



## จลนศาสตร์และการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยการเติมตัวทำละลายร่วม

สุนทร แสงส่อง<sup>1</sup> ปาทินันท์ แสงปิ่น<sup>1</sup> และ กิตติวัฒน์ วงศ์พิศาล<sup>2\*</sup>

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนศาสตร์และการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอล (CH<sub>3</sub>OH) จากการศึกษาพบว่า การเติมตัวทำละลายร่วมเตตระไฮโดรฟูราน (Tetrahydrofuran, THF) 30%wt โดยมีโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 0.2%wt เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง สามารถเพิ่มผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจาก 82.55% เป็น 97.32% ทั้งนี้เนื่องจาก THF ช่วยเพิ่มอัตราการถ่ายโอนมวลระหว่างวัฏภาคของน้ำมันและแอลกอฮอล์ซึ่งส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดียิ่งขึ้นจากการวิเคราะห์สสารผลิตภัณฑ์จากถึงปฏิกรณ์ด้วย

เทคนิคไฮเพอร์ฟอร์แมนซ์ลิควิดโครมาโตกราฟี (High Performance Liquid Chromatography, HPLC) พบว่าอันดับของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับสี่และห้าสำหรับการทดลองที่ไม่มีการเติมและมีการเติม THF ตามลำดับ ในขณะที่พลังงานก่อกัมมันต์มีค่าเท่ากับ 14.45 kcalmol<sup>-1</sup> (มีการเติม THF) และ 4.84 kcalmol<sup>-1</sup> (ไม่มีการเติม THF) นอกจากนี้พบว่าน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มีคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพเหมือนน้ำมันไบโอดีเซลมาตรฐานทั่วไป

**คำสำคัญ:** จลนศาสตร์ ไบโอดีเซล น้ำมันถั่วเหลือง ตัวทำละลายร่วม ทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

<sup>1</sup> นักศึกษา ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

<sup>2</sup> ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ

\* ผู้นิพนธ์ประสานงาน โทร 0-2555-2000 ต่อ 4818 อีเมล: kwp@kmutnb.ac.th



## Kinetics and Enhancement of Transesterification Reaction by Co-solvent Addition

Sunthorn Sangsong<sup>1</sup> Pathinan Sangpin<sup>1</sup> and Kittiwat Wongpisan<sup>2\*</sup>

### Abstract

This research was focused on the kinetics and enhancement of transesterification reaction from soybean oil and methanol(CH<sub>3</sub>OH). At the optimum condition [30%wt co-solvent (THF), 0.2%wt NaOH, 60°C temperature and one-hour reaction time], it was found that an addition of tetrahydrofuran (THF) into the batch reactor resulted in increasing biodiesel contents from 82.55% to 97.32%. This was because THF increased the mass transfer rate between oil and alcohol phase, leading to faster reaction. The products from batch reactor were analyzed by high

performance liquid chromatography technique (HPLC) for studying its kinetics. The orders of reactions were found to be the fifth and the fourth for the cases with and without THF addition, respectively. The activation energies were 14.45 kcalmol<sup>-1</sup> (THF addition) and 4.84 kcalmol<sup>-1</sup> (without THF). The biodiesel obtained had the same chemical and physical properties as the ones from standard biodiesel fuel.

**Keywords:** Kinetics, Biodiesel, Soybean Oil, Co-solvent, Transesterification

<sup>1</sup> Student, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's University of Technology North Bangkok.

<sup>2</sup> Assistant Professor, Department of Industrial Chemistry, Faculty of Applied Science, King Mongkut's University of Technology North Bangkok.

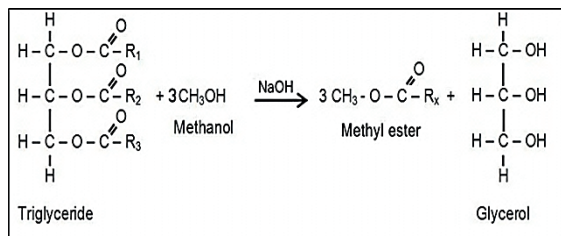
\* Corresponding Author, Tel. 0-2555-2000 Ext.4818, E-mail: kwp@kmutnb.ac.th

## 1. บทนำ

การผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมัน (ไตรกลีเซอไรด์) กับแอลกอฮอล์ (เมทานอล) โดยนิยมใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 1) เนื่องจากมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามมีข้อเสียคือในกรณีที่น้ำมันหรือไขมันมีเปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันอิสระและน้ำสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสสามารถเกิดปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระจะก่อให้เกิดสบู่และน้ำ ในขณะที่เดียวกันน้ำที่เกิดขึ้นมีส่วนช่วยให้ไบโอดีเซลที่ผลิตได้เกิดปฏิกิริยาต่อเนื่องเกิดเป็นสบู่มากขึ้น นั่นคือส่งผลให้ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลลดลง [1] ซึ่งกรณีนี้หากใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เช่น สารละลายกรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) จะก่อให้เกิดสบู่ในปริมาณที่น้อยกว่าในระหว่างการดำเนินการปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

ในการผสมของเมทานอลและน้ำมันหรือไขมันเกิดอิมัลชันทำให้ไบโอดีเซลเกิดได้ยาก การเติมตัวทำละลายร่วมเช่น เตตระไฮโดรฟูราน (THF) ไดเมทิล-อีเทอร์ (Dimethyl ether) และเฮกเซน (Hexane) มีผลในการเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา นั่นคือช่วยทำให้สารตั้งต้นละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ดียิ่งขึ้น [2] - [4] อย่างไรก็ตามงานวิจัยดังกล่าวข้างต้นไม่มีการศึกษาเกี่ยวกับสภาวะและอัตราส่วนที่เหมาะสมของตัวทำละลายร่วมในการผลิตไบโอดีเซล หากเป็นเพียงการศึกษาจลนศาสตร์ของการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในตัวทำละลายร่วมเตตระไฮโดรฟูราน โดยตัวทำละลายร่วมสามารถเพิ่มค่าพลังงานก่อกัมมันต์และอัตราเร็วของปฏิกิริยาได้ดี [4]

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาจลนศาสตร์และปัจจัยที่ช่วยเร่งปฏิกิริยาของการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การศึกษาปริมาณตัวทำละลายร่วมเตตระไฮโดรฟูรานที่เหมาะสมเพื่อช่วยให้การถ่ายโอนมวลสารระหว่างวัฏภาคของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดี



รูปที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมัน (ไตรกลีเซอไรด์) และแอลกอฮอล์ (เมทานอล) โดยมีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

## 2. การทดลอง

### 2.1 สารเคมีและอุปกรณ์

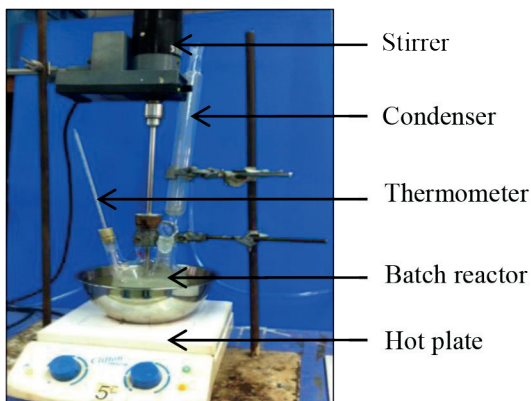
สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยได้แก่ เมทานอล ( $CH_3OH$ ) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โพแทสเซียมไฮโดรเจนพทาเลต (KHP) โซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส ( $Na_2SO_4$ ) กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) ฟีนอลฟทาลิน โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เตตระไฮโดรฟูราน (THF) อะซิโตน ( $C_3H_6O$ ) อะซิโตนไไตรล์ ( $CH_3CN$ ) เครื่องมือใช้ในงานวิจัยได้แก่ Hot Plate, Magnetic Stirrer เครื่องกวาระบบไฟฟ้า เครื่อง HPLC ชุดทดสอบปริมาณคาร์บอนและชุดทดสอบในการหาความหนืด

### 2.2 วิธีการทดลอง

2.2.1 การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

งานวิจัยนี้ได้ทำการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) แสดงดังรูปที่ 2 ขั้นตอนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้ดัดแปลงตามวิธี Guoqing Guan และคณะ [5] ดังต่อไปนี้

ก. เตรียมน้ำมันถั่วเหลืองต่อเมทานอลที่อัตราส่วน 1 : 6 (โดยแบ่งเมทานอลไว้ 1/3 เพื่อใช้ในการละลายตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์) จากนั้นใส่ของผสมระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอลในถังปฏิกรณ์และปรับระดับอุณหภูมิของเครื่องให้ความร้อนให้อยู่ในช่วงที่ใช้ในการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลคือ 40, 50 และ



รูปที่ 2 ชุดทดลองการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

60 องศาเซลเซียส จากนั้นเปิดระบบการกวนที่ความเร็ว 600 รอบต่อนาที

ข. เติมตัวทำละลายร่วม THF ในปริมาณ 10, 20, 25 และ 30 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันในถังปฏิกรณ์

ค. เมื่อระดับอุณหภูมิได้ตามที่กำหนดให้เติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันที่ละลายด้วยเมทานอล 1/3 ที่เหลือจากข้อ ก (ในกรณีที่ใช้กรดซัลฟิวริกที่ปริมาณ 4.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ต้องแบ่งเมทานอลจากข้อ ก โดยใส่กรดซัลฟิวริกในปฏิกรณ์หลังจากขั้นตอนในข้อ ข) แล้วให้ปฏิกิริยาดำเนินไป 1 ชั่วโมง

ง. เก็บตัวอย่างจากถังปฏิกรณ์ปริมาตร 1.5 มิลลิลิตร ที่เวลา 0, 2, 4, 5, 7 และ 10 นาที จากนั้นล้างตัวอย่างด้วยน้ำกลั่นให้เป็นกลาง (ตรวจสอบด้วย pH Paper) แล้วละลายสารตัวอย่างในอะซิโตนให้มีความเข้มข้น 2.5 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร จากนั้นวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง HPLC

จ. เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 1 ชั่วโมง ให้แยกกลีเซอรอลออก (ชั้นล่าง) แล้วจึงล้างน้ำมันไบโอดีเซล (ชั้นบน) ด้วยน้ำกลั่นจนความเป็นกรดเบสของน้ำที่ล้างเป็นกลาง จากนั้นอุ่นน้ำมันไบโอดีเซลที่ช่วงอุณหภูมิ 80-110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 นาที แล้วทิ้งไว้ให้น้ำมันไบโอดีเซลเย็นลง จึงเติมโซเดียมซัลเฟตแอน-

ไฮดรัสเพื่อดูดซับปริมาณน้ำที่เหลือ จากนั้นวัดปริมาตรของน้ำมันไบโอดีเซลเพื่อใช้คำนวณเปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้

2.2.2 การวิเคราะห์ตัวอย่างจากถังปฏิกรณ์โดยเทคนิค High Performance Liquid Chromatography

โดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC Model SN 4000 controlle ซึ่งประกอบด้วยคอลัมน์ชนิด Pinnacle (2) C18 5  $\mu\text{m}$  250  $\times$  4.60 mm เครื่องตรวจวัด UV 2000 Detector ที่ความยาวคลื่น 205 nm สภาวะของการวิเคราะห์เป็นดังนี้ ใช้ระบบเฟสเคลื่อนที่แบบ Isocratic Elution ของอะซิโตนต่ออะซิโตนในไตรล์ 2:1 เติมน้ำ 1 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของอะซิโตนต่ออะซิโตนในไตรล์ [6] โดยละลายตัวอย่างไบโอดีเซลในอะซิโตนให้มีความเข้มข้น 2.5% Flow Rate : 1 ml/min, Column Temperature : 40°C, Retention Time : 30 min, Sample Injection Volume: 10  $\mu\text{l}$ .

2.2.3 การทดสอบไบโอดีเซล [1]

2.2.3.1 การหาค่าความหนืด (Kinematic Viscosity)

2.2.3.2 การหาค่าความหนาแน่น (Density)

2.2.3.3 การหาค่าความเป็นกรด (Free Fatty Acid)

2.2.3.4 การหาจุดวาบไฟ (Flash Point)

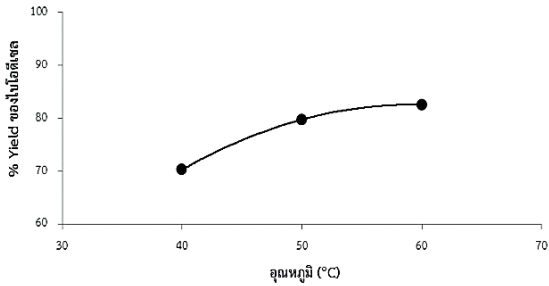
2.2.3.5 การหาปริมาณคาร์บอน (Carbon Residue)

### 3. ผลการทดลองและวิจารณ์

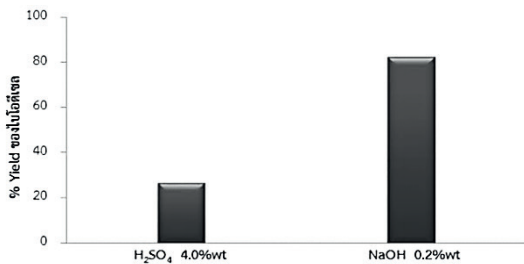
#### 3.1 ผลการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

3.1.1 ผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

จากการทดลองอุณหภูมิมีผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาพบว่าเปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้นเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างเมทานอลและน้ำมันทำให้เกิดเป็นสองเฟส โดยปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเกิดที่เฟสของเมทานอล ดังนั้นเมื่อความร้อนเพิ่มขึ้นการถ่ายโอนมวลระหว่างเฟสของน้ำมันกับเฟสของเมทานอลจะเกิดได้ดี



**รูปที่ 3** ผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซล



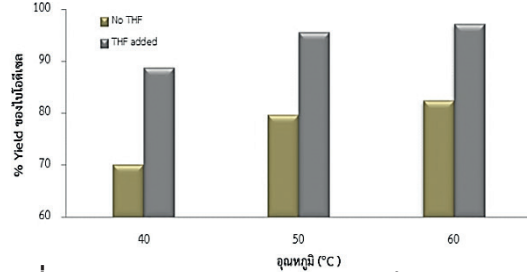
**รูปที่ 4** ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและเบสต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา 60°C

จึงส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงขึ้น จากการทดลองที่ 60 องศาเซลเซียส เปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลมีค่าสูงสุดเท่ากับ 82.50 ดังแสดงในรูปที่ 3

3.1.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสและกรดต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

จากการทดลองพบว่า การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลสูงกว่าการใช้กรดเนื่องจากโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถผสมกับเมทานอลกลายเป็นเมทอกไซด์ทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วดังแสดงในรูปที่ 4 ในทางตรงกันข้ามตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกสามารถละลายในเมทานอลได้ถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียสและใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานกว่า 3 ชั่วโมงจึงสามารถเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ [5]

3.1.3 ผลของการเติมตัวทำละลายร่วม THF ต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซล



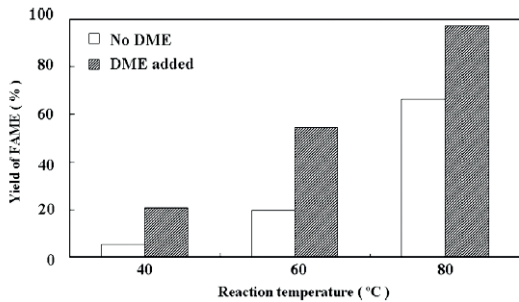
**รูปที่ 5** ผลของการเติม (30%wt THF) ตัวทำละลาย-ร่วม THF ต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาระดับต่างๆ

จากการทดลองพบว่าระบบที่ไม่มีการเติมตัวทำละลายร่วมให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลน้อยกว่าระบบที่มีการเติมตัวทำละลายร่วม แต่ในกรณีที่มีการเติมตัวทำละลายร่วมความสามารถในการผสมกันระหว่างน้ำมันกับเมทานอลจะมีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้นจึงส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลสูงกว่าระบบที่ไม่มีตัวทำละลายร่วม [4] ดังแสดงในรูปที่ 5

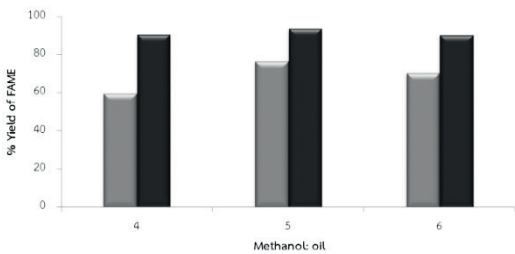
Guoqing Guan และคณะ [5] ศึกษาการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันข้าวโพดโดยใช้ตัวทำละลายร่วมไดเมทิลอีเทอร์ ในขณะที่ Fengxian Qiu และคณะ [7] ได้ศึกษาการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองผสมน้ำมันเรพซีสโดยการใช้ตัวทำละลายร่วมเฮกเซนดังแสดงในรูปที่ 6 และ 7 ตามลำดับ ซึ่งให้ผลการศึกษาเหมือนกันกล่าวคือการใช้ตัวทำละลายร่วมช่วยให้เปอร์เซ็นต์ของผลผลิตของน้ำมันไบโอดีเซลสูงขึ้น

3.1.4 ผลของปริมาณตัวทำละลายร่วม THF ที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

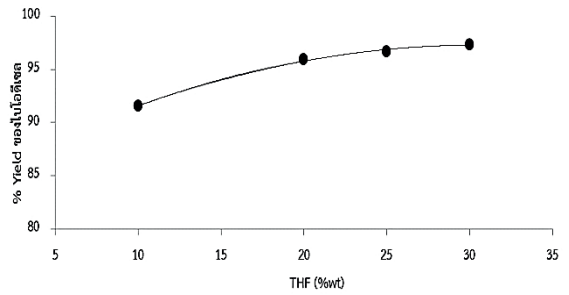
จากการทดลองพบว่า เมื่อปริมาณของตัวทำละลายร่วมเพิ่มขึ้นเปอร์เซ็นต์ผลผลิตเพิ่มขึ้น (รูปที่ 8) เนื่องจากตัวทำละลายร่วม THF เป็นสารละลายไม่มีขั้วสามารถละลายกับน้ำมันถั่วเหลืองได้ดี ส่งผลให้เฟสของน้ำมันและเฟสของเมทานอลเกิดการถ่ายโอนมวลได้ดี ระบบกลายเป็นเฟสเดียว ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส NaOH สามารถจับส่วนที่มีขั้วของไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันได้ง่าย ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพิ่มมากขึ้น [4]



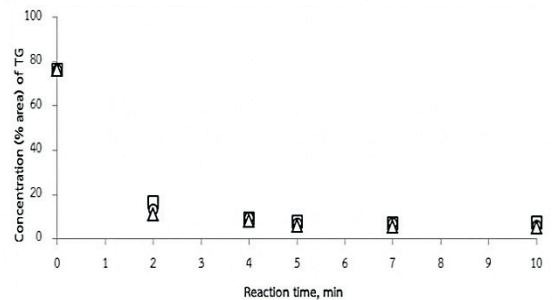
รูปที่ 6 ผลของการเติมตัวทำละลายร่วมไดเมทิลอีเทอร์ (DME) ต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาระดับต่างๆ [5]



รูปที่ 7 ผลของการเติม (■) และไม่เติม (□) ตัวทำละลายร่วมเฮกเซนต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลที่อัตราส่วนของเมทานอลและน้ำมันระดับต่างๆ [7]



รูปที่ 8 ผลของปริมาณตัวทำละลายร่วม THF ต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตน้ำมันไบโอดีเซลที่อุณหภูมิ 60°C



รูปที่ 9 ระดับความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ที่อุณหภูมิ 40°C (□), อุณหภูมิ 50°C (O) และอุณหภูมิ 60°C (Δ) โดยมีตัวทำละลายร่วม THF 30 %wt

### 3.2 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

#### 3.2.1 การลดลงของไตรกลีเซอไรด์และการเพิ่มขึ้นของเมทิลเอสเทอร์

จากการวิเคราะห์พื้นที่ใต้กราฟโครมาโทแกรมที่ได้จากเทคนิค HPLC โดยคำนวณปริมาณของไตรกลีเซอไรด์และเมทิลเอสเทอร์ [6] พบว่าในช่วงเวลาแรกของการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่ 0-4 นาที พบว่าปริมาณความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ลดลงอย่างรวดเร็ว หลังจากนั้นค่อยๆ ลดลงจนเกือบคงที่ดังแสดงในรูปที่ 9

#### 3.2.2 ผลการวิเคราะห์อันดับและค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

#### ระบบที่มีการเติมตัวทำละลายร่วม THF

หากใช้ข้อมูลความเข้มข้น-เวลาในรูปที่ 9 สร้างเป็นสมการเส้นโค้งซึ่งเป็นตัวแทนทั้งหมดของข้อมูลโดยใช้

โปรแกรม Microsoft Excel และใช้กราฟดังกล่าววิเคราะห์ข้อมูลก็สามารถทราบอันดับปฏิกิริยาเคมีได้โดยไม่ต้องตั้งสมมติฐานให้อันดับปฏิกิริยารวมมีค่าเป็นค่าใดค่าหนึ่ง

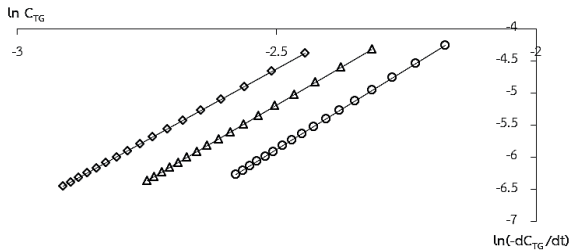
- วิธีอนุพันธ์ (Differential Method)

โดยอาศัยสมการ

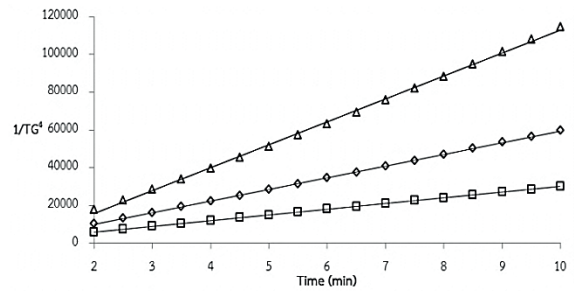
$$\ln\left(-\frac{dC_A}{dt}\right) = \ln k + m \ln C_A \quad (1)$$

ในขั้นตอนแรกเป็นการคำนวณอัตราการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นต่อเวลาที่เวลาต่างๆ ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเคมี จากนั้นจึงพล็อตกราฟระหว่าง  $\ln\left(-\frac{dC_{TG}}{dt}\right)$  (แกน y) และ  $\ln C_{TG}$  (แกน x) จะได้กราฟเส้นตรง ( $y=mx+c$ ) ดังแสดงในรูปที่ 10 ซึ่งความชันของเส้นตรงคือค่าของอันดับปฏิกิริยาเคมี ในขณะที่ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีซึ่งสามารถคำนวณได้จากจุดตัดแกน y ดังแสดงในตารางที่ 1





**รูปที่ 10** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\ln \frac{-dC_{TG}}{dt}$  และ  $\ln C_{TG}$  ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 40°C(O) อุณหภูมิ 50°C(Δ) และอุณหภูมิ 60°C(◇) โดยมีตัวทำละลายร่วม THF 30 %wt



**รูปที่ 11** กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่าง  $\frac{1}{TG^4}$  และ  $t$  ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 40°C(□), อุณหภูมิ 50°C(◇) และอุณหภูมิ 60°C(Δ) โดยมีตัวทำละลายร่วม THF

**ตารางที่ 1** อันดับและค่าคงที่ของอัตราเร็วปฏิกิริยาเคมี สำหรับระบบที่มีการเติม THF จากการคำนวณด้วยวิธีอนุพันธ์

อุณหภูมิ (°C)	อันดับปฏิกิริยา (m)	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมี
40	5.00	$12.53 (x_A^{-4.00} \text{sec}^{-1})$
50	4.85	$11.93 (x_A^{-3.85} \text{sec}^{-1})$
60	4.45	$11.09 (x_A^{-3.45} \text{sec}^{-1})$
เฉลี่ย = 4.77		

$12.53 x_A^{-4.00} \text{sec}^{-1}$ ,  $11.93 x_A^{-3.85} \text{sec}^{-1}$  และ  $11.09 x_A^{-3.45} \text{sec}^{-1}$  ตามลำดับ

• วิธีปริพันธ์ (Integral Method)

เพื่อเป็นการยืนยันอันดับปฏิกิริยาเคมีเข้าใกล้ปฏิกิริยาอันดับที่ห้า จึงวิเคราะห์หอันดับปฏิกิริยาเคมีอีกวิธีหนึ่งโดยอาศัยสมการทั่วไปของปฏิกิริยาอันดับ N

$$\frac{1}{TG^{N-1}} = (N-1)kt + \frac{1}{TG_0^{N-1}}, N=5 \quad (2)$$

จากการพล็อตกราฟระหว่าง  $\frac{1}{TG^4}$  (แกน y) และ  $t$  (แกน x) หากอันดับปฏิกิริยาเคมีมีค่าเท่ากับห้าจะได้กราฟดังแสดงในรูปที่ 11 โดยลักษณะของกราฟที่ได้จะเป็นเส้นตรงและในขณะเดียวกันสามารถคำนวณค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีได้จากค่าความชันของเส้นตรงซึ่งค่าดังกล่าวแสดงในตารางที่ 2

**ตารางที่ 2** ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีอันดับห้าสำหรับระบบที่มีการเติม THF จากการคำนวณด้วยวิธีปริพันธ์

อุณหภูมิ (°C)	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมี ( $x_A^{-4} \text{sec}^{-1}$ )
40	12.54
50	25.79
60	50.62

เมื่อพิจารณาจากข้อมูลในตารางพบว่าอันดับของปฏิกิริยาเคมีมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นโดยมีอันดับปฏิกิริยาเฉลี่ยเท่ากับ 4.77 ซึ่งค่าเข้าใกล้ปฏิกิริยาอันดับที่ห้า ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ S.G. Tan และคณะ [8] ที่ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของน้ำมันถั่วเหลือง โดยรายงานไว้ในระบบที่มีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับค่าของอันดับปฏิกิริยาเคมีซึ่งวิเคราะห์ด้วยวิธีอนุพันธ์มีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นโดยอันดับปฏิกิริยาเคมีอยู่ในช่วงที่ลดลงจากอันดับปฏิกิริยาที่ 3.00 ไป 2.00

ส่วนค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมี พบว่ามีค่าลดลงตามอันดับปฏิกิริยาเคมีที่ลดลง กล่าวคือในระบบที่มีตัวทำละลายร่วม THF ที่อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีมีค่าลดลงเท่ากับ

จากผลการวิเคราะห์อันดับปฏิกิริยาเคมีด้วยวิธีอนุพันธ์มีพบว่าค่าลดลงตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นโดยมีค่าเฉลี่ยของอันดับปฏิกิริยาเคมีเข้าใกล้ปฏิกิริยาอันดับที่ห้า จากนั้นใช้วิธีปริพันธ์พบว่าปฏิกิริยาอันดับที่ห้าจริง จึงอาจสรุปได้ว่าระบบที่มีตัวทำละลายร่วม THF มีอันดับปฏิกิริยาเคมีเป็นปฏิกิริยาอันดับที่ห้าส่วนผลการวิเคราะห์ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีพบว่าค่าลดลงตามการลดลงของอันดับปฏิกิริยาเคมีและที่อันดับปฏิกิริยาเดียวกันค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

### ระบบที่ไม่มีการเติมตัวทำละลายร่วม THF

เมื่อวิเคราะห์อันดับและค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีด้วยวิธีอนุพันธ์ (ดังแสดงในตารางที่ 3) พบว่าค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีมีค่าลดลงตามอันดับปฏิกิริยาเคมีที่ลดลงคือที่อุณหภูมิ 40, 50 และ 60 องศาเซลเซียส อันดับของปฏิกิริยาเคมีมีค่าเท่ากับ 3.96, 3.66 และ 3.54 ตามลำดับ โดยให้ค่าของอันดับปฏิกิริยาเคมีเฉลี่ยเท่ากับ 3.72 ซึ่งค่าเข้าใกล้ปฏิกิริยาอันดับสี่ ในขณะที่ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีเกือบจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงตามอันดับของปฏิกิริยาเคมีที่ลดลง

**ตารางที่ 3** อันดับและค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีสำหรับระบบที่ไม่เติม THF จากการคำนวณด้วยวิธีอนุพันธ์

อุณหภูมิ (°C)	อันดับปฏิกิริยา (m)	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมี
40	3.96	0.062 ( $x_A^{-2.96}sec^{-1}$ )
50	3.66	0.053 ( $x_A^{-2.66}sec^{-1}$ )
60	3.54	0.050 ( $x_A^{-2.54}sec^{-1}$ )
เฉลี่ย = 3.72		

จากการวิเคราะห์ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีสำหรับระบบที่ไม่มีการเติม THF ด้วยวิธีปริพันธ์ (ปฏิกิริยาอันดับสี่) แสดงดังตารางที่ 4 จะเห็นได้ว่า

ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีแปรผันตรงตามอุณหภูมิ โดยมีการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยตามการเพิ่มของอุณหภูมิ วินัย และคณะ [9] โดยได้ศึกษาจากจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำ ได้กำหนดแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ให้เป็นปฏิกิริยาอันดับสองแบบไม่แท้ (Irreversible Pseudo Second-order) พบว่าค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีในระบบที่มีอันดับปฏิกิริยาเคมีเดียวกันค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีแปรผันตรงตามระดับอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นดังตารางที่ 5

**ตารางที่ 4** ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีของปฏิกิริยาอันดับสี่ในระบบที่ไม่มีการเติม THF เมื่อคำนวณด้วยวิธีปริพันธ์

อุณหภูมิ (°C)	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมี ( $x_A^{-3}sec^{-1}$ )
40	0.064
50	0.089
60	0.102

**ตารางที่ 5** ค่าคงที่อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีเมื่อคำนวณด้วยวิธีปริพันธ์ [9]

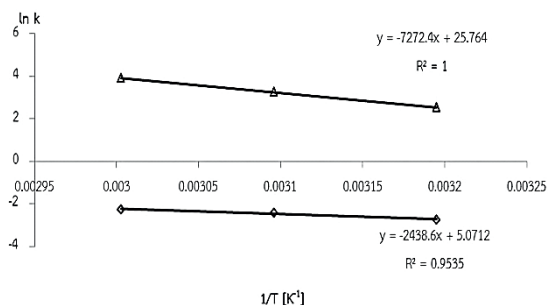
อุณหภูมิ (K)	ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมี ( $dm^3mol^{-1}min^{-1}$ )
40	0.3856
50	0.8651
60	1.0498

3.2.3 ผลการวิเคราะห์ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy,  $E_a$ ) และค่าแฟกเตอร์ความถี่ (Frequency Factor, A) จากสมการอาร์เรเนียส

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (3)$$

โดยการพล็อตกราฟระหว่าง  $\ln k$  (แกน y) และ  $1/T$  (แกน x) ได้กราฟเส้นตรงดังรูปที่ 12 ซึ่งมีความชันเท่ากับ





รูปที่ 12 กราฟอาร์เรเนียสของการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองในระบบที่มี (Δ) และไม่มี (◇) การเติมตัวทำละลายร่วม THF

$-E_a/R$  และสามารถหาค่าได้จากจุดตัดแกน y จากการวิเคราะห์ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในระบบที่มีการเติมและไม่มีการเติม THF โดยใช้ข้อมูลจากการวิเคราะห์ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีด้วยวิธีปริพันธ์ พบว่าให้ผลการทดลองเป็นไปตามทฤษฎีกล่าวคือเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาและค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยาเคมีเพิ่มขึ้น

### การเปรียบเทียบพลังงานก่อกัมมันต์ $E_a$

จากผลการทดลอง พบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่ได้จากการสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลในระบบที่ไม่มีตัวทำละลายร่วมของงานวิจัยนี้เท่ากับ  $4.84 \text{ kcalmol}^{-1}$  ในขณะที่ Joelianingsih และคณะ [10] ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 523, 543 และ 563 เคลวินได้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ  $7.41 \text{ kcalmol}^{-1}$  นอกจากนี้ Ana V และคณะ [11] ได้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของน้ำมันดอกทานตะวันและเอทานอลที่อุณหภูมิ 25, 50 และ 75 องศาเซลเซียส พบว่าได้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์เท่ากับ  $1.98\text{-}8.39 \text{ kcalmol}^{-1}$  ซึ่งอธิบายได้ว่า ในระบบที่ไม่มีตัวทำละลายร่วมการถ่ายโอนมวลระหว่างเฟสของน้ำมันกับแอลกอฮอล์มีข้อจำกัดหรือการสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นของปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่ดี นอกจากนั้นระดับของอุณหภูมิ ความสามารถในการละลาย

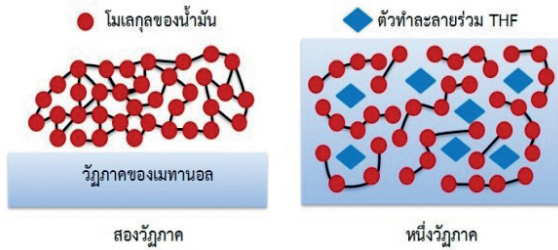
ของน้ำมันกับแอลกอฮอล์และชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยายังเป็นตัวแปรที่สำคัญ

Kenneth Antonio Connors [12] ได้กล่าวว่า ในระบบที่สารละลายมีความหนืดการถ่ายโอนมวลของปฏิกิริยาจะมีข้อจำกัด เนื่องด้วยความสามารถของการแพร่ในสารละลายระหว่างเฟสเกิดซ้ำ ดังนั้นการสัมผัสระหว่างโมเลกุลหรืออนุภาคเกิดขึ้นได้ไม่ดี จึงให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์อยู่ในช่วง  $2\text{-}7 \text{ kcalmol}^{-1}$  โดยข้อจำกัดของการถ่ายโอนมวลนั่นเองที่ทำให้ค่าของพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าที่ค่อนข้างต่ำ

เมื่อเปรียบเทียบค่าพลังงานก่อกัมมันต์ในระบบที่ไม่มีมีการเติมตัวทำละลายร่วมของงานวิจัยนี้กับค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของ Joelianingsih และคณะ Ana V และคณะ และ Kenneth Antonio Connors พบว่ามีค่าใกล้เคียงกัน ในขณะที่ระบบที่มีตัวทำละลายร่วม THF ค่าพลังงานก่อกัมมันต์สูงกว่าแสดงว่าการถ่ายโอนมวลระหว่างเฟสของน้ำมันและเมทานอลและอัตราการแพร่เกิดขึ้นได้ดี เป็นผลทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจับส่วนที่มีขั้วของไตรกลีเซอไรด์ได้ง่ายอัตราการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพิ่มขึ้นและมีประสิทธิภาพมากกว่าระบบที่ไม่มีมีการเติมตัวทำละลายร่วม

จากการเปรียบเทียบค่าพลังงานก่อกัมมันต์ระบบที่มีการเติม THF นั้นค่าพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าสูงกว่าระบบที่ไม่มีมีการเติมตัวทำละลายร่วม THF โดยข้อสรุปดังกล่าวนี้อาจขัดแย้งกับทฤษฎีทางจลนศาสตร์เคมีกล่าวคือพลังงานก่อกัมมันต์จะมีค่าต่ำเมื่อมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบซึ่งข้อขัดแย้งดังกล่าวอาจตั้งข้อสมมติฐานได้ดังนี้

จากระบบที่ไม่มีมีการเติมตัวทำละลายร่วม THF ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของระบบโดยรวมมีค่าต่ำ แต่ในกรณีที่เติมตัวทำละลายร่วม THF มีคุณสมบัติเป็นตัวทำละลายร่วมไม่มีขั้วสามารถจับกับโมเลกุลน้ำมันในส่วนไม่มีขั้วทำให้สายโซ่คาร์บอนของโมเลกุลน้ำมันที่อยู่อย่างไม่เป็นระเบียบให้มีระเบียบมากขึ้นแล้วง่ายต่อการเข้าทำปฏิกิริยากับเมทานอล (รูปที่ 13) ในขณะที่น้ำมันกับ THF เกิดการละลายมีการวิงชนกันระหว่างโมเลกุล



รูปที่ 13 การทำงานของตัวทำละลายร่วม THF

ทำให้โมเลกุลน้ำมันอยู่ในสภาวะพลังงานจลน์สูง อีกทั้งตัวทำละลายร่วม THF อาจจะไม่เพียงแต่ทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายร่วมเท่านั้นแต่ THF ยังช่วยลดความมีขี้ของเมทานอลเนื่องจาก THF มีค่าสมบัติทางไฟฟ้าหรือค่า Dielectric Constant,  $\epsilon$  สูง (7.6) ซึ่งเมื่อวิ่งชนกับโมเลกุลของเมทานอลทำให้ลดความมีขี้ของเมทานอลและในขณะเดียวกันทำให้พลังงานจลน์ของระบบสูงขึ้น [13]

ในทางทฤษฎีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการเติมสารที่ช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นจะทำให้ลดค่าพลังงานก่อกัมมันต์ซึ่งมีผลทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้นนั่นคือเกิดสารผลิตภัณฑ์มากขึ้น ในกรณีของระบบนี้อาจมีกลไกของการเกิดปฏิกิริยามากกว่าหนึ่งขั้นตอน โดย THF อาจมีผลทำให้ขั้นตอนใดขั้นตอนหนึ่งมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์ต่ำ แต่อาจทำให้บางขั้นตอนมีค่าพลังงานก่อกัมมันต์สูงขึ้น ส่งผลให้ค่าพลังงานก่อกัมมันต์โดยรวมของระบบมีค่าสูงขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับระบบที่ไม่มีการเติมตัวทำละลายร่วม THF จากข้อสมมติฐานที่กล่าวมานั้นอาจเป็นความรู้เบื้องต้นที่ใช้สนับสนุนปรากฏการณ์ของค่าพลังงานก่อกัมมันต์ที่เกิดขึ้นและเพื่อพิสูจน์สมมติฐานดังกล่าวจึงควรมีการศึกษาวิจัยเพิ่มเติมต่อไปในอนาคต

### 3.3.3 ผลของการทดสอบคุณภาพไบโอดีเซล

จากการวิเคราะห์คุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซล (ตารางที่ 6) พบว่า น้ำมันไบโอดีเซลมีคุณภาพอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน ASTM ดังนั้นสามารถกล่าวได้ว่าน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากงานวิจัยนี้สามารถใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทางเลือกหนึ่งได้

ตารางที่ 6 ค่าการวิเคราะห์คุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซล

การวิเคราะห์	ค่าที่ทดสอบได้	ค่ามาตรฐาน
ค่าความเป็นกรด (mgKOH/g)	0.061	<0.50
ค่าความหนืด (mm <sup>2</sup> /s)	4.873	>3.5 และ <5.0
จุดวาบไฟ (°C)	173	>120
ปริมาณคาร์บอน (%wt)	0.037	<0.050
ค่าความหนาแน่น (g/cm <sup>3</sup> )	0.885	>0.860 และ <0.900

## 4. สรุป

จากการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลพบว่า กลไกการเกิดปฏิกิริยาเคมีในระบบมีข้อจำกัดในเรื่องการถ่ายโอนมวลระหว่างวัฏภาคของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอล ซึ่งสามารถแก้ไขโดยการเติม THF ในถึงปฏิกิริยาเคมี โดย THF สามารถช่วยให้การละลายหรือการผสมระหว่างน้ำมันกับแอลกอฮอล์เกิดขึ้นได้ดี ระบบกลายเป็นเฟสเดียว ไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีจึงทำงานได้ดีขึ้นส่งผลให้อัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาเคมีมีค่าเพิ่มขึ้น จากการวิเคราะห์ทางจลนศาสตร์พบว่า อันดับของปฏิกิริยามีค่าเท่ากับสี่และห้าสำหรับการทดลองที่ไม่มีการเติมและมีการเติม THF ตามลำดับ ในขณะที่พลังงานก่อกัมมันต์มีค่าเท่ากับ 14.45 kcalmol<sup>-1</sup> (มีการเติม THF) และ 4.84 kcalmol<sup>-1</sup> (ไม่มีการเติม THF) นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพเหมือนน้ำมันไบโอดีเซลมาตรฐานทั่วไป

## เอกสารอ้างอิง

- [1] YC. Dennis Leung, W. Xuan, and MKH. Leung, "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification," *Applied Energy*, vol. 87, pp. 1083-1095, 2010.
- [2] G. Guan, K. Kusakabe, N. Sakurai, and K. Moriya, "Rapid synthesis of biodiesel fuels at room temperature in the presence of dimethyl ether,"



- ChemLett*, vol.36, pp. 1408-9, 2007.
- [3] ST. Keera, S. Sabagh, and AR. Taman, "Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst," *Fuel*, vol. 90, pp. 42-47, 2011.
- [4] Chakkramong Chaiburi, "Kinetics of biodiesel synthesis from palm oil in solvent," Master thesis of chemical engineering, Faculty of engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, 2003.
- [5] G. Guoqing, K. Katsuki, S. Nozomi, and M. Kimiko, "Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether," *Fuel*, vol. 88, pp. 81-86, 2009.
- [6] Vichuta Chayakad, Prakob Kidchaiya, "Determination a quantity of the biodiesel product composition by isocratic HPLC," in *The 15<sup>th</sup> international thai chemical engineering and applied chemistry conference*, 2005.
- [7] Q. Fengxian, L. Yihuai, Y. Dongya, L. Xiaohua, and S. Ping, "Biodiesel production from mixed soybean oil and rapeseed oil," *Applied Energy*, vol. 88, pp. 2050-2055, 2011.
- [8] S. Tan, Z. Ahmad, and W. Chow, "Relationships of cure kinetics and processing for epoxidized soybean oil bio-thermoset," *Industrial Crops and Products*, vol. 43, pp. 378-385, 2013.
- [9] Vinai Posuwanwattana, Jaran Chatmanow, and Penjit Srinophakun, "Kinetics of jatropha curcas oil transesterification," *Kasetsart engineering journal*, vol. 22, pp. 42-52, 2009.
- [10] Joelianingsih, M. Hitoshi, H. Shoji, N. Hiroshi, S. Yasuyuki, H. Tatang, Soerawidjayad, H. Armansyah Tambunane, and A. Kamaruddin, "Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure," *A Kinetic Study Renewable Energy*, vol. 33, pp. 1629-1636, 2008.
- [11] V. Ana Marjanovic, S. Olivera Stamenkovic, B. Zoran Todorovic, L. Miodrag Lazic, and B. Vlada Veljkovic, "Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolsis," *Fuel*, vol. 89, pp. 665-671, 2010.
- [12] Kenneth Antonio Connors, *Chemical kinetics: The Study of Reaction Rates in Solution*, 1990.
- [13] Kanin Aiemjit, "Transesterification of jatropha oil to biodiesel using heterogeneous catalyst," Master thesis of chemical engineering, Faculty of engineering, Kasetsart university, 2008.