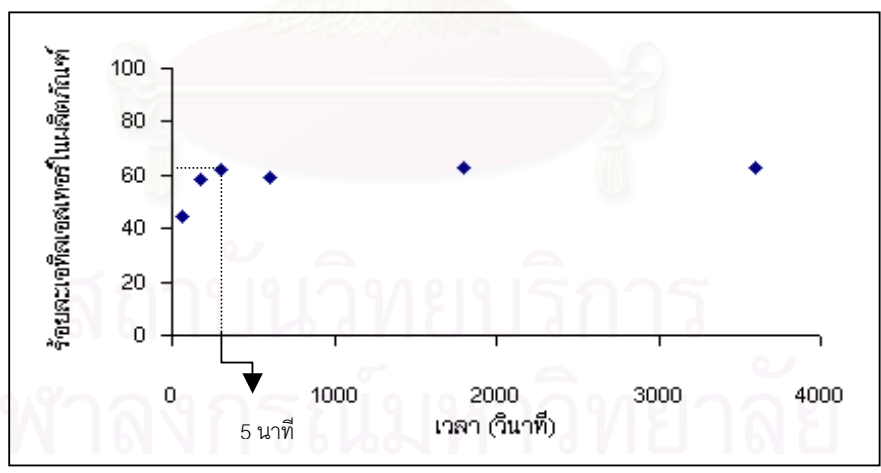
4.5. ผลของการเปลี่ยนแปลงเวลา

ศึกษาอิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนคงที่ 15:1 จากผลการทดลองพบว่าปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างรวดเร็ว โดยอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น จากรูปที่ 4.16 4.17 และ 4.18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้กับเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆที่ 30 50 และ 80 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ความเข้มข้นของเอทิลเอสเทอร์ในช่วงแรกมีการเพิ่มขึ้นรวดเร็วโดยที่เวลา 10 นาที 5 นาที และ 3 นาที ของอุณหภูมิ 30 50 และ 80

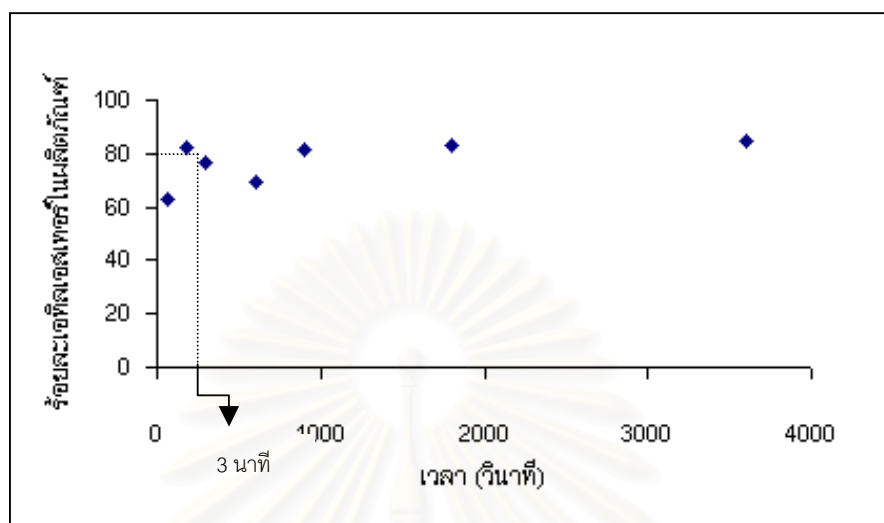
องศาเซลเซียส ตามลำดับ หลังจากนั้นปฏิบัติการเริ่มดำเนินการไปค่อนข้างช้าเนื่องจากปฏิบัติการเริ่มเข้าสู่สมดุล



รูปที่ 4.16 ผลของเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ทำปฏิบัติการต่อความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยใช้ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15 : 1 ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.17 ผลของเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ทำปฏิบัติการต่อความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยใช้ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15 : 1 ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.18 ผลของเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาต่อความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่ได้ โดยใช้ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15 : 1 ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส

4.6 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน

การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน เพื่อหาค่าคงที่ของ อัตราเร็วของกระบวนการแบบกะในปริมาตรคงที่ สำหรับปฏิกิริยาที่ทำการทดลองเป็นปฏิกิริยาแบบ เนื้อเดียวกัน โดยสารที่เข้าทำปฏิกิริยาทั้งหมดอยู่ในวิภาค (phase) ของเหลวและมีการใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยา ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในเนื้อเดียวกันกับสารที่เข้าทำปฏิกิริยา

เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้จึงต้องใช้ปริมาณ แอลกอฮอล์ที่มากเกินไปเพื่อผลักดันไปทางขวาและขจัดอิทธิพลของความเข้มข้นของเอทานอล ดังนั้นในการทดลองหาจลนพลศาสตร์จึงเลือกใช้ปริมาณเอทานอลในอัตราส่วนที่สูง

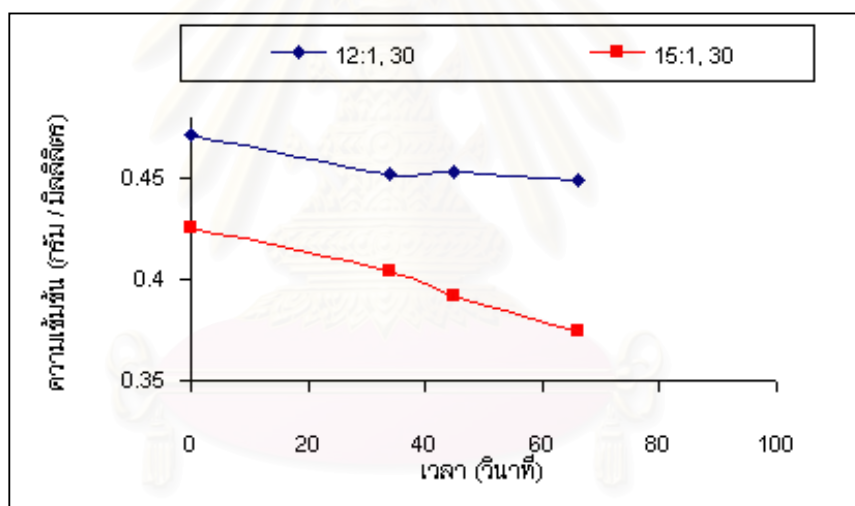
การหาอัตราการเกิดปฏิกิริยา สามารถหาได้จากการเขียนความสัมพันธ์ระหว่าง อัตราการหายไปของไตรกลีเซอไรด์กับความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมันหลักในน้ำมัน ปาล์ม ซึ่งประกอบไปด้วยไตรกลีเซอไรด์ของกรด Caprylic ไตรกลีเซอไรด์ของกรด Caprylic ไตรกลี เซอไรด์ของกรด Capric ไตรกลีเซอไรด์ของกรด Lauric ไตรกลีเซอไรด์ของกรด Myristic ไตรกลีเซอ

ไรด์ของกรด Palmitic ไตรกลีเซอไรด์ของกรด Oleic ไตรกลีเซอไรด์ของกรด Linoleic โดยสมมติให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งและมีปริมาตรของของผสมคงที่ ซึ่งเขียนอยู่ในรูปแบบความสัมพันธ์ดังกล่าวดังต่อไปนี้

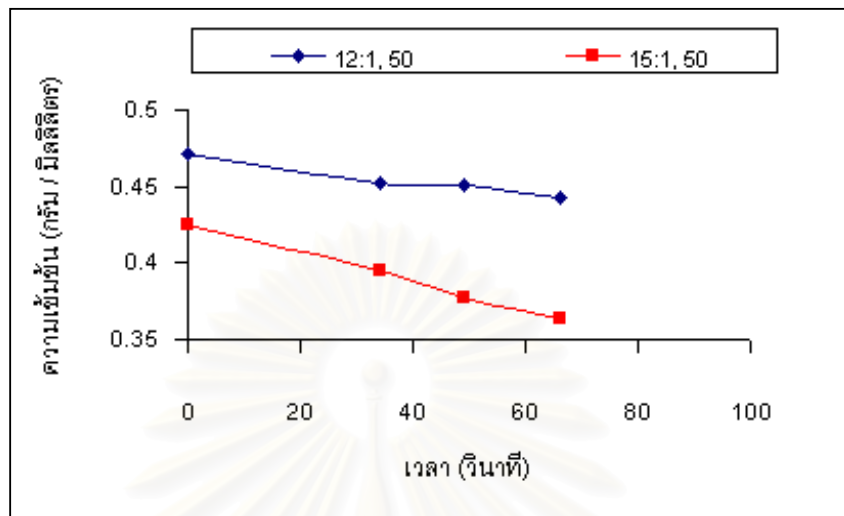
อัตราการหายไปของไตรกลีเซอไรด์ = อัตราการเกิดขึ้นของเอสเทอร์

$$-r_A = -\frac{d}{dt}C_A = f(kC_A)$$

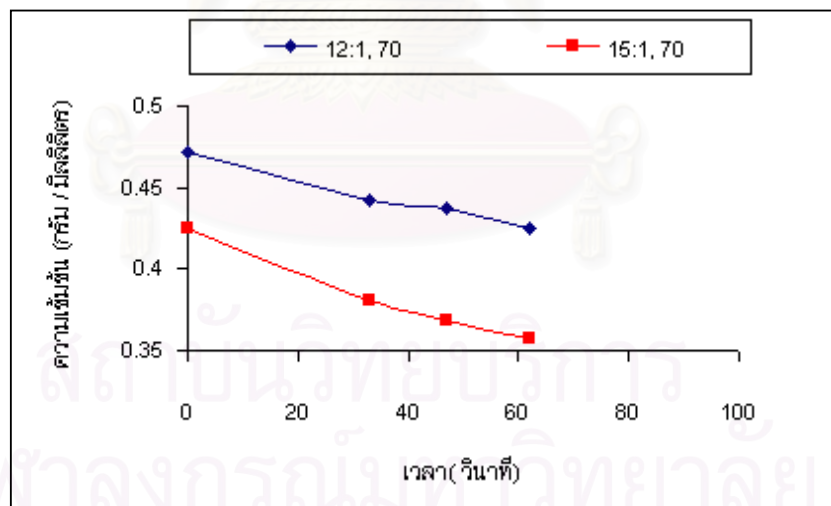
ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ที่ได้จากการทดลองกับเวลาที่อัตราส่วน 12:1 และ 15:1 ที่อุณหภูมิ 30 50 และ 70 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.19, 4.20 และ 4.21 ตามลำดับ



รูปที่ 4.19 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์กับเวลา ที่ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส



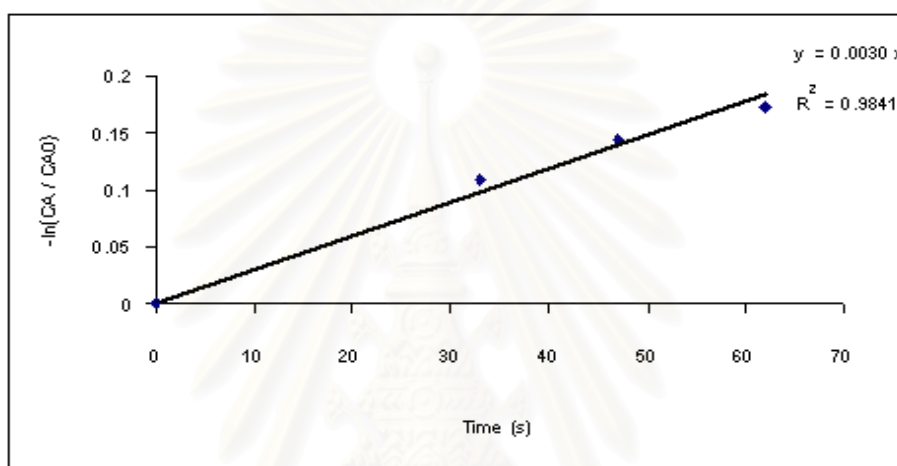
รูปที่ 4.20 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์กับเวลา ที่ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.21 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์กับเวลา ที่ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

การทดสอบอันดับของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งใช้วิธีอินทิกรัล โดยเขียนกราฟระหว่าง $-\ln(C_A / C_{A0})$ กับ เวลา โดยค่าความชันที่ได้คือค่าคงที่อัตราเร็ว (k) มีหน่วยเป็น (วินาที)⁻¹

จากผลการเขียนกราฟที่ภาวะอัตราส่วนโดยโมล 15:1 จะได้กราฟที่เป็นเส้นตรง แสดงว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ 15:1 เป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยผลการทดสอบหาอันดับของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแสดงดังรูปที่ 4.22 และค่าคงที่ที่ได้จากอุณหภูมิต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.3



รูปที่ 4.22 การทดสอบปฏิกิริยาอันดับหนึ่งโดยใช้อัตราส่วนโดยโมล 15:1 ที่ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 4.3 ค่าคงที่ของอัตราเร็วของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิต่างๆ

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	$k(s)^{-1}$
30	1.8×10^{-3}
50	2.4×10^{-3}
70	3.0×10^{-3}

4.7 ผลของอุณหภูมิต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา

อัตราเร็วของปฏิกิริยาเคมีที่ขึ้นกับอุณหภูมิและองค์ประกอบของสารตั้งต้นเขียนได้เป็น

$$r_A = f_1(\text{อุณหภูมิ}) * f_2(\text{ไตรกลีเซอไรด์})$$

$$r_A = k.f_2(\text{ไตรกลีเซอไรด์})$$

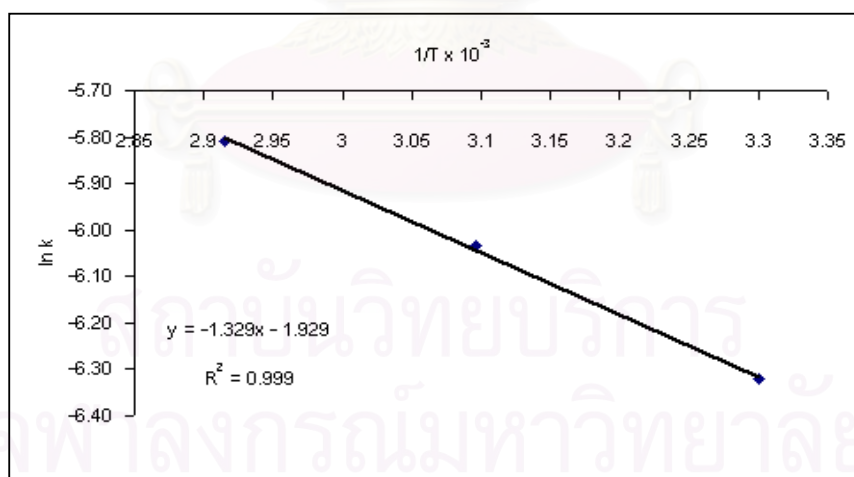
จากการทดลองพบว่าค่าคงที่อัตราเร็วขึ้นกับอุณหภูมิ โดยมีค่าเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ดังตารางที่ 4.3 ซึ่งเป็นไปตามกฎของอาร์เรเนียส จึงสามารถหาพลังงานกระตุ้นได้จากความสัมพันธ์ดังนี้

กฎของอาร์เรเนียส

$$k = k_0 e^{-\frac{E}{RT}}$$

$$\ln k = \ln k_0 - \frac{E}{RT}$$

ค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) ที่ได้จากผลการทดลองหาได้จากการเขียนกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ แสดงดังรูปที่ 4.23



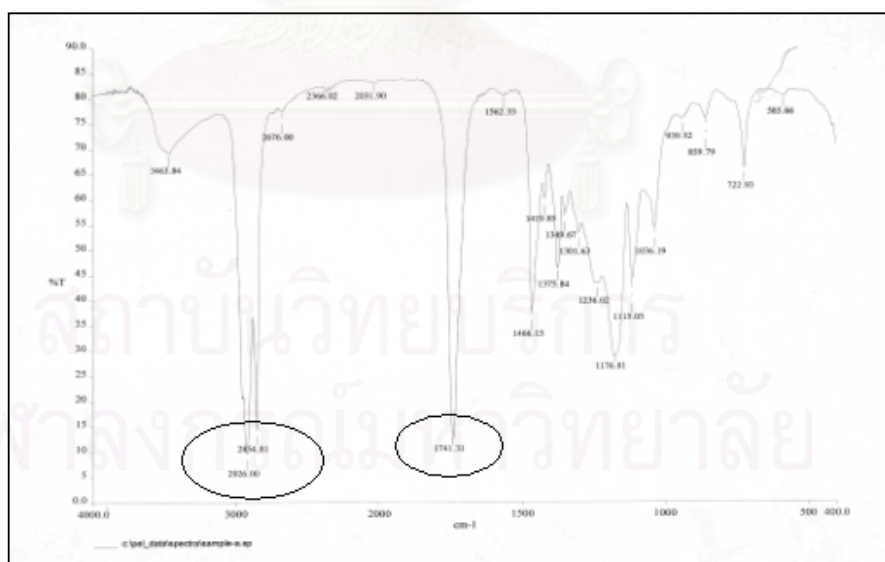
รูปที่ 4.23 ความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ที่อัตราส่วนโดยโมล 15:1 ที่ปริมาณไปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 70 องศาเซลเซียส

จากรูปที่ 4.23 พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จากการทดลองมีค่าน้อยมาก เนื่องจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาโดยตรงกับความเข้มข้น และขึ้นอยู่กับพลังงานกระตุ้น ถ้าพลังงานกระตุ้นมีค่าน้อย ปฏิกิริยาจะเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้นซึ่งสอดคล้องกับเวลาที่เข้าสู่สมดุลจากการทดลองที่กล่าวมา(ผลของการเปลี่ยนแปลงเวลา) แต่กรณีเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้พลังงานกระตุ้นลดลง ส่งผลให้ปฏิกิริยาจึงเกิดเร็วขึ้น โดยจากการทดลองพบว่าที่อัตราส่วน 15:1 พลังงานกระตุ้นมีค่า 2.7 กิโลแคล/โมล ซึ่งเป็นค่าที่น้อยมาก ทั้งนี้เป็นเพราะในการทดลองใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามาก จึงทำให้พลังงานกระตุ้นยังมีค่าน้อยลงและปฏิกิริยายังเกิดเร็วขึ้น

4.8 ผลของการศึกษาสมบัติเอทิลเอเทอร์

4.8.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของเอทิลเอเทอร์ โดยวิธี FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectrometer)

เอทิลเอเทอร์ประกอบไปด้วยหมู่คาร์บอนิลและหมู่อัลคิล โดยหมู่คาร์บอนิลจะดูดซับความยาวคลื่นที่ 1,750-1,735 เซนติเมตร⁻¹ สำหรับหมู่อัลคิลวิเคราะห์ความยาวคลื่นเป็น 2 ช่วง คือ ความยาวคลื่น 2,975-2,950 เซนติเมตร⁻¹ มีลักษณะเป็นพีคใหญ่ และที่ความยาวคลื่น 2,885-2,865 เซนติเมตร⁻¹ มีลักษณะเป็นพีคเล็กและแคบแสดงดังรูป 4.24



รูปที่ 4.24 โครมาโทแกรมเอทิลเอเทอร์จากน้ำมันปาล์มเมล็ดใน

จากโครมาโทแกรมแสดงให้เห็นว่าเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์มเมล็ดในมีโครงสร้างเป็นสารประกอบเอทิลเอสเทอร์ ซึ่งอยู่ในช่วงความยาวคลื่นของหมู่คาร์บอนิลและหมู่อัลคิล

4.8.2 การทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิง

นอกจากศึกษาโครงสร้างของเอทิลเอสเทอร์แล้วสมบัติทางเชื้อเพลิงต้องวิเคราะห์ก่อนนำไปใช้กับเครื่องยนต์ โดยผลการทดสอบแสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 สมบัติของเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมล 15:1 อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำมันดีเซลหมุนช้า และไบโอดีเซล

สมบัติ	มาตรฐานของน้ำมันดีเซลหมุนช้าและไบโอดีเซล			ดีเซลหมุนช้า	เอทิลเอสเทอร์
	วิธีทดสอบ	ดีเซลหมุนช้า	ไบโอดีเซล		
ค่าความถ่วงจำเพาะ 15.6 องศาเซลเซียส	ASTM D1298	0.92 max.	-	0.836	0.8816
ค่าซีเทน	ASTM D976	45 min.	40 min.	55	43.2
จุดวาบไฟ(องศาเซลเซียส)	ASTM D93	52 min.	100 min.	77	150
ค่าความร้อน (เมกะจูล/กิโลกรัม)	ASTM D240	45.2 min.	-	46.0	38.2
ค่าความหนืดที่ 40 องศาเซลเซียส	ASTM D445	8 max.	1.9-6.5	3.4	3.6

เอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากภาวะที่เหมาะสมเมื่อนำไปทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิง พบว่าความหนืดของเอทิลเอสเทอร์มีค่าใกล้เคียงกับความหนืดของน้ำมันดีเซลหมุนช้า ความหนืดของน้ำมันดีเซล

หมุน้ำมีค่า 3.4 มิลลิเมตร²/วินาที ส่วนความหนืดของเอทิลเอสเทอร์มีค่า 3.6 มิลลิเมตร²/วินาที ซึ่งเป็นสมบัติที่แสดงว่าความสามารถในการหล่อลื่นปั๊มเชื้อเพลิง และระบบฉีดน้ำมันให้เป็นฝอยอยู่ในเกณฑ์ปกติ

จุดวาบไฟของเอทิลเอสเทอร์สูงกว่าจุดวาบไฟของน้ำมันดีเซล จุดวาบไฟของน้ำมันดีเซลมีค่า 77 องศาเซลเซียส ส่วนจุดวาบไฟของเอทิลเอสเทอร์มีค่า 150 องศาเซลเซียส เอทิลเอสเทอร์ที่ได้จึงมีความปลอดภัยในการเก็บรักษาและการขนส่งมากกว่าน้ำมันดีเซล

ส่วนค่าตรวจน้สีเทของเอทิลเอสเทอร์น้อยกว่าค่าตรวจน้สีเทของน้ำมันดีเซล ค่าตรวจน้สีเทของน้ำมันดีเซลมีค่า 55 ในขณะที่ค่าตรวจน้สีเทของเอทิลเอสเทอร์มีค่า 43.2 แต่ค่าตรวจน้สีเทของเอทิลเอสเทอร์ยังอยู่ในช่วงมาตรฐานไปโอดีเซล ซึ่งค่าตรวจน้สีเทที่เหมาะสมแสดงถึงเครื่องยนต์ที่ติดตั้งง่าย เกิดเขม่าน้อย

นอกจากนี้ค่าความร้อนของเอทิลเอสเทอร์น้อยกว่าค่าความร้อนของน้ำมันดีเซล ค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลมีค่า 46 เมกะจูล/กิโลกรัม ส่วนค่าความร้อนของเอทิลเอสเทอร์มีค่า 38.2 เมกะจูล/กิโลกรัม ซึ่งน้ำมันที่มีค่าความร้อนต่ำจะมีผลต่อกำลังของเครื่องยนต์ และการสิ้นเปลืองน้ำมันเชื้อเพลิงในการเดินเครื่องยนต์มากขึ้น

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาการสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มเมล็ดในทำปฏิกิริยากับเอทานอล โดยมีโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมและศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในกระบวนการแบบกะ

5.1.1 น้ำมันพืชที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูงเช่นน้ำมันปาล์มเมล็ดใน จะต้องใช้เบสปริมาณเพิ่มขึ้น เพราะปริมาณเบสส่วนหนึ่งจะถูกใช้ไปสะเทินกรดไขมันอิสระและเบสส่วนที่เหลือถึงจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่แท้จริง

5.1.2 อัตราส่วนโดยโมล ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา มีอันตรกิริยาต่อกันทุกการทดลอง

5.1.3 ผลของการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้น ซึ่งภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับงานวิจัยนี้ที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ทำให้ปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สมดุลโดยใช้เวลาเพียง 3 นาที

5.1.4 ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์การสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มเมล็ดในทำปฏิกิริยากับเอทานอล โดยมีโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโดยโมล 15:1 ใช้ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และเวลา 3 นาที ปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สมดุล ได้ปริมาณร้อยละโดยน้ำหนักในผลิตภัณฑ์ที่ได้ 96 โดยน้ำหนัก, ปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ 94 โดยน้ำหนัก และคิดเป็นร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ 90 โดยน้ำหนัก

5.1.5 โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เหมาะสำหรับการสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มเมล็ดใน ซึ่งเป็นน้ำมันพืชที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูง

5.1.6 เอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากภาวะที่เหมาะสมเมื่อนำไปทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิง พบว่าความหนืดและจุดวาบไฟของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์มเมล็ดในสูงกว่าของน้ำมันดีเซล ซึ่งความหนืดและจุดวาบไฟของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์มเมล็ดในมีค่า 3.6 มิลลิเมตร²/วินาที และ 150 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ส่วนค่าตรวจนีสเทินและค่าความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์มเมล็ดในมีค่าต่ำกว่าของน้ำมันดีเซล โดยค่าตรวจนีสเทินและค่าความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์มเมล็ดในมีค่า 43.2 และ 38.2 เมกะจูล/กิโลกรัม ตามลำดับ

5.1.7 อัตราการเกิดปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์กับเอทานอลที่มากเกินไปเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งของความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ และพลังงานกระตุ้นมีค่า 2.7 กิโลแคล/โมล เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมล 15:1 ปริมาณโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ควรสะเทินเบสด้วยกรดก่อนนำเอสเทอร์ไปล้างด้วยน้ำกลั่น เพราะจะทำให้ง่ายต่อการล้างเบสออก เนื่องจากเบสที่เหลืออยู่จะทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำอุ่นที่ล้าง ทำให้เกิดอิมัลชันและส่งผลให้การแยกชั้นของเอสเทอร์กับน้ำยากขึ้น

5.2.2 เกล็ดของกรดไขมันที่ถูกสะเทินด้วยกรด สามารถกำจัดได้ง่ายโดยการใช้อ่างกรองหรือทำ centrifugation เพราะการใช้เครื่องเหวี่ยงสามารถทำให้เกล็ดของกรดไขมันและกลีเซอรอลแยกชั้นออกมาได้อย่างมีประสิทธิภาพและทำให้เอสเทอร์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ขึ้น

รายการอ้างอิง

1. กัญจนา บุญยเกียรติ และ สุกัญญา มากมี. ไบโอดีเซล : พลังงานทางเลือกใหม่สำหรับเครื่องยนต์ดีเซล. วารสารวิทยาศาสตร์ 3 (พฤษภาคม-มิถุนายน, 2544): 148-152.
2. คณะกรรมาธิการการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร. พลังงานทดแทน เอทานอล และไบโอดีเซล. พิมพ์ครั้งแรก. บริษัท แพลน กราฟิค จำกัด, 2545, หน้า 28-96.
3. นพวรรณ เจริญวัฒน์ และ ณพนนธ์ ศขวัตร, “เอทิลเอสเตอร์จากน้ำมันปาล์ม: การแยกผลผลิตโดยกระบวนการสกัดแบบของเหลว-ของเหลว,” (ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ, 2544)
4. ประดิษฐ์ มีสุข. เคมีอินทรีย์เบื้องต้น. การผลิตเอกสารและตำรา มหาวิทยาลัยทักษิณ, 2544, หน้า 44-45.
5. ปราโมทย์ ไชยเวช. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์สุนทรออฟเซท, 2537, หน้า 80-89.
6. พิสมัย เจนวนิชปัญญากุล. ไบโอดีเซล : พลังงานทางเลือก ?. กรุงเทพมหานคร : ฝ่ายสิ่งแวดล้อม นิเวศวิทยาและพลังงาน สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 2544.
7. มลฤดี เซาว์รัตน์, “เอสเตอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในรำข้าวและไฮโดรไลซิสน้ำมันรำข้าว,” (วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีชีวภาพ คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี, 2540), หน้า 64-68.
8. วัชรระ ลอยสมุทร อู่ฟ้าวิศว์ ครอบยุทธ์ และสุรัชย์ ฝันแก้ว. การปรับปรุงน้ำมันพืชที่ใช้แล้วเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล. วารสารวิศวกรรมและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยรังสิต 3(2542): 34-37.
9. ศศิเกษม ทองยงค์ และ พรรณี เดชกำแหง. เคมีอาหารเบื้องต้น. กรุงเทพมหานคร : สำนักโรงพิมพ์โอเดียนสโตร์, 2530, หน้า 119-142.
10. สมชาย ไอสวรรณ. จลนพลศาสตร์วิศวกรรมเคมี. กรุงเทพมหานคร : โรงพิมพ์ใจทอง, 2532, หน้า 1-86.
11. ASTM Standard , D86. Distillation of Petroleum Products : American society for testing and materials. U.S.A.,1989.
12. ASTM Standard, D 93. Flash Point by Pensky-Martens Closed Tester : American society for testing and materials. U.S.A.,1989.

13. ASTM Standard, D 240. Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuel By Bomb Calorimeter : American society for testing and materials. U.S.A.,1989.
14. ASTM Standard, D 445. Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids : American society for testing and materials. U.S.A.,1989.
15. ASTM Standard, D 976. Calculated Cetane Index of Distillate Fuels : American society for testing and materials. U.S.A.,1989.
16. ASTM Standard, D 1298. API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum products by Hydrometer Method : American society for testing and materials. U.S.A.,1989.
17. AOCS Official Method, Cd – 3d – 63 , Acid Value : American Oil Chemical Society. U.S.A., 1997
18. Charles, L.P.; Daryl, L.R.; Joseph, C.T.; Sidney, M.B.; and Craig, C. Ethyl Ester of Rapeseed used as a Biodiesel Fuel-A case Study. Fuel and Energy 37 (1996): 435.
19. Crabble, E.; Nolasco-Hipito, C.; Kobayashi, G.; Sonomoto, K.; and Ishizaki, A. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation o butanol extraction and fuel properties. J. Process Biochem. 37 (2001): 65-71.
20. Darmoko, D.; and Cheryan, M. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. JAQCS 77 (2000): 1263-1267.
21. Encinar, J. M.; Gonza'lez, J.F.; Eduardo, S.; and Ramiro, M.J. Preparation and Properties of Biodiesel from Cynara cardunculus L.Oil. Ind. Eng. Chem. Res. 38 (1999): 2927-2931.
22. Encinar, J.M.; Gonza'lez, J.F.; Rodriguez, J.J.; and Tejedor, A. Biodiesel Fuels from Vegetable Oils: Transesterification of Cynara cardunculus L. Oils with Ethanol. Energy & Fuels 16 (2002): 443-450.
23. Foild, N.; Foild, B.; Sanchez, M.; and Mittelbach, M. Jatropha Curcus L. as a source for the production of biofuel in Nicaragua. Bioresource Technology 58(1996) : 77-82.
24. Freedman, B.; Butterfield, R.O.; and Pryde, E.H. Transesterification kinetics of soybean. J. Am. Oil Chem. Soc. 63 (1986): 1380.

25. Korbitz, W. Biodiesel Production in Europe and North America and Encouraging Prospect. Renewable Energy 16 (1999): 1078-1083.
26. Lang, X.; Dalai, A.K.; Bakhshi, N.N.; Reaney, M.J.; and Hertz, P.B. Preparation and Characterization of bio-diesels from various bio-oils. Bioresource Tachnology 80 (2001): 53-62.
27. Ma, F.; and Hanna, M.A. Biodiesel production : a review. Bioresource Technology 70 (1999): 1-15.
28. Ma, F.; Clement, L.D.; and Hanna, M.A. The effect of catalyze and free fatty acids and water on transesterification of beef tallow. Trans.ASAE 41 (1998a): 1261-1264.
29. Morrison, R.T. and Boyd. R.N. Organic chemisry, 3rd ed., Prentic-Hall India, 682-683.
30. Nimcevic, D.; Puntigum, R.; Worgetter, M.; and Richard, G.J. Preparation of Repeseed Oil Esters of Lower Aliphatic Alcohols. JAOCS 77 (2000): 275-280.
31. Schuchardt, U.; Sercheli, R.; and Vargas, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. J. Braz.Chem. Soc. 9 (1998): 199-210.
32. Smith, J.M. Chemical Engineering Kinetics, 3rd ed., McGraw – Hill, New York, 1972.
33. Sprules, F.J. and Price, D. US Paent2,494,366(1950).
34. Tashtoush, G.M.; Al-Widyan, M.J.; AJ-Jarrah, M.M. Experimental study on evaluation and optimization of conversion of waste animal fat into biodiesel. Energy Conversion and Management .45 (2004): 2697–2711.
35. Wade,L.G.and Englewood Cliffs, N.J. Oganic chemistry. Prenctice Hall, 1995, 249.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์สมบัติสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

1. การหาค่ากรด (Acid Value) AOCS Official Method Cd – 3D - 63

1.1 เครื่องมือ

- 1.1.1 ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 1.1.2 บิวเรต (burette) ขนาด 25 มิลลิลิตร

1.2 สารเคมี

- 1.2.1 สารละลายผสมระหว่างเอทานอลกับไดเอทิลอีเทอร์ อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ทำให้เป็นกลางด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์
- 1.2.2 สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอ้มลในเอทานอล
- 1.2.3 สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน 10 กรัม ในเอทานอล 1 ลิตร

1.3 วิธีการทดลอง

- 1.3.1. ชั่งตัวอย่าง 10 –20 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 1.3.2. เติมสารละลายผสมระหว่างเอทานอลกับไดเอทิลอีเทอร์ 150 มิลลิลิตร
- 1.3.3. ไตเตรตด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จนกระทั่งสารที่ได้เป็นสีชมพูอ่อน

1.4 การคำนวณค่ากรด

$$\text{ค่ากรด} = (56.1 \times T \times V) / m$$

โดย	V	=	ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ , มิลลิลิตร
	T	=	ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ , นอ้มล
	m	=	น้ำหนักตัวอย่าง , กรัม

2. การหาค่าแซพอนิฟิเคชัน (Saponification Value) AOCS Official Method Cd – 3b – 76

2.1 เครื่องมือ

- 2.1.1. ขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร
- 2.1.2. รีฟลักคอนเดนเซอร์ (Reflux condensors) ยาว 30 เซนติเมตร
- 2.1.3. ปิเปตต์ ขนาด 25 มิลลิลิตร
- 2.1.4. บิวเรต ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 2.1.5. เต้าให้ความร้อน (Heating mantle)

2.2 สารเคมี

- 2.2.1. สารละลายโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.5 นอ้มล ในเอทานอล
- 2.2.2. สารละลายกรดไฮโดรคลอริก 0.5 นอ้มล
- 2.2.3. ฟีนอล์ฟทาลีน อินดิเคเตอร์

2.3 วิธีทดลอง

- 2.3.1. ชั่งตัวอย่างน้ำมันพืช 1 – 2 กรัม ใส่ขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร
- 2.3.2. เติมสารละลายโปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 25 มิลลิลิตร โดยใช้ปิเปตต์
- 2.3.3. รีฟลักเป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 2.3.4. เติมสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนขณะยังร้อน แล้วไตเตรตด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน จนกระทั่งสารละลายใส
- 2.3.5. ทำ การทดลองซ้ำโดยไม่ใช้ตัวอย่าง (blank) ด้วยวิธีเดียวกัน

2.4 การคำนวณ

$$\text{ค่าสaponิฟิเคชัน} = (56.1 \times T \times (V_0 - V_1)) / m$$

- โดย V_0 = ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้กับ blank , มิลลิลิตร
- V_1 = ปริมาตรกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้กับตัวอย่าง , มิลลิลิตร
- T = ความเข้มข้นที่แน่นอนของกรดไฮโดรคลอริก , นอ้มล
- m = น้ำหนักตัวอย่าง , กรัม

3. ค่าความถ่วงจำเพาะ (API , ASTM D1298 Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum products by Hydrometer method)

3.1. เติมน้ำมันที่ต้องการจะทดสอบปริมาณ 800 ml. ลงในกระบอกวัดปริมาตรขนาด 1,000 มิลลิลิตร

3.2. นำกระบอกวัดปริมาตรที่มีน้ำมันบรรจุอยู่ใส่ลงไปใต้น้ำเย็นเพื่อลดอุณหภูมิ

3.3. ลดอุณหภูมิของน้ำมันในกระบอกตวงลงถึง 60 °F หรือ 15.56 °C

3.4. นำ ไฮโดรมิเตอร์ (hydrometer) หย่อนลงในน้ำมันช้าๆ ระวังอย่าให้ Hydrometer กระแทกกับก้นของกระบอกวัดปริมาตร และอย่าให้ผิวด้านข้างของ Hydrometer สัมผัสกับผนังกระบอกวัดปริมาตรด้วยเช่นกันโดยให้ Hydrometer ลอยอยู่เหนือก้นของกระบอกวัดปริมาตร แล้วอ่านตัวเลขที่ก้าน Hydrometer ค่าที่อ่านได้คือค่า API

3.5. ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกิน 0.2 °API

3.6. ค่า API ที่ได้สามารถนำมาคำนวณหาค่า sp.gr. (ASTM D 1298) ได้โดย

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

API = ค่าที่อ่านได้จาก Hydrometer

3.7. ถ้าไม่สามารถลดอุณหภูมิของน้ำมันได้ที่ 60°F หรือ 15.56 °C ให้ลดอุณหภูมิให้ได้มากที่สุดโดยยังไม่เกิดไข จากนั้นนำค่า API ที่ได้มาคำนวณเปลี่ยนให้เป็นที่อุณหภูมิ 60°F หรือ 15.56 °C

$$API(60^{\circ}F) = (0.002 (60 - T) + 1) * API(T)$$

API(60°F) = ค่า API ที่จากการคำนวณเปลี่ยนมาเป็นที่ 60°F

T = อุณหภูมิที่ต่ำที่สุดที่สามารถทำได้โดยไม่เกิดไข °F

API(T) = ค่า API ที่ได้ที่อุณหภูมิใดๆ

4. ค่าความหนืด (Viscosity , ASTM D445 Standard Test Method for kinematics Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and the calculation of dynamic viscosity)

- 4.1. เลือกขนาดของ Viscosity ให้เหมาะสมกับชนิดและความหนืดของน้ำมัน
- 4.2. ปรับอุณหภูมิของอ่างน้ำมันที่ใช้แช่ Viscosity ให้ได้อุณหภูมิเท่ากับ 40°C
- 4.3. นำน้ำมันมากรองสิ่งสกปรกและฝุ่นละอองออกก่อนทดลอง
- 4.4. ใส่น้ำมันลงใน Viscometer ประมาณ 3 /4 ของกระเปาะด้านล่าง
- 4.5. นำ Viscometer ไปแช่ในอ่างน้ำมันประมาณ 20 นาที เพื่อให้น้ำมันมีอุณหภูมิ 40 °C
- 4.6. ปล่อยให้ลูกยางดูดน้ำมันขึ้นมาให้พ้นขีดบนของกระเปาะแรกแล้วปล่อยลงมา
- 4.7. เริ่มจับเวลาเมื่อน้ำมันผ่านขีดบนจนถึงขีดล่างของกระเปาะแรก นำเวลาที่ได้อ่านค่าความหนืด
- 4.8. ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ควรแตกต่างกันเกิน 0.35 % ของค่าเฉลี่ย

$$V = K * t$$

เมื่อ $V =$ Kinematic Viscosity , mm²/s
 $K =$ ค่าคงที่ Viscometer , mm²/s²
 $t =$ เวลาที่ใช้ , วินาที

5. จุดวาบไฟ (Flash Point)

5.1. Cleveland Open Cup (ASTM D92 Standard Test Method for Flash Point and Fire Point by Cleveland Open Cup)

- 5.1.1. ใส่น้ำมันตัวอย่างลงในถ้วยทดสอบน้ำมัน (Oil cup) ให้พอดีกับขีดและอย่าให้มีฟองอากาศ
- 5.1.2. นำเทอร์โมมิเตอร์จุ่มลงในน้ำมัน อย่าให้เทอร์โมมิเตอร์สัมผัสกับภาชนะและให้อยู่กึ่งกลางถ้วย
- 5.1.3. ให้ความร้อนกับน้ำมันให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้นด้วยอัตรา 14 °C ต่อนาที จนกระทั่งอุณหภูมิของน้ำมันเข้าใกล้จุดวาบไฟที่คาดไว้ ให้ลดความร้อนลงให้เหลือ 2 °C ต่อนาที
- 5.1.4. จุดเปลวไฟทดสอบ

5.1.5. นำเปลวไฟทดสอบลากผ่านผิวหน้าของน้ำมันจากขอบด้านหนึ่งไปยังขอบอีกด้านหนึ่งให้ลากผ่านเป็นรูปกากบาท

5.1.6. เมื่อเกิดเปลวไฟขึ้น บันทึกอุณหภูมิที่อ่านได้

5.1.7. ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกิน 5 °C

5.2. Pensky-Martens Closed Tester (ASTM D93 Standard Test Method for Flash Point by Pensky-Martens Closed Tester)

5.2.1. ใส่ น้ำมันตัวอย่างลงในถ้วยทองเหลืองให้พอดีกับขีดและอย่างให้มีฟองอากาศ

5.2.2. นำถ้วยทองเหลืองใส่ลงในเครื่องทดสอบ

5.2.3. เปิดเครื่อง ตั้งโปรแกรม ASTM แล้วกด Start

5.2.4. เริ่มจุดไฟทดสอบเมื่อน้ำมันมีอุณหภูมิ 50 °C และเริ่มทดสอบ

5.2.5. ถ้าไฟยังไม่ติดให้ทดสอบทุกๆ 2 °C จนกระทั่งเปลวไฟติด

5.2.6. เมื่อเปลวไฟติด บันทึกอุณหภูมิที่อ่านได้ อุณหภูมิที่อ่านได้คือจุดวาบไฟ

5.2.7. ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกิน 5 °C

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

6.1. หาค่า Water Equivalent ของ Bomb Calorimeter

6.1.1. ชั่งน้ำหนัก Benzoic acid ประมาณ 1 กรัม นำไปอัดเม็ด แล้วชั่งน้ำหนักให้ได้ความละเอียด 0.0001 กรัม

6.1.2. ต่อ เส้นลวด (Firing Wire) ยาว 6 เซนติเมตร เข้ากับขั้ว อิเล็กโทรด (Electrode) ทั้ง 2 ข้าง แล้วยึดให้แน่น จากนั้นนำด้าย (Firing cotton) ยาว 12 เซนติเมตร ผูกกับ Firing Wire

6.1.3. เติมน้ำกลั่น 1 ml ลงใน ออกซิเจน บอมบ์ (oxygen bomb) ด้วย ปิเปตต์

6.1.4. นำ อิกลนิชัน เทอมินอล (Ignition Terminal) วางลงใน บอมบ์ ปิดฝาให้แน่น เติมน้ำกลั่น อย่างช้าๆ จนได้ความดัน 30 บาร์

6.1.5. เติมน้ำในบัคเกต (bucket) โดยให้น้ำหนักของน้ำและ bucket รวมกันได้ประมาณ 2.8 กิโลกรัม จากนั้นนำออกซิเจน bomb ใส่ลงใน bucket แล้วนำไปวางในเครื่องให้แกนข้าง bucket ลงลึกคพอดี

6.1.6. ปรับค่าอุณหภูมิของน้ำในเจคเกต (Water jacket) ให้ใกล้เคียง bucket แตกต่างไม่เกิน 0.5 °C การปรับทำโดยปรับปุ่ม Balance จากแผงควบคุมด้านหน้าเครื่อง

6.1.7. กดปุ่ม Firing plug เพื่อต่อวงจรไฟฟ้าเข้า Electrode socket บน Oxygen Bomb กด Test ทดสอบว่าวงจรเดินครบหรือไม่ ถ้าไฟติดแสดงว่าวงจรไม่ขาด

6.1.8. รวณอุณหภูมิใน Water bucket คงที่จึงกดจุดระเบิดการเผาไหม้ บันทึกค่าอุณหภูมิเริ่มต้นและรอกจนกว่าอุณหภูมิก่อนการเผาไหม้ได้ค่าสูงสุด บันทึกอุณหภูมิสุดท้าย

6.1.9. นำ Oxygen Bomb ออกแล้วค่อยๆ ลดความดันจนหมด ล้างภายใน Oxygen Bomb ด้วยน้ำกลั่นหลายๆ ครั้ง ใส่สารที่ได้ไว้ใน บีกเกอร์ 250 มิลลิลิตร

6.1.10. นำสารละลายที่ได้ไป ไตเตรต (titrate) กับ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.1 โมล ต่อ ลิตร โดยใช้ ฟีนอล์ฟทาลีน (phenolphthalein indicator) เป็นอินดิเคเตอร์ บันทึกปริมาณ NaOH ที่ใช้ เป็น มิลลิลิตร

6.1.11. วัด Firing wire ที่ใช้ในการเผาไหม้

$$C\Delta T = Q_{\text{tot}} = mQ_m + q_1 + q_2$$

C = ค่าความจุความร้อนจำเพาะของเบนโซอิก

ΔT = อุณหภูมิหลังการเผาไหม้ – อุณหภูมิก่อนเผาไหม้ (°C)

Q_m = ค่าความร้อนของสารตัวอย่าง

(ค่าความร้อนของเบนโซอิก $\approx 26,434 \pm 3 \text{ kJ / kg}$)

M = มวลของสารตัวอย่างที่ใช้

q_1 = เทอมของค่าแก้ไขจากลวดหลังการเผาไหม้ (J)

= $12.6 \cdot \text{ความยาวลวดที่เผาไหม้ไป}$

q_2 = เทอมของค่าแก้ไขจากการเผาไหม้ของซัลเฟอร์และ

ไนโตรเจน

6.2. หาค่า Calorific Value ของตัวอย่าง

ขั้นตอนการวิเคราะห์หาค่าความร้อนของสารตัวอย่าง เหมือนกับการหาค่าความร้อนของ กรดเบนโซอิก (Benzoic acid) เพียงแต่เปลี่ยน Benzoic acid เป็นสารตัวอย่างเท่านั้น

$$Q = (C\Delta T - q_1 - q_2) / m$$

C = ค่าความจุความร้อนจำเพาะของเบนโซอิก

ΔT = อุณหภูมิหลังเผาไหม้ – อุณหภูมิก่อนเผาไหม้ ($^{\circ}\text{C}$)

q_1 = เทอมของค่าแก้ไขจากหลอดหลังการเผาไหม้(J)

$$= 12.6 * \text{ความยาวหลอดที่เผาไหม้ไป}$$

q_2 = เทอมของค่าแก้ไขจากการเผาไหม้ของซัลเฟอร์และ

ไนโตรเจน

$$= 5,987 * \text{ปริมาณ NaOH ที่ใช้ (ml)}$$

m = น้ำหนักของสารตัวอย่าง

Q = ค่าความร้อนของสารตัวอย่าง

7. คำการกลั่น (Distillation , ASTM D 86 Standard Test Method for Distillation of Petroleum product)

7.1. เติมน้ำมัน 100 มิลลิลิตร ใน ขวดกลั่น (Distillation flask) ระวังอย่าให้น้ำมันไหลออกจากก้นขวด

7.2. ประกอบ Distillation flask เข้ากับเทอร์โมมิเตอร์ปิดจุกคอรัคให้สนิท ปรับระดับเทอร์โมมิเตอร์ให้อยู่สูงประมาณก้นขวด

7.3. ต่อก้นขวดเข้ากับอุปกรณ์ควบแน่น (condenser)

7.5. ปิดรอยรั่วด้วยซิลิโคน (silicone grease) บริเวณข้อต่อต่างๆ

7.6. เปิดเครื่องให้ความร้อน โดยให้ของเหลวหยดแรกหยดออกมาภายใน 2 นาที

7.7. บันทึกอุณหภูมิ ทุก 10 มิลลิลิตร ของสารที่กลั่นได้

8. ค่าซีเทน (Cetane , ASTM D 976 Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels)

หาได้โดยการคำนวณจากสมการที่ 1

$$CI = -420.34 + 0.016 G^2 + 0.192 G \log M + 65.01 (\log M)^2 - 1.809 \times 10^4 M^2 \quad (1)$$

โดย G = ค่า API

M = อุณหภูมิการกลั่น 50 เปอร์เซ็นต์ , เคลวิน

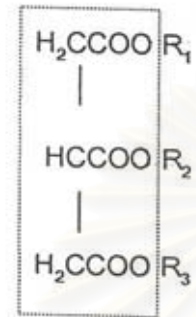


สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การคำนวณปริมาณของผลิตภัณฑ์

1. การคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันปาล์ม



ไตรกลีเซอไรด์

มวลโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ คำนวณโดย

$$MW_{TG} = 3R_{Aver} + 173$$

$$R_{Aver} = \sum \left(\frac{\% F_{an}}{100} \times MW_n \right)$$

มวลโมเลกุลของน้ำมันปาล์มจากรายการที่ 4.1 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืช

$$R_{Av} = (0.0143 \times 90) + (0.0382 \times 144) + (0.0334 \times 172) + (0.3918 \times 200) + (0.1564 \times 228) + (0.1321 \times 256) + (0.0152 \times 284) + (0.1913 \times 282) + (0.0273 \times 280)$$

$$= 226.28$$

$$3R = 678.83$$

$$MW_{TG} = 851.83$$

2. การคำนวณร้อยละโดยน้ำหนักในผลิตภัณฑ์

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์} = \frac{\text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์}}{\text{น้ำหนักของสารตั้งต้น}} \times 100$$

3. การคำนวณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

$$\%EE = \frac{\sum C \times 100}{W_i}$$

โดย

$$C = \text{น้ำหนักของเอทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดที่ได้จาก Calibration curve (กรัม)}$$

$$W_i = \text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่นำมาเตรียมเป็นสารละลาย (กรัม)}$$

4. การหาชนิดของเอทิลเอสเทอร์และร้อยละการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์

4.1 การหาชนิดของเอทิลเอสเทอร์

ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์เอทิลเอสเทอร์ ซึ่งเอทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดจะมี retention time ไม่เท่ากัน โดยเทียบ retention time ของเอทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดของสารตัวอย่างกับ retention time ของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากสารละลายมาตรฐาน

4.2 การหาปริมาณเอทิลเอสเทอร์

การหาปริมาณเอทิลเอสเทอร์แต่ละชนิด ทำได้โดย Calibration curve ของเอทิลเอสเทอร์มาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน

4.2.1 การคำนวณปริมาณเอทิลเอสเทอร์แต่ละชนิด

$$W_{MFa} = \frac{C \times W_p}{W_i}$$

โดย

$$W_{MFa} = \text{น้ำหนักเอทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดในผลิตภัณฑ์ (กรัม)}$$

$$C = \text{น้ำหนักของเอทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดที่ได้จาก Calibration curve (กรัม)}$$

$$W_p = \text{น้ำหนักผลิตภัณฑ์ทั้งหมด (กรัม)}$$

$$W_i = \text{น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่นำมาเตรียมเป็นสารละลาย (กรัม)}$$

4.2.2 การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์

เนื่องจากงานวิจัยนี้ติดตามการเปลี่ยนแปลงของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน 8 ชนิด ซึ่งประกอบไปด้วยเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันคาโปรอิก คาไพรอลิก คาพริก ลอริก ไมริสติก ปาล์มิติก โอลอิก ไดโนลิก ซึ่งคิดร้อยละการเปลี่ยนแปลงดังนี้

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลงของผลิตภัณฑ์} = \frac{\text{น้ำหนักของเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์} \times 100}{\text{น้ำหนักน้ำมันเริ่มต้น}}$$

5. หาปริมาณไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมัน

จากสมการปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะได้ว่า



$$\frac{x}{MW_x} = \frac{1}{3} \left[\frac{\sum \frac{y_i}{MW_{y_i}}}{8} \right]$$

MW_x = มวลโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์

MW_{y_i} = มวลโมเลกุลของเอทิลเอสเทอร์ต่างๆ

$$X = \text{น้ำหนักของไตรกลีเซอไรด์ (กรัม)}$$

$$Y = \text{น้ำหนักของเอทิลเอสเทอร์ (กรัม)}$$

6. ตัวอย่างการคำนวณ

ข้อมูลการคำนวณจากตารางที่ค1

6.1 หาร้อยละโดยน้ำหนักของผลิตภัณฑ์

น้ำหนักของน้ำมัน	100	กรัม
------------------	-----	------

น้ำหนักของผลิตภัณฑ์	96	กรัม
---------------------	----	------

$$\text{ดังนั้นร้อยละผลที่ได้} = [96 \text{ (กรัม)} \times 100 / 100 \text{ (กรัม)}]$$

$$= 96$$

6.2 หาร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

6.2.1 หาความเข้มข้นของเอทิลเอสเทอร์ 8 ชนิด จาก Calibration curve ดังรูปที่ ข.2 – ข.9

เอทิลคาโปรเอต	0.998×10^{03}
---------------	------------------------

เอทิลคาไพโรเลต	4.912×10^{03}
----------------	------------------------

เอทิลคาเพรต	2.860×10^{03}
-------------	------------------------

เอทิลลอเวต	6.6203×10^{04}
------------	-------------------------

เอทิลไมริสเตต	2.8107×10^{04}
---------------	-------------------------

เอทิลปาล์มิเตต	1.6891×10^{04}
----------------	-------------------------

เอทิลโอเลเอต	2.0400×10^{04}
--------------	-------------------------

เอทิล ไลโนเลเอต	0.984×10^{03}
-----------------	------------------------

น้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่นำมาเตรียม. ในสารละลาย 1 มิลลิลิตร = 0.1505 กรัม

ผลรวมของน้ำหนักเอทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดที่ได้ จาก Calibration curve

$$= (0.998 \times 10^{03} + 4.912 \times 10^{03} + 2.860 \times 10^{03} + 6.6203 \times 10^{04} + 2.8107 \times 10^{04} + 1.6891$$

$$\times 10^{04} + 2.0400 \times 10^{04} + 0.984 \times 10^{03}) \times 10^{-06} \quad \text{กรัม}$$

$$= 1.414 \times 10^{-03} \quad \text{กรัม}$$

ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ = $[1.414 \times 10^{-03} \text{ (กรัม)} / 0.1505 \text{ (กรัม)} \times 100]$

$$= 94$$

6.3 หาร้อยละการเปลี่ยนแปลง

จากข้อมูลหัวข้อ 5.2 ทำให้ทราบว่าในผลิตภัณฑ์ 0.1505 กรัม เกิดเอทิลเอสเทอร์ 1.414×10^{-03} กรัม ดังนั้นถ้าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีน้ำหนัก 96 กรัม

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละการเปลี่ยนแปลง} &= [1.414 \times 10^{-03} (\text{กรัม}) / 0.1505 (\text{กรัม}) \times 96 (\text{กรัม}) / 100 (\text{กรัม}) \times 100] \\ &\text{ของผลิตภัณฑ์} \\ &= 90.12 \end{aligned}$$

6.4 หาปริมาณไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมันของอัตราส่วน 15:1

มวลโมเลกุลของน้ำมัน	851.83
น้ำหนักของน้ำมัน	100 กรัม
น้ำหนักของเอทานอล	81 กรัม
น้ำหนักของสารตั้งต้น	181 กรัม
ปริมาตรของน้ำมัน	120 มิลลิลิตร
ปริมาตรของเอทานอล	102.53 มิลลิลิตร
ปริมาตรของสารตั้งต้น	222.53 มิลลิลิตร

$$\begin{aligned} \text{ดังนั้นความเข้มข้นเริ่มต้น} &= 100(\text{g}) / 222.53 (\text{ml}) \\ &= 0.45 \text{ กรัม / มิลลิลิตร} \end{aligned}$$

สารละลายที่ได้จากการเก็บตัวอย่างที่ เวลาต่าง ๆ นำมาชั่งน้ำหนัก 0.1505 กรัมทุกๆ การทดลองแล้วนำไปวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่อง GC จะได้น้ำหนักของเอทิลเอสเทอร์ ทั้ง 8 ชนิด

จากการเก็บตัวอย่างที่เวลา 34 วินาที โดยใช้อัตราส่วนโดยโมล 15 : 1 เมื่อนำไปวิเคราะห์ ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ จะได้จำนวนโมลของเอทิลเอสเทอร์เท่ากับ 0.000297 โมล

- น้ำหนักของไตรกลีเซอไรด์ที่ทำปฏิกิริยาได้จากสูตรในหัวข้อที่ 5

$$\begin{aligned} &= [0.000297 / 8 / 3 * 851.83 \text{ g}] \\ &= 0.01057 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

จะได้ว่าในสารละลาย 0.1505 กรัม มีน้ำหนักเอทิลเอสเทอร์ 0.01057 กรัม ถ้าสารละลายมีน้ำหนัก 181 กรัม จะมีน้ำหนักเอทิลเอสเทอร์

$$\begin{aligned} &= 0.01057 \text{ g.} \times 181 \text{ g.} / 0.1505 \text{ g.} \\ &= 12.71 \text{ กรัม.} \end{aligned}$$

-น้ำหนักของไตรกลีเซอไรด์ที่เหลือ

$$= 100 - 12.71$$

$$= 87.29 \quad \text{กรัม}$$

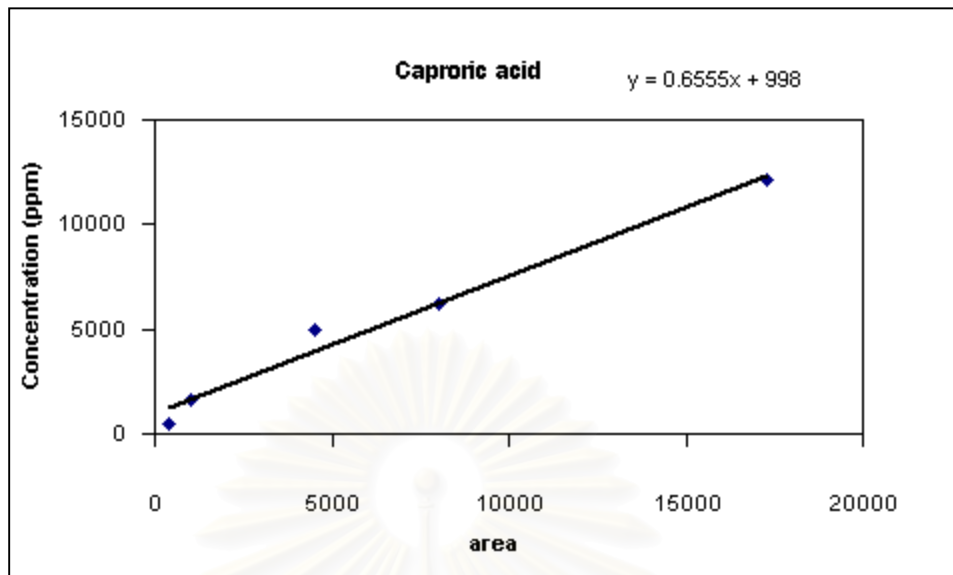
- คิดเป็นความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ที่เหลืออยู่ ณ เวลา 34 วินาที

$$= 87.29 \text{ g.} / 222.53 \text{ ml}$$

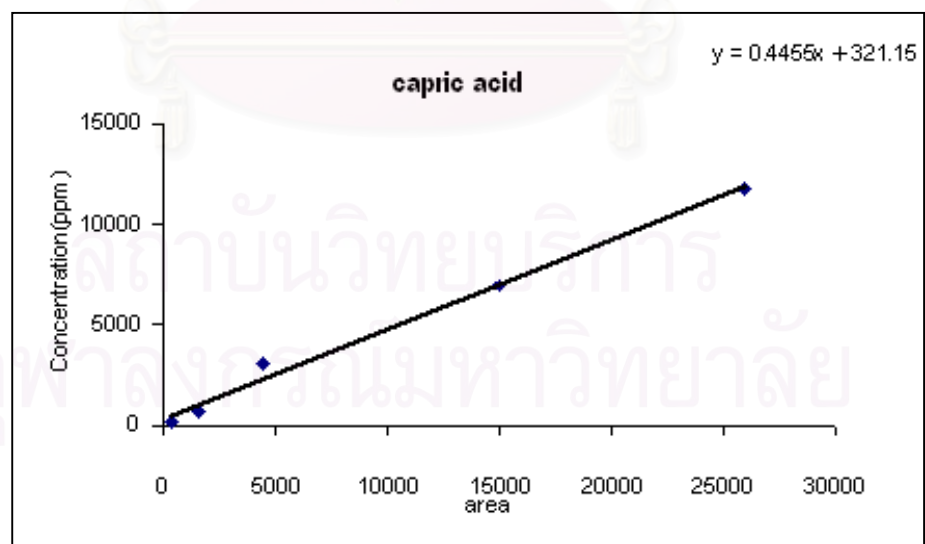
$$= 0.39 \quad \text{กรัม / มิลลิลิตร}$$



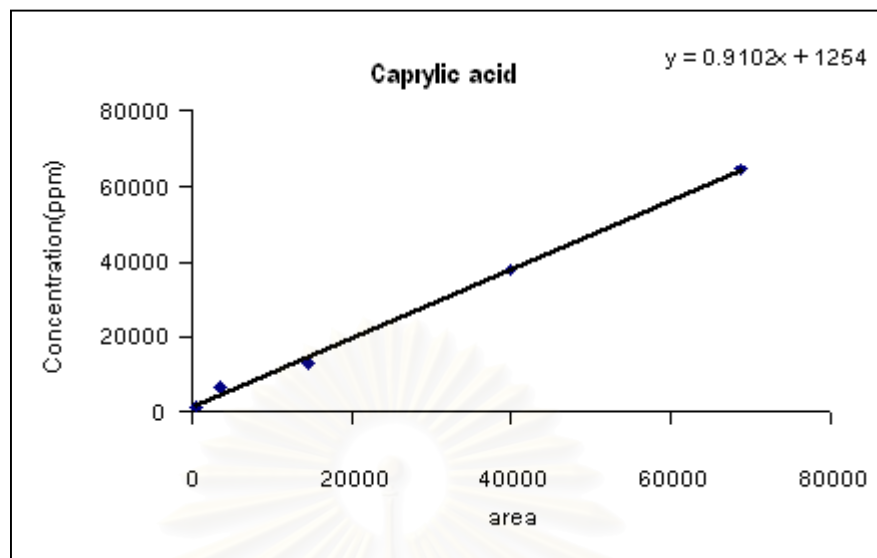
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



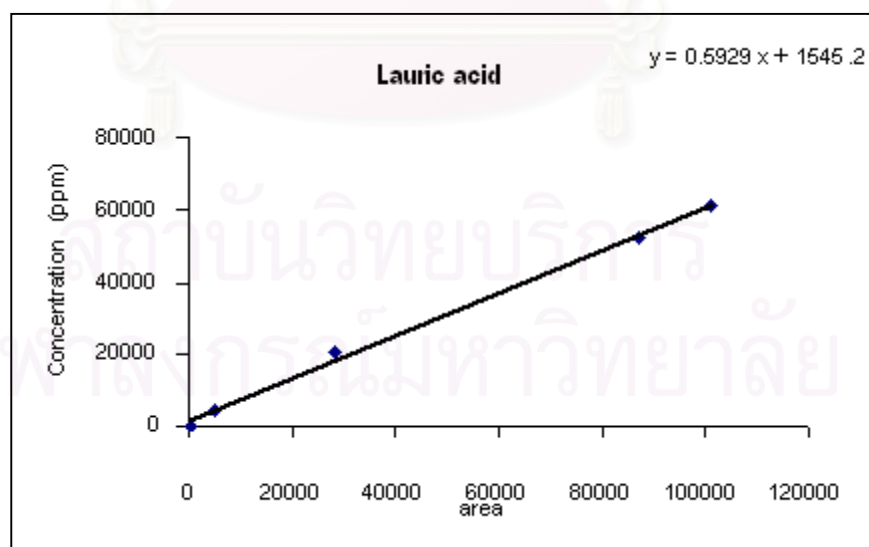
รูปที่ ๑ Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลคาไพเรต



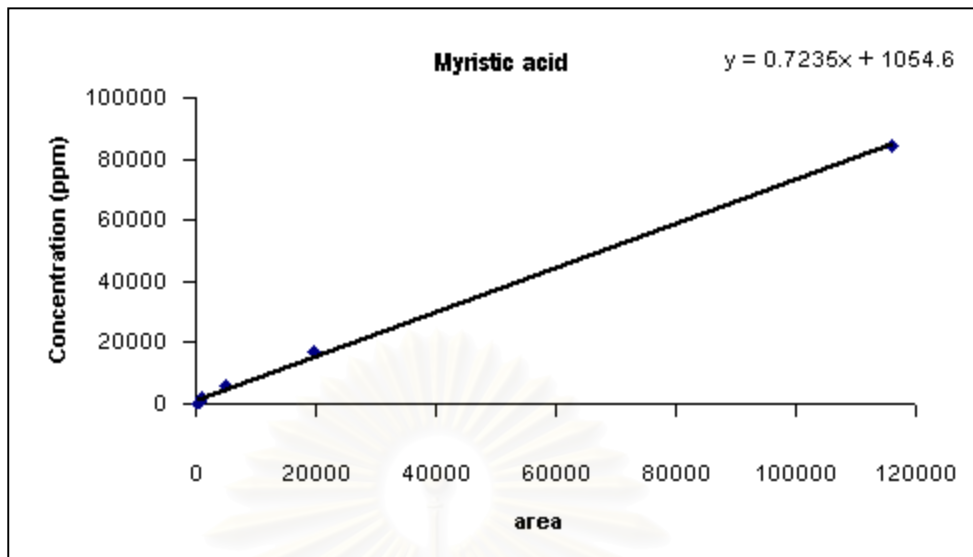
รูปที่ ๒ Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลคาเพรต



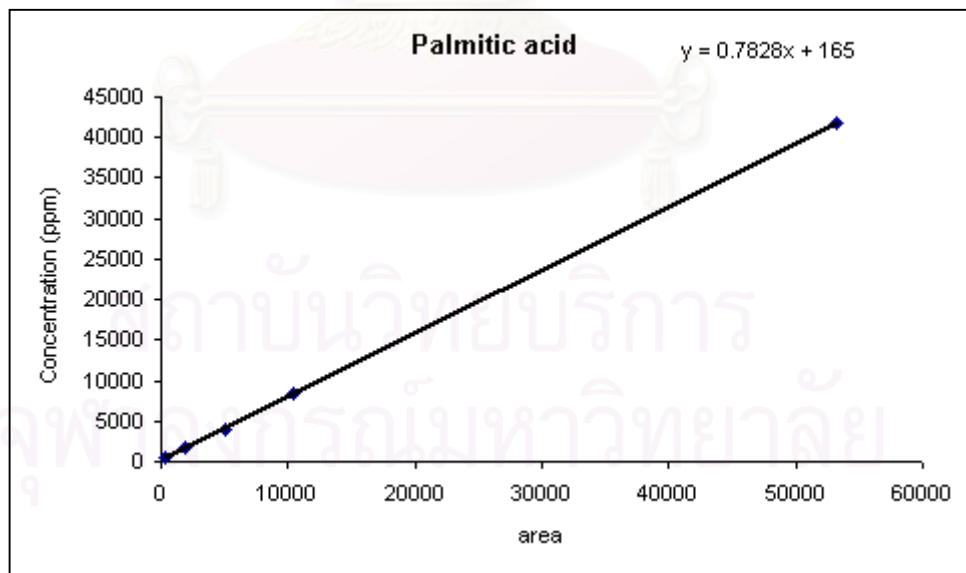
รูปที่ ๓ Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลคาไพเรต



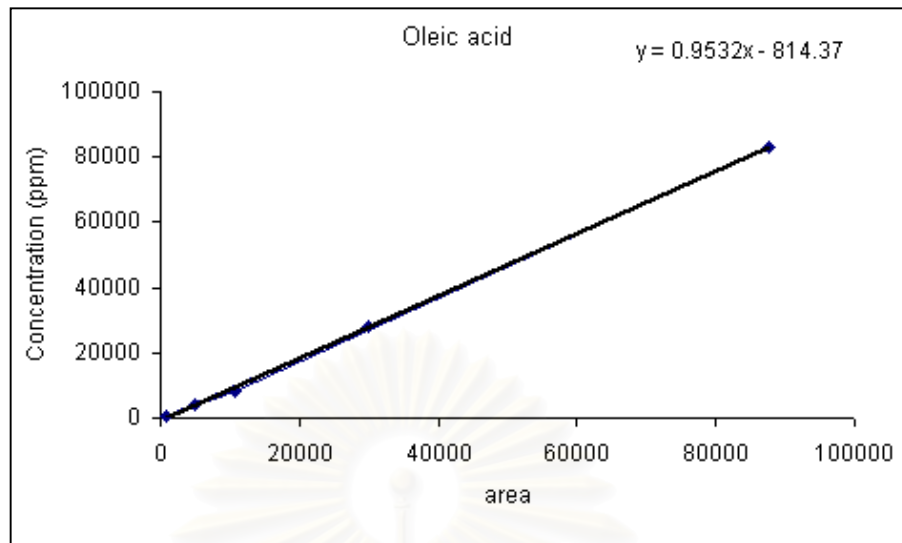
รูปที่ ๔ Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลลอเรต



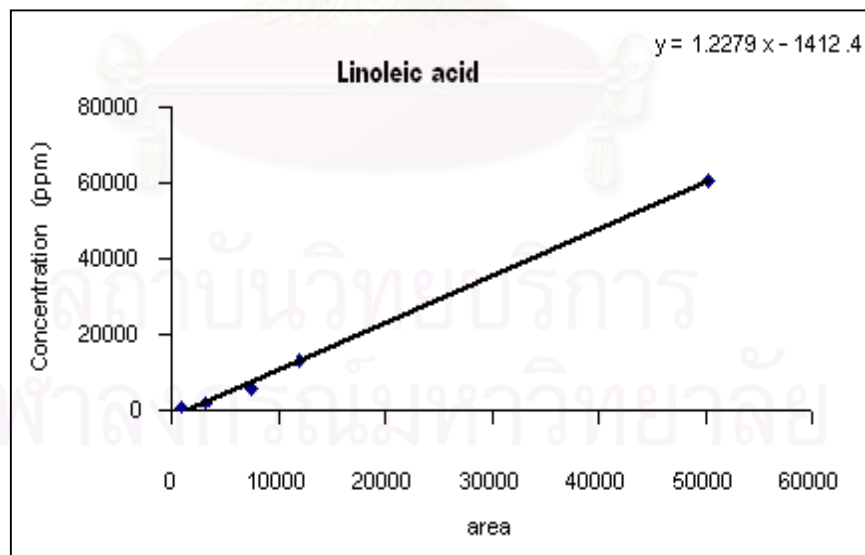
รูปที่ ๕ Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลไมริสเตรต



รูปที่ ๖ Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลปาล์มิเตต



รูปที่ ๗ Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลโอเลเอต



รูปที่ ๘ Calibration curve ของสารละลายมาตรฐานเอทิลไลโนเลเอต

ภาคผนวก ค

ข้อมูลการทดลอง

ตารางที่ ค1 ข้อมูลการทดลองจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Run	Molar Ratio	Temp (°C)	KOH (wt%)	Result (wt%)		
				%yield	%purity	% conversion
1	6:1	30	1	71.4	1.7	1.2
2	6:1	30	3	65.1	41.1	26.8
3	6:1	30	5	79.7	63.5	50.5
4	6:1	30	7	73.3	70.4	51.6
5	6:1	50	1	91.8	1.8	1.7
6	6:1	50	3	90.0	51.3	46.2
7	6:1	50	5	85.5	80.6	68.9
8	6:1	50	7	24.5	51.9	12.7
9	6:1	80	1	91.7	2.3	2.1
10	6:1	80	3	97.7	28.1	27.5
11	6:1	80	5	81.0	58.0	47.0
12	6:1	80	7	62.1	66.8	41.4
13	9:1	30	1	91.3	5.1	4.7
14	9:1	30	3	98.9	50.5	49.9
15	9:1	30	5	79.4	69.1	54.9
16	9:1	30	7	91.6	60.7	55.6
17	9:1	50	1	91.4	2.0	1.9
18	9:1	50	3	99.3	72.5	72.0
19	9:1	50	5	92.6	73.3	67.9
20	9:1	50	7	92.9	57.3	53.3
21	9:1	80	1	93.7	4.3	4.1
22	9:1	80	3	98.9	37.3	36.9

Run	Molar Ratio	Temp (°C)	KOH (wt%)	Result (wt%)		
				%yield	%purity	% conversion
23	9:1	80	5	99.0	63.1	62.5
24	9:1	80	7	96.6	63.9	61.8
25	12:1	30	1	90.4	2.9	2.6
26	12:1	30	3	98.0	57.2	56.0
27	12:1	30	5	90.0	50.0	45.0
28	12:1	30	7	79.6	68.6	54.6
29	12:1	50	1	97.0	27.3	26.5
30	12:1	50	3	94.9	73.6	69.8
31	12:1	50	5	87.5	87.3	76.4
32	12:1	50	7	93.8	54.4	51.0
33	12:1	80	1	94.4	11.1	10.5
34	12:1	80	3	93.3	61.0	56.9
35	12:1	80	5	97.6	64.2	62.7
36	12:1	80	7	88.1	74.3	65.5
37	15:1	30	1	93.2	16.1	15.0
38	15:1	30	3	97.7	52.3	51.1
39	15:1	30	5	94.5	76.9	72.7
40	15:1	30	7	97.0	75.4	73.2
41	15:1	50	1	94.1	6.2	5.8
42	15:1	50	3	96.9	67.8	65.7
43	15:1	50	5	96.6	70.3	67.8
44	15:1	50	7	90.5	75.6	68.4
45	15:1	80	1	94.2	5.5	5.2
46	15:1	80	3	95.8	93.9	90.0
47	15:1	80	5	95.7	71.5	68.4
48	15:1	80	7	84.7	59.0	50.0

ตารางที่ ค2 ข้อมูลผลการทดลองจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

CH ₃ ONa, wt %	Yield, wt%	Ethyl ester, wt%
0.6	86.0	2.1
0.8	87.3	4.4
1	89.7	7.5
3	85.0	3.2

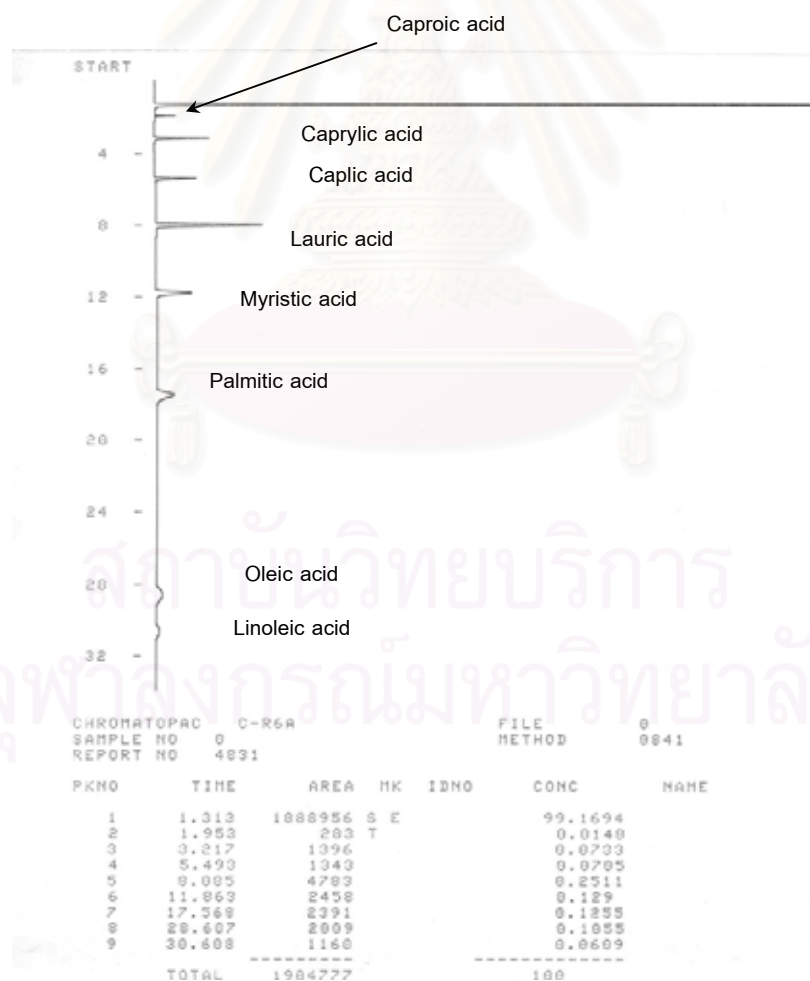
ตารางที่ ค3 ข้อมูลผลการทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มเมล็ดใน

คุณสมบัติ	วิธีทดสอบ	เอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มเมล็ดใน
ค่าความถ่วงจำเพาะที่ 15.6°C	ASTM D1298	0.8816
ค่าซีเทน	ASTM D976	43.2
ค่า API	ASTM D1298	29.1
จุดวาบไฟ (°C)	ASTM D93	150
ค่าความร้อน (MJ/kg)	ASTM D240	38.2
ค่าความหนืดที่ 40°C	ASTM D445	3.6
จุดหมอก (°C)	ASTM D97-97a	13
จุดหยุดไหล (°C)	ASTM D97-97a	11
ค่ากาคาร์บอน (%)	ASTM D4530	0.055

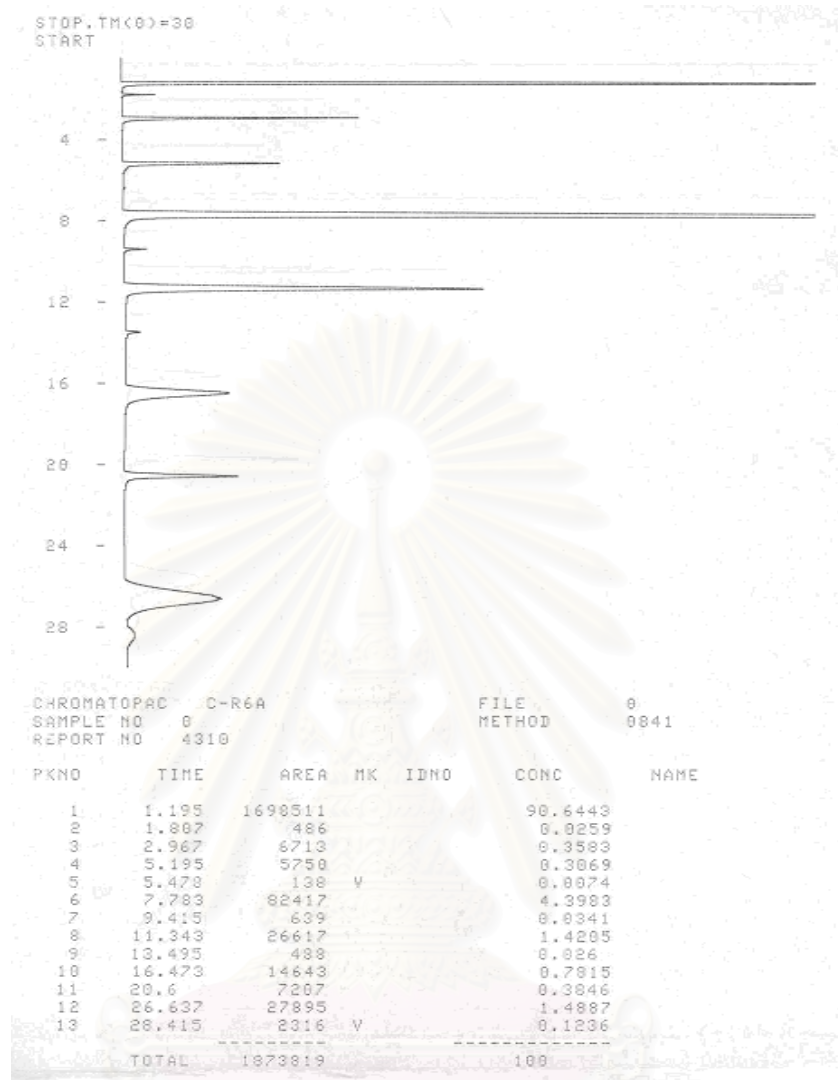
1. การเตรียมเครื่อง GC

การเตรียมเครื่อง GC มีการปรับภาวะที่ใช้ในการทดลองดังนี้

อุณหภูมิเริ่มต้นของคอลัมน์	130	องศาเซลเซียส
อุณหภูมิสุดท้ายของคอลัมน์	175 และ 190	องศาเซลเซียส
อุณหภูมิอินเจคเตอร์ (injector)	250	องศาเซลเซียส
อุณหภูมิตัวตรวจวัด (detector) ชนิด FID	300	องศาเซลเซียส
อัตราการไหลของอุณหภูมิ	15 และ 6	องศาเซลเซียสต่อนาที
เวลาเริ่มต้น	3	องศาเซลเซียส
เวลาที่คงที่ (hold time)	3 และ 25	นาที
อัตราการไหลของก๊าซฮีเลียม	1	มิลลิลิตรต่อนาที
Split ratio	1:20	



รูปที่ ค1 โครมาโทแกรมของสารละลายมาตรฐานเอทิลเอสเทอร์



รูปที่ ค2 โครมาโทแกรมของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มเมล็ดใน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



สำนักวิจัยและพัฒนาพืชน้ำมันฯ (สว.นอ.)
กรมวิชาการเกษตร จตุจักร กทม. 10900

วันที่ส่งให้วิเคราะห์ 1 กุมภาพันธ์ 2546

OSL No. 42/46

ตัวอย่าง น้ำมันจำนวน 1 ตัวอย่าง

รายงานผลการวิเคราะห์ องค์ประกอบกรดไขมัน ของน้ำมัน จำนวน 1 ตัวอย่าง
ได้ผลการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

องค์ประกอบกรดไขมัน (%)	Vegetable Oil
C6:0 Caproic acid	1.43
C8:0 Caprylic acid	3.82
C10:0 Capric acid	3.34
C12:0 Lauric acid	39.18
C14:0 Myristic acid	15.64
C16:0 Palmitic acid	13.21
C18:0 Stearic acid	1.52
Total saturated fatty acid	78.14
C18:1 Oleic acid	19.13
C18:2 Linoleic acid	2.73
Total unsaturated fatty acid	21.86

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

..... ผู้วิเคราะห์

..... รักษาการแทน ผอ.สว.นอ.
(นางสาว วิไลศรี ลิ้มปทุม)

นักวิทยาศาสตร์ 6

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวธนาทิพย์ อัครมงคลสิทธิ์ สำเร็จการศึกษาปริญญาตรี วิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2544 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2545



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย