

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การออกแบบระบบควบคุมเบื้องต้นสำหรับการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง

Preliminary Design of Plantwide Control for Continuous Biodiesel Process

โดย

ผู้วิจัย: ผศ.ดร. กุลชนารุ ประเสริฐสิทธิ์

ผศ. อนุวัตร ประเสริฐสิทธิ์

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากเงินรายได้

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ประจำปีงบประมาณ 2548

บทคัดย่อ

จากความสนใจในการผลิตไบโอดีเซลซึ่งเป็นพลังงานทางเลือกที่มากขึ้น ได้นำมาสู่การการผลิตในเชิงอุตสาหกรรม งานวิจัยนี้จึงได้มีการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมและออกแบบระบบควบคุมกระบวนการผลิตเพื่อให้การผลิตไบโอดีเซลดำเนินไปอย่างมีประสิทธิภาพ หน่วยปฏิบัติการหลักที่พิจารณาสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน ได้แก่ ถังทำปฏิกรณ์ และถังแยกกลีเซอรอลออกจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล งานวิจัยนี้ได้ใช้แบบจำลองกระบวนการสำหรับการทำปฏิกิริยาภายในถังปฏิกรณ์แบบกวนผสมต่อเนื่องเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมและออกแบบระบบควบคุมอุณหภูมิของกระบวนการโดยเปรียบเทียบค่า Controller parameters ที่ได้จาก Tyreus-Luyben setting และ Ziegler-Nichole setting จากการศึกษาพบว่า สำหรับกำลังการผลิต 6 ลิตรต่อนาที สภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินการอยู่ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อเมทานอลที่ 1:8 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 50 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 70 องศาเซลเซียส โดยควรติดตั้ง PI controller ที่ได้จากการปรับค่าโดยใช้ Zeigler-Nichols setting ในการควบคุมอุณหภูมิภายในถังปฏิกรณ์ ส่วนในการควบคุมการแยกชั้นของกลีเซอรอลออกจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลพบว่า ปัจจัยที่มีผลต่อการแยกคือ อัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของถังแยก

Abstract

Biodiesel production which is interesting renewable energy causes the industrial scale production. To produce biodiesel efficiently in the large process, the optimal operating condition and the control system are required. This work focuses on the main unit operations for biodiesel production from transesterification process. Those are a continuous stirred tank reactor (CSTR) and glycerol settling tank used to separate biodiesel from glycerol phase. The process simulation is used in this study in order to determine the optimal operating condition and to design the temperature controller for the reactor. Controller parameters were set and compared by using Tyreus-Luyben setting and Ziegler-Nichols setting. The result shows that the optimal operating condition for 6 liters per minute production rate is at the ratio of oil to methanol 1:8, retention time in CSTR at 50 minutes and the reaction temperature of 70°C. The PI temperature controller set by Zeigler-Nichole setting should be used in the process. For the glycerol and biodiesel separation, the factor that effects the separation and can be controlled is the ratio between the settling tank diameter and its height.

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อ	i
Abstract	ii
กิตติกรรมประกาศ	iii
สารบัญ	iv
รายการตาราง	v
รายการภาพประกอบ	vi
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 จุดประสงค์ของหัวข้อวิจัย	1
1.2 ทบทวนเอกสาร	1
บทที่ 2 วิธีการวิจัย	5
2.1 ขอบเขตการดำเนินการ	5
2.2 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตใน CSTR	5
2.3 การหาสมการแสดงการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซลและกลีเซอรอล	5
2.4 การออกแบบกระบวนการควบคุมใน CSTR	6
บทที่ 3 ผลและวิจารณ์ผลการวิจัย	8
3.1 ผลการหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตใน CSTR	8
3.2 สมการแสดงการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซลและกลีเซอรอล	16
3.3 ผลการหาระบบควบคุมอุณหภูมิของถังปฏิกรณ์	23
บทที่ 4 สรุปผลการวิจัย	32
เอกสารอ้างอิง	33
ภาคผนวก ก	34
ภาคผนวก ข	39
ภาคผนวก ค	41
ภาคผนวก ง	45
ภาคผนวก จ	49

รายการตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1.1 Controller parameter settling	4
ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ทำให้ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตออร์ ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 98.0	15
ตารางที่ 3.2 ต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเตออร์ ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 8:1 อุณหภูมิของปฏิกิริยา 70°C และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 50 นาที	16
ตารางที่ 3.3 ค่าคงที่ของฟังก์ชันลอจิสติกและค่า R-square อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ปาล์มที่ 6:1 ใช้กระบอกตวงขนาด 250 500 และ 1,000 มิลลิลิตร เป็นถังตกจม	18
ตารางที่ 3.4 ค่าคงที่ของฟังก์ชันลอจิสติกและค่า R-square อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ปาล์มที่ 6:1 10:1 และ 15:1 ใช้กระบอกตวงขนาด 500 มิลลิลิตรเป็นถังตกจม	19
ตารางที่ 3.5 ค่า Controller parameters สำหรับกระบวนการควบคุมอุณหภูมิภายในถังปฏิกรณ์	23
ตารางที่ 3.6 เปรียบเทียบค่า ISE เมื่อของการตอบสนองเมื่อใช้การควบคุมแบบ P PI และ PID	31
ตารางที่ ก.1 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตออร์และต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเตออร์	34
ตารางที่ ข.1 อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1 และปริมาตรของสารผสม 250 มิลลิลิตร โดยใช้กระบอกตวงปริมาตร 250 500 และ 1,000 มิลลิลิตร ค่าความสูงของกลี- เซอร์อลที่เวลาต่าง ๆ	39
ตารางที่ ข.2 อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1 10:1 และ 15:1 ปริมาตรของสารผสม 250 มิลลิลิตร โดยใช้กระบอกตวงปริมาตร 500 มิลลิลิตร ค่าความสูงของกลีเซอร์อลที่เวลา ต่าง ๆ	40
ตารางที่ ค.1 ค่าความจุความร้อนและค่าความร้อนการก่อเกิดของสารที่มีโครงสร้างต่างๆ	43
ตารางที่ จ.1 งานวิจัยของ Nouredini และ Zhu (1997) ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (k) ที่อุณหภูมิของ ปฏิกิริยา 50°C	49
ตารางที่ จ.2 งานวิจัยของ D.Darnoko et al. (2000) ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (k) ที่อุณหภูมิของ ปฏิกิริยา 60°C	49
ตารางที่ จ.3 งานวิจัยของ Leevijit (2004) ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (k) ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60°C	50

รายการภาพประกอบ

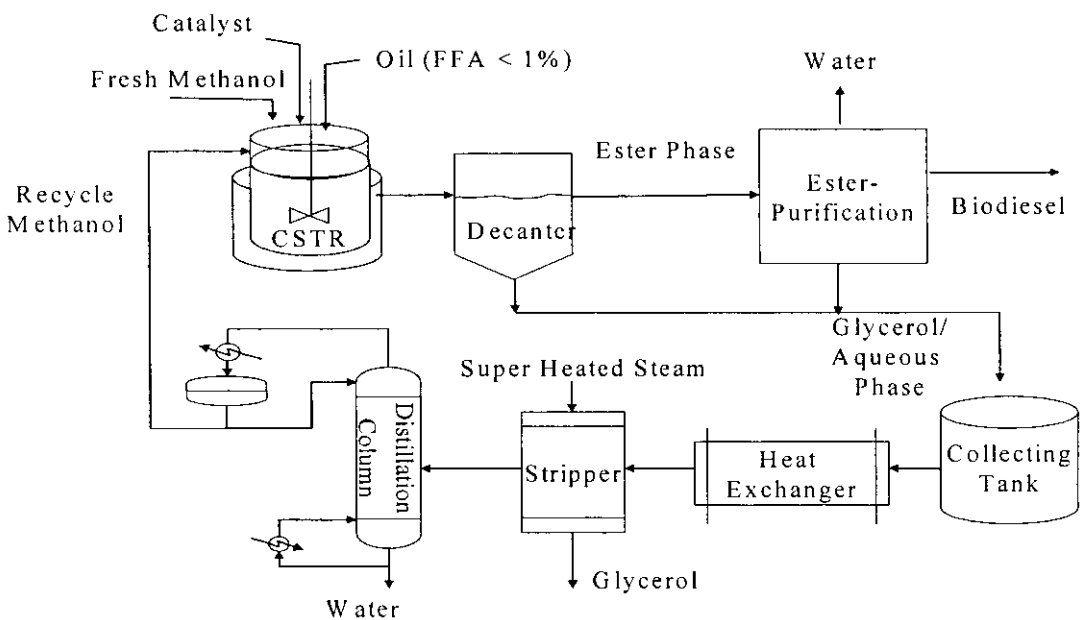
		หน้า
ภาพประกอบที่ 1.1	กระบวนการผลิตไบโอดีเซลอย่างง่ายโดยกระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชัน	1
ภาพประกอบที่ 1.2	สมการการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน	2
ภาพประกอบที่ 1.3	แสดงการเปลี่ยนของค่า Controlled variable (x) และ Manipulated variable (m)	3
ภาพประกอบที่ 3.1	ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอริกซ์กับอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มอุณหภูมิของปฏิกิริยา (ก) 50°C (ข) 55°C (ค) 60°C (ง) 65°C (จ) 70°C	9
ภาพประกอบที่ 3.2	ต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเตอริกซ์กับอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม เมื่อเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ (ก) 10 นาที (ข) 20 นาที (ค) 30 นาที (ง) 40 นาที (จ) 50 นาที	11
ภาพประกอบที่ 3.3	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอริกซ์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1 และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 20 นาที	11
ภาพประกอบที่ 3.4	ความดันของเมทานอลภายในถังปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 50 - 90 °C	12
ภาพประกอบที่ 3.5	ต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเตอริกซ์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1 และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 20 นาที	12
ภาพประกอบที่ 3.6	(ก) ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอริกซ์กับเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 และอุณหภูมิของปฏิกิริยา 60°C และ (ข) ความเข้มข้นของสารต่างๆภายในถังปฏิกรณ์กับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60°C และเวลาที่ สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 20 นาที	13
ภาพประกอบที่ 3.7	ต้นทุนของการผลิตเมทิลเอสเตอริกซ์ต่อหน่วยกับเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 และอุณหภูมิของปฏิกิริยา 60°C	14
ภาพประกอบที่ 3.8	การแยกชั้นของกลีเซอรอลในกระบอกตวงที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน	16
ภาพประกอบที่ 3.9	อัตราส่วนความสูงของชั้นกลีเซอรอลต่อส่วนสูงของชั้นกลีเซอรอลสูงสุดกับเวลาในการแยกชั้นในกระบอกตวงขนาดต่างๆ ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60 °C และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 40 นาที	17
ภาพประกอบที่ 3.10	อัตราส่วนของความสูงของกลีเซอรอลต่อส่วนสูงของกลีเซอรอลสูงสุดกับเวลาในการแยกชั้น อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60 °C และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 40 นาที ใช้กระบอกตวงปริมาตร 500 มิลลิลิตรเป็นถังตกจม	19
ภาพประกอบที่ 3.11	ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 250 มิลลิลิตร	20

ภาพประกอบที่ 3.12	ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 500 มิลลิลิตร	20
ภาพประกอบที่ 3.13	ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร	20
ภาพประกอบที่ 3.14	ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 10:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 500 มิลลิลิตร	21
ภาพประกอบที่ 3.15	ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 500 มิลลิลิตร	21
ภาพประกอบที่ 3.16	ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 8:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 250 มิลลิลิตร	21
ภาพประกอบที่ 3.17	ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 8:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 500 มิลลิลิตร	22
ภาพประกอบที่ 3.18	ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 250 มิลลิลิตร	22
ภาพประกอบที่ 3.19	ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 500 มิลลิลิตร	22
ภาพประกอบที่ 3.20	เปรียบเทียบองค์ประกอบของสารกับตัวควบคุมชนิดต่างๆ เมื่อลดค่า Set point ของอุณหภูมิลงร้อยละ 10	24
ภาพประกอบที่ 3.21	เปรียบเทียบชนิดตัวควบคุมเมื่อลดค่า Set point ของอุณหภูมิลงร้อยละ 10	25
ภาพประกอบที่ 3.22	เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่อเพิ่มค่า Set point ของอุณหภูมิขึ้นร้อยละ 10	26
ภาพประกอบที่ 3.23	เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่ออุณหภูมิของสารป้อนลดลงร้อยละ 20	27
ภาพประกอบที่ 3.24	เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่ออุณหภูมิของสารป้อนเพิ่มขึ้นร้อยละ 20	28
ภาพประกอบที่ 3.25	เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่ออุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ที่ต้องการและอุณหภูมิสารป้อนเพิ่มขึ้น	29
ภาพประกอบที่ 3.26	เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่ออุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ที่ต้องการเพิ่มขึ้นแต่อุณหภูมิสารป้อนลดลง	29
ภาพประกอบที่ 3.27	เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่ออุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ที่ต้องการและอุณหภูมิสารป้อนลดลง	30
ภาพประกอบที่ 3.28	เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่ออุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ที่ต้องการลดลงแต่อุณหภูมิสารป้อนเพิ่มขึ้น	30

บทที่ 1

บทนำ

ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกชนิดเดียวที่ใช้ทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลและช่วยรักษาสิ่งแวดล้อมได้ดี ในปัจจุบันมีการผลิตไบโอดีเซลกันอย่างแพร่หลายและมีการศึกษาถึงสภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการผลิตทั้งแบบกะและแบบต่อเนื่อง แต่อย่างไรก็ตามการศึกษาระบบควบคุมของกระบวนการผลิตเพื่อให้การผลิตดำเนินอยู่ในสภาวะที่เหมาะสมยังมีอยู่น้อยมาก โดยทั่วไปกระบวนการผลิตต้องการระบบควบคุมที่เหมาะสมเนื่องจากเหตุผลหลักคือ เพื่อควบคุมผลผลิตให้มีคุณภาพและปริมาณตามที่ต้องการ และเพื่อให้กระบวนการผลิตดำเนินไปตามสภาวะที่ได้ออกแบบไว้เพื่อผลทางด้านเศรษฐศาสตร์และความปลอดภัย ดังนั้นจึงควรมีการศึกษาระบบควบคุมตลอดจนการออกแบบระบบควบคุมการผลิตไบโอดีเซลของแต่ละหน่วยปฏิบัติการ โดยเริ่มจากการใช้แบบจำลองผลทางคอมพิวเตอร์เพื่อหาระบบควบคุมที่เหมาะสม ซึ่งผลการศึกษาที่ได้จะเป็นประโยชน์อย่างยิ่งในการออกแบบและติดตั้งระบบควบคุมจริงในกระบวนการผลิตต่อไป กระบวนการผลิตไบโอดีเซลอย่างง่ายโดยกระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) แสดงได้ดังภาพประกอบที่ 1.1



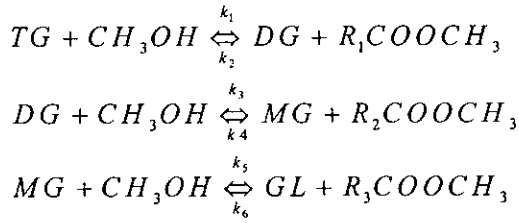
ภาพประกอบที่ 1.1 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลอย่างง่ายโดยกระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชัน

1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์หาสภาวะที่เหมาะสมและออกแบบระบบควบคุมสำหรับการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องโดยกระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งประกอบด้วยส่วนของถังปฏิกรณ์และการแยกสารไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรอล

1.2 ทบทวนเอกสารและทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

Noureddini และ Zhu (1997) ได้ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันจากถั่วเหลืองและเมทานอล ตามสมการดังรูปที่ 1.2



ภาพประกอบที่ 1. 2 สมการการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน

โดยที่ TG แทนไตรกลีเซอไรด์ DG แทนไดกลีเซอไรด์ MG แทนโมโนกลีเซอไรด์ และ GL แทนกลีเซอรอล ถ้าให้ A แทนเมทานอลและ E แทนเมทิลเอสเตอริ์ จะได้สมการแสดงอัตราการเกิดหรือการใช้ไปในปฏิกิริยาขององค์ประกอบต่างๆ (r_i) ดังนี้

$$r_{TG} = -k_1 [TG][A] + k_2 [DG][E] \quad 1.1$$

$$r_{DG} = k_1 [TG][A] - k_2 [DG][E] - k_3 [DG][A] + k_4 [MG][E] \quad 1.2$$

$$r_{MG} = k_3 [DG][A] - k_4 [MG][E] - k_5 [MG][A] + k_6 [GL][E] \quad 1.3$$

$$r_E = k_1 [TG][A] - k_2 [DG][E] + k_3 [DG][A] - k_4 [MG][E] + k_5 [MG][A] - k_6 [GL][E] \quad 1.4$$

$$= -r_A$$

ค่าของ k ต่างๆ เป็นไปตามสมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) นั่นคือ $k(T) = Ae^{-Ea/RT}$ แต่อย่างไรก็ตาม Nouredini และ Zhu (1997) ได้เสนอค่า k ที่ได้มีการดัดแปลงโดยการคำนวณตั้งอยู่บนพื้นฐานของ Transition state theory ซึ่งรูปแบบที่นำเสนอคือ $k(T) = AT^n e^{-E/RT}$ และจากการทดลองได้ใช้อัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันคือ 6:1 ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.2 % โดยน้ำหนักอิงกับน้ำมัน และใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 30 - 70°C

Ma และคณะ (1999) ได้รวบรวมข้อมูลการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบกะ โดยใช้ทั้งน้ำมันที่ได้จากพืชและสัตว์เป็นวัตถุดิบ ซึ่งการผลิตแบ่งได้เป็น 4 ประเภทคือ Direct used and blending, Microemulsions, Thermal cracking และ Transesterification ผลการศึกษาพบว่า วิธีที่ใช้ในการผลิตอย่างแพร่หลายคือ การทำ Transesterification ระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์ โดยต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทต่างเช่น NaOH

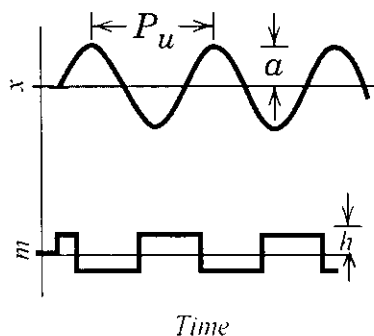
Zhang และคณะ (2002) ได้ศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องโดยอาศัยแบบจำลองเพื่อหาสถานะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการผลิต วัตถุดิบที่ใช้ในการศึกษาเป็นน้ำมันพืชใหม่และน้ำมันพืชที่ใช้ในการประกอบอาหารแล้ว โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดหรือด่างแอลคาไล ผลการศึกษาพบว่า การใช้น้ำมันพืชใหม่ร่วมกับด่างจะให้ผลผลิตของเมทิลเอสเตอริ์ที่ดีกว่าแต่จะมีต้นทุนในการผลิตที่สูงกว่าการใช้สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นๆ ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดนั้นเหมาะกับการผลิตที่ใช้น้ำมันใช้แล้วเป็นสารตั้งต้น เพราะสามารถลดขั้นตอนหรือความซับซ้อนลงได้มากกว่าการใช้ด่าง

Fleisher (2003) ได้จัดสิทธิบัตรการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องไว้ในสหรัฐอเมริกา โดยมีเนื้อหาเกี่ยวกับผลของการผสมสารตั้งต้น การเกิดปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิด Plug-flow reactor มีตัวเร่งปฏิกิริยา

เป็นด่างแอลคาไล เช่น NaOH KOH และ LiOH อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 80 - 180°C ความดันอยู่ในช่วง 1 - 30 atm และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาประมาณ 2 นาทีสำหรับการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลร้อยละ 99 และใช้เวลาน้อยกว่า 0.75 นาทีสำหรับการเปลี่ยนแปลงร้อยละ 70 สารตั้งต้นที่ใช้ ได้แก่ เมทานอลและน้ำมันพืช ซึ่งที่ได้นำเสนอไว้ ได้แก่ น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันจากเมล็ดฝ้าย หรืออาจเป็นน้ำมันแต่ละชนิดผสมกันก็ได้ นอกจากนี้ได้มีการใช้น้ำมันมะพร้าวด้วย

ในส่วนของระบบควบคุม Luyben (1998) ได้กำหนดแนวทางการศึกษาและออกแบบระบบควบคุมทั้งแบบหน่วยย่อยและแบบระบบรวม (Plantwide) การออกแบบระบบควบคุมของทั้งกระบวนการผลิตจะต้องประกอบด้วยกำหนดยุทธศาสตร์ในการควบคุมและหาตัวแปรที่จะใช้ในการควบคุม การคำนึงถึงความร้อนของปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้น การกำหนดอัตราการผลิตและการควบคุมคุณภาพของผลผลิต การป้องกันการเปลี่ยนแปลงของกระแสป้อนกลับที่มากเกินไปและการตรวจสอบการทำดุลมวลสารของทั้งระบบ จากองค์ประกอบต่างๆ ที่กล่าวมาข้างต้นพอสรุปได้ว่า การออกแบบระบบควบคุมแบบหน่วยดำเนินการย่อยๆ รวมกันจะมีความแตกต่างไปบ้างจากการออกแบบระบบควบคุมที่พิจารณาทั้งกระบวนการเนื่องจากปฏิสัมพันธ์ระหว่างหน่วยดำเนินการต่างๆ

ในการออกแบบพารามิเตอร์สำหรับการควบคุมแบบ Proportional-Integral-Derivative (PID) control จำเป็นต้องทราบคุณลักษณะเฉพาะของกระบวนการซึ่งได้แก่ อัตราส่วนขยายสูงสุด (Ultimate gain, K_u) และความถี่สูงสุดในการตอบสนอง (Ultimate frequency, ω_u) ที่ทำให้ระบบยังมีเสถียรภาพเมื่อถูกรบกวนจากสิ่งแวดล้อมภายนอก โดยค่า K_u และ ω_u หาได้โดยวิธี Autotune variation (ATV) ที่นำเสนอโดย Åström and Hägglund (1984) ขั้นตอนการทำ ATV นั้นสามารถทำได้โดยการศึกษาผลของ Manipulated variable (m) ที่มีต่อ Controlled variable (x) ของระบบแบบวงปิด (Closed loop system) โดยให้ m เปลี่ยนแปลงค่าแบบขั้นบันไดด้วยขนาด $\pm h$ หรือประมาณ $\pm 5\%$ ของค่าที่สภาวะคงตัว เช่นจากภาพประกอบที่ 1.3 ในตอนเริ่มต้นให้ค่าของ m เพิ่มขึ้นจากที่สภาวะคงตัว รอสักครู่แล้วจึงลดค่า m ลง ซึ่งในช่วงเวลาดังกล่าวค่าของ x เพิ่มขึ้นแล้วลดลง เมื่อค่า x ลดลงถึง Set point แล้ว ให้เพิ่มค่า m เป็นระยะ h ซึ่ง ณ จุดนี้ ค่าของ x ยังคงลดลงจนถึงจุดต่ำสุดแล้วค่อยๆ เพิ่มขึ้นเนื่องจากค่า m ที่เพิ่มขึ้น และเมื่อค่า x เพิ่มขึ้นจนถึงค่า Set point ให้ลดค่า m ลงเป็นระยะ h รอสักพักเพื่อให้ค่า x ที่เพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุดลดต่ำลงจนถึงค่า Set point แล้วจึงปรับเพิ่มค่า m ทำเช่นเดียวกันประมาณ 4 ถึง 5 ครั้ง สังเกตการเปลี่ยนแปลงของค่า x ซึ่งพบว่า ค่า x จะมีการเปลี่ยนแปลงเป็นแบบ Sinusoidal curve



ภาพประกอบที่ 1.3 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่า Controlled variable (x) และ Manipulated variable (m)

จากรูปที่ 1.3 วัดคาบการเปลี่ยนแปลง (Ultimate period, P_u) และ ความสูงของคลื่น (a) เพื่อหาค่า K_u จากสมการที่ 1.5 และหาค่า ω_u จากสมการที่ 1.6 ตามลำดับ

$$K_u = \frac{4h}{a\pi} \quad 1.5$$

$$\omega_u = \frac{2\pi}{P_u} \quad 1.6$$

K_u และ ω_u ที่ได้สามารถนำมาหาค่า Controller parameters ซึ่งได้แก่ Controller gain (K_c) Integral time constants (τ_I) และ Derivative (τ_D) time constants ตาม Ziegler-Nichols (ZN) หรือ Tyreus-Luyben (TL) setting ดังตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 Controller parameter settling

Controller	K_c		τ_I (min)		τ_D (min)	
	TL	ZN	TL	ZN	TL	ZN
P	-	$0.50 K_u$	-	-	-	-
PI	$0.31 K_u$	$0.45 K_u$	$2.20 P_u$	$P_u / 1.20$	-	-
PID	$0.45 K_u$	$0.60 K_u$	$2.20 P_u$	$P_u / 2.00$	$P_u / 6.30$	$P_u / 8.00$

ที่มา Luyben and Luyben(1997)

อย่างไรก็ตาม Luyben and Luyben (1997) ได้เสนอว่า การใช้ Tyreus-Luyben setting สามารถลดปัญหาการเกิด Overshoots ขนาดใหญ่เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง Set point

การเปรียบเทียบความเหมาะสมของระบบควบคุมแต่ละแบบสามารถพิจารณาได้จากค่า $e(t)$ ซึ่งเป็นผลต่างระหว่างค่า Set point และค่าของ Controlled variable ที่เวลาใดๆ ในแบบต่างๆ (Seborg et al, 2004) ซึ่งได้แก่

$$1. \text{ Integral of the absolute value of the error (IAE): } IAE = \int_0^{\infty} |e(t)| dt \quad 1.7$$

$$2. \text{ Integral of the squared error (ISE): } ISE = \int_0^{\infty} (e(t))^2 dt \quad 1.8$$

$$3. \text{ Integral of the time-weighted absolute error (ITAE): } ITAE = \int_0^{\infty} t |e(t)| dt \quad 1.9$$

บทที่ 2

วิธีการวิจัย

2.1 ขอบเขตการดำเนินงาน

- 2.1.1 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลในการวิจัยเป็นการผลิตแบบต่อเนื่องโดยกระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชันระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืช ซึ่งมีปริมาณกรดไขมันต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยสมมติให้ข้อมูลทางจลนศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน (ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาตามสมการของอาร์เรเนียส) ไม่ขึ้นกับชนิดของน้ำมันและแบบของการเกิดปฏิกิริยา (แบบกะและแบบต่อเนื่อง)
- 2.1.2 ข้อมูลที่จะใช้ในการวิจัยซึ่งได้แก่ ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาตามสมการของอาร์เรเนียส จุดเดือด ความหนาแน่น ความร้อนของการเกิดสารและมวลโมเลกุลของสาร จะอิงข้อมูลงานวิจัยที่ได้เผยแพร่หรือได้จากการวัดค่าในการทำปฏิบัติการ
- 2.1.3 กระบวนการผลิตที่จะทำการศึกษาและออกแบบระบบควบคุมเป็นการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง อัตราการผลิตไบโอดีเซล 6 ลิตรต่อนาที ประกอบด้วยถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา การแยกไบโอดีเซลออกจากผลผลิตส่วนกลีเซอรอล
- 2.1.4 ใช้โปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่พัฒนาขึ้นในการจำลองผลเพื่อการหาสภาวะที่เหมาะสมและหาระบบควบคุมกระบวนการ โดยจะพิจารณาจากระยะเวลาการดำเนินการ ร้อยละผลได้ ผลตอบสนองของระบบควบคุมและ ค่าใช้จ่าย

2.2 วัสดุ

วัตถุดิบและสารเคมี

- น้ำมันปาล์ม
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ NaOH (สำหรับ Commercial grade มีความบริสุทธิ์มากกว่าร้อยละ 99)
- เมทานอล MeOH (สำหรับ Commercial grade มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5)

2.3 อุปกรณ์

1. เครื่องคอมพิวเตอร์ (Computer)
2. ขวดรูปชมพู่ขนาด 2000 มิลลิลิตร (Flask)
3. กระบอกตวงขนาด 250 500 และ 1,000 มิลลิลิตร (Cylinder)
4. ปีกเกอร์ (Beaker)
5. เครื่องชั่งสาร (Digital weigh scales)
6. เตาไฟฟ้า (Stirring hotplate)
7. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)
8. เครื่อง Thin layer chromatography/Flame ionization detection (TLC/FID)

2.4 วิธีการทดลอง

2.4.1 การหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตใน Continuous stirred tank reactor (CSTR)

1. รวบรวมข้อมูลสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสาร เช่น ค่าความร้อนจำเพาะ ค่าความร้อนแฝง ค่าความหนาแน่น จุดเดือด จุดหลอมเหลว ค่าคงที่ในการเกิดปฏิกิริยา และค่าความร้อนในการเกิดปฏิกิริยา
2. เขียนโปรแกรมจำลองกระบวนการภายใน CSTR โดยใช้ Euler integration แก้ปัญหา Differential equation
3. กำหนดสภาวะในการดำเนินการต่างๆ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม ซึ่งได้แก่
 - เวลาที่สารใช้ทำปฏิกิริยา (Retention time, τ_m) ที่ 10 20 30 40 และ 50 นาที
 - อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (Reaction Temperature, T) คือ ช่วงอุณหภูมิ 50 - 70°C
 - อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (TG) (Molar ratio) ที่ 6:1 8:1 10:1 12:1 และ 15:1

สภาวะที่เหมาะสมจะพิจารณาจากค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์และต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซล

2.4.2 การหาสมการแสดงการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซลและกลีเซอรอล

เพื่อศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชันของเมทานอลและน้ำมันปาล์ม โดยจะทำการวัดความสูงของชั้นกลีเซอรอลที่เวลาต่างๆ และนำสารในแต่ละวัฏภาคไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบด้วยเครื่อง Thin Layer Chromatograph (TLC) สำหรับตัวแปรที่สนใจที่คาดว่าจะมีผลต่อเวลาในการแยกชั้นของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลได้แก่

- อัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสมต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอุปกรณ์สำหรับตักจุ่ม (H/D) ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้กระบอกตวงเป็นอุปกรณ์สำหรับตักจุ่ม โดยจะนำผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 ตัวอย่างละ 250 มิลลิลิตร เทลงในกระบอกตวงขนาด 250 500 และ 1,000 มิลลิลิตร (กระบอกตวงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.8 4.8 และ 6.1 ตามลำดับ) ที่มีการติดระดับวัดความสูงของกลีเซอรอล จากนั้นทำการวัดความสูงของกลีเซอรอลที่เวลาต่างๆ
- อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม โดยใช้ น้ำมันปาล์มไฮเลอินจากเนื้อปาล์มที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่าร้อยละ 1 ทำปฏิกิริยาแบบกะกับสารละลายเมทานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เข้มข้นร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 40 นาที อัตราส่วนที่ศึกษาได้แก่ที่ 6:1 10:1 และ 15:1 ตามลำดับ

ในการหาความสัมพันธ์ของการแยกชั้นระหว่างกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ทำโดยนำข้อมูลเวลาในการแยกชั้น อัตราส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนระหว่างเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของอุปกรณ์ตักจุ่มมาสร้างกราฟแสดงแนวโน้ม และเลือกสมการเส้นแนวโน้มที่สอดคล้องกับข้อมูลการทดลองโดยใช้

Least square method ในการหาค่าคงที่ของสมการ และคำนวณหาค่าสัมประสิทธิ์กำหนด หรือ R-Square เพื่อแสดงว่าสมการที่ได้มาสามารถแทนความสัมพันธ์ของข้อมูลจริงได้มากน้อยเพียงใด

ค่า R-square (http://en.wikipedia.org/wiki/Coefficient_of_determination) เป็นค่าแสดงความแม่นยำของสมการที่ตรงกับค่าที่ได้จากการทดลอง ค่า R-square มีค่าตั้งแต่ 0 ถึง 1 ดังแสดงในสมการที่ 2.2 - 2.4 ถ้าค่า R-square เท่ากับ 1 หรือใกล้เคียง 1 แสดงว่า ความแม่นยำของสมการที่ประมาณได้ค่อนข้างสูงและยอมรับได้

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \tag{2.1}$$

$$SSE = \sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2 \tag{2.2}$$

$$SST = (\sum Y_i^2) - \frac{(\sum Y_i)^2}{n} \tag{2.3}$$

โดยที่ Y_i คือ ค่าของข้อมูลจริงที่ได้จากการทดลอง
 \hat{Y}_i คือ ค่าของการประมาณ
 N คือ จำนวนชุดของข้อมูลจริง

2.4.3 การออกแบบกระบวนการควบคุมใน CSTR

เนื่องจากอุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา การควบคุมอุณหภูมิภายในถังปฏิกิริยาจะใช้อัตราการไหลของไอน้ำมาแลกเปลี่ยนความร้อนกับสารในถังปฏิกรณ์ การออกแบบระบบควบคุมอุณหภูมิภายในถังปฏิกรณ์ทำได้โดยใช้วิธี ATV (Åström and Hägglund 1984) เพื่อหาค่า K_u และ ω_u ของกระบวนการ ในการศึกษานี้จะใช้ $h = 5\%$ ของค่าอัตราการไหลของไอน้ำที่สภาวะคงตัว

2.4.4 ออกแบบพารามิเตอร์ของระบบควบคุมแบบ PID

นำค่า K_u และ ω_u ที่ได้ไปหา Controller parameter สำหรับ Proportional (P) Proportional-Integral (PI) และ Proportional-Integral-Derivative control (PID) โดยใช้ ZN และ TL settings และเปรียบเทียบผลของระบบควบคุมแต่ละแบบโดยพิจารณาจากค่า Integral of the square error (ISE)

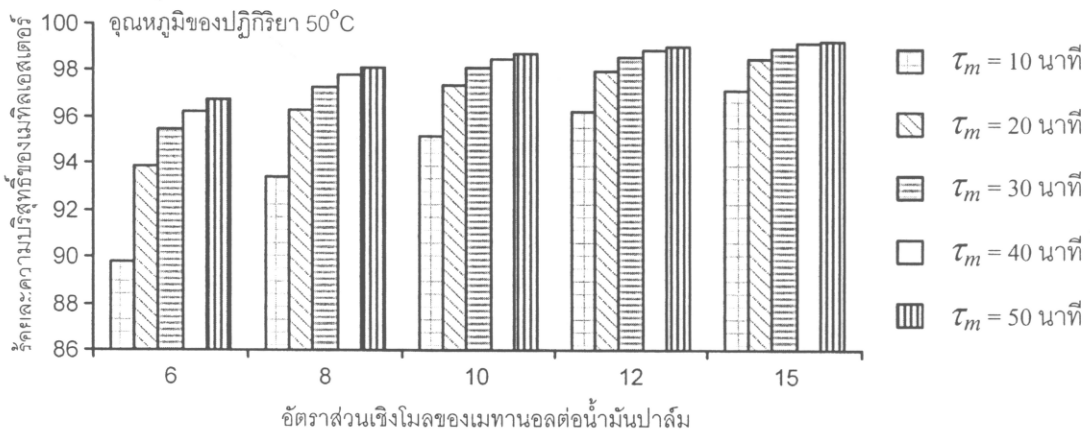
บทที่ 3

ผลและวิจารณ์ผลการวิจัย

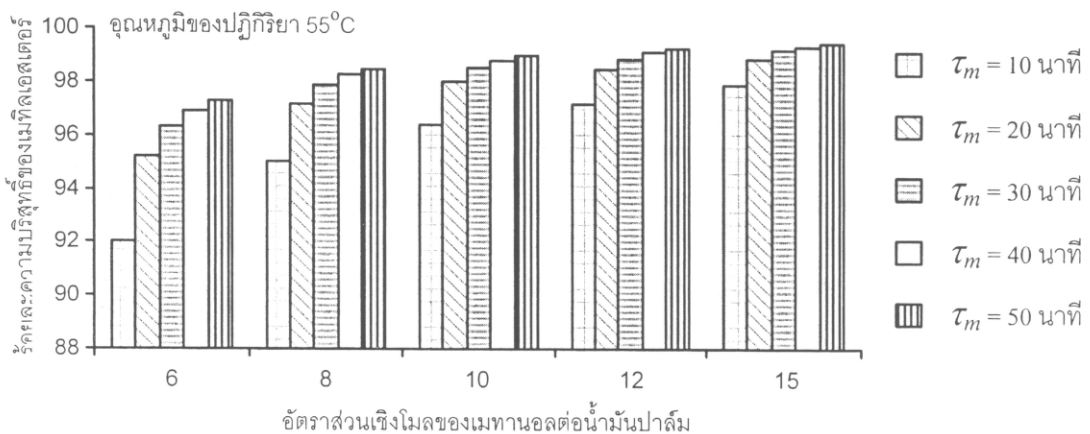
3.1 ผลการหาสภาวะที่เหมาะสมใน CSTR

3.1.1 ผลของอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม

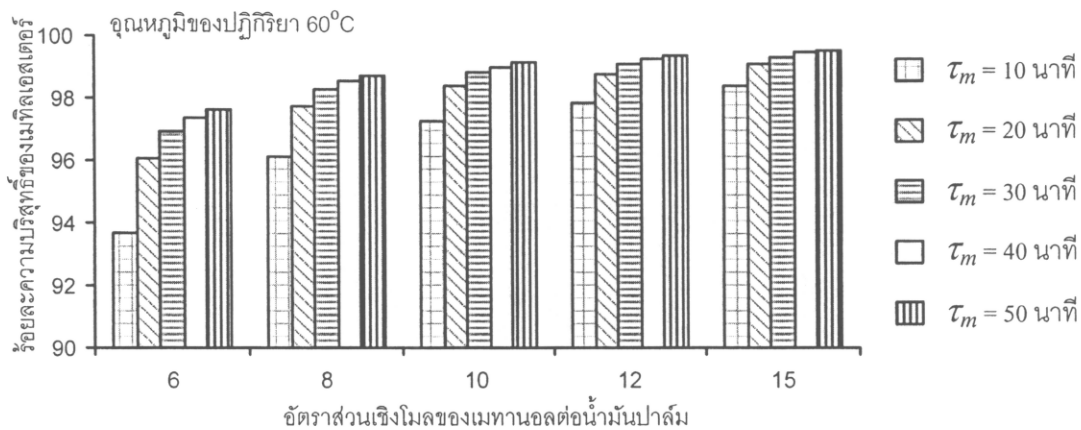
จากการศึกษาค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 8:1 10:1 12:1 และ 15:1 ตามลำดับ เวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 10 - 50 นาทีและอุณหภูมิของปฏิกิริยา 50 - 70°C พบว่า ที่ทุกๆ เวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์และทุกอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม เนื่องจากปริมาณเมทานอลที่ทำปฏิกิริยามากเกินพอทำให้เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากกว่าปฏิกิริยาย้อนกลับจึงทำให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้น ส่งผลให้ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย ดังภาพประกอบที่ 3.1 แต่การเพิ่มอัตราส่วนดังกล่าวหรือการใช้เมทานอลเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ต้องใช้พลังงานในการอุ่นเมทานอลและแยกเมทานอลที่เหลือจากปฏิกิริยาป้อนกลับสู่ CSTR เพิ่มสูงขึ้นด้วย ดังนั้นเมื่อคำนวณต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเทอร์จะพบว่า ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 8:1 จะทำให้ต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ต่อหน่วยต่ำที่สุด ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3.2



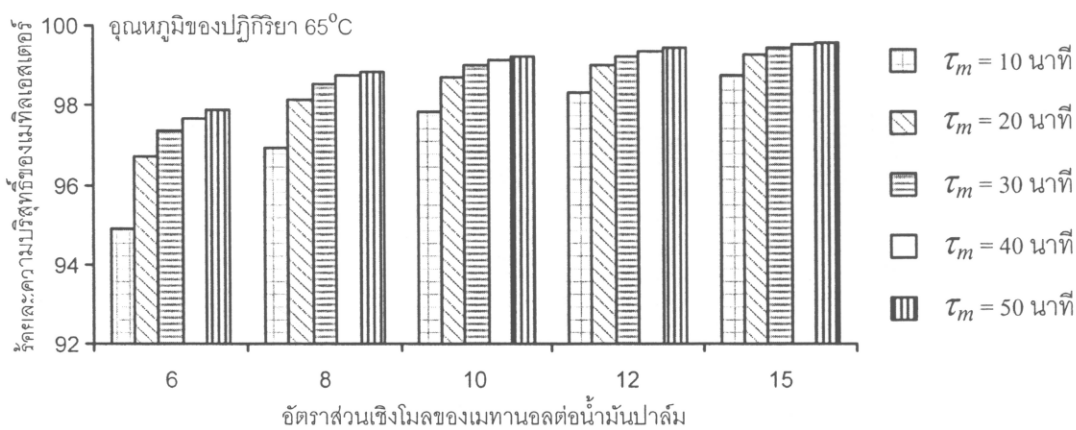
(ก)



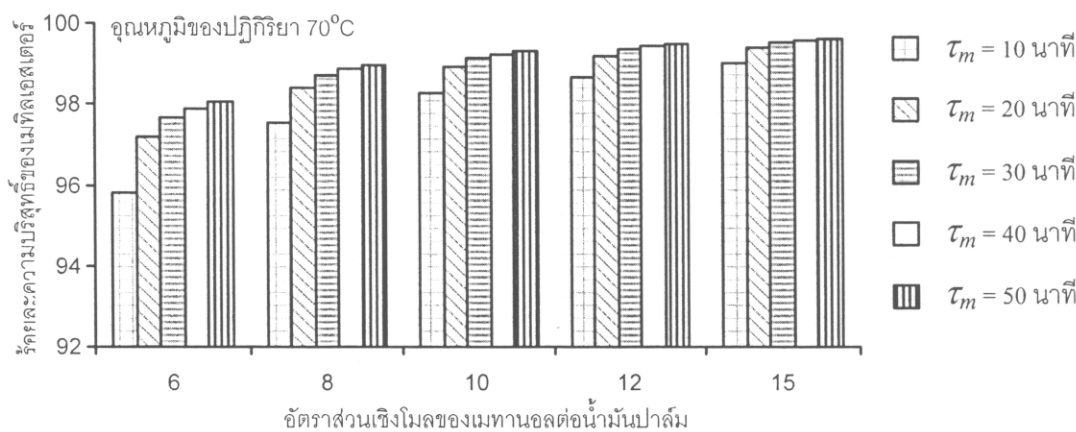
(ข)



(ค)

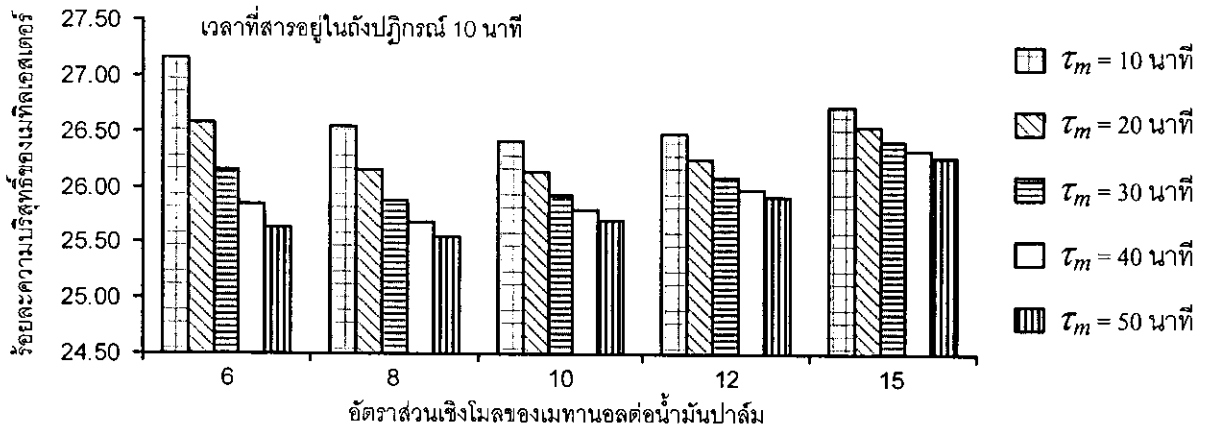


(ง)

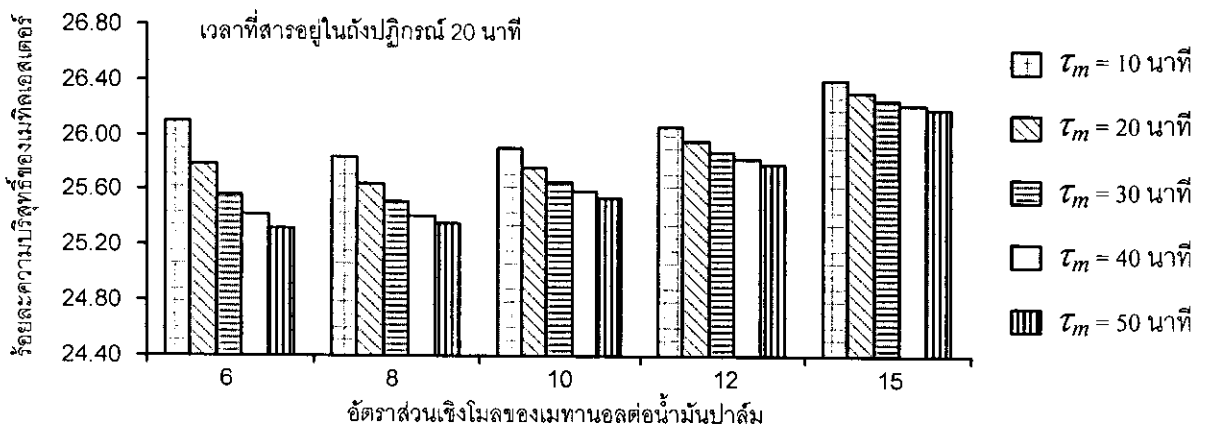


(จ)

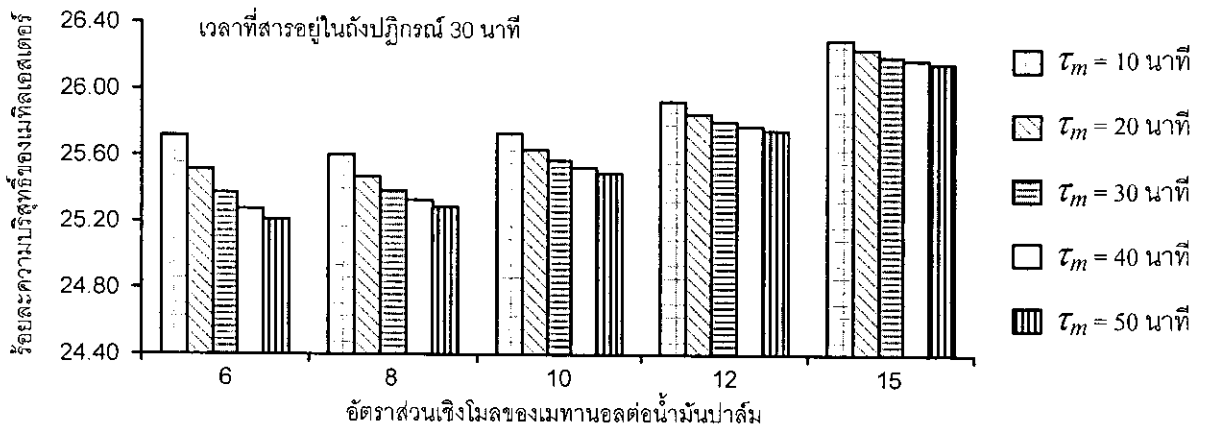
ภาพประกอบที่ 3.1 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอร์กับอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม
อุณหภูมิของปฏิกิริยา (ก) 50°C (ข) 55°C (ค) 60°C (ง) 65°C (จ) 70°C



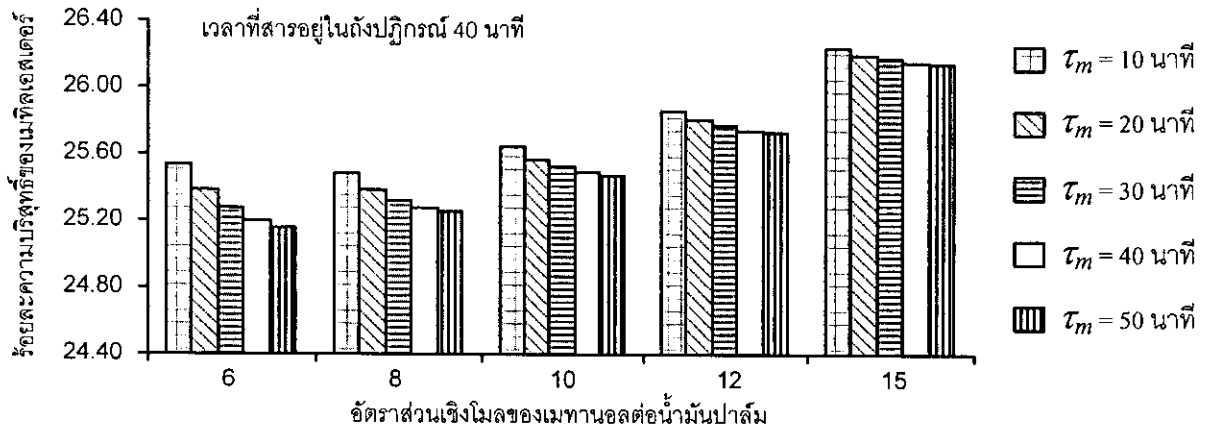
(ก)



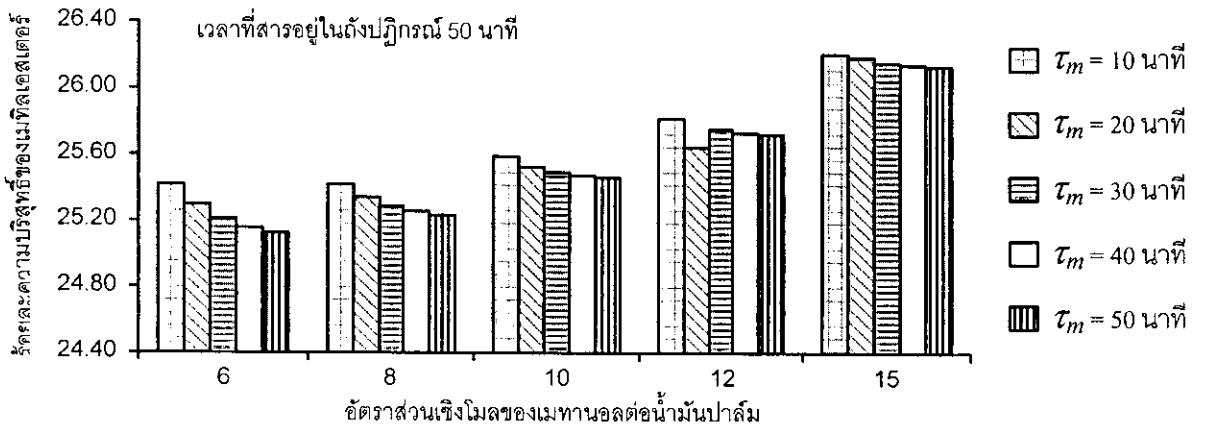
(ข)



(ค)



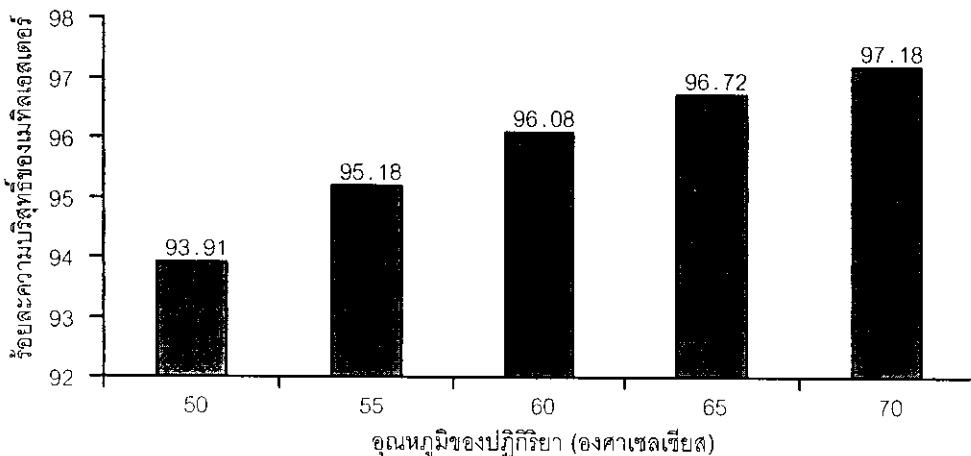
(ง)



(จ)

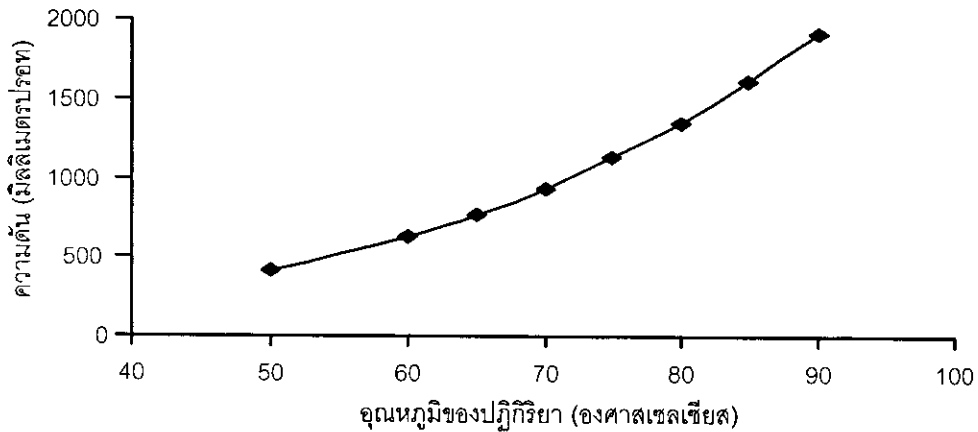
ภาพประกอบที่ 3.2 ต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเทอร์กับอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม เมื่อเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ (ก) 10 นาที (ข) 20 นาที (ค) 30 นาที (ง) 40 นาที (จ) 50 นาที

3.1.2 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

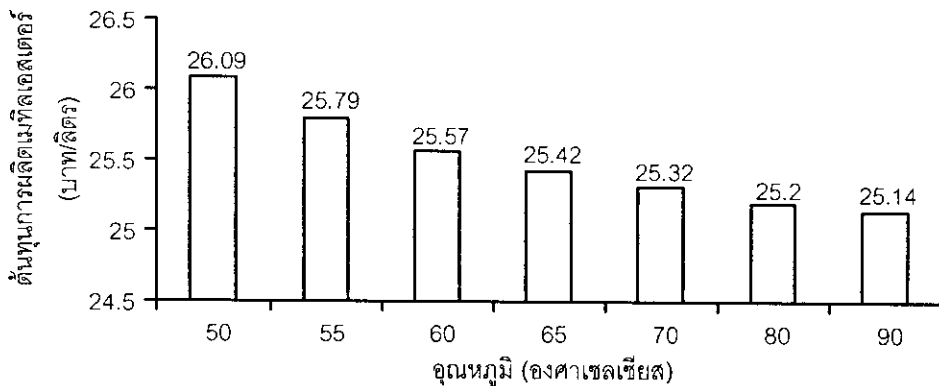


ภาพประกอบที่ 3.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1 และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 20 นาที

ภาพประกอบที่ 3.3 แสดงให้เห็นถึงค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่สูงขึ้น เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้ค่าคงที่การเกิดปฏิกิริยา (k) เพิ่มขึ้นซึ่งเป็นไปตามกลไกการเกิดปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิภายใน CSTR จะทำให้ความดันไอของเมทานอลเพิ่มขึ้นด้วยตามสมการของ Antoine ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3.4 ซึ่งถึงปฏิกิริยาทั่วไปสามารถทนแรงดันได้ไม่เกิน 1,000 มิลลิเมตรปรอท (mmHg) นั่นคือ ต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไม่เกิน 70°C หรือจุดเดือดของเมทานอล



ภาพประกอบที่ 3.4 ความดันของเมทานอลภายในถังปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา $50 - 90^{\circ}\text{C}$

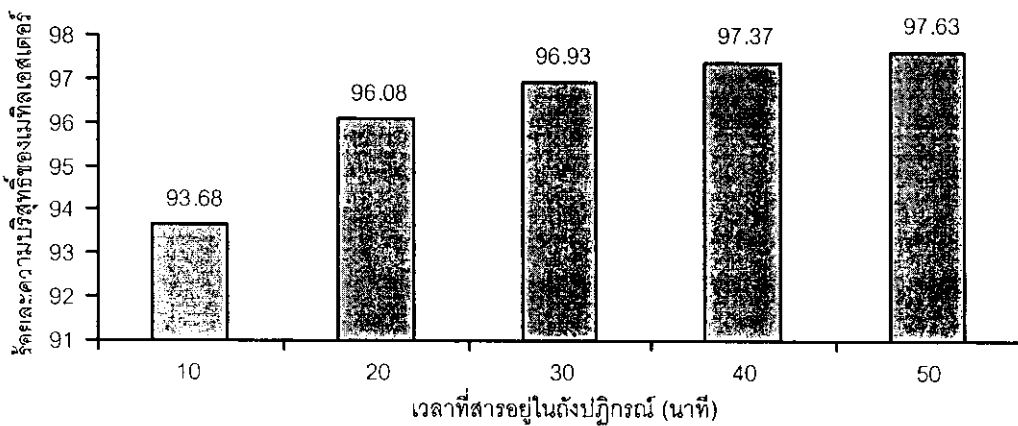


ภาพประกอบที่ 3.5 ต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเทอร์กับอุณหภูมิของปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1 และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 20 นาที

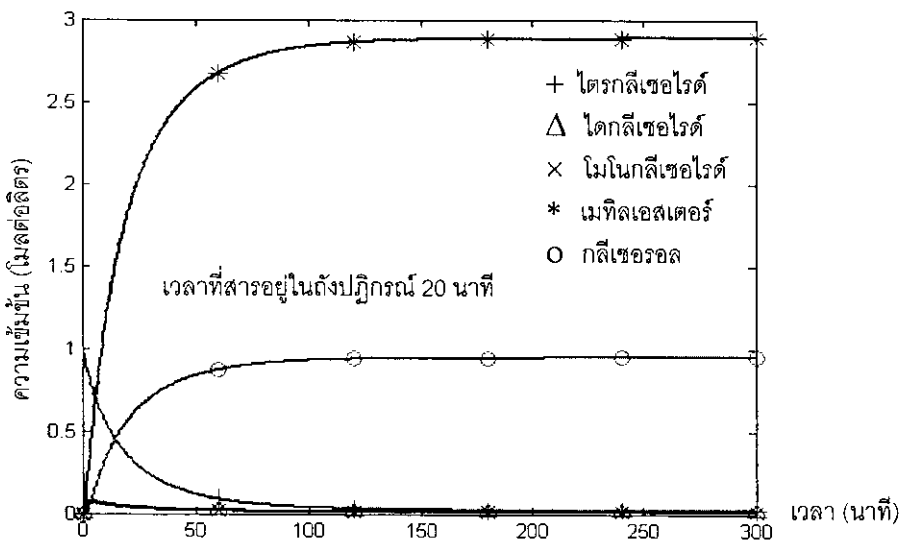
สำหรับต้นทุนการผลิตต่อลิตรเมทิลเอสเทอร์ในช่วงอุณหภูมิของปฏิกิริยา $50 - 90^{\circ}\text{C}$ โดยมีอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1 และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 20 นาที แสดงได้ดังภาพประกอบที่ 3.5 ถึงแม้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาทำให้ต้องใช้พลังงานเพิ่มมากขึ้นในการอุ่นสารตั้งต้นและเมทานอลเพื่อให้มีอุณหภูมิสูงขึ้นตามอุณหภูมิของปฏิกิริยา แต่การเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาได้ทำให้ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้เพิ่มขึ้นด้วย ดังนั้นเมื่อคำนวณต้นทุนของการผลิตเมทิลเอสเทอร์ต่อหน่วยจึงพบว่า เมื่ออุณหภูมิของปฏิกิริยาสูงขึ้นจะทำให้ต้นทุนการผลิตต่อหน่วยของเมทิลเอสเทอร์ลดลง แต่อุณหภูมิในช่วงดังกล่าวซึ่งสูงกว่าจุดเดือดของเมทานอลจะทำให้เกิดปัญหาเนื่องจากความดันไอของเมทานอลภายในถังปฏิกรณ์ที่เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิของปฏิกิริยา ดังนั้นอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่เหมาะสมจึงอยู่ที่ 70°C

3.1.3 ผลของเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์

ภาพประกอบที่ 3.6 (ก) แสดงค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์กับเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 และอุณหภูมิของปฏิกิริยา 60°C ซึ่งจะพบว่า ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นตามเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ซึ่งเป็นไปตามกลไกของการเกิดปฏิกิริยา โดยในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยา เมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นเร็วมาก เนื่องจากในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยายังไม่มีเมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นหรือมีน้อยมากจึงทำให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้ามากกว่าปฏิกิริยาย้อนกลับ แต่เมื่อเวลาผ่านไปปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เพิ่มขึ้นได้ทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับมีค่าสูงขึ้นจนกระทั่งมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในถังปฏิกรณ์คงที่ (จุดสมดุล) ดังภาพประกอบที่ 3.6 (ข)

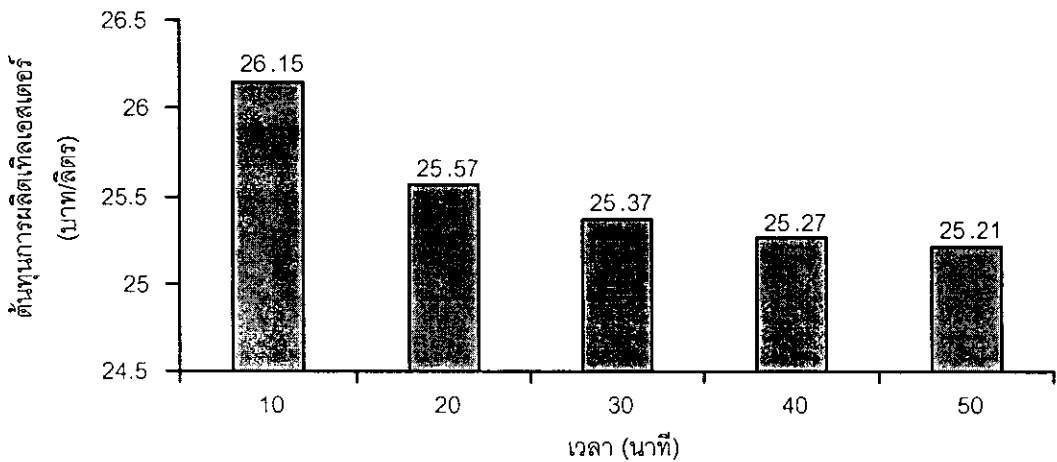


(ก)



(ข)

ภาพประกอบที่ 3.6 (ก) ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์กับเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 และอุณหภูมิของปฏิกิริยา 60°C และ (ข) ความเข้มข้นของสารต่างๆ ภายในถังปฏิกรณ์กับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60°C และเวลาที่ สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 20 นาที



ภาพประกอบที่ 3.7 ต้นทุนของการผลิตเมทิลเอสเตอร์ต่อหน่วยกับเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 และอุณหภูมิของปฏิกิริยา 60°C

ภาพประกอบที่ 3.7 แสดงค่าต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเตอร์ต่อหน่วยกับเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 10 - 50 นาที อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1 อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60°C ซึ่งจะพบว่า การเพิ่มเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ทำให้ปริมาณเมทิลเอสเตอร์ที่ผลิตได้เพิ่มขึ้นเนื่องจากสารตั้งต้นทั้งสองมีโอกาสชนกันและเกิดปฏิกิริยาได้สูง เมื่อคำนวณต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเตอร์ต่อหน่วยพบว่า เมื่อเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเตอร์ลดลง

3.1.4 สภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตเมทิลเอสเตอร์ในถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องที่อัตราการผลิต 6 ลิตรต่ออนาที

ในการหาสภาวะที่เหมาะสมนั้นงานวิจัยนี้ได้กำหนดความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอร์เป็นร้อยละโดยน้ำหนักไม่ต่ำกว่าร้อยละ 98.0 (ตามประกาศกรมธุรกิจพลังงานเรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2548 กำหนดความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอร์ร้อยละโดยน้ำหนักต้องไม่ต่ำกว่าร้อยละ 96.5) ดังแสดงในตารางที่ 3.1 ซึ่งจากการพิจารณาร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอร์และต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเตอร์สำหรับอัตราการผลิต 6 ลิตรต่ออนาที พบว่า ที่อัตราส่วน 6:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 50 นาที ให้ต้นทุนการผลิตต่อหน่วยต่ำที่สุดแต่ค่าร้อยละผลได้มีเพียงร้อยละ 98.04 ในขณะที่อัตราส่วน 8:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 70°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 50 นาที ให้ค่าร้อยละผลได้สูงถึงร้อยละ 98.95 และมีต้นทุนในการผลิตเพียง 25.23 บาท/หน่วย และยังพบว่า หากเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะสามารถลดเวลาในการทำปฏิกิริยาได้ เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิเป็นการเพิ่มค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา

เมื่อนำสภาวะต่างๆ มาพิจารณาเปรียบเทียบถึงต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเตอร์ ซึ่งประกอบด้วยต้นทุนวัตถุดิบ คือ น้ำมันปาล์ม เมทานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์ (โซดาไฟ) และค่าพลังงาน ระหว่างกระบวนการที่ไม่มี การแยกกลับคืนเมทานอลกับกระบวนการที่มีการแยกกลับคืนเมทานอล พบว่า การแยกกลับคืนเมทานอลให้ค่าต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่ากรณีที่ไม่มีการแยกกลับคืนเมทานอลดังแสดงในตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ทำให้ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 98.0

อัตราส่วน เชิงโมล	อุณหภูมิของ ปฏิกิริยา (°C)	เวลาที่สารอยู่ใน ถังปฏิกรณ์ (นาที)	ร้อยละความบริสุทธิ์ ของเมทิลเอสเทอร์	ต้นทุนการผลิต (บาทต่อลิตร)	
6:1	70	50	98.04	25.12	
8:1	50	50	98.13	25.41	
		55	40	98.24	25.39
	50		98.47	25.34	
	60	30	98.26	25.39	
		40	98.53	25.32	
		50	98.70	25.28	
	65	20	98.12	25.42	
		30	98.53	25.33	
		40	98.73	25.28	
		50	98.85	25.25	
	70	20	98.41	25.35	
		30	98.71	25.29	
		40	98.86	25.25	
		50	98.95	25.23	
	10:1	50	30	98.09	25.73
			40	98.47	25.64
50			98.70	25.59	
55		30	98.51	25.63	
		40	98.78	25.57	
		50	98.95	25.52	
60		20	98.40	25.66	
		30	98.79	25.57	
		40	98.99	25.52	
		50	99.12	25.50	
65		20	98.70	25.59	
		30	98.99	25.53	
		40	99.14	25.49	
		50	99.23	25.47	
70		10	98.26	25.69	
		20	98.90	25.55	
	30	99.12	25.50		
	40	99.23	25.47		
	50	99.30	25.46		

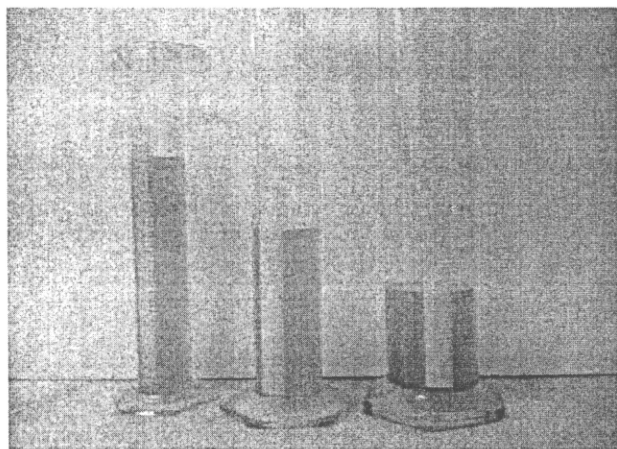
ตารางที่ 3.2 ต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 8:1 อุณหภูมิของปฏิกิริยา 70°C และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 50 นาที

ชนิดวัตถุดิบ	ต้นทุนการผลิต กรณีแยกกลับ เมทานอล (บาทต่อลิตร)	ต้นทุนการผลิต กรณีไม่มีการแยกกลับ เมทานอล (บาทต่อลิตร)
น้ำมันปาล์ม	20.56	20.56
เมทานอล	3.45	6.65
โซเดียมไฮดรอกไซด์	0.29	0.29
ค่าไฟฟ้า	0.98	0.22
รวม	25.28	27.72

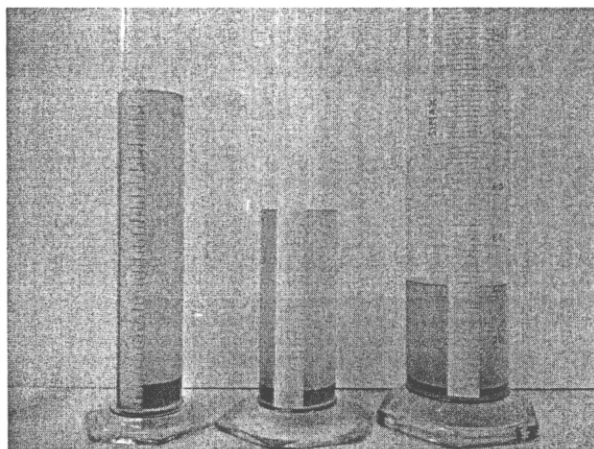
3.2 สมการแสดงการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซลและกลีเซอรอล

3.2.1 ผลของอัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสมต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอุปกรณ์ตกจม (Settling tank)

อัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสม (ปริมาตร 250 มิลลิลิตร) ต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของอุปกรณ์ตกจมซึ่งในที่นี้ใช้กระบอกตวง (H/D) ส่งผลต่อเวลาในการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ ลักษณะของการแยกชั้นแสดงดังภาพประกอบที่ 3.8



ก่อนเกิดการแยกชั้นของกลีเซอรอล

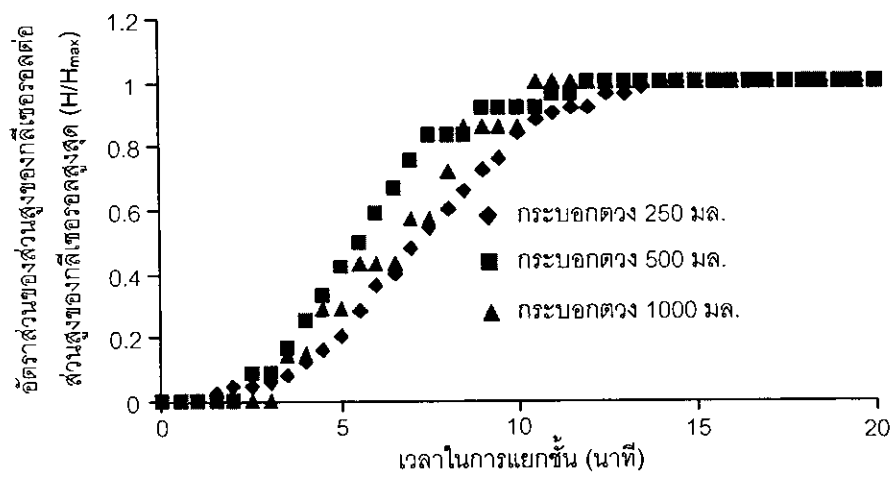


หลังเกิดการแยกชั้นของกลีเซอรอล

ภาพประกอบที่ 3.8 การแยกชั้นของกลีเซอรอลในกระบอกตวงที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางต่างกัน (สังเกตบริเวณด้านล่างของกระบอกตวง)

เมื่อนำเวลาและอัตราส่วนของส่วนสูงของชั้นกลีเซอรอลต่อส่วนสูงของชั้นกลีเซอรอลสูงสุด (H/H_{max}) ในกระบอกตวงขนาดต่างๆ มาสร้างกราฟ จะได้ความสัมพันธ์ดังภาพประกอบที่ 3.9 ซึ่งพบว่า ในช่วงแรกนั้น การแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์จะเกิดขึ้นอย่างช้าๆ ทำให้ความสูงของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เช่นกัน เนื่องจากยังเป็นช่วงของการจับกลุ่มของกลีเซอรอล แต่เมื่อผ่านไปช่วงระยะเวลาหนึ่งความสูงของกลีเซอรอลจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนกระทั่งปริมาณความสูงของกลีเซอรอลคงที่ ซึ่งถือว่า การแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิล-

เอสเทอร์เกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ โดยกระบอกตวงขนาด 250 มิลลิลิตร ซึ่งมีความสูงของสารผสมสูงที่สุดมีแรงดันในกระบอกตวงสูงกว่ากระบอกตวงขนาด 500 และ 1,000 มิลลิลิตร ทำให้เกิดการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ก่อนกระบอกตวงขนาด 500 และ 1,000 มิลลิลิตร ตามลำดับ (เริ่มเกิดการแยกชั้นที่เวลา 1.5 2.5 และ 3.5 นาที ตามลำดับ) แต่สารในกระบอกตวง 1,000 มิลลิลิตร หยุดการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ก่อนกระบอกตวงขนาด 500 และ 250 มิลลิลิตร ตามลำดับ (หยุดการแยกชั้นที่เวลา 10.5 12 และ 14 นาที ตามลำดับ) เนื่องจากกระบอกขนาด 1,000 มิลลิลิตร มีบริเวณที่สารผสมสัมผัสกับผิวของกระบอกตวงน้อยกว่ากระบอกตวงขนาด 500 และ 250 มิลลิลิตร (กระบอกตวงปริมาตร 250 500 และ 1,000 มิลลิลิตร มีพื้นที่ผิวสัมผัสกับสารผสมเท่ากับ 302.03 196.04 และ 166.72 ตารางเซนติเมตร ตามลำดับ) ทำให้เกิดแรงเสียดทานบริเวณผิวสัมผัสกับกระบอกตวงน้อย



ภาพประกอบที่ 3.9 อัตราส่วนความสูงของชั้นกลีเซอรอลต่อส่วนสูงของชั้นกลีเซอรอลสูงที่สุดกับเวลาในการแยกชั้นในกระบอกตวงขนาดต่างๆ ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60°C และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 40 นาที

อัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารที่ปริมาตร 250 มิลลิลิตรต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังตกจมต่างๆ (H/D) หาได้จาก

$$(H/D)_{250} = 24.0/3.8 = 6.3 \quad (H/D)_{500} = 12.9/4.8 = 2.7 \quad (H/D)_{1,000} = 8.8/6.1 = 1.4$$

จากภาพประกอบที่ 3.9 การแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์มีลักษณะเป็นรูปตัวเอส (S) สามารถประมาณได้โดยใช้รูปสมการของฟังก์ชันลอจิสติก (Logistic function) ดังแสดงในสมการที่ 3.1 ค่าคงที่ของสมการและค่า R-square หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า "สัมประสิทธิ์ของการกำหนด" หาได้โดยใช้หลักการ Least square method จากการใช้โปรแกรม Solver การคำนวณหาค่าคงที่ฟังก์ชันลอจิสติกแสดงได้ดังตารางที่ 3.3 และพบว่า ค่าคงที่ที่หานั้นสามารถใช้แทนความสัมพันธ์ของชุดข้อมูลต่างๆ ได้ เนื่องจากแต่ละชุดมีค่า R-square มากกว่า 0.99

$$H/H_{max} = a \cdot (1 + (m \cdot \exp(-t/p))) / (1 + (n \cdot \exp(-t/p))) \tag{3.1}$$

โดยที่ H/H_{max} คือ อัตราส่วนของความสูงของกลีเซอรอลต่อส่วนสูงของกลีเซอรอลสูงสุด
 t คือ เวลาในการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ (นาที่)
 a m n และ p คือ ค่าคงที่ของฟังก์ชันลอจิสติก

ตารางที่ 3.3 ค่าคงที่ของฟังก์ชันลอจิสติกและค่า R-square อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1 ใช้กระบอกตวงขนาด 250 500 และ 1,000 มิลลิลิตร เป็นถังตกจม

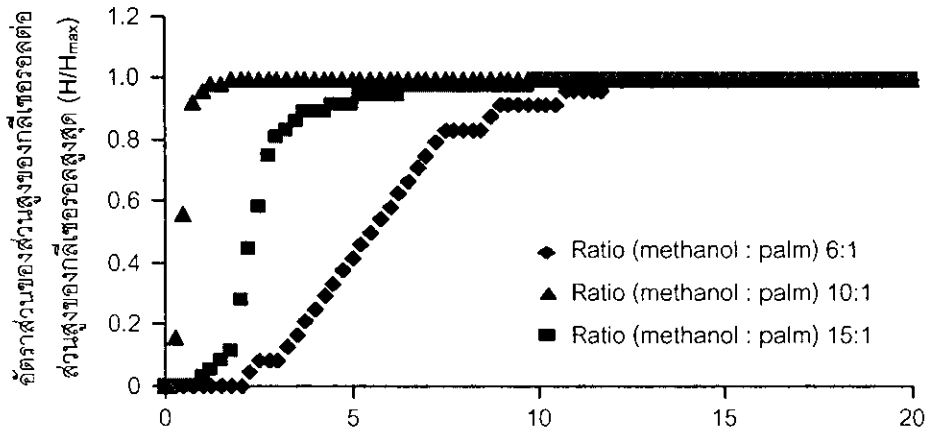
กระบอกตวง (มิลลิลิตร)	H/D	a_1	m_1	n_1	p_1	R-square
250	6.3	1.01	-1.44	49.58	1.82	0.999
500	2.7	1.00	-2.36	41.77	1.44	0.998
1,000	1.4	1.01	2.80	64.26	1.54	0.996

โดยที่ a , m , n , และ p , คือ ค่าคงที่ของฟังก์ชันลอจิสติกที่เวลาในการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์สัมพันธ์กับอัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสมต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังตกจม

3.2.2 ผลของอัตราส่วนระหว่างเมทานอลและน้ำมันปาล์ม

อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (Mole ratio) ส่งผลต่อเวลาในการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์แสดงได้ดังภาพประกอบที่ 3.10 ซึ่งพบว่า ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 เริ่มเกิดการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ก่อนที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 10:1 และ 6:1 ตามลำดับ (เริ่มเกิดการแยกชั้นที่เวลา 0.25 1 และ 2.5 นาที่ ตามลำดับ) และที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 หยุดการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ก่อนอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 10:1 และ 6:1 ตามลำดับ (หยุดการแยกชั้นที่เวลา 1.75 10 และ 12 นาที่ ตามลำดับ) เนื่องจากอัตราส่วนเชิงโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 15:1 มีปริมาณเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยามากกว่าอัตราส่วนเชิงโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 10:1 และ 6:1 ตามลำดับ ซึ่งปริมาณเมทานอลที่เหลือนั้นทำให้สารผสมที่ได้จากการทำปฏิกิริยามีความหนืดลดลง ส่งผลให้การแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์เกิดได้เร็วขึ้น

การคำนวณค่าคงที่ของฟังก์ชันลอจิสติกนั้นได้ใช้ Least square method ซึ่งให้ผลใกล้เคียงกับข้อมูลที่ได้จากการทดลอง (มีค่า R-square ที่มากกว่า 0.99) เมื่อเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองจริง ค่าคงที่ของฟังก์ชันลอจิสติกและค่า R-square แสดงได้ดังตารางที่ 3.4 โดย a_2 m_2 n_2 และ p_2 คือ ค่าคงที่ของฟังก์ชันลอจิสติกที่เวลาในการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์สัมพันธ์กับอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ซึ่งจากข้อมูลในตารางที่ 3.3 และ 3.4 พบว่า ค่าคงที่ m n และ p ของฟังก์ชันลอจิสติกขึ้นกับอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (R) และอัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสมต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังตกจม (H/D) แต่ค่าคงที่ a ขึ้นกับอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มและอัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสมต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังตกจมน้อยมาก ดังนั้นจึงกำหนดให้ค่าคงที่ a เท่ากับ 1 สำหรับการหาค่าคงที่ในการรวมพจน์ค่าคงที่ m n และ p ของฟังก์ชันใช้หลักการ Least square method



ภาพประกอบที่ 3.10 อัตราส่วนของความสูงของกลีเซอรอลต่อส่วนสูงของกลีเซอรอลสูงสุดกับเวลาในการแยกชั้น อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60°C และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 40 นาที ใช้กระบอกตวงปริมาตร 500 มิลลิลิตรเป็นถังตกจม

ตารางที่ 3.4 ค่าคงที่ของฟังก์ชันลอจิสติกและค่า R-square อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1 10:1 และ 15:1 ใช้กระบอกตวงขนาด 500 มิลลิลิตรเป็นถังตกจม

อัตราส่วนเชิงโมล (เมทานอล : น้ำมันปาล์ม)	a_2	m_2	N_2	p_2	R-square
6:1	1.00	-2.36	41.77	1.44	0.998
10:1	0.98	2.51	190.51	0.45	0.993
15:1	1.00	0.85	31.50	0.13	0.999

การรวมพจน์ของค่าคงที่ตามตารางที่ 3.3 และ 3.4 ให้สอดคล้องกับฟังก์ชันลอจิสติกสามารถประมาณได้ดังสมการที่ 3.2 - 3.4 โดยมีค่า R-square เท่ากับ 0.997 (จำนวนข้อมูล 105 ชุดข้อมูล)

$$H/H_{max} = a^*(1 + (m*\exp(-t/p)))/(1 + (n*\exp(-t/p)))$$

$$m = (-0.016*(H/D)^2 + 0.40*(H/D) - 3.33)*(0.041*R^2 - 0.69*R + 0.3)/-2.36 \quad (3.2)$$

$$n = (3.97*(H/D)^2 - 33.59*(H/D) + 103.5)*(-7.67*R^2 + 159.83*R - 641.26)/41.77 \quad (3.3)$$

$$p = (0.037*(H/D)^2 - 0.23*(H/D) + 1.78)*(0.02*R^2 - 0.57*R + 4.14)/1.44 \quad (3.4)$$

โดยที่ H/H_{max} คือ อัตราส่วนของความสูงของกลีเซอรอลต่อส่วนสูงของกลีเซอรอลสูงสุด

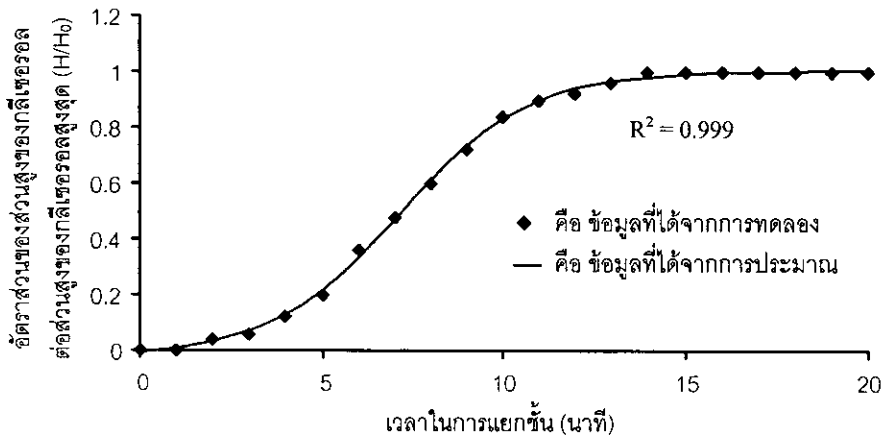
t คือ เวลาในการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ (นาที)

H/D คือ อัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสมต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังตกจม

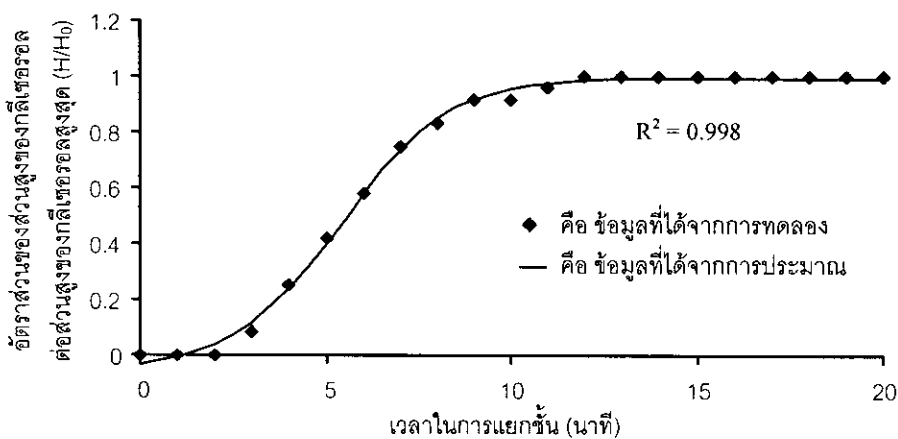
R คือ อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม

นำค่าคงที่ m , n และ p ของฟังก์ชันลอจิสติกที่สัมพันธ์กับทั้งอัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสมต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังตกจมและอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มจากสมการที่ 3.2 - 3.4 แทนในสมการที่ 3.1 จะได้ฟังก์ชันลอจิสติกที่อัตราส่วนของความสูงของกลีเซอรอลต่อส่วนสูงของกลีเซอรอลสูงสุดสัมพันธ์กับอัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสมต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังตกจม อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อ

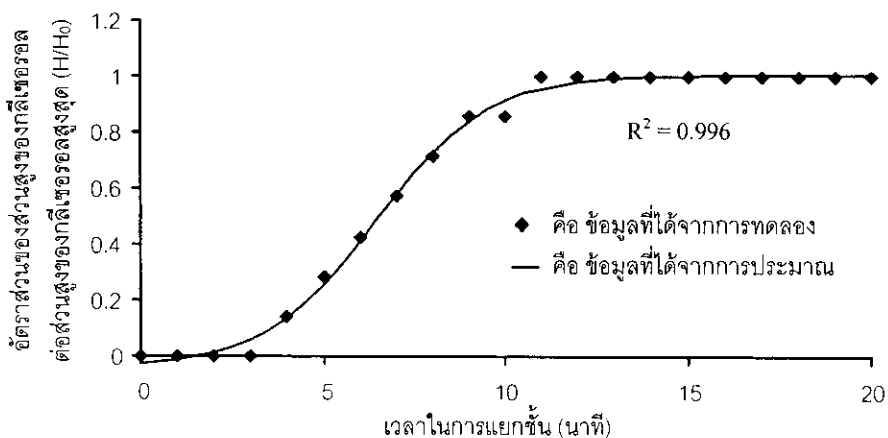
น้ำมันปาล์มและเวลาในการแยกชั้น เมื่อนำมาเปรียบเทียบหรือทำนายผลการทดลองในแต่ละกรณีพบว่าได้ค่า R-square แสดงดังภาพประกอบที่ 3.11 - 3.19



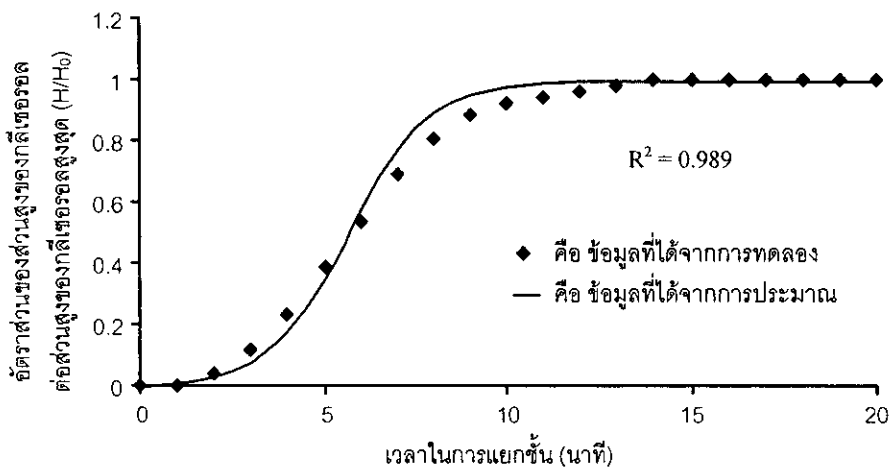
ภาพประกอบที่ 3.11 ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกิลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 ในระบบอคงตัวปริมาตร 250 มิลลิลิตร



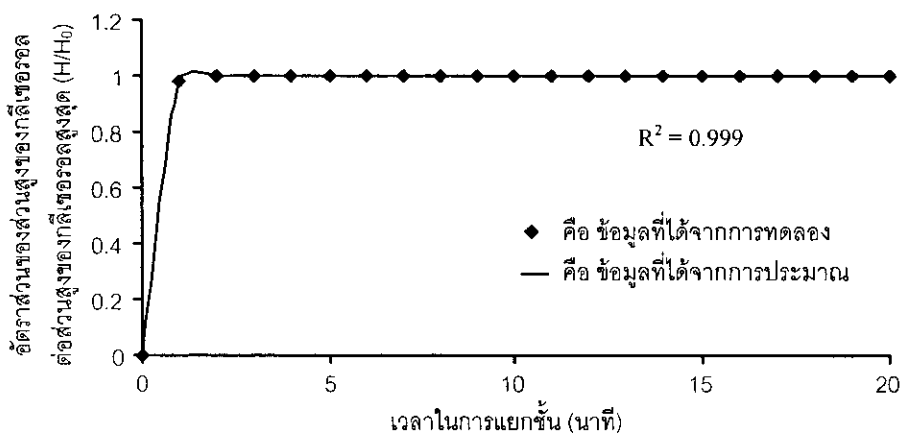
ภาพประกอบที่ 3.12 ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกิลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 ในระบบอคงตัวปริมาตร 500 มิลลิลิตร



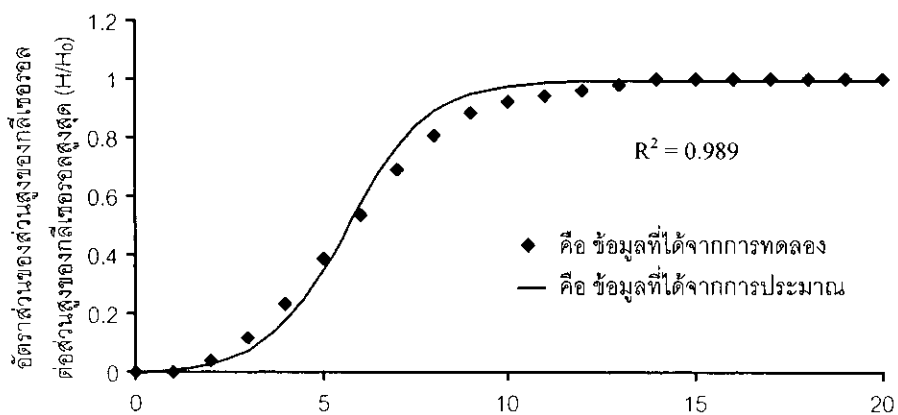
ภาพประกอบที่ 3.13 ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกิลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 ในระบบอคงตัวปริมาตร 1,000 มิลลิลิตร



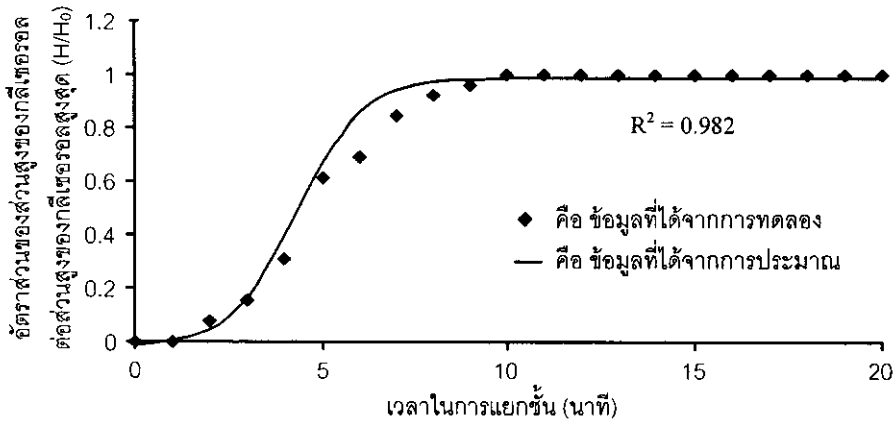
ภาพประกอบที่ 3.14 ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 10:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 500 มิลลิลิตร



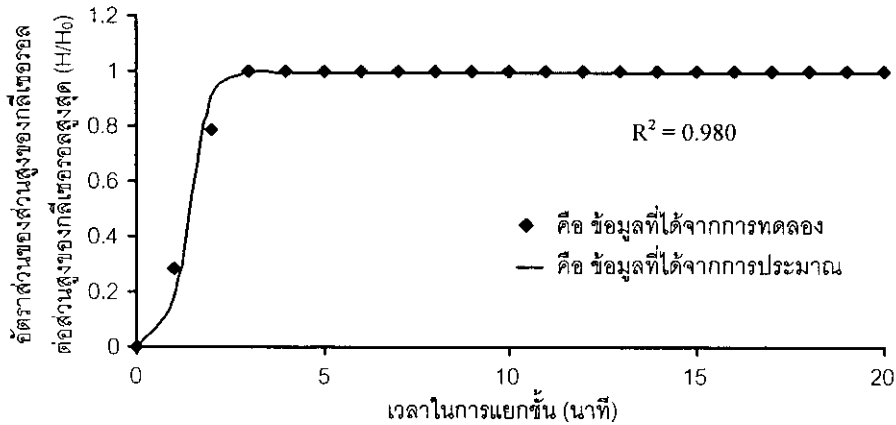
ภาพประกอบที่ 3.15 ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 500 มิลลิลิตร



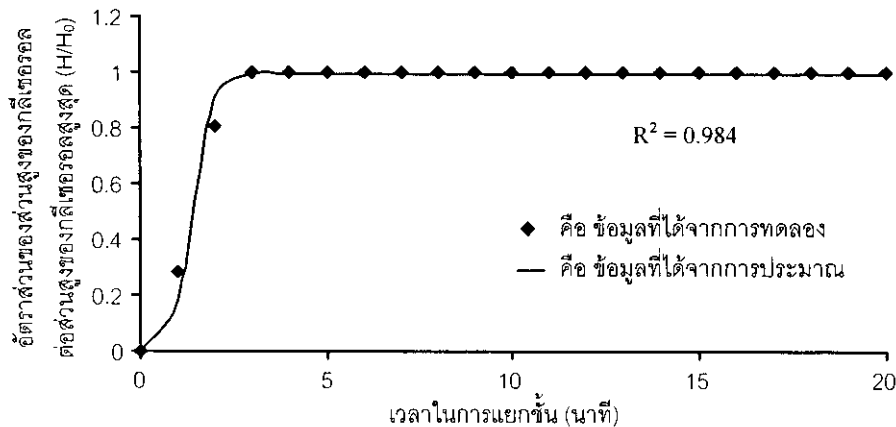
ภาพประกอบที่ 3.16 ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกลีเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 8:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 250 มิลลิลิตร



ภาพประกอบที่ 3.17 ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกึ่งลิเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 8:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 500 มิลลิลิตร



ภาพประกอบที่ 3.18 ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกึ่งลิเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 250 มิลลิลิตร



ภาพประกอบที่ 3.19 ความสัมพันธ์ระหว่างความสูงของชั้นกึ่งลิเซอรอลกับเวลาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1 ในกระบอกตวงปริมาตร 500 มิลลิลิตร

3.3 ผลการหาระบบควบคุมอุณหภูมิของถังปฏิกรณ์

โดยการใช้ ATV method ทำให้ได้ค่า Ultimate gain K_u ของระบบควบคุมอุณหภูมิเป็น 47.17 L/(min K) และ Ultimate period P_u เป็น 188.57 นาที ส่วน Controller parameter ที่ได้โดยใช้ ZN และ TL setting แสดงดังตารางที่ 3.5

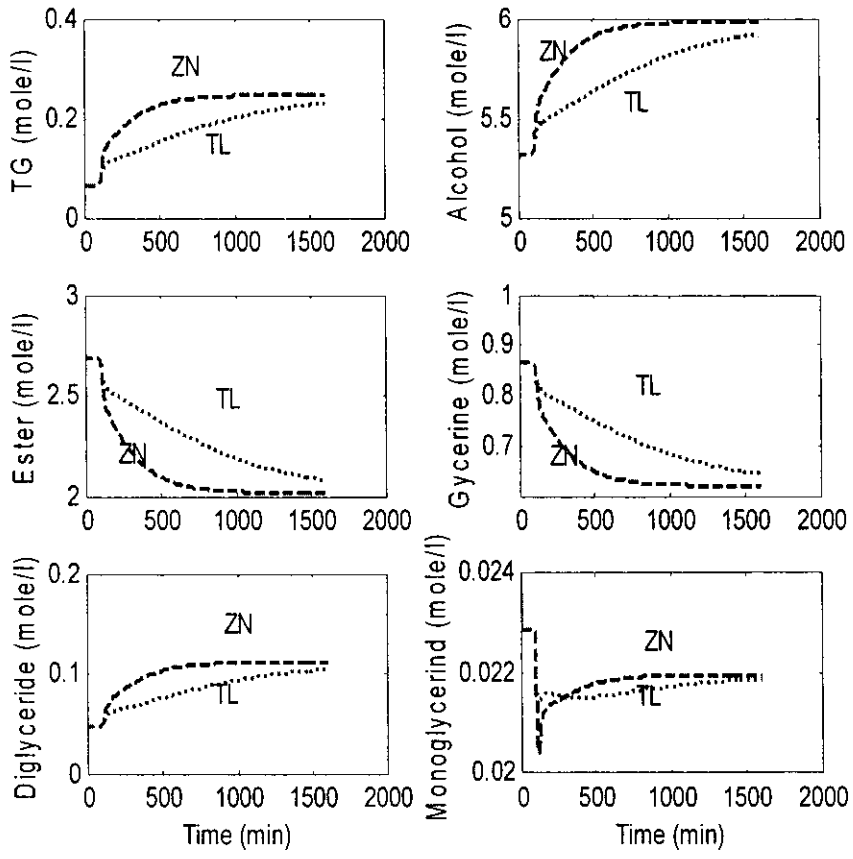
ตารางที่ 3.5 ค่า Controller parameters สำหรับกระบวนการควบคุมอุณหภูมิภายในถังปฏิกรณ์

Controller	K_c		τ_I (min)		τ_D (min)	
	TL	ZN	TL	ZN	TL	ZN
P	-	23.59	-	-	-	-
PI	14.62	21.23	414.85	157.14	-	-
PID	21.23	28.30	414.85	94.29	29.93	23.57

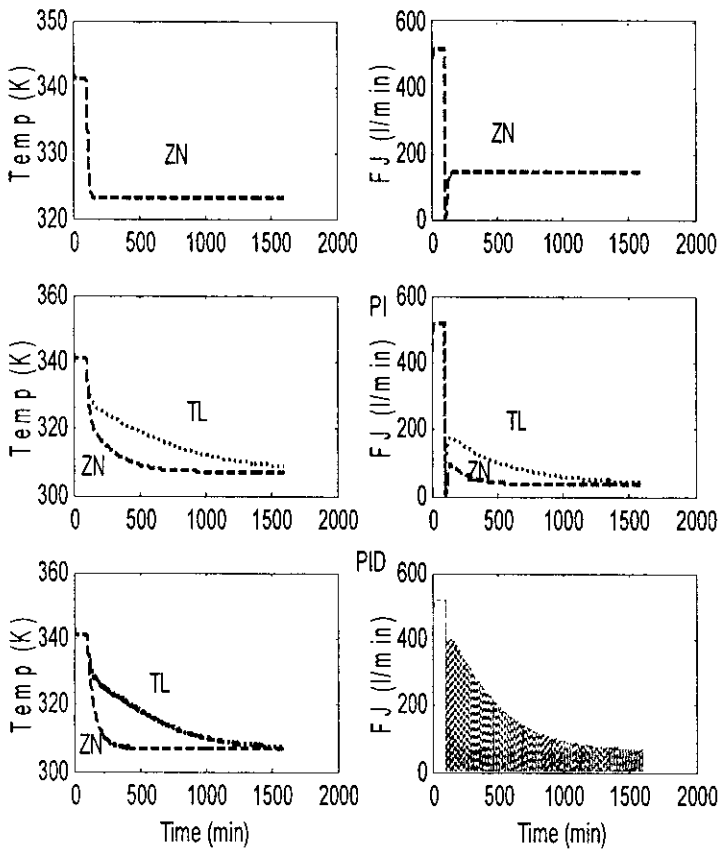
เมื่อได้ค่า Controller parameter แล้ว ได้นำค่าเหล่านี้ไปทดสอบกับระบบเพื่อศึกษาผลของการควบคุมอุณหภูมิเมื่อมีการเปลี่ยนค่าของ Set point (อุณหภูมิที่ต้องการภายในถังปฏิกรณ์) และการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิของกระแสป้อนเข้าสู่ถังปฏิกรณ์

3.3.1 ผลของการควบคุมอุณหภูมิเมื่อมีการเปลี่ยนค่าของอุณหภูมิที่ต้องการภายในถังปฏิกรณ์ (Set point changing)

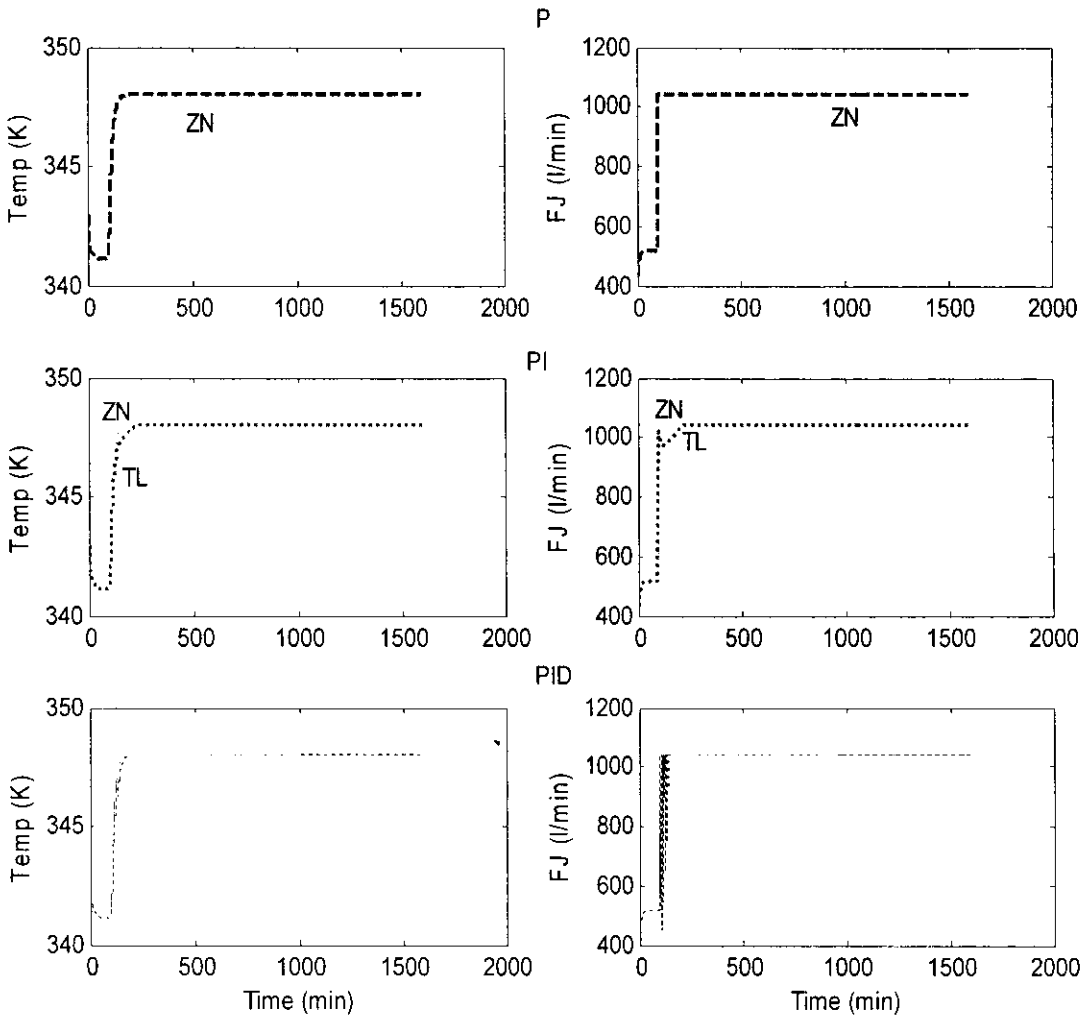
เมื่อมีการเปลี่ยนแปลง Set point ของอุณหภูมิภายในถังปฏิกรณ์ อัตราการไหลของไอน้ำที่ใช้ในการควบคุมอุณหภูมิภายในถังมีการเปลี่ยนแปลงด้วย โดยปริมาณที่เปลี่ยนแปลงขึ้นกับชนิดของระบบควบคุม (P PI และ PID) ภาพประกอบที่ 3.20 3.21 และ 3.22 เป็นผลจากการเปลี่ยนแปลง Set point ของอุณหภูมิภายในถังปฏิกรณ์ โดยสองภาพแรกเป็นการลดค่าของอุณหภูมิลงร้อยละ 10 จากสภาวะคงตัว จากภาพประกอบที่ 3.20 พบว่า การลดอุณหภูมิของ Set point ลงทำให้ปริมาณของ Triglyceride เหลือมากขึ้นและเกิดเมทิลเอสเตอร์ได้น้อยลงเนื่องจากอุณหภูมิลดลงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงด้วย โดยการเปรียบเทียบการควบคุมแบบต่างๆ ระหว่างการใช้ ZN และ TL settling พบว่าในเลือกใช้ ZN settling นั้นทำให้เกิด Overshoot ในการเปลี่ยนแปลงของเมทิลเอสเตอร์มากกว่าเนื่องจากขนาดของ Controller gain ที่มากกว่า ในขณะที่ Integral time มีค่าน้อยกว่า ส่วนภาพประกอบที่ 3.21 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าอุณหภูมิในถังปฏิกรณ์และอัตราการไหลของไอน้ำเมื่อต้องการลดอุณหภูมิลงร้อยละ 10 และภาพประกอบที่ 3.22 แสดงการเปลี่ยนแปลงของค่าอุณหภูมิในถังปฏิกรณ์ที่ต้องการให้เพิ่มขึ้นร้อยละ 10 ทั้งภาพประกอบที่ 3.31 และ 3.32 แสดงให้เห็นว่า การใช้ตัวควบคุมแบบ PI และ PID ให้ค่าอุณหภูมิที่สภาวะคงตัวใหม่เท่ากับที่ต้องการ การใช้ PID controller สามารถควบคุมระบบได้ดีกว่าระบบควบคุมแบบอื่นๆ ดังเห็นได้จากค่า ISE ในตารางที่ 3.6 ในขณะที่การใช้ตัวควบคุมแบบ P ทำให้ได้ค่าของอุณหภูมิที่สภาวะคงตัวใหม่ต่างจากที่ต้องการ และเมื่อเปรียบเทียบวิธีการกำหนดค่า Controller gain และ Controller time constant ระหว่างวิธีของ Ziegler-Nichols (ZN) และ Tyreus-Luyben (TL) พบว่า วิธีของ ZN ให้ค่า ISE น้อยกว่าวิธีของ TL ดังแสดงในตารางที่ 3.6 เช่นกัน



ภาพประกอบที่ 3. 20 เปรียบเทียบองค์ประกอบของสารกับตัวควบคุมชนิดต่างๆ เมื่อลดค่า Set point ของ อุณหภูมิลงร้อยละ 10



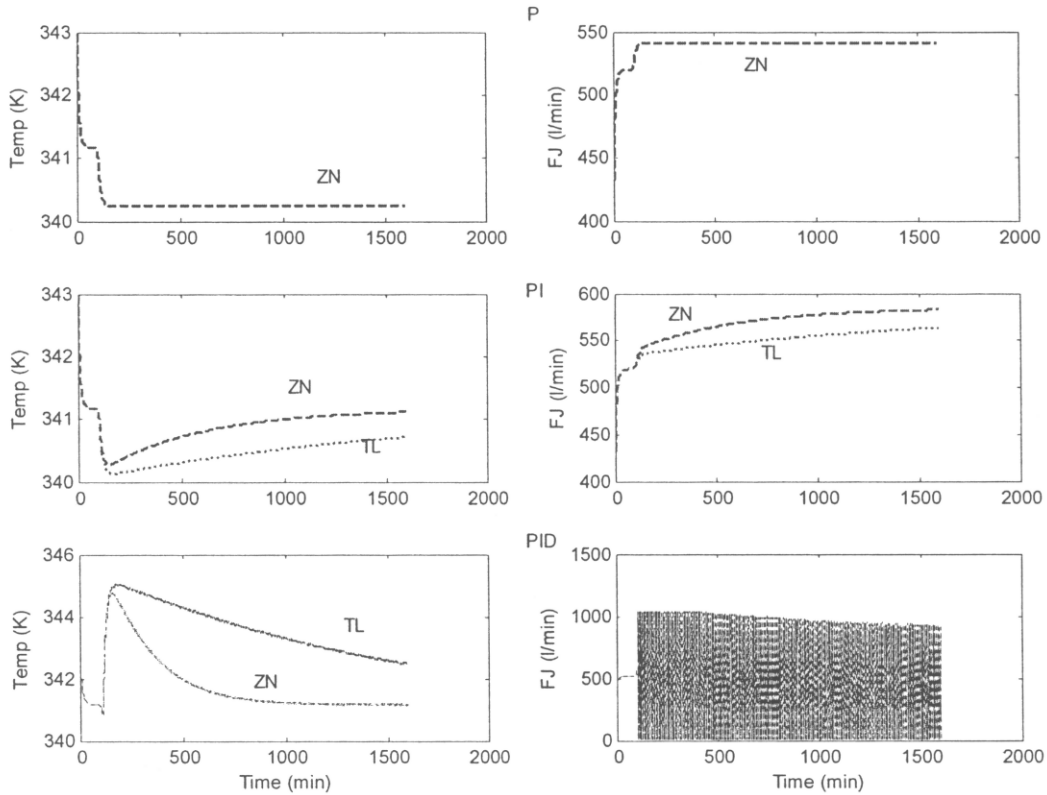
ภาพประกอบที่ 3.21 เปรียบเทียบชนิดตัวควบคุมเมื่อลดค่า Set point ของอุณหภูมิลงร้อยละ 10



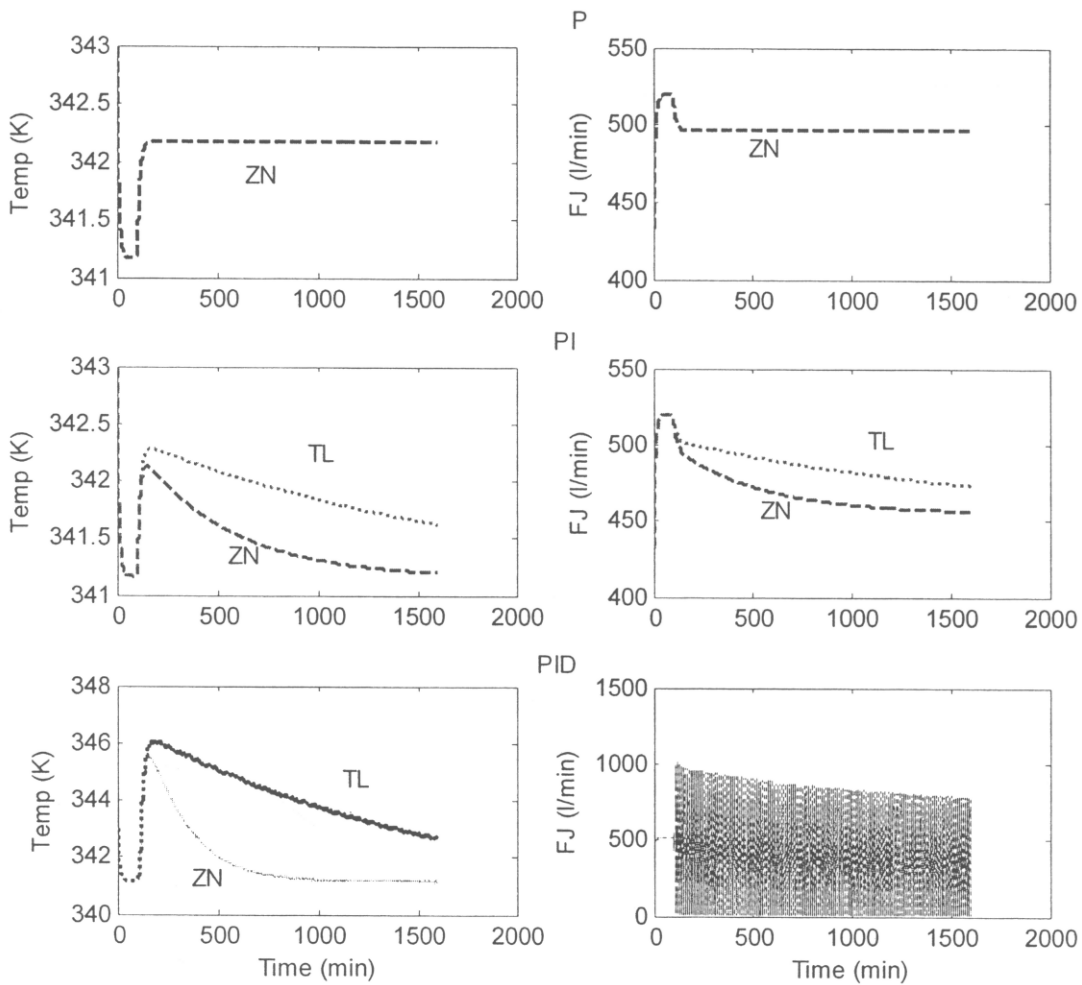
ภาพประกอบที่ 3.22 เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่อเพิ่มค่า Set point ของอุณหภูมิขึ้นร้อยละ 10

3.3.2 ผลของการควบคุมอุณหภูมิเมื่อมีการเปลี่ยนค่าอุณหภูมิของกระแสป้อนเข้า (Load change)

เมื่อกระแสป้อนเข้ามีอุณหภูมิต่างไปจากเดิม ถ้าหากไม่มีการปรับอัตราการไหลของไอน้ำที่ใช้เป็นตัวควบคุมอุณหภูมิภายในถึงปฏิกรณ์จะเป็นผลให้อุณหภูมิที่ต้องการเปลี่ยนไปจากเดิมด้วย ซึ่งการมีระบบควบคุมสามารถกำจัดปัญหาดังกล่าวได้ ภาพประกอบที่ 3.23 และ 3.24 แสดงการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิภายในถึงปฏิกรณ์และอัตราการไหลของไอน้ำโดยใช้ระบบควบคุมแบบ P PI และ PID เมื่ออุณหภูมิของสารป้อนลดลงร้อยละ 20 ดังในภาพประกอบที่ 3.23 และเพิ่มขึ้นร้อยละ 20 ดังในภาพประกอบที่ 3.24 จากภาพทั้งสองพบว่า ระบบควบคุมแบบ PI ให้ผลการควบคุมที่ดีกว่าระบบควบคุมแบบอื่นๆ ซึ่งสอดคล้องกับค่า ISE ที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.6 อีกประการหนึ่งพบว่า การใช้ระบบควบคุมแบบ PID นั้น จะทำให้การทำงานของวาล์วหรือปั๊มของไอน้ำทำงานเต็มพิกัด ซึ่งสังเกตได้จากภาพประกอบดังกล่าวซึ่งจะพบว่าอัตราการไหลของไอน้ำมีการเพิ่มและลดสลับกันอยู่ตลอดเวลา ในขณะที่การใช้ P หรือ PI controller จะทำให้ได้อัตราการไหลของไอน้ำแบบค่อยเป็นค่อยไป



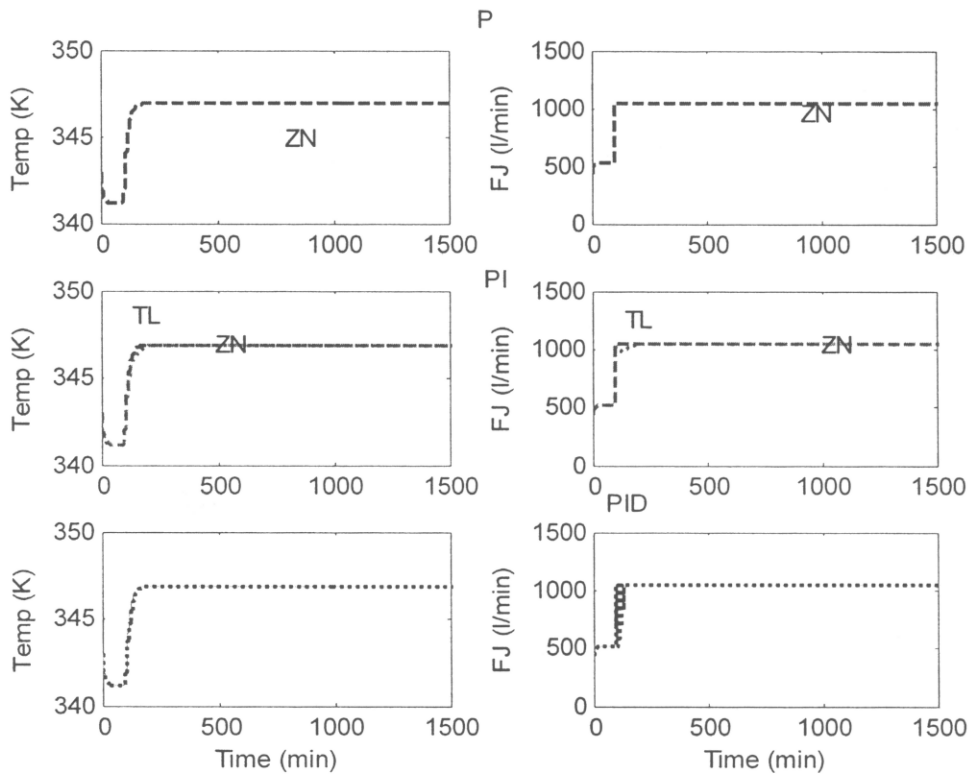
ภาพประกอบที่ 3.23 เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่ออุณหภูมิของสารป้อนลดลงร้อยละ 20



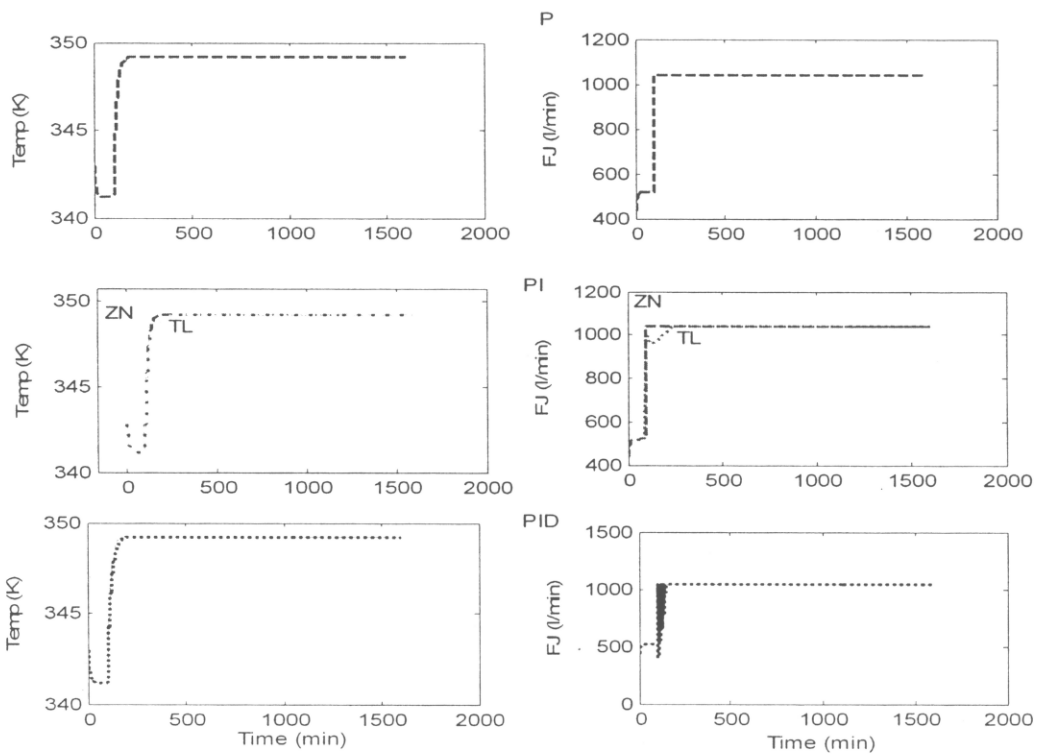
ภาพประกอบที่ 3.24 เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่ออุณหภูมิของสารป้อนเพิ่มขึ้นร้อยละ 20

3.3.3 ผลของการควบคุมอุณหภูมิเมื่อมีการเปลี่ยนค่าอุณหภูมิของกระแสป้อนเข้าและค่าอุณหภูมิที่ต้องการภายในถึงปฏิกรณ์ (Load and set point changes)

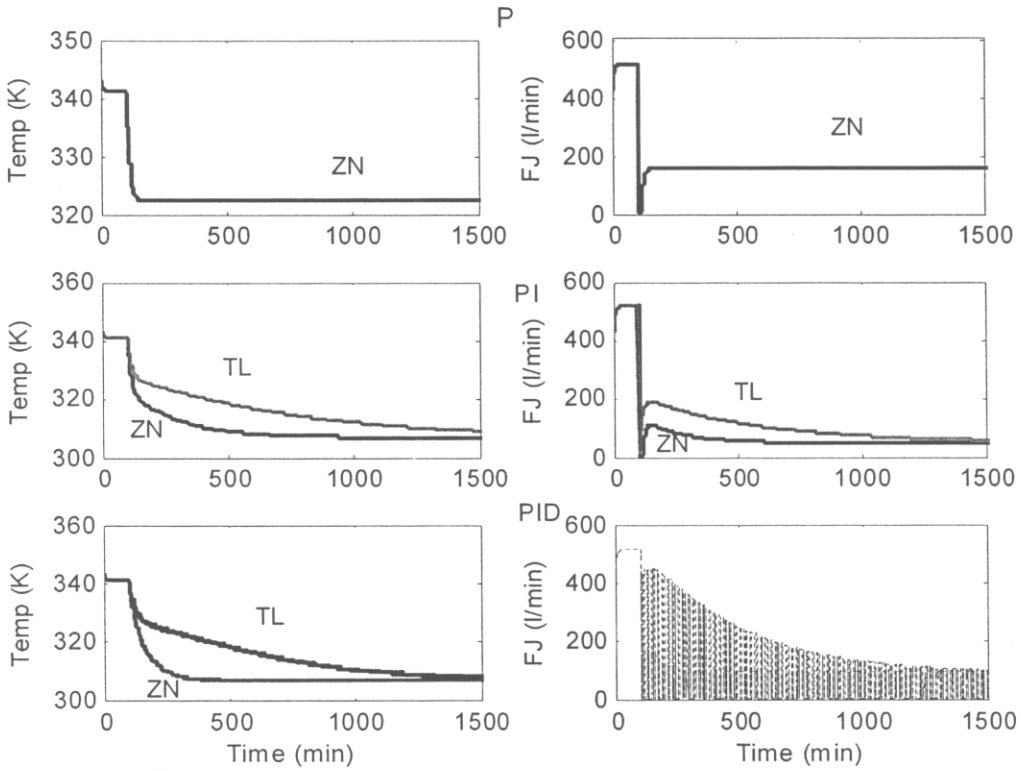
การศึกษาผลของระบบควบคุมเมื่อมีทั้งการเปลี่ยนแปลงค่าอุณหภูมิของกระแสป้อนเข้าและค่าอุณหภูมิที่ต้องการภายในถึงปฏิกรณ์เกิดขึ้นพร้อมกัน ซึ่งแสดงดังในภาพประกอบที่ 3.25 - 3.28 โดยในภาพประกอบที่ 3.25 เป็นการเพิ่ม Set point และ Load ภาพประกอบที่ 3.26 เป็นการเพิ่มของ Set point แต่ Load ลดลง ภาพประกอบที่ 3.27 เป็นการลดทั้ง Set point และ Load และภาพประกอบที่ 3.28 เป็นการลดของ Set point แต่ Load เพิ่มขึ้น ซึ่งลักษณะการเปลี่ยนแปลงโดยรวมคล้ายกับการเปลี่ยนแปลง Set point หรือ Load เพียงอย่างเดียว จากการพิจารณาภาพประกอบที่ 3.25 - 3.28 และตารางที่ 3.6 พบว่า การใช้ PID controller เหมาะสำหรับกระบวนการที่มีการลดหรือมีการเปลี่ยนแปลง Set point เนื่องจากมีการทำนายผลต่างระหว่างค่า Set point กับตัวแปรควบคุม และจัดการกับผลต่างดังกล่าว แต่ไม่สามารถทำงานได้ดีในกรณีที่สารป้อนหรือ Load มีการเปลี่ยนแปลงอยู่ตลอดเวลา



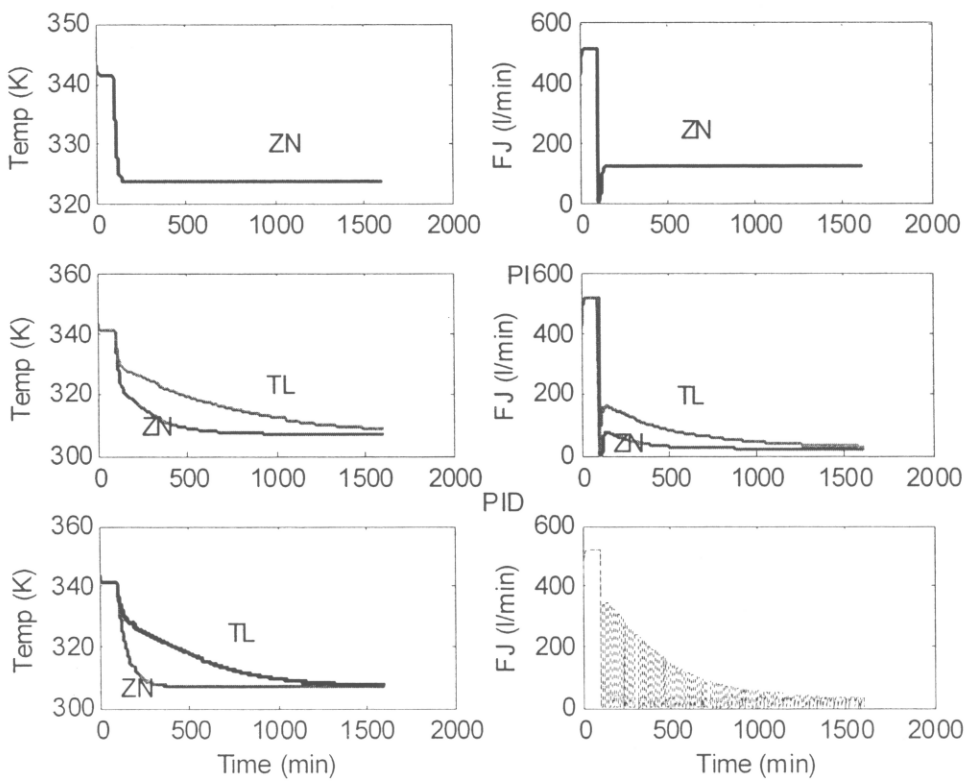
ภาพประกอบที่ 3.25 เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่ออุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ที่ต้องการและอุณหภูมิสารป้อนเพิ่มขึ้น



ภาพประกอบที่ 3.26 เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่ออุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ที่ต้องการเพิ่มขึ้นแต่อุณหภูมิสารป้อนลดลง



ภาพประกอบที่ 3.27 เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่ออุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ที่ต้องการและอุณหภูมิสารป้อนลดลง



ภาพประกอบที่ 3.28 เปรียบเทียบชนิดระบบควบคุมเมื่ออุณหภูมิของถังปฏิกรณ์ที่ต้องการลดลงแต่อุณหภูมิสารป้อนเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 3.6 แสดงค่า Integral squared error (ISE) ของกระบวนการที่มีระบบควบคุมที่แตกต่างกัน ซึ่งพบว่า โดยส่วนใหญ่แล้วระบบควบคุมแบบ PI ให้ค่า ISE ต่ำกว่าระบบควบคุมแบบอื่นๆ ที่เงื่อนไขการเปลี่ยนแปลงเดียวกัน

ตารางที่ 3.6 เปรียบเทียบค่า ISE เมื่อของการตอบสนองเมื่อใช้การควบคุมแบบ P PI และ PID

Change	ZN			TL	
	P	PI	PID	PI	PID
Set point					
ISE (+10%)	2.2421×10^7	2.2421×10^7	2.2421×10^7	2.2466×10^7	12.2452×10^7
ISE (-10%)	7.9102×10^6	0.8042×10^6	0.6261×10^6	3.8961×10^6	2.9641×10^6
Load					
ISE (+20%)	0.2966×10^5	0.0503×10^5	0.5805×10^5	0.1827×10^5	3.0293×10^5
ISE (-20%)	0.2538×10^5	0.0459×10^5	0.414×10^5	0.1596×10^5	1.9726×10^5
Set point + Load					
ISE (10%, 20%)	2.0542×10^7	2.0542×10^7	2.0542×10^7	2.0602×10^7	2.0577×10^7
ISE (10%, -20%)	2.4252×10^7	2.4252×10^7	2.4253×10^7	2.4286×10^7	2.2479×10^7
ISE (-10%, -20%)	7.2680×10^6	0.7551×10^6	0.6332×10^6	3.0593×10^6	2.9558×10^6
ISE (-10%, 20%)	8.6295×10^6	0.8592×10^6	0.6144×10^6	3.5558×10^6	2.9498×10^6

บทที่ 4

สรุปผลการวิจัย

1. การศึกษาการผลิตเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์ม ที่มีกรดไขมันอิสระต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยกระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชัน ใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง พบว่า สภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งพิจารณาจากค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์และต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ต่อหน่วยคือ อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 8:1 อุณหภูมิของปฏิกิริยา 70 °C และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 30 นาที
2. การศึกษาการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ ใช้ น้ำมันปาล์มกับเมทานอลทำปฏิกิริยากันในถังปฏิกรณ์แบบกะ มีโซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60 °C และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ 40 นาที พบว่า การแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์มีลักษณะเป็นรูปตัวเอส (S) สามารถประมาณโดยใช้รูปสมการของฟังก์ชันลอจิสติก (Logistic function) เวลาในการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์จะแปรผันโดยตรงกับอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มและอัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสมต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังตกจม (H/D)
 - 2.1 เวลาในการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 และอัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสมต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังตกจมเป็น 6.3 2.7 และ 1.4 (ระบอบคตวงปริมาตร 1,000 500 และ 250 มิลลิลิตร ตามลำดับ) เท่ากับ 10.5 12 และ 14 นาที ตามลำดับ
 - 2.2 เวลาในการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์ อัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสมต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังตกจมเป็น 2.7 และอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 15:1 10:1 และ 6:1 เท่ากับ 1.75 10 และ 12 นาที ตามลำดับ
3. การศึกษาผลของระบบควบคุมอุณหภูมิสำหรับถังปฏิกรณ์พบว่า ระบบควบคุมสามารถนำกระบวนการเข้าสู่เป้าหมายได้ จากการศึกษาพบว่า
 - 3.1 ระบบควบคุมแบบ PI มีความเหมาะสมในการติดตั้งในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเนื่องจากสามารถกำจัดผลที่เกิดจากการเปลี่ยนแปลง Set point ของอุณหภูมิภายในถังปฏิกรณ์และการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิของสารป้อน
 - 3.2 การใช้ ZN setting ในการหา Controller parameters สำหรับกระบวนการนี้มีความเหมาะสมกว่าการใช้ TL setting เนื่องจากการให้ค่า Controller gain ที่ไม่น้อยเกินไปและให้ค่า Controller time constant ไม่นานเกินไป

เอกสารอ้างอิง

- Åström, K. J. and T. Hägglund, 1984, Automatic Tuning of Simple Regulators with Specification on the Gain and Phase Margins, *Automatica*, 20, 645
- Fleisher, Christaian A., Coninuous Transesterification Process, United State Patent Application. Pub. No.: US2003/0229238A1
- Luyben, W.L, *Process Modeling, Simulation and Control for Chemical Engineers*, McGraw-Hill, 1990
- Luyben, W.L and M. L. Luyben, *Essentials of Process Control*, McGraw-Hill, 1997
- Luyben, W.L, Tyrous, B. D., and Luyben, M.L., *Plantwide Process Control*, McGraw-Hill, 1998
- Ma, F., Henna, M.A., 1999. Biodiesel production: a review., *Bioresource Technology* 70, 1-15
- Noureddini, H., Zhu, D., 1997, Kinetics of Transesterification of Soybean Oil, *Jounal of American Oil Chemical and Society*, Vol. 74 no. 11, 1457-1463
- Seborg, D E., Edgar, T F., Mellichamp, D A., *Process Dynamics and Contro*, Second edtiion, John Wiley& Sons, Inc, 2004
- Zhang, Y., Dubé, M.A., Mclean, D.D., Kate, M., 2003. Biodiesel productiin from waste cooking oil: 1. Process design and technology assensment. *Bioresoirce Technology* 89, 1-16
- http://en.wikipedia.org/wiki/Coefficient_of_determination (accessed on 12/3/07)

ภาคผนวก ก

ผลการศึกษานหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตเมทิลเอสเตอรืในถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

ตารางที่ ก.1 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอรืและต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเตอรื

อัตราส่วน เชิงโมล	อุณหภูมิของ ปฏิกิริยา (°C)	เวลาที่สารอยู่ใน ถังปฏิกรณ์ (นาที)	ร้อยละความ บริสุทธิ์ของ เมทิลเอสเตอรื	ต้นทุนการผลิต (บาทต่อลิตร)
6:1	50	10	89.76	27.16
		20	93.91	26.09
		30	95.44	25.72
		40	96.24	25.53
		50	96.73	25.42
	55	10	92.01	26.57
		20	95.18	25.79
		30	96.32	25.52
		40	96.91	25.38
		50	97.27	25.30
	60	10	93.68	26.15
		20	96.08	25.57
		30	96.93	25.37
		40	97.37	25.27
		50	97.63	25.21
	65	10	94.90	25.85
		20	96.72	25.42
		30	97.36	25.28
		40	97.68	25.20
		50	97.88	25.16
70	10	95.80	25.64	
	20	97.18	25.32	
	30	97.65	25.21	
	40	97.89	25.16	
	50	98.04	25.12	

ตารางที่ ก.1 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์และต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ (ต่อ)

อัตราส่วน เชิงโมล	อุณหภูมิของ ปฏิกิริยา (°C)	เวลาที่สารอยู่ใน ถังปฏิกรณ์ (นาที)	ร้อยละความ บริสุทธิ์ของ เมทิลเอสเทอร์	ต้นทุนการผลิต (บาทต่อลิตร)
8:1	50	10	93.40	26.54
		20	96.28	25.84
		30	97.29	25.60
		40	97.82	25.48
		50	98.13	25.41
	55	10	94.98	26.15
		20	97.12	25.65
		30	97.86	25.47
		40	98.24	25.39
		50	98.47	25.34
	60	10	96.12	25.88
		20	97.71	25.51
		30	98.26	25.39
		40	98.53	25.32
		50	98.70	25.28
	65	10	96.94	25.69
		20	98.12	25.42
		30	98.53	25.33
		40	98.73	25.28
		50	98.85	25.25
70	10	97.52	25.56	
	20	98.41	25.35	
	30	98.71	25.29	
	40	98.86	25.25	
	50	98.95	25.23	

ตารางที่ ก.1 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์และต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ (ต่อ)

อัตราส่วน เชิงโมล	อุณหภูมิของ ปฏิกิริยา (°C)	เวลาที่สารอยู่ใน ถังปฏิกรณ์ (นาที)	ร้อยละความ บริสุทธิ์ของ เมทิลเอสเทอร์	ต้นทุนการผลิต (บาทต่อลิตร)
10:1	50	10	95.17	26.42
		20	97.34	25.90
		30	98.09	25.73
		40	98.47	25.64
		50	98.70	25.59
	55	10	96.37	26.13
		20	97.96	25.76
		30	98.51	25.63
		40	98.78	25.57
		50	98.95	25.52
	60	10	97.22	25.93
		20	98.40	25.66
		30	98.79	25.57
		40	98.99	25.52
		50	99.12	25.50
	65	10	97.83	25.79
		20	98.70	25.59
		30	98.99	25.53
		40	99.14	25.49
		50	99.23	25.47
70	10	98.26	25.69	
	20	98.90	25.55	
	30	99.12	25.50	
	40	99.23	25.47	
	50	99.30	25.46	

ตารางที่ ก.1 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์และต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ (ต่อ)

อัตราส่วน เชิงโมล	อุณหภูมิของ ปฏิกิริยา (°C)	เวลาที่สารอยู่ใน ถังปฏิกรณ์ (นาที)	ร้อยละความ บริสุทธิ์ของ เมทิลเอสเทอร์	ต้นทุนการผลิต (บาทต่อลิตร)
12:1	50	10	96.21	26.48
		20	97.94	26.07
		30	98.53	25.93
		40	98.83	25.86
		50	99.01	25.82
	55	10	97.17	26.25
		20	98.43	25.95
		30	98.86	25.85
		40	99.07	25.80
		50	99.20	25.77
	60	10	97.84	26.09
		20	98.77	25.88
		30	99.08	25.80
		40	99.24	25.77
		50	99.33	25.75
	65	10	98.32	25.98
		20	99.00	25.82
		30	99.23	25.77
		40	99.35	25.74
		50	99.42	25.73
70	10	98.66	25.90	
	20	99.17	25.79	
	30	99.34	25.75	
	40	99.44	25.73	
	50	99.47	25.72	

ตารางที่ ก.1 ค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์และต้นทุนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ (ต่อ)

อัตราส่วน เชิงโมล	อุณหภูมิของ ปฏิกิริยา (°C)	เวลาที่สารอยู่ใน ถังปฏิกรณ์ (นาที)	ร้อยละความ บริสุทธิ์ของ เมทิลเอสเทอร์	ต้นทุนการผลิต (บาทต่อลิตร)
15:1	50	10	97.13	26.71
		20	98.46	26.40
		30	98.91	26.29
		40	99.13	26.24
		50	99.27	26.21
	55	10	97.87	26.54
		20	98.83	26.31
		30	99.16	26.23
		40	99.32	26.20
		50	99.42	26.19
	60	10	98.39	26.42
		20	99.09	26.25
		30	99.32	26.20
		40	99.44	26.17
		50	99.51	26.15
	65	10	98.75	26.33
		20	99.27	26.21
		30	99.44	26.17
		40	99.53	26.15
		50	99.58	26.14
70	10	99.01	26.27	
	20	99.39	26.18	
	30	99.52	26.16	
	40	99.58	26.14	
	50	99.62	26.13	

ภาคผนวก ข

ผลจากการศึกษาการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเทอร์

ตารางที่ ข.1 อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1 และปริมาตรของสารผสม 250 มิลลิลิตร โดยใช้
กระบอกตวงปริมาตร 250 500 และ 1,000 มิลลิลิตร ค่าความสูงของกลีเซอรอลที่เวลาต่างๆ

เวลา (นาที)	ความสูงของกลีเซอรอล (ซม.)			เวลา (นาที)	ความสูงของกลีเซอรอล (ซม.)		
	250 มล.	500 มล.	1,000 มล.		250 มล.	500 มล.	1,000 มล.
0	0	0	0	10.5	2.2	1.1	0.7
0.5	0	0	0	11.0	2.25	1.15	0.7
1.0	0	0	0	11.5	2.3	1.15	0.7
1.5	0.05	0	0	12.0	2.3	1.2	0.7
2.0	0.1	0	0	12.5	2.4	1.2	0.7
2.5	0.1	0.1	0	13.0	2.4	1.2	0.7
3.0	0.15	0.1	0	13.5	2.45	1.2	0.7
3.5	0.2	0.2	0.1	14.0	2.5	1.2	0.7
4.0	0.3	0.3	0.1	14.5	2.5	1.2	0.7
4.5	0.4	0.4	0.2	15.0	2.5	1.2	0.7
5.0	0.5	0.5	0.2	15.5	2.5	1.2	0.7
5.5	0.7	0.6	0.3	16.0	2.5	1.2	0.7
6.0	0.9	0.7	0.3	16.5	2.5	1.2	0.7
6.5	1	0.8	0.3	17.0	2.5	1.2	0.7
7.0	1.2	0.9	0.4	17.5	2.5	1.2	0.7
7.5	1.35	1	0.4	18.0	2.5	1.2	0.7
8.0	1.5	1	0.5	18.5	2.5	1.2	0.7
8.5	1.65	1	0.6	19.0	2.5	1.2	0.7
9.0	1.8	1.1	0.6	19.5	2.5	1.2	0.7
9.5	1.9	1.1	0.6	20.0	2.5	1.2	0.7
10	2.1	1.1	0.6				

ตารางที่ ข.2 อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1 10:1 และ 15:1 ปริมาตรของสารผสม 250 มิลลิลิตร โดยใช้กระบอกตวงปริมาตร 500 มิลลิลิตร ค่าความสูงของกลีเซอรอลที่เวลาต่าง ๆ

เวลา (นาที)	ความสูงของกลีเซอรอล (ซม.)			เวลา (นาที)	ความสูงของกลีเซอรอล (ซม.)		
	6:1	10:1	15:1		6:1	10:1	15:1
0	0	0	0	10.5	1.1	1.8	2.5
0.5	0	0	1.4	11.0	1.15	1.8	2.5
1.0	0	0.05	2.45	11.5	1.15	1.8	2.5
1.5	0	0.15	2.45	12.0	1.2	1.8	2.5
2.0	0	0.5	2.5	12.5	1.2	1.8	2.5
2.5	0.1	1.05	2.5	13.0	1.2	1.8	2.5
3.0	0.1	1.45	2.5	13.5	1.2	1.8	2.5
3.5	0.2	1.55	2.5	14.0	1.2	1.8	2.5
4.0	0.3	1.6	2.5	14.5	1.2	1.8	2.5
4.5	0.4	1.65	2.5	15.0	1.2	1.8	2.5
5.0	0.5	1.65	2.5	15.5	1.2	1.8	2.5
5.5	0.6	1.7	2.5	16.0	1.2	1.8	2.5
6.0	0.7	1.7	2.5	16.5	1.2	1.8	2.5
6.5	0.8	1.75	2.5	17.0	1.2	1.8	2.5
7.0	0.9	1.75	2.5	17.5	1.2	1.8	2.5
7.5	1	1.75	2.5	18.0	1.2	1.8	2.5
8.0	1	1.75	2.5	18.5	1.2	1.8	2.5
8.5	1	1.75	2.5	19.0	1.2	1.8	2.5
9.0	1.1	1.75	2.5	19.5	1.2	1.8	2.5
9.5	1.1	1.75	2.5	20.0	1.2	1.8	2.5
10	1.1	1.8	2.5				

ภาคผนวก ค

วิธีการวิเคราะห์และการคำนวณ

1. การวัดปริมาณเมทิลเอสเทอร์โดยใช้เทคนิค Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detection (TLC/FID) (ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์)

Thin Layer Chromatography – Flame Ionization Detection (TLC/FID) เป็นการแยกของผสมในสารละลาย เช่น แยกไขมัน วิธีนี้ประกอบด้วยแท่งแก้วที่เคลือบบางๆด้วยตัวดูดซึม (Absorbent) เช่น ซิลิกาเจลหรืออะลูมินา แท่งแก้วที่เคลือบแล้วจะปล่อยให้แห้งแล้วอบด้วยความร้อนที่อุณหภูมิสูงภายในระยะเวลาที่กำหนด เรียกกระบวนการนี้ว่า กระบวนการกระตุ้น (Activation) เป็นการกำจัดน้ำออกจากตัวดูดซับ การแยกด้วยวิธีนี้ใช้หลักที่ว่าสารแต่ละชนิดมีอัตราการเคลื่อนที่บนตัวดูดซับไม่เท่ากัน บางชนิดถูกดูดซับไว้ด้วยตัวดูดซับซึ่งเป็นส่วนคงที่ แต่บางชนิดอาจถูกพาเคลื่อนที่ การแยกทำเหมือนกันกับโครมาโทกราฟีแบบกระดาษโดยให้ตัวทำละลายชะล้างขึ้นไปข้างบน การแยกเกี่ยวข้องกับการดูดซับ พันธะไฮโดรเจน และการแลกเปลี่ยนประจุ การตรวจหาตำแหน่งของไขมันที่แยกออกจากกันใช้ Flame ionization Detection

2. การวิเคราะห์กรดไขมันอิสระ

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เอทิลแอลกอฮอล์ร้อยละ 95

2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (ละลายในเอทิลแอลกอฮอล์) เข้มข้น 0.1 นอร์มอล สำหรับความเข้มข้น 0.1 นอร์มอล เตรียมโดยชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 กรัม ละลายในน้ำกลั่นปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร เก็บสารละลายต่างในขวดแก้ว

3. ฟีนอล์ฟทาลีนเข้มข้นร้อยละ 1

วิธีการวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่างให้ได้น้ำหนักแน่นอน 1 - 10 กรัม ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร

2. เตรียมสารละลายเอทิลแอลกอฮอล์ให้เป็นกลาง โดยเติมฟีนอล์ฟทาลีน 5 หยด และปรับให้เป็นกลางด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มอล หยดต่างที่ละหยดพร้อมทั้งเขย่าหรือคนจนได้สีชมพูถาวร

3. เติมเอทิลแอลกอฮอล์ที่เป็นกลาง 50 มิลลิลิตร ลงในตัวอย่าง แล้วเขย่าอย่างแรงให้ตัวอย่างละลาย ถ้าละลายได้ไม่ดีให้อุ่นที่อุณหภูมิ 60 - 65°C

4. ไตเตรทสารละลายตัวอย่างด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มอล ขณะไตเตรทต้องเขย่าอย่างแรงจนกระทั่งได้สีชมพูคงที่อยู่ที่ประมาณ 1 นาที

5. คำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระจากสูตร

ร้อยละกรดไขมันอิสระในรูปกรดโอเลอิก

$$= \frac{\text{ปริมาตรต่างที่ใช้ (มิลลิลิตร)} \times \text{ความเข้มข้นต่าง (นอร์มอล)} \times 28.2}{\text{น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)}}$$

3. วิธีการหาปริมาณกลีเซอรอล

วิธีวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่าง 0.1000 กรัม ด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
2. ถ่ายตัวอย่างลงบีกเกอร์ เติมน้ำกลั่นประมาณ 50 มิลลิลิตร หยดโบรโมไทมอลบลูอินดิเคเตอร์ 5 - 7 หยด แล้วทำให้เป็นกรดด้วยสารละลายกรดซัลฟูริก 0.1 โมลต่อลิตร โดยสีของสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง บันทึกปริมาณสารละลายกรดที่ใช้
3. ทำสารละลายให้เป็นกลางด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.05 โมลต่อลิตรอย่างระมัดระวังจนได้สารละลายสีฟ้าซึ่งไม่มีสีเขียวอยู่เลย บันทึกปริมาณสารละลายต่างที่ใช้
4. ทำแบลนก์โดยใช้น้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร แทนตัวอย่างแล้วปฏิบัติเช่นเดียวกับข้อ 2 และข้อ 3 โดยใช้อินดิเคเตอร์ปรับความเป็นกรด - ต่าง ก่อนที่จะเติมสารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอดีต
5. ใช้ปิเปตดูดสารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอดีตมาครั้งละ 50 มิลลิลิตร ใส่ลงในสารละลายตัวอย่างและแบลนก์แก้วบีกเกอร์เบาๆ แล้วปิดด้วยกระดาษฟิวส์หรือใช้แผ่นอลูมิเนียมปิดให้สนิท ตั้งทิ้งไว้ในที่มืดที่อุณหภูมิห้อง (ไม่เกิน 35°C) เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเติมสารอีเทนไดออล 10 มิลลิลิตร แก้วบีกเกอร์เบาๆ แล้วตั้งทิ้งไว้ในที่มืดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 นาที
6. เติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตรรวม 300 มิลลิลิตร (น้ำกลั่นที่เติม เท่ากับ 300 - (ปริมาณน้ำกลั่น 50 มิลลิลิตร + ปริมาณโซเดียมเปอร์ไอโอดีต + สารละลายกรดซัลฟูริก 0.1 โมลต่อลิตร + สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.05 โมลต่อลิตร)) นำไปไตเตรตกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ (0.125 โมลต่อลิตร) หยดโบรโมไทมอลบลูอินดิเคเตอร์ 5 - 7 หยดสีสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีฟ้า เมื่อถึงจุดยุติแล้วบันทึกปริมาตรสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้จากบิวเรต ให้ละเอียดถึง 0.01 มิลลิลิตร

หมายเหตุ หากตัวอย่างเป็นของแข็งจำเป็นต้องใช้ความร้อนเล็กน้อยในขั้นตอนที่ 2. เพื่อให้เกิดการละลายดีขึ้น

วิธีคำนวณ

$$\text{ปริมาณกลีเซอรอล ร้อยละโดยน้ำหนัก} = \frac{9.209 \times N (T_1 - T_2)}{W}$$

โดยที่	N	คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเท่ากับ 0.125 โมลต่อลิตร
	T ₁	คือ ปริมาณของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไตเตรตกับตัวอย่าง (มิลลิลิตร)
	T ₂	คือ ปริมาณของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไตเตรตกับตัวแบลนก์ (มิลลิลิตร)
	W	คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ (กรัม)

4. การหาค่าพารามิเตอร์ที่ไม่มีในเอกสารอ้างอิง

ค่าความจุความร้อน (C_p) และค่าความร้อนของการก่อเกิด (ΔH_f) ของสารต่างๆที่ไม่มีในเอกสารอ้างอิง เช่น ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ และเมทิลเอสเทอร์

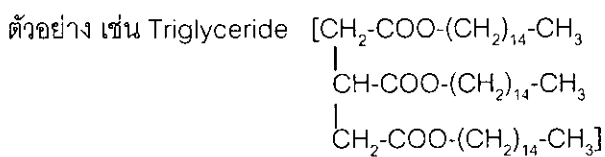
ตารางที่ ค.1 ค่าความจุความร้อนและค่าความร้อนการก่อเกิดของสารที่มีโครงสร้างต่างๆ

โครงสร้าง	ความร้อนการก่อเกิด (cal/mol) $\times 10^{-3}$	ความจุความร้อน (cal/mol.K)
-CH ₃	10.25	8.80
-CH ₂ -	-4.94	7.26
$\begin{array}{c} \\ -\text{CH} \\ \end{array}$	-1.29	5.00
-COO-	-79.8	14.5
-OH	-41.2	10.7
-CH=CH- (cis)	17.96	-
$\begin{array}{c} \\ =\text{CH} \end{array}$	-	5.10

ที่มา Perry and Green (1984)

4.1 การคำนวณค่าความร้อนของการก่อเกิด (ΔH_f) ของสาร

การคำนวณค่าความร้อนของการก่อเกิดของสารที่ไม่มีในเอกสารอ้างอิง โดยนำค่าความร้อนของการก่อเกิดของสูตรโครงสร้างมาบวกกัน



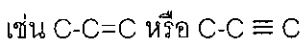
$$\Delta H_f (25^\circ\text{C}) = 54(-4.94) + (-1.29) + 3(10.25) + 3(-79.8)$$

$$= -476.7 \times 10^3 \text{ cal/mol}$$

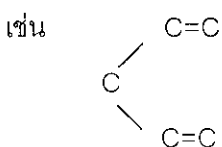
4.2 การคำนวณค่าความจุความร้อน (C_p) ของสาร

การคำนวณค่าความจุความร้อนของสารที่ไม่มีในเอกสารอ้างอิง โดยนำค่าความจุความร้อนของสูตรโครงสร้างมาบวกกัน ดังเงื่อนไขดังนี้

4.2.1 บวก 4.5 เพิ่ม ในกรณีที่คาร์บอนต่อกับคาร์บอนที่มีพันธะคู่หรือพันธะสาม



4.2.2 ถ้ามีหลายพันธะ บวกเพิ่มพันธะละ 4.5

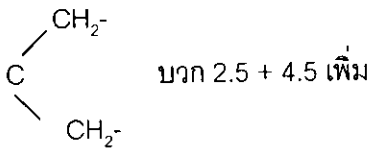


4.2.3 นอกจากนั้นไม่บวก 4.5 เพิ่ม

- ถ้าต่อกับ -CH₃ ไม่ต้องบวก 4.5

- ถ้าต่อกับ -CH₂ ให้บวก 2.5 แทนในหมู่แรกและ 4.5 ในหมู่ต่อไป

เช่น C-CH₂- บวก 2.5 เพิ่ม



- ถ้าต่อกับวงแหวนไม่ต้องบวกเพิ่ม

ตัวอย่าง เช่น 1, 4-pentadiene (H₂C=CH-CH₂-CH=CH₂)

$$\begin{aligned} C_{pL}(20^\circ\text{C}) &= 2(\text{CH}=\text{C}) + 2(-\text{CH}=\text{C}) + (-\text{CH}_2-) + \text{corrections noted} \\ &= 2(5.20) + 2(5.10) + 7.26 + 2.5 + 4.5 \\ &= 3.49 \text{ cal/g.mol.K} \end{aligned}$$

หรือ palmitic acid (CH₃-(CH₂)₁₄-COOH)

$$\begin{aligned} C_{pL}(20^\circ\text{C}) &= (\text{CH}_3) + 14(-\text{CH}_2-) + (-\text{COOH}) + \text{corrections noted} \\ &= (8.80) + 14(7.26) + 19.1 + 2.5 + 13(2.5) \\ &= 164.54 \text{ cal/g.mol.K} \end{aligned}$$

ที่มา Perry and Green (1984)

ภาคผนวก ง
คุณสมบัติทางกายภาพ

น้ำมันที่สกัดได้จากเนื้อปาล์มมีองค์ประกอบความเข้มข้นของกรดไขมัน (FAs) ดังนี้
ที่มา <http://en.wikipedia.org/wiki/>

Saturated (total: ร้อยละ 49.9)

Palmitic C16:0 ร้อยละ 44.3

Stearic C18:0 ร้อยละ 4.6

Myristic C14:0 ร้อยละ 1.0

Monounsaturated

Oleic C18:1 ร้อยละ 38.7

Polyunsaturated

Linoleic C18:2 ร้อยละ 10.5

สำหรับน้ำมันที่สกัดได้จากเมล็ดในปาล์มมีองค์ประกอบความเข้มข้นของกรดไขมัน (FAs) ดังนี้

Saturated (total: ร้อยละ 82)

Lauric C12:0 ร้อยละ 48.2

Myristic C14:0 ร้อยละ 16.2

Palmitic C16:0 ร้อยละ 8.4

Capric C10:0 ร้อยละ 3.4

Caprylic C8:0 ร้อยละ 3.3

Stearic C18:0 ร้อยละ 2.5

Monounsaturated

Oleic C18:1 ร้อยละ 15.3

Polyunsaturated

Linoleic C18:2 ร้อยละ 2.3

คุณสมบัติทางกายภาพของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันปาล์ม

1. กรดปาล์มมิติก (Palmitic acid)

Chemical name Palmitic acid

IUPAC name Hexadecanoic acid

Chemical formula C₁₆H₃₂O₂

Molecular mass 256.42 g/mol

<u>Density</u>	0.853 g/cm ³ at 62 °C
<u>Melting point</u>	63-64 °C
<u>Boiling point</u>	215 °C at 15 mmHg
<u>SMILES</u>	CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH

2. กรดโอเลอิก (Oleic acid)

<u>Chemical name</u>	Oleic acid
<u>IUPAC name</u>	cis-9-octadecenoic acid
<u>Chemical formula</u>	C ₁₈ H ₃₄ O ₂
<u>Molecular mass</u>	282.47 g/mol
<u>Density</u>	0.895 - 0.947 g/cm ³
<u>Melting point</u>	13 - 14°C
<u>Boiling point</u>	194 - 195°C
<u>SMILES</u>	CH ₃ (CH ₂) ₇ CH=CH(CH ₂) ₇ COOH

3. กรดสเตียริก (Stearic acid)

<u>Chemical name</u>	Stearic acid
<u>IUPAC name</u>	n-Octadecanoic acid
<u>Chemical formula</u>	C ₁₈ H ₃₆ O ₂
<u>Molecular mass</u>	284.47 g/mol
<u>Density</u>	0.847 g/cm ³ at 70°C
<u>Melting point</u>	69 - 70°C
<u>Boiling point</u>	383°C
<u>SMILES</u>	CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COOH

4. กรดไมริสติก (Myristic acid)

<u>Chemical name</u>	myristic acid
<u>IUPAC name</u>	Tetradecanoic acid
<u>Chemical formula</u>	C ₁₄ H ₂₈ O ₂
<u>Molecular mass</u>	228.36 g/mol
<u>Density</u>	0.8622 g/cm ³

<u>Melting point</u>	58.8°C
<u>Boiling point</u>	250.5°C at 100 mmHg
<u>SMILES</u>	CH ₃ (CH ₂) ₁₂ COOH

5. กรดไลโนเลอิก (Linoleic acid)

<u>Chemical name</u>	myristic acid, Tetradecanoic acid
<u>IUPAC name</u>	cis, cis-9,12-octadecadienoic acid
<u>Chemical formula</u>	C ₁₈ H ₃₂ O ₂
<u>Molecular mass</u>	280.44548 g/mol
<u>Density</u>	0.9 g/cm ³
<u>Melting point</u>	-5°C
<u>Boiling point</u>	-
<u>SMILES</u>	CH ₃ -(CH ₂) ₄ -(CH=CH-CH ₂) ₂ -(CH ₂) ₆ -COOH

6. เมทานอล (Methanol)

<u>Chemical name</u>	methanol, hydroxymethane
<u>IUPAC name</u>	methyl alcohol
<u>Chemical formula</u>	CH ₄ O
<u>Molecular mass</u>	32.04 g/mol
<u>Density</u>	0.7918 g/cm ³ , liquid
<u>Melting point</u>	-97°C
<u>Boiling point</u>	64.7°C
<u>SMILES</u>	CO
<u>Latent heat of vaporization</u>	240 cal/g or 1,008 J/g

6.1 สถานะของเหลว (Liquid properties)

<u>Std enthalpy change of formation, ΔH°_f</u>	-238.4 kJ/mol
<u>Standard molar entropy, S°</u>	127.2 J/(mol K)
<u>Heat capacity, C_p</u>	79.5 J/(mol K)

Latent heat, L_v 1102.4 KJ/Kg

6.2 สถานะแก๊ส (Gas properties)

Std enthalpy change of formation, ΔH_f° -201 KJ/mol

Standard molar entropy, S° 239.9 J/(mol K)

Heat capacity, C_p 44.06 J/(mol K)

7. น้ำหนักโมเลกุลของสาร (Molecular mass)

Triglyceride 849.5 g/mol

Diglyceride 597.0 g/mol

Monoglyceride 344.5 g/mol

ที่มา Leevijit (2004)

8. ความหนาแน่นของสาร (Density)

Palm oil 0.910 g/cm³

Methyl ester 0.8767 g/cm³

Methanol 0.7918 g/cm³

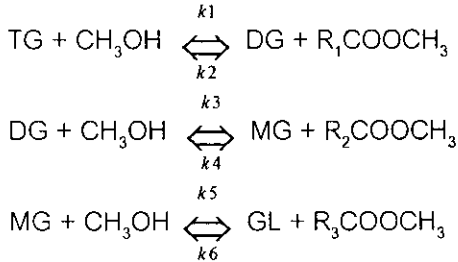
Glycerol 1.2613 g/cm³

ที่มา Leevijit (2004)

ภาคผนวก จ

ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาของสารและค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของสาร

กลไกของปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้



ตารางที่ จ.1 งานวิจัยของ Nouredini และ Zhu (1997) ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (k) ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 50°C

ปฏิกิริยา	ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (k), (L/mol.s)	ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E _a), (cal/mol)
TG->DG	k ₁ = 0.050	11,707
DG->TG	k ₂ = 0.110	8,482
DG->MG	k ₃ = 0.215	18,439
MG->DG	k ₄ = 1.228	13,433
MG->GL	k ₅ = 0.242	7,937
GL->MG	k ₆ = 0.007	10,992

ตารางที่ จ.2 งานวิจัยของ D.Darnoko et al. (2000) ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (k) ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60°C

ปฏิกิริยา	ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (k), (wt%min) ⁻¹	ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E _a), (cal/mol)
TG->DG	k ₁ = 0.018	14,700
DG->TG	-	-
DG->MG	k ₃ = 0.036	14,200
MG->DG	-	-
MG->GL	k ₅ = 0.112	6,400
GL->MG	-	-

ตารางที่ ๑.3 งานวิจัยของ Leevijit (2004) ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (k) ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60°C

ปฏิกิริยา	ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (k), (L/mol.s)	ค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (E _a), (cal/mol)
TG->DG	$k_1 = 1.057 \times 10^{-2}$	-
DG->TG	$k_2 = 0.000$	-
DG->MG	$k_3 = 1.184 \times 10^{-1}$	-
MG->DG	$k_4 = 8.187 \times 10^{-2}$	-
MG->GL	$k_5 = 1.310 \times 10^{-1}$	-
GL->MG	$k_6 = 2.011 \times 10^{-3}$	-