บทที่ 2

วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

2.1 วัสดุ

วัตถุดิบและสารเคมี

- น้ำมันปาล์ม
- โซเดียมไฮดรอกไซด์ NaOH (ความบริสุทธิ์ > ร้อยละ 99)
- เมทานอล MeOH (ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98.5)

หมายเหตุ : สารเคมีที่ใช้เป็นเกรดทางการค้า

2.2 อุปกรณ์

1. เครื่องคอมพิวเตอร์ (Computer)
2. ขวดรูปชมพู่ขนาด 2000 มิลลิลิตร (Flask)
3. กระบอกตวงขนาด 250 500 และ 1000 มิลลิลิตร (Cylinder)
4. บีกเกอร์ (Beaker)
5. เครื่องชั่งสาร (Digital weigh scales)
6. เตาไฟฟ้า (Stirring hotplate)
7. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Temperature controller)
8. เครื่อง Thin layer chromatography/Flame ionization detection (TLC/FID)

2.3 วิธีการทดลอง

2.3.1 กำหนดสมการเชิงอนุพันธ์ที่ใช้อธิบายกระบวนการผลิตเมทิลเอสเตอร์

สมการเชิงอนุพันธ์ที่ใช้แสดงดังสมการที่ 1.4-1.11 และ 1.14-1.16

2.3.2 เตรียมข้อมูลที่ใช้ในสมการอนุพันธ์

ในกรณีที่ไม่มีข้อมูล เช่น ค่าความจุความร้อน (C_p) และค่าความร้อนของการก่อเกิด (ΔH_f) ของสารต่างๆ จะใช้วิธีประมาณค่า ดังแสดงในตารางที่ 1.8

2.3.3 กำหนดวิธี (Algorithm) ในการแก้สมการเชิงอนุพันธ์

งานวิจัยนี้ใช้วิธีของรุงเง-คุตตา (ของกำลังสี่) สำหรับการแก้สมการอนุพันธ์สามัญ ดังแสดงในสมการ 1.20

2.3.4 ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

การหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตเมทิลเอสเตอร์ในถังปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ที่อัตราการผลิตไบโอดีเซล 6 ลิตรต่อนาที โดยตัวแปรที่ทำการศึกษา มีดังนี้

- อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (Mole ratios)

ศึกษาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 8:1 10:1 12:1 และ 15:1

- อุณหภูมิของปฏิกิริยา (Reaction temperature, T)

ศึกษาช่วงอุณหภูมิของปฏิกิริยา 50-70 ^{o}C

- เวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ (Resident time, τ_m)

ศึกษาเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์คือ 10 20 30 40 และ 50 นาที

$$\tau_m = \frac{V}{v_0} \qquad (2.1)$$

โดยที่ τ_m คือ เวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ (min)

V คือ ปริมาตรของถังปฏิกรณ์ (L)

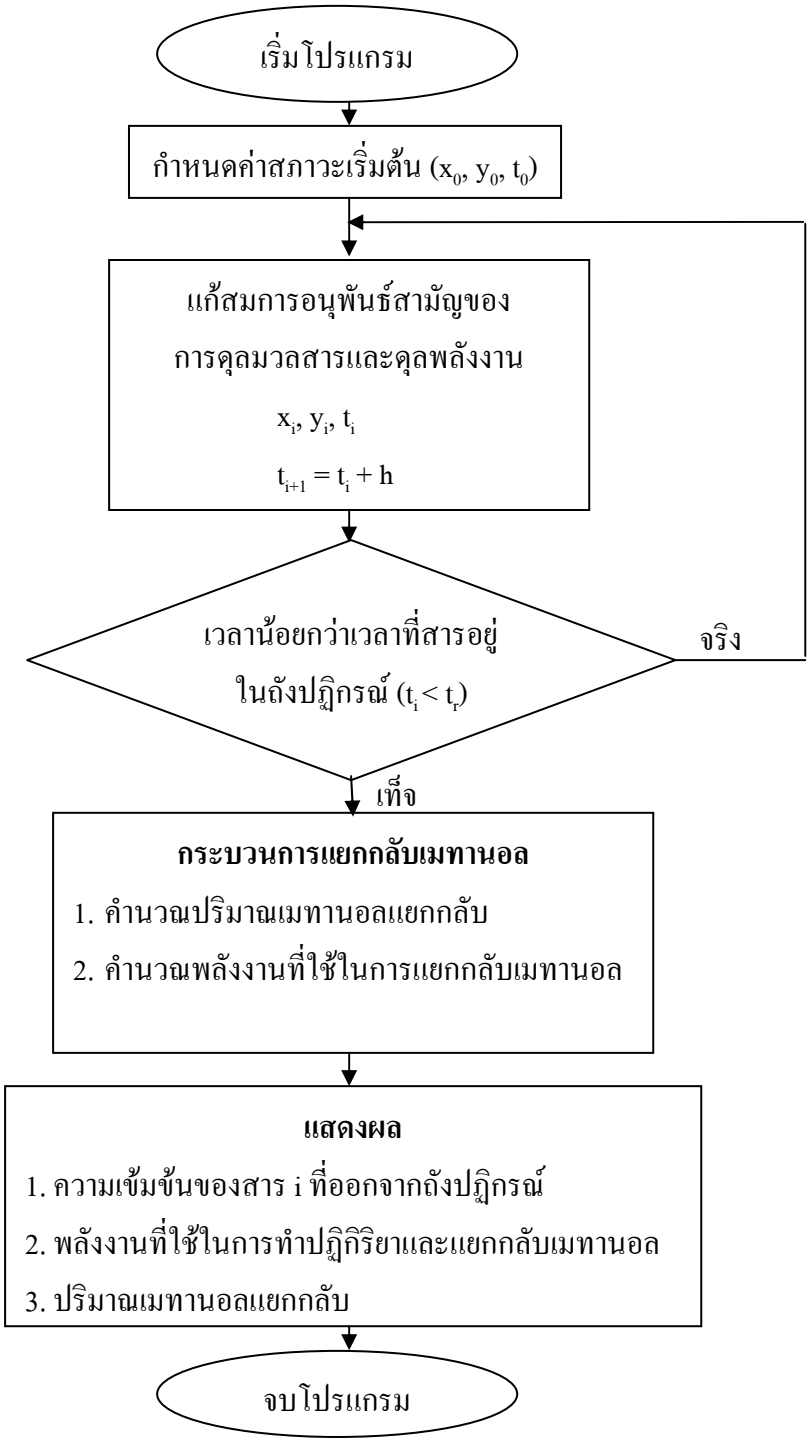
v_0 คือ อัตราการไหลเชิงปริมาตร (L/min)

ที่มา วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา (2544)

2.3.5 หาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเมทิลเอสเตอร์

โดยจะพิจารณาผลของอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม อุณหภูมิของปฏิกิริยา และเวลาที่สารอยู่ในถังปฏิกรณ์ ที่มีผลต่อค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอร์ และต้นทุนการผลิตไบโอดีเซล ดังสมการที่ 1.12-1.13 และ 1.23-1.25

2.3.6 แผนผังของโปรแกรม (Flowchart) แสดงดังภาพประกอบที่ 2.1



ภาพประกอบที่ 2.1 แผนผังของโปรแกรม

2.3.7 ศึกษาการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเตอร์

ทำการศึกษาการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเตอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของเมทานอลและน้ำมันปาล์ม โดยพิจารณาจากตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อเวลาในการการแยกชั้นของเมทิลเอสเตอร์และกลีเซอรอล คือ

- อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (R) โดยทำการศึกษาอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 3 ค่า ได้แก่ 6:1 10:1 และ 15:1 ตามลำดับ

- อัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสมต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังตกจม (H/D) โดยในงานวิจัยนี้ใช้กระบอกตวงขนาด 250 500 และ 1000 มิลลิลิตร (กระบอกตวงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.8 4.8 และ 6.1 เซนติเมตร ตามลำดับ) เป็นถังตกจม

2.3.7.1 การเตรียมน้ำมันปาล์ม

น้ำมันปาล์มที่ใช้ต้องมีการดึงกรดไขมันอิสระ (Free fatty acids) ออกจากน้ำมันโดยทำการ Preesterification เพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระให้ต่ำกว่าร้อยละ 1 ก่อนนำไปสู่การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยงานวิจัยนี้ใช้น้ำมันปาล์มโอเลอินจากเนื้อปาล์มที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระให้ต่ำกว่าร้อยละ 1 แล้ว

2.3.7.2 การเตรียมสารละลายเมทานอล

การเตรียมสารละลายเมทานอล งานวิจัยนี้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส คือโซเดียม-ไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้นร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม ละลายในเมทานอล โดยปริมาณเมทานอลที่ใช้ขึ้นกับอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ทำปฏิกิริยา แสดงดังภาพประกอบที่ 2.2 ซึ่งสารเคมีที่ใช้เป็นเกรดทางการค้าเพราะหาได้ง่ายและราคาถูก

ภาพประกอบที่ 2.2 สารละลายเมทานอลกับโซเดียมไฮดรอกไซด์

2.3.7.3 การทำปฏิกิริยา

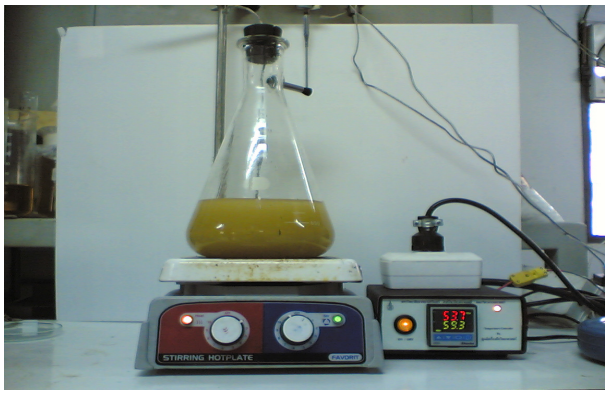
ป้อนน้ำมันปาล์มและสารละลายเมทานอลเข้าสู่ปฏิกรณ์แบบกะ โดยควบคุมตัวแปรที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิของปฏิกิริยาและเวลาในการทำปฏิกิริยา เป็นต้น ซึ่งการทดลองนี้ศึกษาที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 60 ^{o}C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 40 นาที แสดงดังภาพประกอบที่ 2.3

1. การทดลองอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1 เตรียมน้ำมันปาล์ม 945.05 ลูกบาศก์เซนติเมตร เมทานอลปริมาตร 243.04 ลูกบาศก์เซนติเมตร และโซเดียม-ไฮดรอกไซด์ 1.72 กรัม

2. การทดลองอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 10:1 เตรียมน้ำมันปาล์ม 945.05 ลูกบาศก์เซนติเมตร เมทานอลปริมาตร 405.06 ลูกบาศก์เซนติเมตร และโซเดียม-ไฮดรอกไซด์ 1.72 กรัม

3. การทดลองอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 15:1 เตรียมน้ำมันปาล์ม 945.05 ลูกบาศก์เซนติเมตร เมทานอลปริมาตร 607.59 ลูกบาศก์เซนติเมตร และโซเดียม-ไฮดรอกไซด์ 1.72 กรัม

หมายเหตุ : น้ำหนักโมเลกุลและความหนาแน่นของสาร (ภาคผนวก จ)

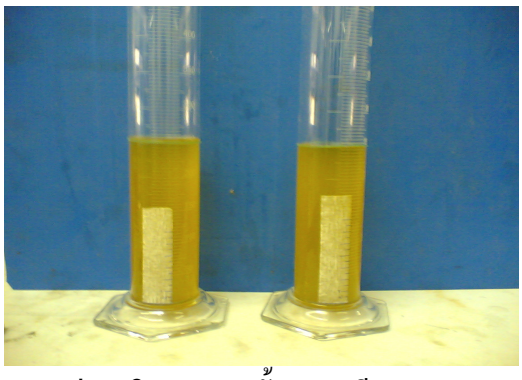


ภาพประกอบที่ 2.3 การทำปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์แบบกะ

2.3.7.4 การแยกชั้นของกลีเซอรอล

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากถังปฏิกรณ์จะถูกป้อนเข้าสู่ถังตกจม เพื่อทำการศึกษาการแยกชั้นระหว่างกลีเซอรอลและเมทิลเอสเตอร์ โดยศึกษาตัวแปร คือ เวลาในการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเตอร์

1. ศึกษาอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (R) โดยการนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 10:1 และ 15:1 ป้อนสู่กระบอกตวงขนาด 500 มิลลิลิตร ที่ได้ทำการขีดระดับวัดความสูงของกลีเซอรอล โดยใส่สารผสมครั้งละ 250 มิลลิลิตร จากนั้นทำการวัดความสูงของกลีเซอรอลที่เวลาต่างๆ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2.4

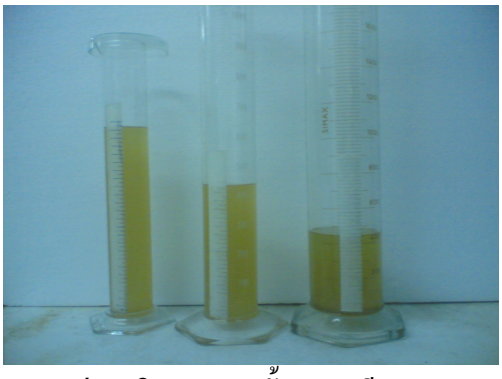


ก่อนเกิดการแยกชั้นของกลีเซอรอล

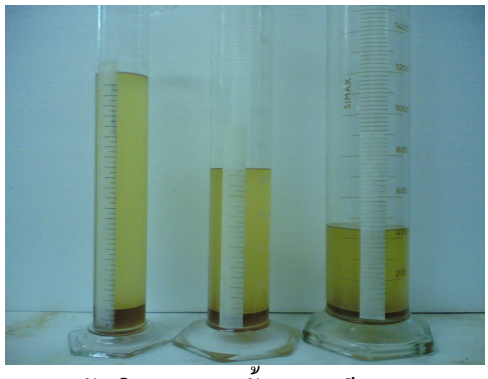
หลังเกิดการแยกชั้นของกลีเซอรอล

ภาพประกอบที่ 2.4 การแยกชั้นที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มต่างกัน

2. ศึกษาอัตราส่วนของส่วนสูงของสารผสม (ปริมาตร 250 มิลลิลิตร) ต่อขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางของถังตกจม (H/D) โดยการนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 ป้อนสู่กระบอกตวงขนาด 250 500 และ 1000 มิลลิลิตร (กระบอกตวงมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3.8 4.8 และ 6.1 ตามลำดับ) ที่ได้ทำการขีดระดับวัดความสูงของกลีเซอรอล ตามลำดับ โดยใส่สารผสมครั้งละ 250 มิลลิลิตร จากนั้นทำการวัดความสูงของกลีเซอรอลที่เวลาต่างๆ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 2.5



ก่อนเกิดการแยกชั้นของกลีเซอรอล



หลังเกิดการแยกชั้นของกลีเซอรอล

ภาพประกอบที่ 2.5 การแยกชั้นที่เส้นผ่าศูนย์กลางของถังตกจมต่างกัน

ส่วนของสารตั้งต้นที่เหลือและสารที่เกิดขึ้นระหว่างการทำปฏิกิริยาคือ เมทานอล ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ โดยเมทานอลจะละลายอยู่ทั้งในส่วนของเมทิลเอสเตอร์และกลีเซอรอล สามารถแยกได้โดยการให้ความร้อนเพื่อให้เมทานอลระเหยออก ในส่วนของไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ส่วนใหญ่จะละลายอยู่ในเมทิล-เอสเตอร์ ซึ่งสารตั้งต้นเหล่านี้ยากแก่ที่จะแยกออกจากเมทิลเอสเตอร์ เพราะฉะนั้นจะต้องควบคุมปริมาณสารตั้งต้นตั้งแต่ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาเพื่อให้เหลือสารตั้งต้นเหล่านี้น้อยที่สุด (ไม่มากเกินข้อกำหนดของมาตรฐานไบโอดีเซล ภาคผนวก ช)

2.3.8 วิธีการหาความสัมพันธ์ของการแยกชั้นระหว่างกลีเซอรอลและเมทิลเอสเตอร์

นำข้อมูลที่ได้จากการทดลองในข้อ 2.3.7 หาความสัมพันธ์ของการแยกชั้นระหว่างกลีเซอรอลและเมทิลเอสเตอร์ โดยมีตัวแปรหลัก 2 ตัว คือ อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม และอัตราส่วนระหว่างส่วนสูงของสารผสมต่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังตกจม โดยมีตัวแปรตาม คือ เวลาในการแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเตอร์ ในการศึกษาหาสมการความสัมพันธ์การแยกชั้นของกลีเซอรอลและเมทิลเอสเตอร์ จะอาศัยหลักการ Lease square method ในการหาค่าคงที่ของสมการ โดยทำ minimize $\sum(Y_i - \hat{Y}_i)^2$ แสดงดังสมการที่ 2.3 หลังจากนั้นคำนวณหาค่า R-square หรือเรียกอีกชื่อหนึ่งว่า “สัมประสิทธิ์ของการกำหนด” เพื่อแสดงว่าสมการที่ได้มาสามารถแทนความสัมพันธ์ของข้อมูลจริงได้มากน้อยเพียงใด

2.3.8.1 หลักการประมาณค่าโดยใช้ค่า R-square

ค่า R-square (ค่า R-square: ตัวเลขตั้งแต่ 0 ถึง 1 ที่แสดงความใกล้ชิดของค่าที่ประมาณการได้กับเส้นแนวโน้มซึ่งสัมพันธ์กับข้อมูลที่แท้จริง แสดงดังสมการที่ 2.2-2.4 ซึ่งถ้าค่า R-square อยู่ที่ 1 หรือใกล้ 1 แสดงว่าความแม่นยำของสมการที่ประมาณได้ค่อนข้างสูง ยอมรับได้

$$R^2 = 1 - \frac{SSE}{SST} \tag{2.2}$$

$$SSE = \sum(Y_i - \hat{Y}_i)^2 \tag{2.3}$$

$$SST = (\sum Y_i^2) - \frac{(\sum Y_i)^2}{n} \tag{2.4}$$

โดยที่ Y_i คือ ค่าของข้อมูลจริงที่ได้จากการทดลอง

$\hat{Y}_i$ คือ ค่าของการประมาณ

n คือ จำนวนชุดของข้อมูลจริง

ที่มา http://en.wikipedia.org/wiki/Coefficient_of_determination