

ปฏิกิริยาเอทานอลในไลซีสแบบกะของปาล์มโอเลอินโดยใช้อัลตราโซนิกส์

Batch Ethanolysis Reaction of Palm Olein Assisted by Ultrasonication

เจริญ ชินวานิชย์เจริญ¹, วิโรจนา เรืองประเทืองสุข^{1*}, เอกชัย สุธีรศักดิ์² และ ทิรวัดน์ จิตตรง¹

Charoen Chinwanitchaen¹, Wirojana Ruengphrathuengsuka^{1*}, Ekkachai Sutherasak²

and Thirawat Jittrong¹

¹ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

² ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

¹ Chemical Engineering Department, Faculty of Engineering, Burapha University

² Mechanical Engineering Department, Faculty of Engineering, Burapha University

Received : 8 August 2018

Accepted : 4 October 2018

Published online : 8 October 2018

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาเอทานอลในไลซีสแบบกะระหว่างเอทานอลกับน้ำมันปาล์มโอเลอินที่อัตราส่วนโมลเท่ากับ 6:1 มีตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมเฮกซาทริโบสเฟต (ร้อยละ 1.55 โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มโอเลอิน) ณ อุณหภูมิเริ่มต้นเท่ากับ 60 °C เพื่อสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลด้วยการใช้พลังงานคลื่นอัลตราโซนิกส์ในการกวนผสม จากการปรับขนาดแอมพลิจูดและรอบพัลส์ พบว่า ณ อัตราการใช้พลังงานต่อมวล 37.96 W/kg อุณหภูมิของสารผสมจะเพิ่มขึ้นจาก 60 °C เป็น 60.30 °C, 60.50 °C, 61.00 °C และ 62.00 °C ภายหลังการกวนผสม 0.25 นาที, 0.50 นาที, 1.00 นาที และ 3.00 นาที ตามลำดับ และสามารถสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์มากกว่า 96.5 % ภายในเวลา 3 นาที (ใช้พลังงาน 640.58 W/kg) และ 9 นาที (ใช้พลังงาน 37.96 W/kg) จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเอทานอลในไลซีสในการศึกษานี้สอดคล้องกับแบบจำลองจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งเทียม โดยค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยา (ซึ่งมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล) มีค่าลดลงจาก 2.3664 เป็น 2.1252, 1.9857, 1.9123 และ 1.8980 นาที⁻¹ เมื่อ สัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่นลดลงจาก 1.00 เป็น 0.90, 0.70, 0.50 และ 0.30, ตามลำดับ และแบบจำลองนี้บ่งชี้ว่าอัตราปฏิกิริยาเอทานอลในไลซีสจะสูงมากภายใน 1 นาทีแรกหลังจากการกระตุ้น และอัตราปฏิกิริยาจะช้าลงจนเข้าสู่ภาวะสมดุลภายในเวลา 10-15 นาที และพบว่าเวลาในการสังเคราะห์เพื่อให้ร้อยละผลได้ที่เท่ากันจะลดลง เมื่อเพิ่มอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล เช่น เวลาในการสังเคราะห์ลดลงจาก 9.0 นาที เป็น 5.8, 5.4 และ 3.0 นาที ณ ร้อยละผลได้ เท่ากับ 91.94 เมื่อเพิ่มอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลจาก 37.96 W/kg เป็น 75.92, 188.22 และ 352.22 W/kg ตามลำดับ

คำสำคัญ : ไบโอดีเซล, เอทิลเอสเทอร์, อัลตราโซนิกส์, อัลตราโซนิเคชัน

*Corresponding author. E-mail: wirojana@eng.buu.ac.th

Abstract

In present work, the batch ethanolysis of an ethanal/palm olein molar ratio of 6:1, KC_2H_4OH as catalyst (1.55 wt.% of oil) at 60 °C synthesizing ethyl ester (POEE) and glycerol using ultrasonic irradiation was investigated. The reaction was activated by sets of various percentages of amplitude and pulse cycles. The mixture temperature, at 37.96 W/kg, was increased from 60.00 °C to 60.30 °C, 60.50 °C, 61.00 °C and 62.00 °C at 0.25, 0.50, 1.00, and 3.00 minutes, respectively. More than 96.5 % ethyl ester were produced between 3 minutes (at 640.58 W/kg) and 9 minutes (37.96 W/kg). This ethanolysis reaction followed the pseudo first-order kinetic model and the reaction rate constant was increased from 1.4036 min^{-1} at 20 % amplitude to 2.3664 min^{-1} at 100 % amplitude during continuous ultrasonication. At 100 % amplitude, as decreasing the pulse cycle from 1.00 to 0.90, 0.70, 0.50 and 0.30, the reaction rate constant was decreased from 2.3664 to 2.1252, 1.9857, 1.9123 and 1.8980 min^{-1} , respectively. The kinetic model indicated very high reaction rate within the first minute and slow down toward equilibrium within 10-15 minutes. It was found that the reaction time to synthesize the same percentage of yield would decrease as increasing the electrical energy per mass. For example, the reaction time for 91.94 % Yield was reduced from 9.0 minutes to 5.8, 5.4 and 3.0 minutes as increasing the electrical power consumption from 37.96 W/kg to 75.92, 188.22 and 352.22 W/kg, respectively.

Keywords : biodiesel, ethyl ester, ultrasonic, ultrasonication

บทนำ

ไบโอดีเซลหรือเอสเตอร์เป็นเชื้อเพลิงทางเลือกหนึ่งซึ่งได้รับความสนใจ เพราะสามารถผลิตจากการนำน้ำมันพืชซึ่งมาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยมีกรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งเรียกว่าทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน (Transesterification) เพื่อสังเคราะห์เมทิลเอสเตอร์หรือเอทิลเอสเตอร์ (Sakthivel *et al.*, 2014; Venkateswara, 2016) โดยที่ผ่านมานิยมใช้เมทานอลในการผลิตไบโอดีเซลเนื่องจากหาได้ง่าย ราคาถูก ปฏิกิริยาไม่ซับซ้อน และทำให้บริสุทธิ์ได้ง่าย แต่เมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม มีจุดเดือดต่ำและมีความเป็นพิษสูง (Venkateswara, 2016; Noipin & Kumar, 2014) หากมีการรั่วไหลอาจเกิดอันตรายขั้นร้ายแรง จึงเริ่มนำเอทานอลซึ่งผลิตได้จากวัตถุดิบทางการเกษตร เช่น น้ำตาล อ้อย หรือแป้ง ผลิตไบโอดีเซล แม้ว่าเอทานอลจะมีราคาแพงกว่าเมทานอล แต่เอทานอลมีค่าความเป็นพิษต่ำกว่าและละลายในน้ำมันพืชได้ดีกว่าเมทานอล (Alamu *et al.*, 2008) เอทานอลทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาจะเรียกว่า ปฏิกิริยาเอทานอลไลซิส (Ethanolysis) ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือเอทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid ethyl ester; FAEE) และกลีเซอรอล แม้ว่าอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชตามปริมาณสารสัมพันธ์ คือ 3:1 แต่โดยทั่วไปจะนิยมใช้เอทานอลที่ปราศจากน้ำหรือแอนไฮดรัสเอทานอล (ร้อยละ 99.5) ต่อน้ำมันจากเนื้อปาล์มที่อัตราส่วนโมลระหว่าง 6:1 ถึง 18:1 มีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักน้ำมัน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 60 °C กวนผสมประมาณ 120 นาที ได้เอทิลเอสเตอร์เฉลี่ยร้อยละ 95.8 หากใช้เวลานานเกินไปจะส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเอสเตอร์ลดลงเนื่องการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (Eevera *et al.*, 2009) ส่งผลให้สูญเสียเอสเตอร์ นักวิจัยหลายกลุ่ม (Feuge & Grose, 1949; Freedman *et al.*, 1986; Gupta *et al.*, 2007) ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน 6:1, 9:1 และ 12:1 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สูงขึ้นตามลำดับ แต่ในกรณีใช้มากเกินไปคือ 14:1 เอทิลเอสเตอร์ที่ได้จะลดลงเพราะปริมาณแอลกอฮอล์จะเพิ่มการละลายของเอทิลเอสเตอร์

ในวิทยาศาสตร์เชิงคอล (Enciner *et al.*, 2002) ทำให้สูญเสียเอทิลเอสเทอร์ ต่อมานักวิจัยในประเทศไทย (Patchana & Santikunaporn, 2012) สังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มและเอทานอลที่ปราศจากน้ำ (ร้อยละ 99.9) และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ร้อยละ 1 พบว่า อัตราส่วนโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่เหมาะสมคือ 9:1 ระยะเวลาการทำปฏิกิริยาในช่วง 30 ถึง 45 นาที โดยมีปริมาณของเอทิลเอสเทอร์ร้อยละ 96.5 และเมื่อเร็ว ๆ นี้ นักวิจัย (Noipin & Kumar, 2014) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาระหว่าง 40 ถึง 75 °C อัตราส่วนโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มระหว่าง 6:1 ถึง 18:1 โดยใช้ KOH ระหว่างร้อยละ 0.4 ถึง 2.0 โดยน้ำหนัก พบว่า ได้ปริมาณเอทิลเอสเทอร์มากที่สุดเมื่ออุณหภูมิการทำปฏิกิริยาสูงกว่า 60 °C และใช้ KOH ประมาณร้อยละ 0.5 ถึง 0.8 โดยน้ำหนัก

นอกจากการกวนผสมสารเชิงกลแล้ว นักวิจัยพบว่าคลื่นอัลตราโซนิคส์สามารถกวนผสมสารได้เช่นกัน (Colucci *et al.*, 2005; Wu *et al.*, 2007; Gogate *et al.*, 2006; Gogate, 2008; Yin *et al.*, 2012) ศึกษาการใช้คลื่นเสียงอัลตราโซนิคส์ในปฏิกิริยาเคมีและกระบวนการทางเคมี เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงแอมพลิจูดและสัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่นอัลตราโซนิคส์ส่งผลให้สารผสมเกิดการหดตัวและขยายตัวสลับกันไป ทำให้เกิดความร้อนและความปั่นป่วนที่รุนแรง (Leonelli & Mason, 2010) และทำให้เกิดโฟรงได้ดีขึ้นและเพิ่มอัตราการเกิดอิมัลชัน (Mahamuni & Adewuyi, 2009) เป็นการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาและลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ประกอบกับเป็นการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ความหนืดของน้ำมันพืชลดลง ส่งผลให้อัตราปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่อุณหภูมิไม่ควรเกินจุดเดือดของแอลกอฮอล์ (Refaat, 2010) เนื่องจากการระเหยของเอทานอลทำให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ลดลง (Eevera *et al.*, 2009) ขณะที่ (Chand *et al.*, 2010; Kumar *et al.*, 2010) ใช้คลื่นแบบจังหวะ (Pulse Mode) พบว่า การปล่อยคลื่น 5 วินาทีและปิด 25 วินาที สลับกันจะได้ร้อยละผลได้ เอทิลเอสเทอร์ (%Yield) สูงที่สุดคือร้อยละ 96 ภายในเวลา 90 วินาที และในการปล่อยคลื่นแบบต่อเนื่อง (Continuous Mode) จะได้ %Yield เพียงร้อยละ 86 ที่เวลา 15 วินาที (Singh *et al.*, 2007) พบว่าการเพิ่มแอมพลิจูดทำให้ %Yield เพิ่มขึ้นที่เวลา 5 นาที แต่หากทำปฏิกิริยานานกว่า 10 นาทีควรใช้แอมพลิจูดต่ำ และ %Yield สูงที่สุดควรใช้พลังงานระหว่าง 125-215 กิโลจูล

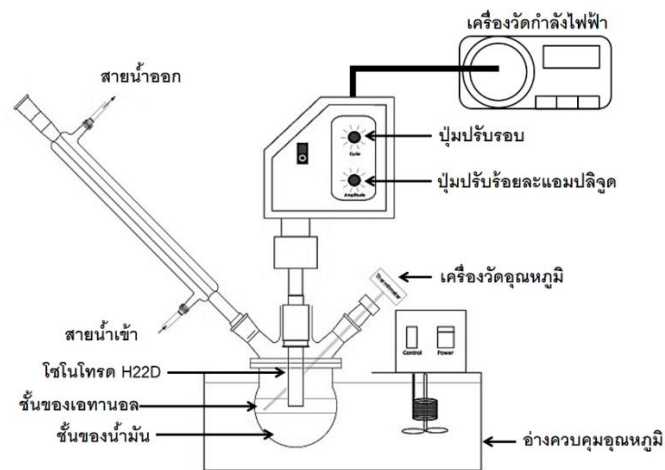
สำหรับการศึกษาแบบจำลองของปฏิกิริยาเคมีนั้น กลุ่มนักวิจัย (Meneghetti *et al.*, 2006; Issariyakul *et al.*, 2007; Joshi *et al.*, 2010; Dorado *et al.*, 2004; Kulkarni *et al.*, 2007) ศึกษาแบบจำลองปฏิกิริยาทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอทานโนไลซิสเพื่อทำนายร้อยละผลได้ และค่าตัวแปรต่าง ๆ พบว่า ปฏิกิริยาเอทานโนไลซิสด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์จะเกิดปฏิกิริยาช้ากว่าปฏิกิริยาเมทานโนไลซิส ต่อมามีการศึกษาเพิ่มเติมและพบว่าคลื่นอัลตราโซนิคส์จะกวนผสมสารดีกว่าการกวนเชิงกลสำหรับของผสมในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Marjanovic *et al.*, 2010) โดยสารผสมจะเป็นระบบเสมือนเอกพันธ์ ซึ่งปฏิกิริยาถูกควบคุมโดยปฏิกิริยาเคมี และพบว่าปฏิกิริยาเอทานโนไลซิสจะเริ่มต้นด้วยอัตราเร็วในเวลาสั้น ๆ จากนั้นจะช้าลงและเข้าสู่สมดุล และในช่วงเวลาเดียวกัน นักวิจัย (Silva *et al.*, 2009) ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการเกิดปฏิกิริยาเอทานโนไลซิสของ Castor oil โดยใช้แบบจำลองจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งแบบไม่ผันกลับ (Irreversible first-order kinetic model) และพบว่าค่าพลังงานกระตุ้น (Activation Energy) เท่ากับ 70.6 กิโลจูลต่อโมล และจากศึกษาปฏิกิริยาเอทานโนไลซิสที่เกิดจากการกวนเชิงกลและการกวนด้วยคลื่นอัลตราโซนิคส์ของน้ำมันทานตะวันกับน้ำมันเมล็ดฝ้าย (Georgogianni, *et al.*, 2008) โดยใช้แบบจำลองสมการอันดับหนึ่งและสมการอันดับสอง พบว่าแบบจำลองสมการอันดับหนึ่งสามารถใช้เป็นแบบจำลองได้ดีกว่าเมื่อเทียบกับผลการทดลอง

ดังนั้น เพื่อศึกษาอิทธิพลของพลังงานคลื่นอัลตราโซนิคส์ต่อปฏิกิริยาเอทานโนไลซิสของเอทานอลและน้ำมันปาล์มต่อการผลิตเอทิลเอสเทอร์ งานวิจัยนี้จะศึกษาอิทธิพลของการเปลี่ยนแปลงขนาดแอมพลิจูด และสัดส่วนเวลารอบในการ

ปล่อยคลื่นอัลตราโซนิกส์หรือปริมาณการจ่ายพลังงานไฟฟ้า ต่ออุณหภูมิ ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเอทานอลไอซิส ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ และปริมาณเอทิลเอสเทอร์ต่อหน่วยพลังงานไฟฟ้า

วิธีดำเนินการวิจัย

การสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์ได้ดำเนินการในห้องปฏิบัติการวิจัยเชื้อเพลิงและพลังงานชีวมวล ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ด้วยปฏิกิริยาเอทานอลไอซิสแบบกะโดยใช้น้ำมันปาล์มโอเลอิน (ผ่านการต้มไล่ความชื้นที่ 110 °C เป็นเวลา 30 นาที) 100.00 กรัม (0.1180 โมล) ทำปฏิกิริยากับเอทานอล (Merck, ความบริสุทธิ์ร้อยละ 99.9) 32.59 กรัม (0.7084 โมล) มีโพแทสเซียมเอทอกไซด์ (Sigma Aldrich, ความบริสุทธิ์ร้อยละ 95) 1.55 กรัม (ร้อยละ 1.55 โดยน้ำหนักของน้ำมัน) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในขวดก้นกลม (Pyrex ขนาด 500 มิลลิลิตร) ควบคุมอุณหภูมิเริ่มต้นที่ 60 °C (ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ Setamatic Thermostir) และทำการกวนผสมโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกส์ (Hielscher UP400S กำลัง 400 W ความถี่ 24kHz) ที่ส่งผ่านคลื่นด้วยแท่งไทเทเนียมโซโนโทรด (Sonotrode H22D ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 22 มิลลิเมตร ความยาว 100 มิลลิเมตร) ที่ปรับขนาดแอมพลิจูดที่ร้อยละ 20, 40, 60, 80, 100 โดย ณ แอมพลิจูดต่าง ๆ จะปล่อยคลื่นเป็นสัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่นต่อวินาที (fractional pulse cycle time) เท่ากับ 0.3, 0.5, 0.7, 0.9 และ 1.0 (0.3 คือการปล่อยคลื่น 0.3 วินาที สลับกับการหยุดปล่อยคลื่น 0.7 วินาที และรอบเท่ากับ 1.0 คือปล่อยคลื่นอย่างต่อเนื่อง) โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาแต่ละกะเท่ากับ 0.083, 0.067, 0.25, 0.5, 1, 3, 5, 7, 10 และ 15 นาที ทั้งนี้จะทำการวัดอุณหภูมิด้วยเทอร์โมมิเตอร์และวัดปริมาณพลังงานไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเครื่องอัลตราโซนิกส์ด้วยเครื่องวัดกำลังไฟฟ้าตลอดการทดลอง ดังมีรายละเอียดตามภาพที่ 1 (Jitrong, 2015)



ภาพที่ 1 อุปกรณ์การสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์แบบกะโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกส์ (Jitrong, 2015)

เมื่อครบกำหนดเวลาของแต่ละกะ จะทำการหยุดปฏิกิริยาโดยการเติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (ความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก) จำนวน 10 กรัม และทำการกวนผสม จากนั้นบรรจุสารผสมที่ได้ในกรวยแยกเพื่อแยกชั้นระหว่างชั้นของเอทิลเอสเทอร์ (ชั้นบน) และชั้นของกลีเซอรอล (ชั้นล่าง) เมื่อสารทั้งสองแยกชั้นกันแล้ว จึงทำการไขชั้นของกลีเซอรอลทิ้ง และนำชั้นของเอทิลเอสเทอร์มาล้างด้วยน้ำเปล่าและทำการกวนโดยการเติมฟองอากาศ จากนั้นนำไปแยกชั้นระหว่างเอทิลเอสเทอร์และน้ำในกรวยแยก ไขน้ำทิ้ง และทำการล้างซ้ำจนกว่าพีเอช (pH) ของน้ำก่อนล้างและหลังล้างมีค่าเท่ากัน จากนั้นนำ POEE ที่ได้ไปต้มไล่ที่อุณหภูมิ 110 °C จนน้ำระเหยออกหมด นำเอทิลเอสเทอร์ที่ได้ไปชั่งน้ำหนักและเก็บไว้ในขวดเก็บตัวอย่าง เพื่อการวิเคราะห์ปริมาณตามวิธี EN 14103 (เครื่อง gas chromatography รุ่น Varian

CP3800, Capillary Column CP-Sil 8 CB, ความยาว 25 เมตร, ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางภายใน 0.53 มิลลิเมตร, ความหนาของชั้นฟิล์ม 0.15 ไมโครเมตร) โดยใช้ Ethyl Heptadecanoate (Tokyo Chemical Industry Co., Ltd., ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97) เป็นสารมาตรฐานภายใน (Internal Standard)

ผลการวิจัย

การสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์ (POEE) โดยใช้พลังงานคลื่นอัลตราโซนิคส์กวนผสมของผสมระหว่างปาล์มโอเลอินและเอทานอล (อัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 6:1) โดยมีโพแทสเซียมเอทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิเริ่มต้น 60 °C ภายใต้การใช้พลังงานจากการ กำหนดร้อยละของแอมพลิจูด (ความรุนแรงในการกวนผสมซึ่งอาจส่งผลต่อการเกิดฟองขนาดเล็ก ๆ (Cavitation or bubble nucleation)) และค่าสัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่นอัลตราโซนิคส์ ซึ่งสัมพันธ์กับปริมาณพลังงานที่ปล่อยจากเครื่องอัลตราโซนิคส์ โดยผลจากการตรวจวัดและคำนวณ %POEE ตามวิธี EN 14103 พบว่ามีค่าความคลาดเคลื่อนของ %POEE เฉลี่ยร้อยละ 1.48

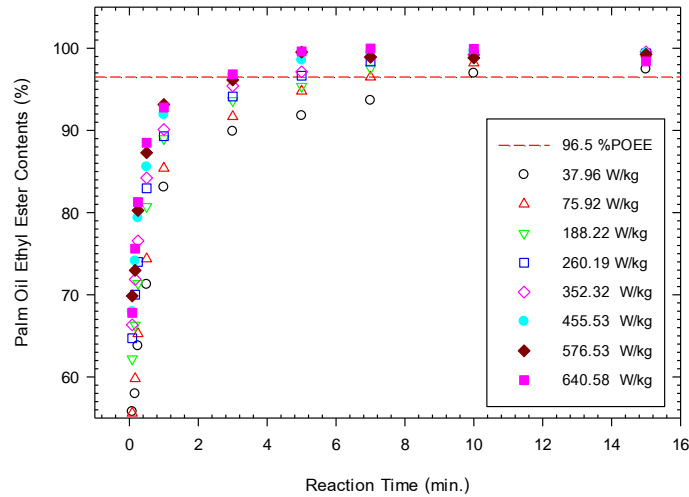
ตารางที่ 1 แสดงค่าอุณหภูมิของสารผสมจากปฏิกิริยาเอทานอลโซนิคส์กับเวลา ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล พบว่า เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น อุณหภูมิของสารผสมเพิ่มขึ้น (ณ อัตราการใช้พลังงานต่อมวล 37.96 W/kg เวลา 0.25 นาที, 0.50 นาที, 1.00 นาที และ 3.00 นาที อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นจาก 60.00 °C เป็น 60.30 °C, 60.50 °C, 61.00 °C และ 62.00 °C ตามลำดับ) และเมื่อเพิ่มอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล อุณหภูมิก็เพิ่มขึ้นด้วย (ณ เวลา 1 นาที อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลเท่ากับ 37.96, 352.32, 576.53, และ 640.58 W/kg อุณหภูมิจะเพิ่มขึ้นจาก 60.00 °C เป็น 61.00 °C, 64.70 °C, 66.00 °C และ 68.50 °C ตามลำดับ)

ตารางที่ 1 อุณหภูมิของสารผสมจากปฏิกิริยาเอทานอลโซนิคส์กับเวลา ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลต่าง ๆ

| เวลาการเกิด ปฏิกิริยา (min.) | อุณหภูมิของสารผสมจากปฏิกิริยาเอทานอลโซนิคส์ (°C) | | | | | | | |
|------------------------------------|--|-------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| | ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล (W/kg) | | | | | | | |
| | 37.96 | 75.92 | 188.22 | 260.19 | 352.32 | 455.53 | 576.53 | 640.58 |
| 0.000 | 60.00 | 60.00 | 60.00 | 60.00 | 60.00 | 60.00 | 60.00 | 60.00 |
| 0.083 | 60.05 | 60.10 | 60.27 | 60.17 | 60.25 | 60.35 | 60.50 | 60.20 |
| 0.167 | 60.10 | 60.30 | 60.63 | 60.70 | 60.75 | 61.15 | 61.80 | 62.50 |
| 0.250 | 60.30 | 60.70 | 61.47 | 61.30 | 61.35 | 61.95 | 62.50 | 63.70 |
| 0.500 | 60.50 | 61.00 | 62.10 | 62.07 | 62.60 | 63.45 | 64.00 | 66.00 |
| 1.000 | 61.00 | 61.50 | 63.07 | 63.57 | 64.70 | 64.45 | 66.00 | 68.50 |
| 3.000 | 62.00 | 64.30 | 66.67 | 68.27 | 69.75 | 71.00 | 72.00 | 74.00 |
| 5.000 | 62.50 | 66.50 | 68.00 | 69.73 | 70.85 | 72.35 | 73.50 | 76.00* |
| 7.000 | 63.50 | 67.00 | 68.67 | 70.80 | 71.50 | 72.75 | 74.20 | 76.50* |
| 10.000 | 64.00 | 67.70 | 69.27 | 71.33 | 71.60 | 73.05 | 74.50* | 77.00* |
| 15.000 | 64.00 | 68.20 | 69.50 | 71.87 | 71.95 | 73.40 | 75.30* | 79.00* |

หมายเหตุ: * มีฟองอากาศขนาดเล็กสังเกตเห็นได้ด้วยตาเปล่า

ภาพที่ 2 แสดง %POEE ที่สังเคราะห์ได้กับเวลา ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลต่าง ๆ เมื่อพิจารณา %POEE พบว่า ณ เวลาเดียวกัน เมื่อเพิ่มอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล %POEE ที่สังเคราะห์ได้จะมีค่าเพิ่มขึ้น และหากจะสังเคราะห์ POEE ให้ผ่านค่ามาตรฐาน (96.5 %POEE) ด้วยอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล 37.96 W/kg ต้องใช้เวลาประมาณ 10 นาที เปรียบเทียบกับการสังเคราะห์ด้วยอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล 640.58 W/kg จะใช้เวลาเพียง 3 นาที



ภาพที่ 2 ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์กับเวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลต่าง ๆ การศึกษาแบบจำลองทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอทานอลในไลซีน โดยทั่วไปจะใช้ปฏิกิริยารวม ดังนี้



เมื่อ A = ไตรกลีเซอไรด์, B = แอลกอฮอล์, C = โมโนแอลคิลเอสเทอร์ และ D = กลีเซอรอล เนื่องจากปริมาณแอลกอฮอล์มากเกินไป ดังนั้น (Joelianingsih *et al.*, 2008; Sanaz *et al.*, 2012) สมมติให้การสูญเสียของแอลกอฮอล์ระหว่างการเกิดปฏิกิริยามีค่าน้อยมากเมื่อเทียบกับไตรกลีเซอไรด์ จึงพิจารณาเฉพาะความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ และใช้แบบจำลองจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งเทียม (Pseudo first-order kinetic model) ดังนี้

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} \tag{2}$$

เมื่อ r_A คือ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ต่อเวลา t , และ C_A คือ ความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ ณ เวลาใด ๆ ถ้ากำหนดให้ $C_A = C_{A_0}(1 - x_A)$, C_{A_0} = ความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ ณ เวลาเริ่มต้น ($t = 0$), x_A = สัดส่วนความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ที่เปลี่ยนแปลง ณ เวลา t ใด ๆ และแทนค่าในสมการ (2) จะได้

$$\frac{dx_A}{dt} = k_1(1 - x_A) \tag{3}$$

เมื่อ k_1 คือ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอันดับ 1 เมื่ออินทิเกรตสมการ (3) จะได้

$$-\ln(1 - x_A) = k_1 t + C \quad (4)$$

เมื่อนำข้อมูลจากการทดลองมาหาความสัมพันธ์ตามสมการ (4) ด้วยวิธีวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้น (สร้างกราฟโดยให้แกนนอนเป็นเวลา t และแกนตั้งเป็น $-\ln(1 - x_A)$) จะได้เส้นตรงและหาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอันดับ 1 (k_1) และค่าคงที่ C ได้ ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอันดับ 1 จากสมการ (4)

| ร้อยละแอมพลิจูด (%) | ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอันดับ 1, k_1 (นาที ⁻¹) ณ สัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่น (วินาที/วินาที) | | | | | ค่าคงที่ C จากสมการ (4) | |
|---------------------|---|--------|--------|--------|--------|------------------------------|--------------|
| | 1.00 | 0.90 | 0.70 | 0.50 | 0.30 | ค่าต่ำที่สุด | ค่าสูงที่สุด |
| 20 | 1.4036 | 1.2126 | 1.1319 | 1.0581 | 1.0511 | 0.7270 | 0.9635 |
| 40 | 1.6775 | 1.4560 | 1.4306 | 1.3492 | 1.3198 | 0.6979 | 0.9928 |
| 60 | 1.8777 | 1.7497 | 1.6595 | 1.5120 | 1.4913 | 0.7331 | 0.9735 |
| 80 | 1.9438 | 1.7503 | 1.8538 | 1.8047 | 1.8161 | 0.7439 | 1.0618 |
| 100 | 2.3664 | 2.1252 | 1.9578 | 1.9123 | 1.8980 | 0.7789 | 1.0186 |

R^2 มีค่าระหว่าง 0.9372 ถึง 1.000

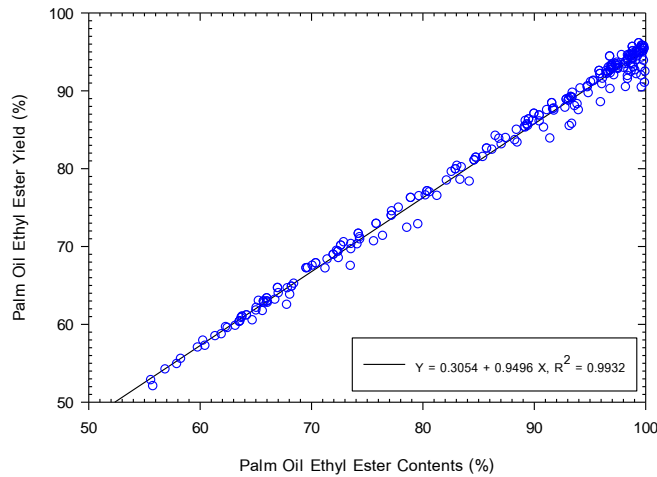
การสังเคราะห์ POEE นั้น นอกจากการตรวจวัด %POEE แล้ว เราสามารถคำนวณประสิทธิภาพการสังเคราะห์ จากค่า ร้อยละผลได้ของ POEE (%Yield) จาก

$$\text{ร้อยละผลได้ของ POEE (\%Yield)} = \frac{\text{น้ำหนักของ POEE ที่ได้} \times \text{ร้อยละของ POEE}}{\text{น้ำหนักของ POEE ตามทฤษฎี}} \quad (6)$$

เมื่อนำข้อมูล %Yield และ %POEE มาหาความสัมพันธ์ระหว่างกันด้วยวิธีวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้น โดยสร้างกราฟดังภาพที่ 3 จะได้สมการเส้นตรง ($R^2 = 0.9932$)

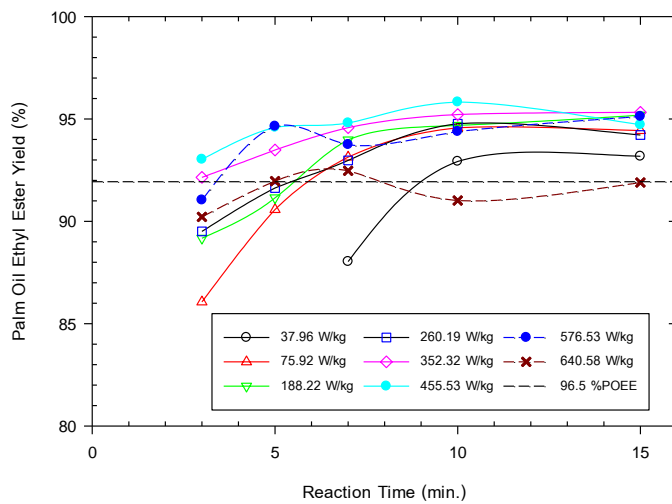
$$\%Yield = 0.3054 + 0.9496 \%POEE \quad (7)$$

ซึ่งแสดงว่า %Yield มีค่าสอดคล้องกับ %POEE และสามารถคำนวณค่า %Yield จากค่า %POEE ณ ค่ามาตรฐาน POEE (96.5 %POEE) ได้ %Yield = 91.94 %



ภาพที่ 3 ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์กับเวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลคงที่

ภาพที่ 4 แสดง %Yield กับเวลา ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลคงที่ค่าต่าง ๆ เมื่อพิจารณา %Yield ณ 91.94 % (96.5 %POEE) พบว่า การสังเคราะห์ POEE ด้วยอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลต่ำกว่า จะใช้เวลาเพื่อให้ได้ %Yield ที่ไม่น้อยกว่า 91.94 % มากกว่าการสังเคราะห์ด้วยอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลที่สูงกว่า กล่าวคือ ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลเท่ากับ 37.96, 75.92, 188.22 และ 352.22 W/kg จะใช้เวลาประมาณ 9.0, 5.8, 5.4 และ 3.0 นาที ตามลำดับ



ภาพที่ 4 ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์กับเวลาการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลคงที่

วิจารณ์ผลการวิจัย

(1) ผลของการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่ออุณหภูมิและร้อยละของเอทิลเอสเทอร์

จากตารางที่ 1 ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลคงที่ อุณหภูมิของสารผสมเพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาเอทานอลไอซีเอส เมื่อเวลามากขึ้น เนื่องจากอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลมีความสัมพันธ์กับร้อยละแอมพลิจูดและสัดส่วนเวลารอบ ในการปล่อยคลื่นอัลตราโซนิกส์ โดยร้อยละแอมพลิจูดจะเพิ่มความรุนแรงในการหดตัวและขยายตัวสลับกันของสารผสม

และสร้างความปั่นป่วนที่รุนแรงจนเกิดความร้อน (Leonelli & Mason, 2010) ซึ่งเป็นการเพิ่มอัตราการแพร่เชิงโมเลกุลและการเกิดความร้อนเฉพาะแห่ง (Guo *et al.*, 2006; Virone *et al.*, 2006) ส่งผลให้เกิดฟองขนาด 10 ไมครอน (Kalva *et al.*, 2009) จากการระเหยของสารที่มีจุดเดือดต่ำ (Bubble nucleation of low boiling point liquid) ดังนั้น เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น อุณหภูมิของสารผสมจึงเพิ่มขึ้น

สำหรับ ณ เวลาการเกิดปฏิกิริยาเดียวกัน เมื่อเพิ่มอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล อุณหภูมิของสารผสมเพิ่มขึ้น เนื่องจากเมื่อเพิ่มความรุนแรงหรือความต่อเนื่องในการกวนผสม อุณหภูมิของสารผสมจึงสูงขึ้นด้วย ส่งผลให้ความหนืดของสารผสมลดลง การแพร่และการกวนผสมจึงสูงขึ้นด้วย ส่งผลให้อัตราปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น (ดังแสดงในตารางที่ 1 และภาพที่ 2) แต่ถ้าอุณหภูมิสูงจนใกล้ 78.50 °C ซึ่งเป็นค่าจุดเดือดของเอทานอล (Balat *et al.*, 2008) เอทานอลจะเริ่มระเหยทำให้ได้ %POEE ลดลง (Eevera *et al.*, 2009) ดังกรณีการเกิดฟองอากาศ ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล 640.58 W/kg เมื่อเวลาการเกิดปฏิกิริยาตั้งแต่ 7 นาทีขึ้นไป

ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลคงที่ เมื่อพิจารณาอัตราการเปลี่ยนแปลง %POEE เทียบกับเวลา (ความชันของเส้นโค้งที่เชื่อมต่อกันระหว่างจุดต่าง ๆ หรือ dy/dx at fixed W/kg) ในภาพที่ 2 พบว่า ความชันทั้งหมดจะมีค่าสูงและเกือบคงที่ภายในเวลาไม่เกิน 1 นาที ย่อมแสดงว่าเมื่อเริ่มกระตุ้นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกส์ อัตราปฏิกิริยาเอทานอลไซสจะมีค่าสูงและเกือบคงที่ทั้งหมด จากนั้นความชันจะลดลงและมีแนวโน้มไปสู่ศูนย์เมื่อเวลาผ่านไปมากขึ้น กล่าวคือ เมื่อผ่านเวลา 1 นาทีไปแล้ว (ระหว่างช่วงเวลา 8-10 นาที) ความชัน (dy/dx) ของเส้นโค้ง %POEE จะเริ่มลดลงแต่ยังคงมีความชันมากกว่าศูนย์แสดงว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยายังคงดำเนินต่อไป แต่อัตราปฏิกิริยาจะช้าลงเรื่อย ๆ สำหรับอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลที่สูงกว่า ความชันของเส้นโค้ง %POEE เริ่มเข้าสู่ศูนย์ที่เวลาน้อยกว่าเนื่องจากความเข้มข้นของกลีเซอรอลเหลือน้อยกว่า (เพราะเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าในช่วงแรก) แสดงว่าปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่ภาวะสมดุลแล้ว ในขณะที่ ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลที่ต่ำกว่า ปฏิกิริยายังคงดำเนินต่อไป และในที่สุดเมื่อผ่านเวลาประมาณ 15 นาทีไปแล้ว ปฏิกิริยาทั้งหมดจะเข้าสู่ภาวะสมดุล ($dy/dx = 0$) นอกจากนี้ปัจจัยจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นแตกต่างกัน (ดังแสดงในตารางที่ 1) อาจเกี่ยวข้องกับพลังงานก่อกัมมันต์ตามสมการของอาร์เรเนียส ที่สัมพันธ์กับ %POEE (Encinar *et al.*, 2007) ซึ่งอาจส่งผลต่ออัตราปฏิกิริยาด้วย

(2) อัตราการเกิดปฏิกิริยาเอทานอลไซส

จากตารางที่ 2 เมื่อพิจารณาค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอันดับ 1, (k_1) ณ สัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่นเท่ากับ 1.0 (การปล่อยคลื่นอัลตราโซนิกส์แบบต่อเนื่อง) พบว่า เมื่อร้อยละของแอมพลิจูดเพิ่มขึ้น ค่า k_1 จะเพิ่มขึ้นจาก 1.4036 นาที⁻¹ (ณ แอมพลิจูด 20 %) เป็น 2.3664 นาที⁻¹ (ณ แอมพลิจูด 100 %) เนื่องจากการเพิ่มร้อยละของแอมพลิจูดเป็นการเพิ่มความรุนแรงในการกวนผสมซึ่งเป็นเพิ่มการผสมระดับไมโคร (Monnier *et al.*, 1999) เป็นการเพิ่มอัตราการถ่ายโอนมวลสาร ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น และเมื่อพิจารณาที่แอมพลิจูด 100 % เมื่อลดสัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่น พบว่า ค่า k_1 จะลดลง (ณ สัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่น 1.0, 0.90, 0.70, 0.70, 0.50 และ 0.30 วินาที/วินาที ค่า k_1 ลดลงจาก 2.3664 เป็น 2.1252, 1.9857, 1.9123 และ 1.8980 นาที⁻¹ ตามลำดับ) เนื่องจากการลดสัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่นเป็นการลดปริมาณพลังงานคลื่นอัลตราโซนิกส์ ซึ่งเป็นการกวนผสมแบบไม่ต่อเนื่อง ส่งผลให้ค่า k_1 ลดลง

เมื่อหาความสัมพันธ์ของ ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอันดับ 1, (k_1) กับอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล ด้วยวิธีวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้น พบว่า ความสัมพันธ์มีแนวโน้มเชิงเส้น ($R^2 = 0.7728$) ดังสมการ

$$k_1 = 1.1672 + 0.0018 \dot{E}_m \quad (5)$$

โดยที่ \dot{E}_m คือ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล และเมื่อพิจารณาค่า k_1 ตามสมการ (5) พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล %POEE จะเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาดังภาพที่ 2 และตารางที่ 2 อนึ่ง การลดสัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่น บางกรณีอาจเป็นการเพิ่ม (หรือลด) ประสิทธิภาพการใช้พลังงาน และบางกรณีเป็นการเพิ่ม (หรือลด) อัตราปฏิกิริยา (หรืออุณหภูมิ) ก็ได้ ดังนั้น การเลือกสัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่น และวิธีการกำหนดระยะเวลารอบในการปล่อยคลื่น (ผลรวมของเวลาที่ปล่อยคลื่นและเวลาที่หยุดปล่อยคลื่น) ซึ่งอาจเลือกใช้เป็นส่วนหนึ่งของเวลารอบการปล่อยคลื่นเป็นวินาที/วินาที (ในการศึกษานี้) หรือ สัดส่วนของรอบเวลาการปล่อยคลื่นเป็นหลายวินาที/หลายวินาที (เช่น การปล่อยคลื่น 5 วินาทีและปิด 25 วินาที สลับกัน) ก็ได้ ขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการศึกษา

(3) ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และปริมาณเอทิลเอสเทอร์ต่อหน่วยพลังงานไฟฟ้า

เมื่อพิจารณาความชันของเส้นโค้งต่าง ๆ ในภาพที่ 4 พบว่า ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลระหว่าง 37.96 – 352.32 W/kg ความชันของเส้นโค้งมีแนวโน้มลดลงอย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอ แสดงว่า ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลดังกล่าว เกิดการกวนผสมระดับต่ำจนถึงระดับปานกลาง อุณหภูมิของสารผสมจึงเพิ่มขึ้นไม่มากนัก (ตารางที่ 1 ณ เวลา 15 นาที สารผสมมีอุณหภูมิ 64.00 – 71.95 °C) ส่งผลให้อัตราปฏิกิริยาเป็นไปอย่างต่อเนื่องและสม่ำเสมอ โดย ณ อัตราปฏิกิริยาที่ต่ำกว่า (ความชันของเส้นโค้ง ณ เวลาเดียวกัน มีค่าน้อยกว่า) ปฏิกิริยาจะเข้าสู่ภาวะสมดุลช้ากว่า (ความชันลดลงสู่ศูนย์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่า) และใช้เวลาในการสังเคราะห์ POEE ให้ได้ 91.94 %Yield มากกว่า

เมื่อพิจารณาช่วงเวลากการทำปฏิกิริยาระหว่างเวลา 3-15 นาที ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล 455.53 W/kg พบว่า ความชันของเส้นโค้งจะเริ่มเปลี่ยนแปลงแบบไม่สม่ำเสมอ และ ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล 576.53 และ 640.58 W/kg ความชันของเส้นโค้งจะเปลี่ยนแปลงไปมาเพิ่มขึ้นและลดลงไม่แน่นอน เนื่องจากอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลสูง เกิดการกวนผสมอย่างรุนแรงจนบางครั้งเกิดฟองเล็ก ๆ จากการระเหยของเอทานอล ทำให้อัตราปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลง ส่งผลให้ %Yield ไม่คงที่ ดังนั้น การใช้อัตราพลังงานที่สูงและต่อเนื่องอาจส่งผลให้เกิดการสังเคราะห์ POEE ได้ %Yield ต่ำลง

จากภาพที่ 4 หากเลือกกำหนด %Yield และอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล (W/kg) จะสามารถประมาณเวลาในการทำปฏิกิริยาและคำนวณปริมาณ POEE ต่อหน่วยพลังงานไฟฟ้า (kg/kW-hr) ได้ ดังแสดงในตารางที่ 3 ซึ่งพบว่า ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลสูงหรือต่ำเกินไปอาจไม่สามารถสังเคราะห์ POEE ให้ได้ %Yield ตามที่ต้องการ (ตั้งระบุด้วย “NA”) และพบว่า ณ อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล 37.96 W/kg จะได้ปริมาณ POEE ต่อหน่วยไฟฟ้ามากที่สุด แต่ก็ใช้เวลานานที่สุดด้วย (ปริมาณ POEE 175.62 และ 158.06 kg/kW-hr, ใช้เวลา 9 และ 10 นาที, สำหรับ 91.94 และ 93.00 %Yield, ตามลำดับ) และไม่สามารถสังเคราะห์ POEE 95 %Yield (และจากเส้นโค้งในภาพที่ 4 $Yield = 93\%$ คือค่าสูงที่สุด) ดังนั้น ในทางปฏิบัติจะต้องเลือกระหว่างเวลาหรือการประหยัดพลังงาน อนึ่งจากภาพที่ 4 อาจพิจารณากำหนด %Yield และเวลา เพื่อเลือกอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลจากเส้นโค้ง เพื่อให้ได้ %Yield ที่ต้องการก็ได้

เมื่อพิจารณาข้อมูลในตารางที่ 3 จะพบว่า ณ %Yield ที่เท่ากัน เมื่อเพิ่มอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล เวลาในการสังเคราะห์ POEE จะลดลงเสมอ แต่มีบางกรณีที่ต้องใช้เวลานานขึ้น (ณ 576.53 W/kg 93 %Yield ใช้เวลา 4 นาที) หรือบางกรณีก็ไม่สามารถสังเคราะห์ POEE ให้ได้ %Yield ตามที่ต้องการ (93 และ 95 %Yield ณ 640.58 W/kg) เพราะ

อัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลสูงเกินไปจะทำให้สารผสมปั่นป่วนอย่างรุนแรง หรือมีอุณหภูมิสูงขึ้นมากจนเอทานอลระเหยเป็นไอ จะส่งผลให้อัตราการสังเคราะห์ POEE ลดลง อย่างไรก็ตาม ข้อมูลดังแสดงในตารางที่ 3 สามารถนำไปเป็นแนวทางเพื่อประเมินหรือเลือกกำหนดตัวแปรเพื่อการสังเคราะห์ POEE ตามวัตถุประสงค์ อาทิ %Yield ระยะเวลา และปริมาณ POEE ต่อหน่วยพลังงานไฟฟ้า ฯลฯ ซึ่งจำเป็นต้องศึกษาวิจัยเพิ่มเติม

ตารางที่ 3 ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ต่อหน่วยไฟฟ้า ณ ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ที่กำหนด

| %Yield | 91.94 | | 93.00 | | 95.00 | |
|----------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|--------------------|---------------------------|
| Power/Mass (W/kg) | Rxn time (min.) | Mass/Energy kg/(kW-hr) | Rxn time (min.) | Mass/Energy kg/(kW-hr) | Rxn time (min.) | Mass/Energy kg/(kW-hr) |
| 37.96 | 9.0 | 175.62 | 10.0 | 158.06 | NA | NA |
| 75.92 | 5.8 | 136.26 | 7.0 | 112.90 | NA | NA |
| 188.22 | 5.4 | 59.03 | 6.2 | 51.42 | 12.0 | 26.56 |
| 260.19 | 5.4 | 42.70 | 6.4 | 36.03 | 10.0 | 23.06 |
| 352.32 | 3.0 | 56.77 | 4.4 | 38.70 | 9.0 | 18.92 |
| 455.53 | NA | NA | 3.0 | 43.90 | 5.0 | 26.34 |
| 576.53 | 2.4 | 43.36 | 4.0 | 26.02 | 5.0 | 20.81 |
| 640.58 | 5.4 | 17.35 | NA | NA | NA | NA |

หมายเหตุ: NA คือ ไม่สามารถอ่านค่าได้เนื่องจาก %Yield ไม่ถึง หรือ ค่า %Yield ไม่ปรากฏในภาพที่ 4

สรุปผลการวิจัย

การสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์แบบกะด้วยปฏิกิริยาเอทานอลในไลซีสระหว่างเอทานอลกับน้ำมันปาล์มโอเลอินที่อัตราส่วนโมลเท่ากับ 6:1 มีโพแทสเซียมเอทอกไซด์ร้อยละ 1.55 โดยน้ำหนักของน้ำมัน เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิเริ่มต้น 60 °C และใช้พลังงานคลื่นอัลตราโซนิกส์ในการกวนผสมสารทั้งแบบต่อเนื่องและแบบเป็นจังหวะ พบว่า สามารถสังเคราะห์เอทิลเอสเทอร์ได้ %POEE ตามมาตรฐาน (ไม่น้อยกว่า 96.5 %) ในช่วงเวลาระหว่าง 3-9 นาที (กรณีการกวนสารเชิงกลใช้เวลาประมาณ 30-90 นาที) โดยข้อสรุปจากการปรับร้อยละของแอมพลิจูดและสัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่นต่อหนึ่งวินาทีของคลื่นอัลตราโซนิกส์ มีดังต่อไปนี้

1. การเพิ่มร้อยละของแอมพลิจูดเป็นการเพิ่มการกวนผสมอย่างรุนแรง ส่งผลให้อุณหภูมิของสารผสมสูงขึ้น เป็นการเพิ่มอัตราปฏิกิริยาเอทานอลในไลซีส และในทำนองเดียวกันการเพิ่มสัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่นเป็นการเพิ่มความต่อเนื่องและระยะเวลาในการกวนผสมต่อวินาทีซึ่งเป็นการเพิ่มพลังงานในการกวนผสมจึงเป็นการเพิ่มอัตราปฏิกิริยาเอทานอลในไลซีส เช่นกัน ทั้งนี้ ควรระวังกรณี การใช้ร้อยละของแอมพลิจูดและสัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่นสูง อาจทำให้อุณหภูมิของสารผสมสูงขึ้นจนใกล้จุดเดือดของเอทานอล ทำให้เอทานอลระเหยออกจากสารผสม และส่งผลให้ %POEE ลดลง และร้อยละของแอมพลิจูดและสัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่นที่เพิ่มขึ้นจะเป็นการเพิ่มพลังงานกวนผสมและเพิ่มอัตราพลังงานไฟฟ้าที่จ่ายให้กับเครื่องอัลตราโซนิกส์

2. ปฏิกิริยาเอทานอลในไลซีสในการศึกษานี้สามารถใช้แบบจำลองจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งเทียมในการทำนายความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับความเข้มข้นของกลีเซอรอลด้วยวิธีวิเคราะห์การถดถอยเชิงเส้นได้ดี

(R^2 ระหว่าง 0.9372-1.000) โดยปฏิกิริยาจะเกิดเร็วมากในเวลาไม่เกิน 1 นาที จากนั้นปฏิกิริยาจะเข้าสู่ภาวะสมดุลอย่างรวดเร็ว และเมื่อเพิ่มร้อยละของแอมพลิจูดและเพิ่มสัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่น ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอันดับ 1 จะเพิ่มขึ้น และมีความสัมพันธ์เชิงเส้นกับอัตราการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวล

4. ร้อยละผลได้เอทิลเอสเทอร์มีความสัมพันธ์แบบเส้นตรงกับร้อยละของเอทิลเอสเทอร์ ($R^2 = 0.9932$) และแม้ว่าโดยทั่วไปการจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลสูงจะได้ %Yield สูงด้วยเวลาน้อยก็ตาม แต่การจ่ายพลังงานไฟฟ้าต่อมวลที่มีค่าสูงหรือต่ำเกินไปอาจไม่สามารถสังเคราะห์ POEE ให้ได้ค่า %Yield ตามที่ต้องการ โดย %POEE %Yield ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา และปริมาณ POEE ต่อหน่วยพลังงานไฟฟ้า ซึ่งรวมถึงการปรับเปลี่ยนร้อยละของแอมพลิจูดและสัดส่วนเวลารอบในการปล่อยคลื่นอัลตราโซนิกส์ มีความสัมพันธ์ที่ซับซ้อนจำเป็นต้องศึกษาวิจัยเพิ่มเติม

ข้อเสนอแนะ

ผลการศึกษานี้สามารถนำแนวโน้มต่าง ๆ ไปอ้างอิงได้ แต่ไม่สามารถนำไปใช้โดยตรงกับการศึกษาอื่นที่มีปริมาณสาร ขนาดเครื่องปฏิกรณ์หรือชุดอุปกรณ์ที่ต่างจากนี้ และงานวิจัยนี้บ่งชี้ว่า การศึกษาการใช้คลื่นอัลตราโซนิกส์ กระตุ้นปฏิกิริยาเอทานอลในไลซิสแบบต่อเนื่องในปฏิกรณ์ท่อไหลขนาดเล็ก (Micro-tubular flow reactor) อาจควบคุมการถ่ายโอนมวลสารและการถ่ายโอนความร้อน ด้วยการควบคุมความรุนแรงในการกวนผสมจากสภาพการไหลแบบปั่นป่วน (Tiwari et al., 2018) และจากการกระตุ้นด้วยคลื่นอัลตราโซนิกส์ (Guan et al. 2010; Richard, et al. 2013; Azam, et al. 2016) เพื่อเพิ่ม %POEE %Yield และปริมาณ POEE ต่อหน่วยพลังงานไฟฟ้า มีความสัมพันธ์ที่ซับซ้อนจำเป็นต้องศึกษาวิจัยเพิ่มเติมเพื่อการสังเคราะห์เชิงพาณิชย์ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัยและพัฒนา (เลขที่ 9/2552) และผู้ที่เกี่ยวข้องในห้องปฏิบัติการวิจัยเชื้อเพลิงและพลังงานชีวมวล ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลือด้านต่าง ๆ งานวิจัยนี้ประสบผลสำเร็จ

เอกสารอ้างอิง

- Alamu, O.J., Waheed, M.A., & Jekayinfa, S.O. (2008). Effect of ethanol-palm kernel oil ratio on alkalicatalyzed biodiesel yield. *Fuel*, 87, 1529-1533.
- Azam, N. A. M., Uemura, Y., Kusakabe, K., & Bustam, M. A. (2016). Biodiesel production from palm oil using micro tube reactors: effects of catalyst and residence time. *Procedia Engineering*, 148, 354-360.
- Balat, M., Balat, H., & Oz, C. (2008). Progress in bioethanol processing. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 34, 551-573.
- Chand, P., Chintareddy, V.R., Verkade J.G., & Grewell, D. (2010). Enhancing biodiesel production from soybean oil using ultrasonics. *Energy and Fuels*, 24, 2010-2015.
- Colucci, J.A., Borrero, E.E., & Alape, F. (2005). Biodiesel from an alkaline transesterification reaction of soybean oil using ultrasonic mixing. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 82(7), 525-530.
- Dorado, M.P., Ballesteros, E., Mittelbach, M., & Lopez, F.J. (2004). Kinetic parameters affecting the alkali-catalyzed transesterification process of used olive oil. *Energy and Fuels*, 18, 1457-1462.

- Eevera, T., Rajendran, K., & Saradha, S. (2009). Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renewable Energy*, 34(3), 762-765.
- Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., & Reinales, A.R. (2007). Ethanolysis of used frying oil: Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Proc. Tech.*, 88(5), 513-522.
- Enciner, J.M., Gonzalez, J.F., Rodriguez, J.J., & Tajedor, A. (2002). Biodiesels fuel from vegetable oils: transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy and Fuels*, 16(2), 443-450.
- Feuge, R.O., & Grose, T. (1949). Modification of vegetable oils. VII. Alkali catalyzed interesterification of peanut oil with ethanol. *J. American Oil Chem. Soc.*, 26(3), 97-102.
- Freedman, B., Butterfield, R.O., & Pryde, E.H. (1986). Transesterification kinetics of soybean oil. *J. American Oil Chem. Soc.*, 63(10), 1375-1380.
- Georgogianni, K.G., Kontominas, M.G., Pomonis, P.J., Avlonitis, D., & Gergis, V. (2008). Alkaline conventional and in situ transesterification of cottonseed oil for the production of biodiesel. *Energy Fuels*, 22, 2110-2115.
- Gogate, P.R. (2008). Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47, 515-527.
- Gogate, P.R., Tayal, R.K., Pandit, A.B. (2006). Cavitation: A technology on the horizon. *Current Science*, 91, 35-46.
- Guan, G., Teshima, M., Sato, C., Son, S. M., Irfan, M.F., Kusakabe, K., Ikeda, N., & Lin, T. (2010). Two-phase flow behavior in microtube reactor during biodiesel production from waste cooking oil. *AIChE*, 56, 1383-1390.
- Guo, Z., Jones, A.G., & Li, N. (2006). The effect of ultrasound on the homogeneous nucleation of $BaSO_4$ during reactive crystallization. *Chem. Eng., Sci.* 61, 1617-1626.
- Gupta, P.K., Kumar, R., Panesar, P.S., & Thapar, V.K. (2007). Parametric studies on bio-diesel prepared from rice bran oil. *Agricultural Engineering International: the CIGR Ejournal*, 9, (1-12).
- Issariyakul, T., Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., & Bakhshi, N.N. (2007). Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system. *Fuel Proc. Tech.*, 88, 429-436.
- Jitrong, T. (2015). Ethanolysis of palm olein using ultrasonic. Master of Engineering Thesis, Burapha University. (in Thai).
- Joelianingsih, Maeda, H., Hagiwara, S., Nabetani, H., Sagara, Y., Soerawidjaya, T.H., Tambunan, A.H., & Abdullah, K. (2008). Biodiesel fuels from palm oil via the non-catalytic transesterification in a bubble column reactor at atmospheric pressure: Kinetic study. *Renewable Energy*, 33(7), 1629-1636.
- Joshi, H., Moser, B.R., Toler, J., & Walker, T. (2010). Preparation and fuel properties of mixtures of soybean oil methyl and ethyl esters. *Biomass and Bioenergy*, 34, 14-20.

- Kalva, A., Sivavsankar, T., & Moholkar, V. (2009). Physical mechanism of Ultrasound-assisted synthesis of biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Rev.*, 48, 534-544.
- Kulkarni M.G., Dalai, A.K., & Bakhshi, N.N. (2007) Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive. *Bioresource Technology*, 98(10), 2027-2033.
- Kumar, D., Kumar, G., & Singh, C.P. (2010). Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 555-559.
- Kumar, D., Kumar, G., Poonam, & Singh, C.P. (2010). Ultrasonic-assisted transesterification of *Jatropha curcus* oil using solid catalyst, Na/SiO₂. *Ultrasonics Sonochemistry*, 17, 839-844
- Leonelli C., & Mason T.J. (2010). Microwave and ultrasonic processing: Now a realistic option for industry. *Chem. Eng. Proc.*, 49, 885-900.
- Mahamuni, N.N., & Adewuyi, Y.G. (2009). Optimization of the synthesis of biodiesel via ultrasound-enhanced base-catalyzed transesterification of soybean oil using a multifrequency ultrasonic reactor. *Energy and Fuels*, 23, 2757-2766.
- Marjanovic, A.V., Stamenkovic, O.S., Todorovic, Z.B., Lazic, M.L., & Veljkovic, V.B. (2010). Kinetics of the base-catalyzed sunflower oil ethanolysis. *Fuel*, 89, 665-671.
- Meneghetti, S.M. P., Meneghetti, M.R., Wolf, C.R., Silva, E.C., Lima, G.E.S., Silva, L.D.L., Serra, T.M., Cauduro, F., & Oliveira, L.G.D. (2006). Biodiesel from castor oil: A comparison of ethanolysis versus methanolysis. *Energy & Fuels*, 20, 2262-2265.
- Monnier, H., Wilhelm, A. M., & Delmas, H. (1999). The influence of ultrasound on micromixing in a semi-batch reactor. *Chem. Eng. Sci.*, 54(13-14), 2953-2961.
- Noipin, K., & Kumar, S. (2014). Optimization of ethyl ester production from palm oil. *Petroleum&Coal*, 56, 249-258.
- Patchana, N., & Santikunaporn, M. (2012). Biodiesel production by transesterification of palm oil with ethanol. In *Proceeding of the 1st Conference on Graduate Student Network of Thailand*. Thammasat University, Thailand. (in Thai)
- Refaat, A.A. (2010). Different techniques for the production of biodiesel from waste vegetable oil. *Int. J. Env. Sci. & Tech.*, 7, 183-213.
- Richard, R., Dubreuil, B., Prat, L., & Thiebaud-roux, S. (2013). Development of continuous processes for vegetable oil alcoholysis in microfluidic devices. *OCL*, 20(1), 23-32.
- Sakthivel, G., Nagarajan, G., Ilangkumaran, M., & Gaikwad, A.B. (2014). Comparative analysis of performance, emission and combustion parameters of diesel engine fuelled with ethyl ester of fish oil and its diesel blends. *Fuel*, 132, 116-124.
- Sanaz, S., Gek, C.N., & Rozita, Y. (2012). The evaluation of various kinetic models for base-catalyzed ethanolysis of palm oil. *Bioresource Technology*.104, 1-5.

- Silva, N.D.L.D., Batistella, C.B., Filho, R.M., & Maciel, M.R.W. (2009). Biodiesel production from castor oil: Optimization of alkaline ethanolsis. *Energy Fuels*, 23, 5636-5642.
- Singh, A.K., Fernando, S.D., & Hernandez, R. (2007). Base-catalyzed fast transesterification of soybean oil using ultrasonication, *Energy and Fuels*, 21, 1161-1164.
- Tiwari, A., Rajest, V.M., & Yadav, S. (2018). Biodiesel production in micro-reactors: A review. *Energy Sustain. Dev.*, 43, 143-161.
- Venkateswara, R.P. (2016). Performance analysis of c i engine fuelled with diesel-biodiesel (methyl/ethyl esters) blend of non-edible oil. *International Journal of Research-Granthaalayah*, 4(7), 20-26.
- Virone, C., Kramer, H.J.M., van Rosmale, G.M., Stoop, A.H., & Bakker, T.W. (2006). Primary nucleation induced by ultrasonic cavitation. *J. Crys. Growth.*, 294, 9-15.
- Wu, P., Yang, Y., Colucci, J.A., & Grulke, E.A. (2007). Effect of ultrasonication on droplet size in biodiesel mixtures. *J. American Oil Chem. Soc.*, 84(9), 877-884.
- Yin, X., Ma, H., You, Q., Wang, Z., & Chang, J. (2012). Comparison of four different enhancing methods for preparing biodiesel through transesterification of sunflower oil. *Applied Energy*, 91, 320-325.