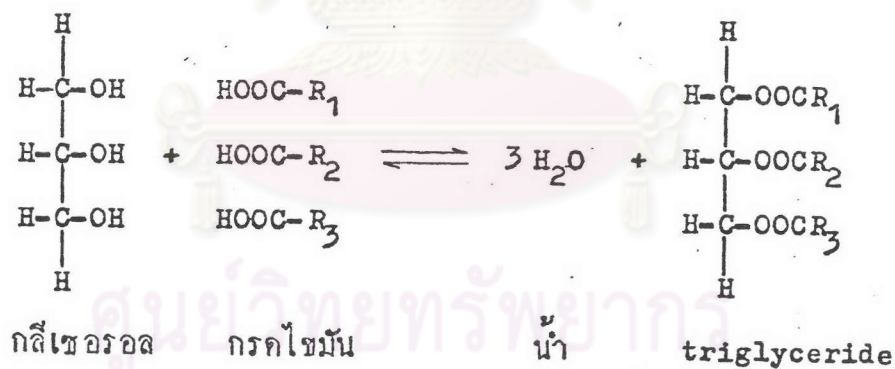


ทฤษฎีและผลงานวิจัยในอดีต

2.1 ความรู้เกี่ยวกับน้ำมันพืชและไขสัตว์ (3)

2.1.1 ลักษณะโครงสร้างและส่วนประกอบทั่วไป น้ำมันพืชและไขสัตว์ เป็นสารซึ่งไม่ละลายน้ำ ประกอบด้วย glyceryl esters ของกรดไขมัน (fatty acids) หรือที่เรียกกันว่า triglycerides ประมาณ 95-99.8 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ส่วนประกอบที่เหลือจะเป็นพวก nonglyceride

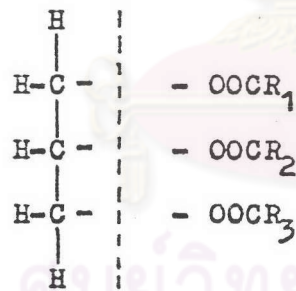
Glyceride component ประกอบด้วย triglyceride มีลักษณะโครงสร้างเป็นผลจากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอล 1 โมล กับกรดไขมัน 3 โมล ซึ่งจะได้น้ำ 1 โมล กับโมเลกุล triglyceride 1 โมล ดังนี้



ถ้ากรดไขมันทั้งสามโมเลกุลมีลักษณะทางโครงสร้างเหมือนกัน triglyceride ที่ได้เรียกว่า simple triglyceride ถ้าไม่เหมือนกันก็จะเรียกว่า mixed triglyceride ในธรรมชาติน้ำมันพืชและไขสัตว์ จะประกอบด้วย mixed triglyceride เป็นส่วนมาก ซึ่งเป็นส่วนประกอบสำคัญที่ทำให้มีคุณสมบัติแตกต่างกัน ลักษณะทางกายภาพของน้ำมันพืช และไขสัตว์ ที่เกิดตามธรรมชาติ นั้น มีความแตกต่างกัน แม้ว่า จะมาจากสัตว์หรือพืชชนิดเดียวกัน ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับสภาวะแวดล้อมของพืชและสัตว์นั้น

Mono- และ diglyceride มีลักษณะโครงสร้างคล้าย ๆ triglyceride โดย monoglyceride จะมีกรดไขมันเป็นส่วนประกอบเพียงโมเลกุลเดียว และมี free hydroxyl groups (-OH) 2 หมู่ ส่วน diglyceride จะมีกรดไขมันเป็นส่วนประกอบ 2 โมเลกุล และมี หมู่ -OH เพียงหนึ่ง หมู่ ทั้งสองชนิดไม่ได้เป็นส่วนประกอบที่เกิดขึ้นโดยธรรมชาติในแรกเริ่ม แต่จะเกิดขึ้นภายหลัง เนื่องจากเกิดการ hydrolysis บางส่วนของ triglyceride โดย enzyme lipase หรือโดยกระบวนการอื่น ๆ ในระหว่างการเก็บเอาไว้เป็นเวลานาน ๆ ทำให้มีปริมาณกรดไขมันอิสระ มากขึ้น

กรดไขมัน (fatty acids) น้ำหนักโมเลกุลของกลุ่ม glyceryl (C₃H₅) ในโมเลกุล triglyceride เท่ากับ 41 เมื่อรวมกับน้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันแล้ว จะมีค่าระหว่าง 650 ถึง 970 จะเห็นว่าน้ำหนักโมเลกุลของ triglyceride จะมาจากน้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมัน ถึง 94-96% ดังนั้นลักษณะและคุณสมบัติของกรดไขมันแต่ละชนิด จะมีผลต่อคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี ของน้ำมันพืชและไขสัตว์โดยตรง



glyceryl กลุ่มกรดไขมัน



กรดไขมันที่ประกอบอยู่ในโมเลกุล triglyceride ในธรรมชาติ ส่วนใหญ่ จะมีลักษณะโครงสร้างเป็นเส้นตรง (straight-chain acids) การหาชนิดและปริมาณของกรดไขมันนั้น โดยทั่ว ๆ ไป จะทำโดยเปลี่ยนน้ำมันพืชหรือไขสัตว์ให้เป็น เมทซิลเอสเทอร์ แล้ววิเคราะห์หาชนิดและปริมาณโดยวิธี

gas-liquid chromatography (GLC)

กรดไขมันแบ่งเป็น 3 กลุ่มใหญ่ คือ

(1) กรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acids) คือ กรดไขมันที่ไม่มีพันธะคู่ (double bond) อยู่ในโมเลกุล มีสูตรทั่ว ๆ ไปเป็น $C_nH_{2n}O_2$ ดังตัวอย่าง

ตารางที่ 1 จุดเดือดและจุดหลอมเหลวของกรดไขมันอิ่มตัวชนิดต่าง ๆ (3)

จำนวน คาร์บอน อะตอม	ชื่อกรด ไขมัน	จุดเดือด (°C, 16 mm)	จุดหลอม เหลว (°C)	จุดหลอมเหลว triglyceride (°C) ^a
4	Butyric	163 (at 760 mm)	-8	-
6	Caproic	107	-3.4	-
8	Caprylic	135	16.7	-
10	Capric	159	31.6	31.5
12	Lauric	182	44.2	46.4
14	Myristic	202	54.4	57.0
16	Palmitic	222	62.9	65.5
18	Stearic	240	69.6	73.1
20	Arachidic	-	75.4	-
22	Behenic	-	80.0	-
24	Lignoceric	-	84.2	-

^a Melting point of the highest melting, most stable crystal modification.

(2) กรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acids) คือ กรดไขมันที่มีพันธะคู่อยู่ในโมเลกุล อาจจะมีพันธะคู่พันธะเดี่ยว (monounsaturated) มีสูตรทั่ว ๆ ไปเป็น $C_nH_{2n-2}O_2$ ดังตัวอย่างในตารางที่ 2 หรือมีมากกว่าหนึ่งพันธะ ดังแสดงในตารางที่ 3

ตารางที่ 2 กรดไขมันที่มีหนึ่งพันธะคู่ชนิดต่าง ๆ (3)

สูตรโมเลกุล	ชื่อ	ชื่อสามัญ	จุดหลอมเหลว (°C)	แหล่งที่มา
$C_{10}H_{18}O_2$	4-Decenoic	Obtusilic	—	<i>Lindera obtusiloba</i> fat
$C_{10}H_{18}O_2$	9-Decenoic	Caprolic	—	Animal milk fats
$C_{12}H_{22}O_2$	4-Dodecenoic	Linderic	1.3	<i>Lindera obtusiloba</i> fat
$C_{12}H_{22}O_2$	9-Dodecenoic	Laurolic	—	Animal milk fats
$C_{14}H_{26}O_2$	4-Tetradecenoic	Tsuzuic	18.5	<i>Litsea glauca</i> fat
$C_{14}H_{26}O_2$	5-Tetradecenoic	Phyteric	—	Sperm whale oil (14" „)
$C_{14}H_{26}O_2$	9-Tetradecenoic	Myristoleic	—	Animal milk fats, sperm whale oil, <i>Pycnanthus kombo</i> fat (23" „)
$C_{16}H_{30}O_2$	9-Hexadecenoic	Palmitoleic	—	Animal milk fats, marine oils (60-70" „), seed fats (<i>Tricospidaria lanceolata</i>), <i>Doxantha unguiculi</i> , mink and beef fat
$C_{17}H_{32}O_2$	9-Heptadecenoic	--	—	Tallow, Canadian musk ox
$C_{18}H_{34}O_2$	6-Octadecenoic	Petroselinic	30	Umbelliferae, especially parsleyseed oil (75" „)
$C_{18}H_{34}O_2$	9-Octadecenoic	Oleic	14, 16	Olive oil (80" „) pecan oil (85" „), and generally in all vegetable and animal fats
$C_{18}H_{34}O_2$	<i>trans</i> -9-Octadecenoic	Elaidic	44	Beef fats, many animal fats
$C_{18}H_{34}O_2$	<i>trans</i> -11-Octadecenoic	Vaccenic	44	Butter, tallow
$C_{20}H_{38}O_2$	<i>cis</i> -5-Eicosenoic	—	—	<i>Limnanthes</i> genus
$C_{20}H_{38}O_2$	9-Eicosenoic	Gadoleic	--	Marine oils
$C_{20}H_{38}O_2$	11-Eicosenoic	—	--	Jojoba wax
$C_{22}H_{42}O_2$	11-Docosenoic	Cetoleic	—	Marine oils
$C_{22}H_{42}O_2$	13-Docosenoic	Erucic	33.5	Cruciferae (mustard family) (over 40" „)
$C_{24}H_{46}O_2$	15-Tetracosenoic	Selacholeic	—	Marine oils
$C_{26}H_{50}O_2$	17-Hexacosenoic	Ximenic	—	<i>Ximonia americana</i> fat
$C_{30}H_{58}O_2$	21-Triacontenoic	Lumequeic	—	<i>Ximonia americana</i> fat

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3 กรกไขมันที่มีพันธะคู่มากกว่าหนึ่งพันธะชนิดต่าง ๆ (3)

สูตร โมเลกุล	ชื่อ	ชื่อสามัญ	จุดหลอม เหลว (°C)	แหล่งที่พบ
$C_{18}H_{32}O_2$	<i>cis,cis</i> -9,12-Octadecadienoic	Linoleic	-5	Safflower oil (75%), sunflower oil (60%), cottonseed oil (45%), and many seed fats
$C_{18}H_{30}O_2$	<i>cis,cis,cis</i> -9,12,15-Octadecatrienoic	Linolenic	-11	Linseed oil (45-50%), perilla oil (65%), and other drying oils and seed fats
$C_{18}H_{30}O_2$	6,9,12-Octadecatrienoic	—	—	Boraginaceae family (0-27°)
$C_{18}H_{30}O_2$	<i>cis,trans,trans</i> -9,11,13-Octadecatrienoic	α -Eleostearic	49	Tung oil (85%), poyoak, and a few other oils
$C_{18}H_{30}O_2$	<i>trans,trans,trans</i> -9,11,13-Octadecatrienoic	β -Eleostearic	71	Isomerization of α -isomer
$C_{18}H_{28}O_2$	9,11,13,15-Octadecatetraenoic	Parinaric	86(α) 96(β)	<i>Parinarium laurinum</i>
$C_{20}H_{32}O_2$	5,8,11,14-Eicosatetraenoic	Arachidonic	ca. -50	Animal depot fats and phosphatides of liver and brain
$C_{22}H_{34}O_2$	4,8,12,15,19-Docosapentaenoic	Clupanodonic	—	Marine oils

(3) กรกไขมันที่มีโครงสร้างแบบอื่น ๆ (fatty acids of unusual structure) เป็นส่วนประกอบที่มีความสำคัญน้อย และพบในปริมาณไม่มากนัก ตัวอย่าง เช่น hydroxy and dihydroxy acid, acetylenic acids, cyclopropenoid acids, epoxy acids, keto acids, cyclopentenoid acids, furanoid acids ฯลฯ

Nonglyceride component เป็นส่วนประกอบที่มีไม่มากนักในน้ำมันพืช และไฮสตีคว์ โดยจะมีน้อยกว่า 5% โดยน้ำหนัก และเมื่อน้ำมันพืชและไฮสตีคว์ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ แล้ว จะมีประมาณ 2% ถึงน้อยกว่า 0.2% โดยน้ำหนัก สารเหล่านี้ได้แก่

(1) สารที่พบโดยทั่วไปในน้ำมันพืชคือ ไก่แก่ phosphatides

ที่พบส่วนใหญ่จะมี 2 ชนิด คือ Lecithin และ cephalin ซึ่งเป็นส่วนที่ทำให้เกิดขางเหนียวในน้ำมันพืชและไขสัตว์ กังคัวอย่างแสดงปริมาณของ phosphatides ในน้ำมันพืชบางชนิด

ตารางที่ 4 ปริมาณ phosphatide ในน้ำมันพืชกิม (3)

น้ำมันพืช	Phosphatide (%)
Soybean	1.1-3.2 (average about 1.8)
Corn	1-2
Wheat	0.08-2.0
Cottonseed	0.7-0.9
Rice	0.5
Linseed	0.3
Peanut	0.3-0.4
Sesame	0.1
Rapeseed	0.1

นอกจากนี้ยังมีสารอื่น ๆ อีก เช่น raffinose, pentosans, carbohydrate และ protein เป็นต้น

(2) สารปริมาณน้อยที่พบในน้ำมันพืชบริสุทธิ์ ได้แก่ sterols ซึ่งเป็นผลึกที่เป็นกลาง มีจุดหลอมเหลวสูง มีคุณสมบัติคล้าย ๆ cholesterol

นอกจากนี้ยังมีพวก triterpene alcohols, colorless hydrocarbons

(3) สารที่ผลต่อลักษณะภายนอกของน้ำมันพืช ได้แก่ เม็ดสีต่าง ๆ เช่นพวก carotenoids, β -carotene

(4) สารที่มีผลต่อการคงตัว (stability) ได้แก่ สารจำพวก antioxidants เช่น tocopherols, sesamol, ferulic acid, gossypol

(5) สารที่มีผลต่อรสและกลิ่น ได้แก่ สารจำพวก terpenoid, methyl nonyl ketone

(6) สารที่มีคุณค่าทางโภชนาการ ได้แก่ วิตามินชนิดที่ละลายในไขมัน ได้แก่ เช่น วิตามิน A, D, E

(7) แร่ธาตุต่าง ๆ ได้แก่ ทองแดง มีประมาณ 0.1-0.3 ppm. แมงกานีส 0.1-0.7 ppm. เหล็ก 1-5 ppm.

2.1.2 การจำแนกไขมันสัตว์และน้ำมันพืช การแบ่งชนิดของไขมันสัตว์และน้ำมันพืช ในทางการค้าแบ่งได้เป็น 10 กลุ่มด้วยกัน คือ

(1) Milk fat group ไขมันกลุ่มนี้ได้จากน้ำมันของสัตว์บก ซึ่งมักจะมีส่วนประกอบคล้าย ๆ กัน นอกจากจะมีกรดไขมันชนิด oleic, palmitic และ stearic แล้ว ยังมีกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำเป็นส่วนประกอบอีกด้วย เช่น butyric ซึ่งจะมีมากในกลุ่มนี้กลุ่มเคี้ยวเท่านั้น ไขมันจากกลุ่มนี้ จะนำมาใช้บริโภคเป็นส่วนมาก และมักจะมีราคาค่อนข้างสูง ตัวอย่างได้แก่ เนยจากน้ำมันวัว

(2) Lauric acid group มักจะได้จากเมล็ดของพืชตระกูลปาล์ม มะพร้าว และ babassu มีข้อแตกต่างจากกลุ่มอื่นคือ จะมีกรดไขมันชนิด lauric เป็นส่วนประกอบหลัก (40-50%) มีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอม 8, 10, 14 และ 18 เป็นส่วนประกอบเล็กน้อย และกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว ชนิด oleic และ linoleic เป็นส่วนประกอบเพียงเล็กน้อย จึงจัดเป็นกลุ่มที่มีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว เป็นส่วนประกอบน้อยที่สุด เนื่องจากกรดที่เป็นส่วนประกอบมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ จึงทำให้มีจุดหลอมเหลวต่ำ จึงนิยมนำมาใช้เพื่อการบริโภคเป็นส่วนมาก แต่อย่างไรก็ตาม ก็มีการนำมาใช้ในทางอุตสาหกรรมมากเหมือนกัน เช่น การทำสบู่ที่มีคุณภาพสูง ไม่เกิดการ oxidation ได้ง่าย ไขมันในกลุ่มนี้มีอยู่อย่างอุดมสมบูรณ์ และราคาค่อนข้างถูก แต่คุณลักษณะอาจจะแตกต่างกันไปตามแหล่งที่ปลูกและดินฟ้าอากาศ

(3) Vegetable butter group มักจะมาจากเมล็ดของพืชในเขตร้อนหลายชนิด คุณสมบัติทั่ว ๆ ไปจะคล้าย ๆ กับกลุ่ม lauric acid จะแตกต่างกันที่มีส่วนประกอบของกรดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำน้อยกว่า ถึงแม้ว่าจะมีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่มีคาร์บอนอะตอม 14-18 มากกว่า 50% ก็ตาม แต่มักจะอยู่ร่วมกับกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัว (oleic และ linoleic) ในโมเลกุล triglyeeride ตัวอย่างพืชในกลุ่มนี้

คือ cocoa butter ไขมันในกลุ่มนี้ราคาค่อนข้างแพง และมักจะใช้ในอุตสาหกรรมอาหาร เช่น ทำช็อกโกแลต ทอฟฟี่ และใช้ในการทำยา

(4) Animal fat group ไขมันจากกลุ่มนี้ได้มาจากสัตว์บกต่าง ๆ มีคุณลักษณะเฉพาะคือ จะมีกรดไขมัน C_{16} และ C_{18} อยู่มาก มีความไม่อิ่มตัวปานกลาง และมักจะมีกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นเลขคี่ เป็นส่วนประกอบอยู่ด้วยจำนวนหนึ่ง เช่น heptadecanic acid ซึ่งมีอยู่ 2% ในไขสัตว์ (tallow) แม้ว่ามีส่วนเหมือนกับ vegetable butter อยู่บ้าง จะแตกต่างกันก็ตรงลักษณะโครงสร้างของ triglyceride ส่วนใหญ่จะไม่นิยมนำมาบริโภค มักจะใช้ในอุตสาหกรรมการทำสบู่ ทำกรดไขมัน และทำปฏิกิริยา hydrogenation เพื่อทำเป็นน้ำมันหล่อลื่น

(5) Oleic-Linoleic acid group เป็นกลุ่มที่ใหญ่ที่สุด มาจากตระกูลพืชเป็นส่วนมาก มักจะมีส่วนประกอบและคุณลักษณะเฉพาะแตกต่างกันในขอบเขตที่กว้าง ลักษณะเด่นคือ จะมีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวเป็นส่วนประกอบมาก คือ มากกว่า 80% กรดไขมันนี้โดยมากก็คือ กรด oleic และ linoleic โดยมากจะเป็นของเหลว ยกเว้น เมื่ออุณหภูมิต่ำมาก ๆ ตัวอย่างน้ำมันพืชในกลุ่มนี้คือ น้ำมันเมล็ดฝ้าย น้ำมันถั่วลิสง olive น้ำมันปาล์ม kapok oil โดยมากมักจะเป็นพืชในเขตอบอุ่น โดยมากมักนำมาใช้เพื่อการบริโภค อาจจะทำให้มีคุณสมบัติเป็น plastic fats ด้วยการทำ hydrogenation น้ำมันปาล์มมักนำมาใช้ทำสบู่ที่มีคุณสมบัติพิเศษเฉพาะ น้ำมันพืชในกลุ่มนี้จะมีราคาปานกลาง

(6) Erucic acid group กลุ่มนี้ได้แก่ mustard, ravisson และ rapeseed oils จะมีกรดไขมันชนิด erucic เป็นส่วนประกอบ 40-55% และมี linolenic และ eicosenoic เป็นส่วนประกอบเล็กน้อย แหล่งผลิตมักจะมีมาจาก จีน อินเดีย ยุโรปตอนกลาง และ คานาดา มักนำมาทำน้ำมันหล่อลื่น และมีราคาถูก

(7) Linolenic acid group น้ำมันพืชจากกลุ่มนี้จะมี Linolenic acid เป็นส่วนประกอบ มักจะได้อาจมาจากพืชในเขตกึ่งหนาว มีคุณสมบัติพิเศษคือ แห้งเร็ว คือ เมื่อเกิดการ oxidation ก็จะถูกกลายเป็นไอ จึงเหมาะที่จะนำมาทำสี มักจะไม่นำมาใช้ในการบริโภค ตัวอย่างได้แก่ น้ำมันลินสีด (linseed) perilla, soybean,

และ hempseed oils

(8) Conjugated acid group กลุ่มนี้ต่างจากกลุ่มอื่นที่กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวจะมีพันธะคู่อยู่ในลักษณะ conjugated กัน ตัวอย่างได้แก่ tung oil ซึ่งมีกรด eleostearic มาก และ oiticica oil ซึ่งมี licanic acid มาก ซึ่งได้มาจากเมล็ดพืชในเขตอบอุ่นที่ไม่รุนแรง (mild climate) มักนำมาทำน้ำมัน varnish หรือสารเคลือบผิวชนิดอื่น ๆ

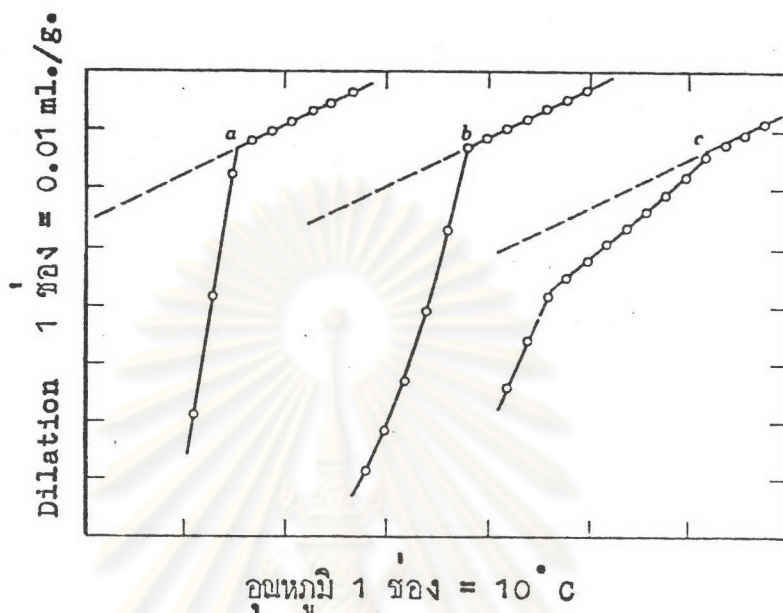
(9) Marine animal oil group กลุ่มนี้จะมีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่มีจำนวนคาร์บอนอะตอม 16, 20 และ 22 เป็นส่วนประกอบ และอาจจะมีพันธะคู่ถึง 6 พันธะ ตัวอย่างได้แก่ fish oils, liver oils และ whale oils น้ำมันเหล่านี้มักจะมีปัญหาในการเก็บ การคงตัว กลิ่น อย่างไรก็ตามสามารถนำมาใช้บริโภคได้ เช่น fish oils ซึ่งจะมีวิตามิน A และ D เป็นส่วนประกอบ

(10) Hydroxy acid group เช่น castor oil มักจะมีกรดไขมันที่มีโครงสร้างแปลก ๆ เป็นส่วนประกอบ ประมาณ 90% จึงทำให้มีคุณสมบัติแปลกออกไป เช่น ricinoleic 9, 10-dihydroxystearic acid นำมาใช้บริโภคไม่ได้ สามารถทำให้มีคุณสมบัติคล้าย tung oil ได้ด้วยการบวนการ catalytic dehydration แล้วนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเคลือบผิว โดยมาก castor oil จะนำมาใช้เป็นน้ำมันหล่อลื่นมากกว่า หรือใช้สำหรับระบบ hydraulic

2.1.3 น้ำมันมะพร้าว (coconut oil) ปริมาณการใช้น้ำมันมะพร้าวทั่วโลกระหว่างปี 2518-2519 มีประมาณ 6,040 ล้านปอนด์ ซึ่งประมาณ 1,142 ล้านปอนด์ ใช้ในอเมริกา น้ำมันมะพร้าวได้จากเนื้อมะพร้าวแห้ง ซึ่งจะมีน้ำมันอยู่ 65-68% และมีความชื้น 4-7% ปริมาณการใช้เพื่อบริโภคจะพอ ๆ กับการนำมาใช้ในทางอุตสาหกรรม กรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบในน้ำมันมะพร้าวจะเป็นชนิดที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำถึงปานกลาง มีจุดหลอมเหลว 24-27° C และมีจุดแข็งตัวประมาณ 5° C การที่มีจุดหลอมเหลวต่ำนี้เนื่องมาจาก น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ triglycerides ต่ำ นั่นเอง

คุณสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของน้ำมันมะพร้าวที่แตกต่างจากน้ำมันทั่ว ๆ ไป คือ เมื่อเริ่มอุณหภูมิจะเปลี่ยนจากของแข็งไปเป็นของเหลวแบบฉับพลัน ในช่วงอุณหภูมิ

แบบ ๆ อันเป็นผลมาจากลักษณะเฉพาะของ triglyceride และกรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบ



รูปที่ 1 แสดงเส้น dilatometric ของ (a) cocoa butter (b) น้ำมันมะพร้าว (c) lard (3)

กรดไขมันในน้ำมันมะพร้าวเป็นกรดไขมันชนิดอิ่มตัวถึง 90% ได้แก่ lauric myristic และ palmitic เป็นหลัก โดยจะมีชนิด lauric มากที่สุด ซึ่งกรดไขมันเหล่านี้มีจุดหลอมเหลว 44° , 54° และ 63° C ตามลำดับ จะเห็นว่า จุดหลอมเหลวของตัวที่ต่ำสุดจะต่างจากตัวที่สูงสุด 19° C เท่านั้น ในทางตรงข้าม พวกที่มีน้ำหนักรวมมาก เช่น linoleic, oleic, Palmitic และ stearic acid จะมีจุดหลอมเหลว 7, 16, 63 และ 70° C ตามลำดับ จะเห็นว่ามีความแตกต่างกัน 77° C จากการที่น้ำมันมะพร้าวประกอบด้วยกรดไขมันที่มีจุดหลอมเหลวต่างกันไม่มากนัก จึงทำให้มีคุณสมบัติคงไว้ได้มาข้างต้น

เมื่อทำการ hydrogenation (เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวให้เป็นชนิดอิ่มตัว) จุดหลอมเหลวและความหนืดจะเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย เพราะว่าการ hydrogenation อย่างสมบูรณ์ก็จะเท่ากับ เปลี่ยนแปลงโครงสร้างของกรดไขมัน

เพียง 10% เท่านั้น เพราะมีกรดไขมันอิ่มตัวอยู่แล้ว 90-94% หลังจากทำ hydrogenation อย่างสมบูรณ์ จุดหลอมเหลวจะประมาณ 45.1°C น้ำมันมะพร้าว มีช่วงการมีคุณสมบัติเหมือน plastic แคบซึ่งเป็นข้อจำกัดของการนำมาใช้เพื่อการบริโภค จึงไม่เหมาะในการนำมาทำ margarine

น้ำมันมะพร้าวก็น่าจะมีปริมาณกรดไขมันอิสระ สูงกว่า น้ำมันพืชทั่วไป น้ำมันมะพร้าวที่มีคุณภาพสูงในสหรัฐฯ มักจะกำหนดให้มีปริมาณกรดไขมันอิสระไม่เกิน 3% (คำนวณเป็น oleic acid) แต่โดยทั่วไป มักจะมีปริมาณกรดไขมันอิสระประมาณ 5% ซึ่งสามารถทำให้ลดลงได้ด้วยการทำให้บริสุทธิ์

ส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันมะพร้าว ดังแสดงในตาราง ซึ่งเปรียบเทียบการวิเคราะห์หาค่าด้วยวิธีการต่าง ๆ

ตารางที่ 5 ปริมาณกรดไขมันชนิดต่าง ๆ ในน้ำมันมะพร้าว (ตรวจโดยวิธี GLC) (3)

ชื่อกรด	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก											Range
	(115)	(116) ^a	(60)	(117) ^b	(117) ^c	(117) ^d	(7) ^e	(7) ^f	(7) ^g	(7) ^h	(8)	
Caproic	0.8	Trace	0.6	—	—	—	—	—	—	—	—	0-0.8
Caprylic	5.4	7.9	9.5	8.7	6.9	8.6	7.6	7.6	8.8	8.0	6	5-9
Capric	8.4	7.2	7.2	6.7	5.9	6.5	5.2	5.2	6.9	6.5	6	6-10
Lauric	45.4	48.0	47.3	48.7	50.9	48.9	48.9	49.0	49.0	47.6	44	44-52
Myristic	18.0	17.5	16.6	17.9	18.2	17.8	15.1	15.1	17.2	17.3	18	13-19
Palmitic	10.5	9.0	7.8	8.4	8.5	8.5	8.9	6.8	7.9	8.5	11	8-11
Stearic	2.3	2.1	4.2	2.3	2.1	2.4	2.8	2.7	2.2	2.7	6	1-3
Arachidic	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-0.4
Total saturated	91.2	91.7	93.2	92.7	92.5	92.7	88.5	86.4	92.0	90.6	91	—
Oleic	7.5	5.7	4.7	6.0	6.2	6.0	11.5	11.5	5.5	6.4	7	5-8
Palmitoleic	0.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0-1
Linoleic	—	2.6	2.1	1.3	1.3	1.3	2.1	2.2	2.0	2.1	2	tr-2.5
Total unsaturated	7.9	8.3	6.8	7.3	7.5	7.3	13.6	13.7	7.5	8.5	9	—

^a Iodine number 8.7; saponification equivalent 217.9.

^b Base-catalyzed interesterification for methyl esters.

^c Saponification and esterification for methyl esters.

^d Sulfuric acid-methanol at room temperature for methyl esters.

^e "Standard" coconut methyl esters routinely analyzed.

^f "Standard" coconut methyl esters analyzed after CS₂ extraction technique. *e* and *f* samples identical.

^g Analysis of coconut oil through methyl esters using CS₂ extraction technique.

^h Collaborative median values from sample *g* by 24 analysts using various methyl ester techniques. Samples *g* and *h* identical.

ลักษณะโครงสร้าง triglyecride ของน้ำมันมะพร้าว ซึ่งหาโดยวิธี fractional crystallization พบว่า ประกอบด้วย trisaturated glyecride (GS_3) 84% disaturated-monounsaturated (GS_2U) 12% และ monosaturated-diunsaturated (GSU_2) 4% ทอมาด้วยวิธีการทาง gas-chromatography พบว่า น้ำมันมะพร้าว จะประกอบด้วย trilaurin (10%), caprodilaurin (20%), caprolauromyristin (12%), dilauromyristin(11%), lauromyristopalmitin (3%) และ caprolauroolein (4-5%)

ตารางที่ 6 คุณลักษณะทางกายภาพของน้ำมันมะพร้าว (3)

Specific gravity at 99°/15.5°C	0.869-0.874
At 25°/15.5°C	0.917-0.919
Refractive index at 40°C	1.448-1.450
Iodine number ^a	7.5-10.5
Saponification number ^a	250-264
Unsaponifiable matter	Not over 0.5%
Titer	20-24°C
Setting point	21.8-23°C
Reichert-Meissl value	6-8
Polenske value	15-18

^a The addition of oils from the paring or rind of the kernel to "whole" coconut oil will raise the iodine number to 11-14, and lower the saponification number to 248-254.

เมื่อนำน้ำมันมะพร้าวมาทำให้แข็ง แล้วกรองโดยใช้ความดันแยกส่วนที่แข็งออกมา จะได้ coconut stearin ซึ่งจะมีจุดหลอมเหลว 32° c นำมาใช้ทำขนม cookies หรือทอชที่ไค ส่วนที่เป็นของเหลวหรือ olein จะมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่า จะประกอบด้วยกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัว และชนิดอิ่มตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

2.1.4 น้ำมันเนือในเมล็ดปาล์ม (palm kernel oil) น้ำมันจากเนือในของเมล็ดปาล์ม จะมีอยู่ 44-53% ของเมล็ดปาล์มแห้ง มีคุณสมบัติและลักษณะคล้ายน้ำมันมะพร้าวมาก มักจะนำมาใช้ทำสบู่ และผลิตภัณฑ์อาหาร เช่น margarine และเนยสำหรับขนมหวาน มักจะมีค่า iodine สูงกว่าน้ำมันมะพร้าว เพราะว่ามีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว เป็นส่วนประกอบมากกว่า และมีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ

เช่น caproic และ caprylic น้อยกว่าน้ำมันมะพร้าว จุดหลอมเหลวจะสูงกว่า
น้ำมันมะพร้าว 2-3°C

ตารางที่ 7 ปริมาณกรดไขมันชนิดต่าง ๆ ในน้ำมันเนื้อในเมล็ดปาล์ม (3)

ชื่อกรด	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก			
	(8)	(116) ^a	(139)	Range
Caproic	—	—	0.2	tr.-1.5
Caprylic	3	2.7	4.0	3-5
Capric	4	7.0	3.9	3-7
Lauric	51	46.9	50.4	40-52
Myristic	17	14.1	17.3	14-18
Palmitic	8	8.8	7.9	7-9
Stearic	2	1.3	2.3	1-3
Arachidic, etc.	—	—	—	tr.-1
Total saturated	85	80.8	86.0	
Oleic	13	18.5	11.8	11-19
Palmitoleic	—	—	—	tr.-1
Linoleic	2	0.7	2.1	0.5-2
Total unsaturated	15	19.2	13.9	

^a Iodine number 16.3; saponification equivalent 230.2.

น้ำมันเนื้อในเมล็ดปาล์มจะประกอบไปด้วย triglyceride ชนิด
trisaturated 63% disaturated-monounsaturated 26% และ
monosaturated-diunsaturated 11% เนื่องจากค่า iodine สูงกว่าน้ำมัน
มะพร้าว เมื่อทำการ hydrogenation จะทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทาง
กายภาพมากกว่า

ตารางที่ 8 คุณลักษณะทางกายภาพของน้ำมันเนื้อในเมล็ดปาล์ม (3)

Specific gravity at 99°/15.5° C	0.860-0.873
Refractive index at 40° C	1.449-1.452
Iodine number	14-22
Saponification number	245-255
Unsaponifiable matter	Not over 0.8% "
Melting point	24-26 C
Setting point	20-26 C

น้ำมันเนื้อในเมล็ดปาล์มสามารถแยกออกเป็นส่วนที่เป็นของแข็งและส่วนที่เป็นของเหลวได้ โดยการกรองและกดด้วยความดัน ส่วนที่เป็นของแข็ง เรียกว่า *stearin* ใช้ทำเนย ส่วนที่เป็นของเหลว เรียก *olein* ใช้ในการบริโภคนอกอุตสาหกรรมการทำสบู่

2.1.5 ไขสัตว์ (tallow) ไขสัตว์เพื่อการบริโภคได้จากวัว จากคอกปลู-สัตว์ ซึ่งมีปริมาณค่อนข้างคงที่ คือ 500 ล้านปอนด์ต่อปี ในปี พ.ศ. 2519 ปริมาณการใช้ไขสัตว์เพื่อการบริโภคในอเมริกา ประมาณ 492 ล้านปอนด์ ในทางตรงกันข้ามปริมาณการใช้ในทางอื่นจะมากกว่าประมาณ 6 เท่า คือ ประมาณ 3,367 ล้านปอนด์ ไขสัตว์เพื่อการบริโภคจะต้องผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ และจะต้องมีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่า 0.3% การทำให้บริสุทธิ์ เพื่อปรับปรุงสี และกำจัด *nitrogenous compound* ออกมักทำโดยใช้ด่าง (*alkali*) สภาวะที่ดีที่สุดคือ โดยการต้มไขสัตว์กับน้ำด่าง 24-30 Be ซึ่งปริมาณด่างต้องไม่มากเกินไป 0.05% ตามค่าที่ต้องการทางทฤษฎี ไม่งั้นมันจะทำให้เกิดสบู่

ในระยะ 15 ปี ที่ผ่านมา มีการพัฒนาเทคนิคใหม่ ๆ ในการหาชนิดและปริมาณของกรดไขมันที่ประกอบอยู่ในไขสัตว์ พบว่ามีถึง 180-200 ชนิด แต่มีในปริมาณน้อยตัวที่เป็นส่วนประกอบหลักมีประมาณ 12 ชนิด ดังตาราง

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 9 ปริมาณกรดไขมันชนิดต่าง ๆ ในไขสัตว์ (3)

ชื่อกรด	เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก				
	Beef (N. American) (204)	Beef (English) (205)	Beef (N. American) (183)	Beef (Indian) (206)	Range of Values
Composition, fatty acids, wt. %					
Lauric	—	0.2	—	0.2	tr. 0.2
Myristic	6.3	3.1	—	3.7	2-8
Palmitic	27.4	24.9	—	37.1	24-37
Stearic	14.1	24.1	—	29.4	14-29
Arachidic	—	0.8	—	1.2	tr.-1.2
Total saturated	47.8	53.1	55.5	71.6	...
Tetradecenoic	—	0.4	—	0.4	0.4-0.6
Hexadecenoic	—	2.4	—	1.0	1.9-2.7
Oleic	49.6	41.8	41.8	25.9	40-50
Octadecadienoic	2.5	1.8	1.8	0.9	1-5
C ₂₀ -C ₂₂ unsaturated	—	0.5 ^a	0.5	0.2	—
Total unsaturated	52.1	46.9	43.7	28.4	...

ในสหรัฐอเมริกา ค่าเฉลี่ยของค่า iodine ของไขสัตว์ คือ 42 โดยทั่วไปไขสัตว์จากทางตอนใต้ของอเมริกา จะมีค่า iodine ต่ำกว่าทางตอนเหนือ เพราะว่าทางตอนใต้เลี้ยงสัตว์โดยใช้หญ้า มากกว่าทางตอนเหนือ ซึ่งใช้ธัญพืช

สิ่งแวดล้อมในการเลี้ยงสัตว์มีผลต่อไขสัตว์มาก ในเขตตอนใต้ไขสัตว์จะมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวน้อยกว่า เช่น ไขสัตว์จากอินเดียจะมีค่า iodine ต่ำคือ 26-31

ตารางที่ 10 คุณสมบัติทางกายภาพของไขสัตว์ (3)

Specific gravity at 99/15.5°C	0.860-0.870
Refractive index at 40°C (Zeiss)	46-49
Iodine number	35-48
Saponification number	193-202
Unsaponifiable matter	Not over 0.8%
Titer	40-46°C

2.2 การผลิตเอสเทอร์จากน้ำมันพืชและไขมันสัตว์

2.2.1 ความเป็นมา การนำน้ำมันพืชและไขมันสัตว์มาใช้ในทางอุตสาหกรรม มักเป็นกระบวนการหลายขั้นตอน ขั้นตอนแรกจะเป็นการเปลี่ยน triglycerides ซึ่งเป็นสารประกอบหลักและเป็นโมเลกุลใหญ่ ให้เป็นสารที่มีโมเลกุลเล็กลง เพื่อนำไปใช้เป็นวัตถุดิบ (oleochemical raw materials) ในกระบวนการทางอุตสาหกรรม หลายประเภท อาทิเช่น อุตสาหกรรมผงซักฟอก เครื่องสำอาง พลาสติก น้ำมันหล่อลื่น ยารักษาโรค textile ฯลฯ

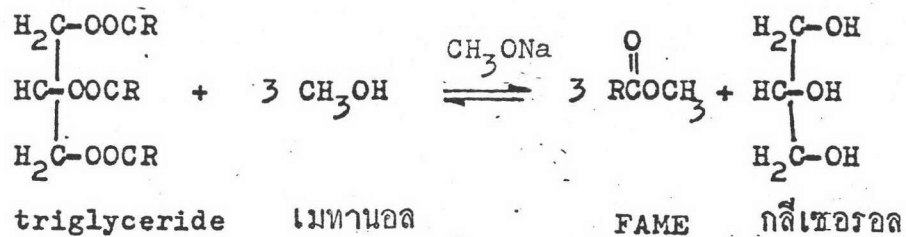
การเปลี่ยน triglycerides กระทำได้หลายแบบ เช่น เปลี่ยนเป็น กรดไขมันอิสระ fatty alcohols, fatty acid methyl ester (FAME) และยังมี ก्लीเซอรอล เป็นผลพลอยได้อีกด้วย

ในปี พ.ศ. 2526 ประเทศในยุโรปตะวันตก มีการผลิตเป็นกรดไขมัน 54%, fatty alcohols 18%, FAME 14% และ ก्लीเซอรอล 14% (4)

การผลิตเอสเทอร์จากน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ คือ การเปลี่ยนแปลงโมเลกุล triglyceride ให้เป็น FAME แม้ว่าจะมีปริมาณการผลิตน้อยกว่าการเปลี่ยนให้เป็น กรดไขมันก็ตาม แต่แนวโน้มของการผลิตในอนาคตจะมีปริมาณมากขึ้น ด้วยเหตุผลที่ว่า การประยุกต์ใช้กรดไขมัน เริ่มมีขีดจำกัด เพราะมีการใช้กันมาเป็นเวลานานแล้ว ในขณะที่กระบวนการผลิตให้เป็น FAME มีข้อได้เปรียบมากมาย การประยุกต์ใช้ยังอยู่ในช่วง เริ่มต้น และมีแนวโน้มที่จะใช้แทนกรดไขมัน ในหลาย ๆ กระบวนการได้อย่างดีและเหมาะสมกว่า

กระบวนการผลิตเอสเทอร์จากน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ มีชื่อเรียกหลายอย่าง (3) บางท่านเรียกกระบวนการนี้ว่า transesterification หรือ ester interchange หรือ alcoholysis และถ้าแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็น เมทานอล ก็จะใช้เรียกกระบวนการนี้ว่า methanolysis เป็นการทำปฏิกิริยากัน ระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ กับแอลกอฮอล์ โดยมีค่า ΔG เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เอสเทอร์ที่ได้เรียกตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ เช่น ถ้าใช้ เมทานอล ก็จะได้ fatty acid methyl esters หรือ methyl esters ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ นิยมใช้คือ sodium methoxide (CH_3ONa) นอกจากจะได้อเอสเทอร์แล้ว ยังได้

กลีเซอรอล เป็นผลพลอยได้ที่มีคุณค่า ซึ่งจะแยกตัวออกมาด้วยแรงโน้มถ่วง ดังปฏิกิริยา



ชนิดของ FAME ที่ได้แล้วแต่กลุ่ม alkyl (-R) ว่าจะมีจำนวนคาร์บอนอะตอมเท่าใด เป็นชนิดอิ่มตัวหรือไม่อิ่มตัว เช่น ถ้ามีจำนวนคาร์บอนอะตอม 11 อะตอม และอิ่มตัว ก็จะได้ methyl laurate ($\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{COOCH}_3$) เป็นต้น ดังนั้นชนิดของ FAME จึงขึ้นอยู่กับกรดไขมันในโมเลกุล triglycerides ว่าจะป็นชนิดใดนั่นเอง การศึกษาปฏิกิริยานี้ในช่วงแรก ๆ จึงเป็นการศึกษาเพื่อหาชนิดและปริมาณของกรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบอยู่ในโมเลกุล triglycerides ในน้ำมันพืชและไขมัน โดยใช้กระบวนการ methanolysis เปลี่ยนให้เป็น เมทิลเอสเทอร์ ก่อนแล้วจึงใช้วิธี gas-liquid chromatography ในการหาชนิดและปริมาณ

Bradshaw และ Meuly เป็นกลุ่มแรกที่ศึกษากระบวนการ methanolysis เพื่อผลิตเป็นปริมาณมาก ๆ (เอกสารสิทธิบัตร ปี พ.ศ. 2485) ซึ่งพบว่าสามารถนำน้ำมันพืชหรือไขมันมาทำปฏิกิริยากับเมทานอล โดยตรง โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการ hydrolysis เพื่อทำให้เป็นกรดไขมันก่อนเลย นอกจากนั้นปฏิกิริยายังเกิดที่อุณหภูมิต่ำ และเครื่องปฏิกรณ์ไม่จำเป็นต้องทำจากสารที่ทนต่อการกัดกร่อนเหมือนการผลิตกรดไขมัน เอสเทอร์ที่ได้มักจะเป็นของเหลวที่ค่อนข้างคงตัว (stable) ไม่กัดกร่อน และมีจุดเดือดต่ำ เหมาะในการกลั่นลำดับส่วน เพื่อแยกเอสเทอร์แต่ละชนิด ในปัจจุบันพบว่า เมทิลเอสเทอร์ มีความเหมาะสมในทางอุตสาหกรรมมากกว่า เอทิลเอสเทอร์

2.2.2 ผลงานวิจัยที่ผ่านมา Wright et al. (5) ได้ศึกษา

ปฏิกิริยาการผลิตเอสเทอร์ และรวบรวมสภาวะในการเกิดปฏิกิริยาจากผลงานที่ผ่านมาในช่วงก่อนหน้านั้น สรุปว่า ปฏิกิริยา alcoholysis โดยใช้ เมทานอล หรือ เอทานอล นั้น จะเกิดอย่างสมบูรณ์ได้ก็ต่อเมื่อน้ำมันพืชและไขมันต้องค่อนข้างเป็นกลาง ใช้ค่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และความชื้นของสารตั้งต้น ต้องน้อยที่สุดเท่าที่จะทำได้

มีฉะนั้น จะทำให้เกิดสบู่ ซึ่งจะทำให้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ทำให้เกิดลักษณะเป็นวุ้น ซึ่งทำให้การแยกตัวออกมาของ กลีเซอรอล โดยแรงโน้มถ่วงเป็นไปได้ยาก ในปฏิกิริยา *ethanolysis* (ใช้ เอทานอล ทำปฏิกิริยาแทน เมทานอล) พบว่า ผลผลิต (วัดปริมาณ กลีเซอรอล ที่เกิดขึ้น) จะลดลงอย่างมาก ถ้าน้ำมันพืชมีปริมาณกรดอิสระมากกว่า 0.5% ในการศึกษาปฏิกิริยาโดยใช้ เอทานอล 30 ส่วน น้ำมันเมล็ดฝ้าย 100 ส่วน ใช้ 0.5% *sodium hydroxide* เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ถ้ามมีน้ำเพียง 0.3% ผลผลิตจะลดลงมาก ผลกระทบของความชื้นอันนี้ทดแทนได้โดยการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น เช่น ถ้าปริมาณน้ำในของผสมมี 0.5-0.6% จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 2 เท่า หรือใช้ แอลกอฮอล์ เพิ่มเป็น 40 ส่วน จึงจะได้ผลผลิตในจำนวนที่ยอมรับได้ และถ้าปริมาณน้ำมี 0.8% จะต้องเพิ่มทั้งปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและ แอลกอฮอล์

Feuge และ Audrey (6) ศึกษาปฏิกิริยาระหว่าง น้ำมัน ถั่วลิสง (*peanut oil*) กับ เอทานอล พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาคือ 50°C วัดปริมาณ กลีเซอรอล ที่เกิดขึ้นเป็นผลของปฏิกิริยา ซึ่งพบว่า ที่อุณหภูมินี้ จะได้ผลผลิตมากกว่าที่อุณหภูมิ 30°C หรือที่ 70°C

Pathak และ Bhatnagar (3) ศึกษาปฏิกิริยา *methanolysis* และ *butanolysis* (ใช้ *butanol*) โดยใช้น้ำมันละหุ่ง (*castor oil*) พบว่า ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำ ในการเกิด *methyl ricinoleate* ที่สมบูรณ์ เขาใช้อัตราส่วนโมลของ เมทานอล ต่อ น้ำมันละหุ่งเป็น 12 : 1 และอุณหภูมิ 30°C และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนัก น้ำมันพืชสำหรับการผลิต *butyl ricinoleate* พบว่า ต้องใช้อัตราส่วน *butanol* ต่อ น้ำมันละหุ่ง เพียง 6 : 1 โมล เท่านั้น

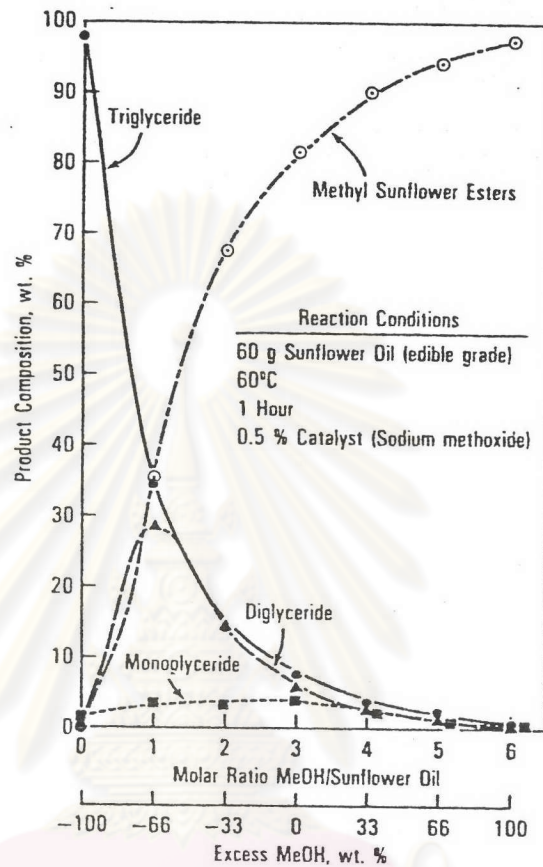
มีเอกสารสิทธิบัตร (*patent*) ในปี พ.ศ. 2508 เสนอว่า ปฏิกิริยา *methanolysis* สามารถทำเป็นปฏิกิริยาสองขั้นตอน ขั้นตอนแรกเป็นการทำให้กรดไขมันอิสระหมดไปก่อน ด้วยการเติม กลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ $210-230^{\circ}\text{C}$ ที่ความดัน 5-10 mm แล้วจึงทำปฏิกิริยากับ เมทานอล โดยใช้คางเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะได้อัตราผลถึง 90%

B. Freedman et al. (2) ได้เสนอผลงานวิจัยลงในวารสาร JAACS
 ประจำเดือนตุลาคม พ.ศ. 2527 ใ้รายงานไว้ค่อนข้างละเอียด ด้วยจุดประสงค์ที่
 ต้องการจะผลิต เมทิลเอสเทอร์ เพื่อใช้แทนน้ำมันดีเซล สรุปไว้ดังนี้

ผลกระทบของความชื้นและกรดไขมันอิสระ ผลการทดลองพบว่า สอดคล้อง
 กับ Wright et al. คือ น้ำมันพืชหรือไขมัน ควรจะมีค่ากรด (acid value)
 น้อยกว่า 1 และควรจะมีค่าความชื้นน้อยที่สุด ถ้ามีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง สามารถแก้ไขได้
 ด้วยการใส่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น แต่ถ้ามามากไปจะทำให้ของผสมมีลักษณะเป็น วุ้น
 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีสองชนิดคือ โซเดียมเมทอกไซด์ และ โซเดียมไฮดรอกไซด์
 ซึ่งจะต้องมีความชื้นน้อย ทดลองภายใต้บรรยากาศของ ไนโตรเจน (N_2) เพื่อ
 ป้องกันตัวเร่งปฏิกิริยาจากความชื้นและคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) และป้องกันการ
 เกิด oxidation ของน้ำมันพืช แต่สรุปว่าสภาวะนี้ไม่จำเป็น

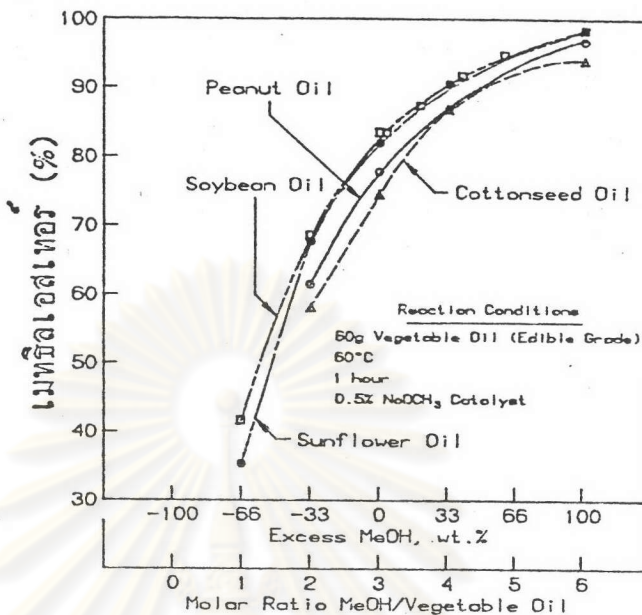
ผลกระทบของจำนวนโมล เป็นตัวแปรที่สำคัญที่มีผลต่อผลผลิตของปฏิกิริยา
 ความ stoichiometry ปฏิกิริยานี้ต้องการ 3 โมล ของ แอลกอฮอล์ ต่อโมลของ
 triglyceride จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น 3 โมล ของเอสเทอร์ และ กลีเซอรอล 1 โมล
 จากผลงานที่นำมา Bradshaw เสนอว่า อัตราส่วนของ เมทานอล ต่อน้ำมันพืช
 4.8 : 1 โมล จะได้ 98% conversion และถ้าอัตราส่วนนี้เกิน 5.25 : 1 โมล
 จะกระทบกระเทือนต่อการแยกตัวของ กลีเซอรอล ในขณะที่งานวิจัยต่อมาเสนอว่า
 อัตราส่วน แอลกอฮอล์ ต่อน้ำมันตัวลิสง 6 : 1 โมล จะได้ กลีเซอรอล มากกว่า
 การใช้อัตราส่วน 3:1 โมล และเมื่อเพิ่มปริมาณคะตะลิสต์จาก 0.2% เป็น 0.8%
 ผลผลิตจะเพิ่มจาก 77% เป็น 95% บางการทดลองใช้อัตราส่วนโมลถึง 45:1 ในกรณีที่มี
 ปริมาณกรดไขมันอิสระมาก จึงทำการทดลองเพื่อหาอัตราส่วนที่แน่นอนโดยใช้
 sunflower oil กระบวนการ methanolysis ใช้อัตราส่วน แอลกอฮอล์
 ต่อน้ำมันตั้งแต่ 6:1 โมล ถึง 1:1 โมล พบว่า ที่อัตราส่วน 6: 1 โมล จะได้ 98%
 conversion เมื่ออัตราส่วนนี้เป็น 3:1 ตามความต้องการทางทฤษฎีจะได้ 82%
 conversion เท่านั้น และผลผลิตจะลดลงตามลำดับ เมื่ออัตราส่วนนี้ลดลง จึง
 เสนอว่าในการผลิตเอสเทอร์ให้ได้ปริมาณสูงสุด ควรใช้อัตราส่วน แอลกอฮอล์ ต่อ
 น้ำมันพืช เป็น 6:1 โมล (ได้ 98-99% แล้ว) ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2 สำหรับ

sunflower oil และสำหรับน้ำมันที่ชนิดต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 3



รูปที่ 2 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันเมล็ดทานตะวัน เมื่อใช้อัตราส่วน เมทานอลต่างกัน (2)

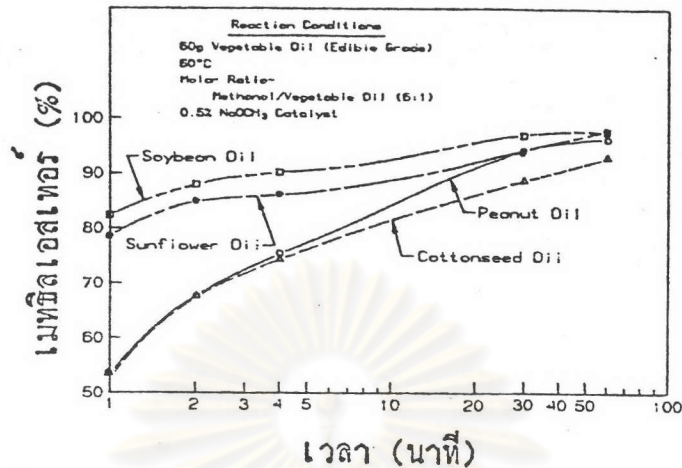
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3 แสดงผลของอัตราส่วนสารตั้งต้นต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ (2)

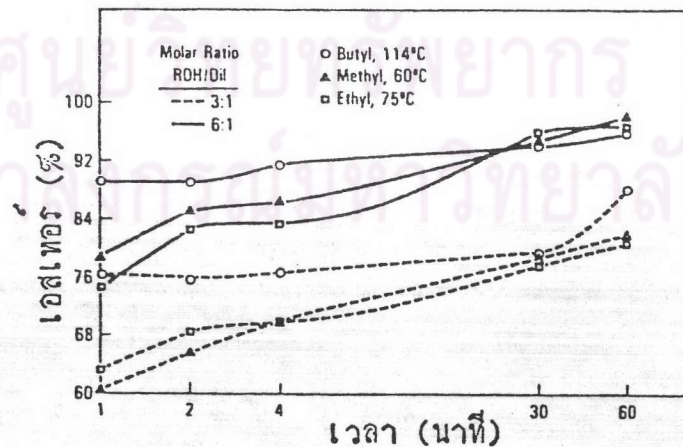
เวลาในการเกิดปฏิกิริยา alcoholysis โดยใช้ทางเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
 เราศึกษาปฏิกิริยา methanolysis ของน้ำมันพืชสี่ชนิดคือ soybean sunflower
 peanut และ cottonseed oil โดยใช้อัตราส่วน 6:1 โมล พบว่า soybean
 และ sunflower oil จะเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ 80% หลังจากเวลาผ่านไป 1 นาที
 ส่วนอีกสองชนิดจะมีเปอร์เซ็นต์ conversion ต่ำกว่า ด้วยเหตุผลที่ยังไม่ทราบแน่นอน
 จะเห็นว่าปฏิกิริยานี้ เกิดเร็วมาก และหลังจากเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง น้ำมันพืชทั้งสี่จะ
 เปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ 93-98%

ศูนย์วิทยทรัพยากร
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4 แสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ต่อเวลาในการทำปฏิกิริยา (2)

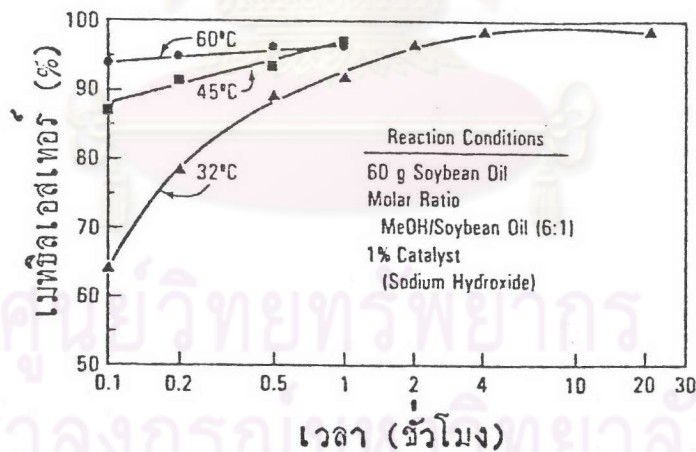
ในการศึกษาปฏิกิริยา alcoholysis ของ sunflower oil โดยใช้ เอทานอล และ บิวทานอล ด้วยอัตราส่วนโมล 6:1 และ 3:1 โดยใช้ โซเดียมเมทอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยปริมาณ 0.5% โดยน้ำหนักเทียบกับ น้ำหนักน้ำมันพืช ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 5 จะเห็นว่าหลังจากเวลาดำเนินไป 1 ชั่วโมง ที่อัตราส่วน 6:1 โมล จะได้ 96-98% conversion ส่วนที่อัตราส่วน 3:1 โมล จะได้เพียง 81-88% conversion



รูปที่ 5 ปริมาณเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันเมล็ดทานตะวัน เมื่อใช้แอลกอฮอล์ต่างชนิดกัน (2)

ผลกระทบของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยา alcoholysis โดยทั่วไปอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานิยมใช้ใกล้เคียงกับจุดเดือดของแอลกอฮอล์ แม้ว่าจะมีรายงานว่าปฏิกิริยานี้สามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า เช่น ปฏิกิริยา methanolysis ของน้ำมันละหุ่ง เพื่อผลิต methyl ricinoleate จะเกิดได้ที่อุณหภูมิ 20-35°C โดยใช้อัตราส่วนจำนวนโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืช ตั้งแต่ 6:1 ถึง 12:1 นักวิทยาศาสตร์ในแถบ South African รายงานว่า ปฏิกิริยา ethanolysis ของ sunflower oil ที่อุณหภูมิต่ำ สามารถผลิต ethyl ester ได้ 90% yield

จึงได้ศึกษาปฏิกิริยา methanolysis ของ soybean oil ที่อุณหภูมิ 60°C 45°C และ 32°C สภาวะในการทดลองอื่น ๆ แสดงดังรูป ภายหลังจากเวลาผ่านไป 6 นาที ปริมาณ เอสเทอร์ ที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 60, 45 และ 32°C จะเป็น 94% 87% และ 64% ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เมื่อเวลาผ่านไป เกิน 60 นาที ผลผลิตเอสเทอร์จะเท่า ๆ กันทั้งสามอุณหภูมิ

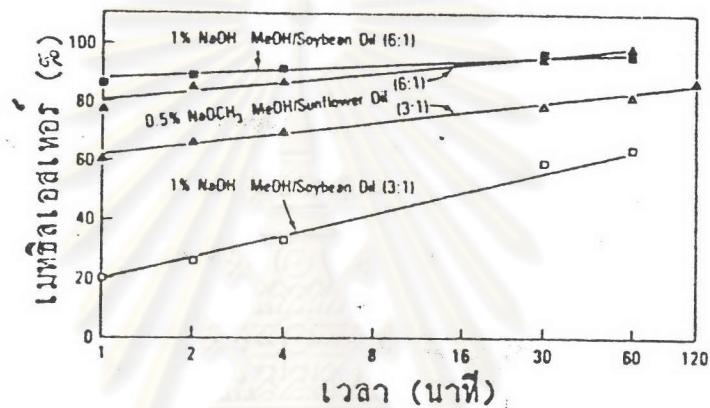


รูปที่ 6 ผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาการผลิตเมทิลเอสเทอร์ (2)

การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา ในการศึกษาเท่าที่ผ่านมา

โซเดียมเมทอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด จากรายงานของ Hartman (2) พบว่า สามารถใช้ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ควย เนื่องจากราคาของ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ก่อนข้างถูก เหมาะ

ที่จะใช้ในการผลิตเอสเทอร์จำนวนมาก จึงได้ศึกษาเปรียบเทียบผลของตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งสองชนิดนี้ ที่อัตราส่วนจำนวนโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืช 6:1 และ 3:1 พบว่า ที่อัตราส่วน 6:1 หลังจากเวลาผ่านไป 60 นาที การใช้ โซเดียมเมทอกไซด์ 0.5% จะมีผลเหมือนกับการใช้ โซเดียมไฮดรอกไซด์ 1% ในขณะที่อัตราส่วน 3:1 โซเดียมเมทอกไซด์ จะมีประสิทธิภาพดีกว่าการใช้ โซเดียมไฮดรอกไซด์ อย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 7 เปรียบเทียบผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างชนิดกัน (2)

การเปรียบเทียบปฏิกิริยา methanolysis โดยใช้น้ำมันที่ขบวีสุทธ์ (refined) กับน้ำมันที่ขบดิบ แม้ว่าจะมีรายงานว่า น้ำมันพืชที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยานี้ จะต้องผ่านการทำให้บริสุทธิ์ เพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระ แต่อาจจะแก้ไขจุดอ่อนนี้ได้ ด้วยการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งจะทำให้เกิดสบู่มากขึ้นด้วย Sprules และ Price (2) เสนอว่า การใช้ปริมาณแอลกอฮอล์มากขึ้น จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้มากขึ้นเช่นกัน จึงเปรียบเทียบผลกระทบบของน้ำมันที่ขบดิบต่อปฏิกิริยา โดยใช้อัตราส่วนโมล 6:1 ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 11

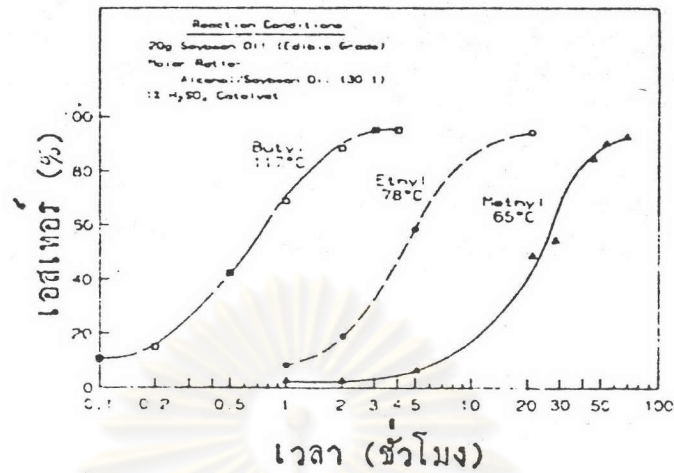
ตารางที่ 11 เปรียบเทียบปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้น้ำมันพืชดิบ
กับน้ำมันพืชบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้น (2)

น้ำมันพืช	ชนิด	ค่ากรด ^a	ฟอสฟอรัส ^b (ppm)	เมทิลเอสเทอร์ (wt. %)
Peanut	Crude	6.66	264	67
	Refined	0.08	5	95
Soybean	Crude	1.67	953	83
	Refined	0.12	1	98
Safflower	Crude	0.44	4	86
	Refined	—	—	—
Cottonseed	Crude	0.28	<1	84
	Refined	0.06	0.5	93
Sunflower	Crude	1.64	85	81
	Refined	0.08	0.7	97

^aAOCS Official Method Cd 3a-63.

^bAOCS Official Method Ca 12-55.

การทดลองใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา Keim (2) รายงานไว้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด สามารถใช้ทำปฏิกิริยา alcoholysis ได้อย่างเหมาะสมสำหรับน้ำมันพืชที่คุณภาพต่ำ หรือมีปริมาณกรดไขมันอิสระมาก ๆ ซึ่งปกติจะต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 100° C และใช้เวลา 3-48 ชั่วโมง ยกเว้น ต้องใช้ความดันมากขึ้น จึงได้ทดลองปฏิกิริยานี้โดยใช้ soybean oil ทำปฏิกิริยากับ เมทานอล, เอทานอล และ บิวทานอล โดยใช้ 1% H₂SO₄ เข้มข้น ใช้อัตราส่วนโมลเป็น 6:1 และ 20:1 ใช้เวลา 3 และ 18 ชั่วโมง พบว่า ผลการทดลองไม่ค่อยดีนัก แต่ที่อัตราส่วน 30:1 จะได้ เอสเทอร์ มากกว่า ผลการทดลองดังรูป โดยปฏิกิริยาจะกระทำที่อุณหภูมิใกล้เคียงกับจุดเดือดของแอลกอฮอล์แต่ละชนิด พบว่า ปฏิกิริยาจะสมบูรณ์เมื่อเวลาผ่านไป 3, 22 และ 69 ชั่วโมง สำหรับ บิวทานอล, เอทานอล และ เมทานอล ตามลำดับ จากการเปลี่ยนมาทดลองที่อุณหภูมิเดียวกันคือ 65° C พบว่า ปฏิกิริยาจะสมบูรณ์เมื่อเวลาผ่านไป 69 ชั่วโมง



รูปที่ 8 ผลของการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (2)

จึงได้สรุปไว้ในที่สุดว่า ในการผลิตเอสเทอร์ให้ได้ผลผลิตสูงสุด จะต้องใช้น้ำมันพืชบริสุทธิ์ ความชื้นน้อย มีปริมาณกรดอิสระน้อยกว่า 0.5% (acid value น้อยกว่า 1) อัตราส่วนโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืช 6:1 โมล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพ ควรใช้ 0.5% โซเดียมเมทอกไซด์ หรือใช้ 1% โซเดียมไฮดรอกไซด์ กรณีต้องการผลิตเป็นปริมาณมาก อุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับ เมทานอล, เอทานอลและบิวทานอล จะเป็น 60°C 75°C และ 114°C และปฏิกิริยาจะสมบูรณ์เมื่อเวลาผ่านไป 1 ชั่วโมง

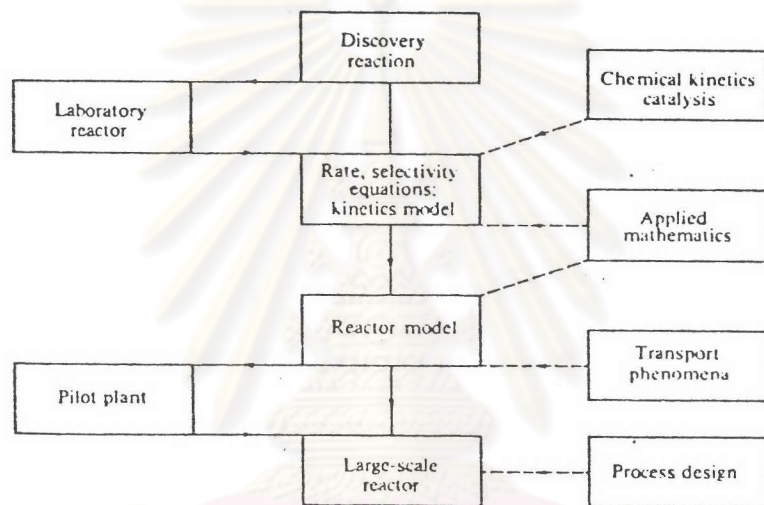
2.3 การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมีสำหรับผลิตเมทิลเอสเทอร์

2.3.1 บทนำเกี่ยวกับการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ (reactor design) (7)

ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ ต้องใช้ข้อมูล ความรู้ และประสบการณ์ จากหลายเรื่อง คือ เฮอร์โมไดนามิกส์ จลนเคมี กลศาสตร์ของไหล การถ่ายเทความร้อน การถ่ายเทมวลสาร และเศรษฐศาสตร์ การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี มีปัญหา 2 ปัญหา ที่จะต้องหาคำตอบ

- (1) มีการเปลี่ยนแปลงใดที่คาดว่าจะเกิดขึ้น
- (2) การเปลี่ยนแปลงนั้น ๆ เกิดเร็วเพียงใด

ปัญหาแรกเกี่ยวข้องกับเทอร์โมไดนามิกส์ ปัญหาที่สองเกี่ยวข้องกับกระบวนการอัตราเร็วต่าง ๆ เช่น จลน์เคมี การถ่ายเทความร้อน การถ่ายเทมวลสาร ฯลฯ การเชื่อมโยงเรื่องเหล่านี้เข้าด้วยกัน และพยายามหาความสัมพันธ์ของกระบวนการเหล่านี้ เป็นเรื่องที่ยุ่งยากมากที่สุดทีเดียว ดังนั้น ควรจะเริ่มค้นคว้าสถานการณ์ที่ง่ายที่สุดเสียก่อน และเริ่มการพิจารณาขึ้น โดยคำนึงถึงแฟกเตอร์อื่น ๆ เพิ่มเติม จนกระทั่งสามารถที่จะแก้ปัญหายุ่งยากมากขึ้นได้ในที่สุด



รูปที่ 9 ขั้นตอนการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี (8)

การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี สิ่งแรกที่ต้องพิจารณาคือ สมการซึ่งอธิบายอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมี เรียกสมการนั้นว่า สมการอัตราเร็ว (rate equation) ซึ่งอาจจะหาได้โดยรูปแบบทางทฤษฎี (theoretical models) หรือถ้าไม่มีรูปแบบที่น่าพอใจ ก็หันไปหาสมการแทนข้อมูลการทดลองโดยลำพัง สมการนี้ใช้หาอัตราเร็วการเปลี่ยนแปลงของสารใด ๆ ณ เวลาใดเวลาหนึ่ง สมการเหล่านี้ช่วยหาขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ที่จำเป็นในการผลิต ผลิตภัณฑ์ให้ได้ปริมาณตามที่ต้องการ

เครื่องปฏิกรณ์เคมีแบ่งออกได้เป็นกลุ่มใหญ่ ๆ 2 กลุ่มด้วยกัน คือ

(1) แบ่งตามลักษณะของปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้น ซึ่งแบ่งได้เป็น เครื่องปฏิกรณ์เคมี สำหรับปฏิกิริยาเนื้อเดียวกัน (homogeneous reactor) และเครื่อง

ปฏิกรณ์สำหรับปฏิกิริยาเนื้อผสม (heterogeneous reactor)

(2) แบ่งตามลักษณะการไหลของของไหล ซึ่งแบ่งได้เป็น เครื่องปฏิกรณ์แบบไม่ต่อเนื่อง (batch reactor) เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (steady-state flow reactor) และแบบผสม (unsteady-state flow or semibatch reactor)

โดยหลักการแล้วจะศึกษาลักษณะการปฏิบัติงานของเครื่องปฏิกรณ์หนึ่ง ๆ ได้ถ้าทราบสิ่งต่อไปนี้

(1) อัตราเร็วในการถ่ายเทความร้อนของไหลที่ทำปฏิกิริยา ลักษณะการถ่ายเทมวลสาร และอัตราเร็วของปฏิกิริยา

(2) ข้อจำกัดภายนอกที่เกิดจากการติดตั้งเครื่องปฏิกรณ์ เช่น แบบของเครื่องปฏิกรณ์ รูปทรงของเครื่องปฏิกรณ์ (ซึ่งมีผลต่อการไหลและแบบของการผสมกัน) และความสามารถในการกำจัดความร้อนออก

จุดเริ่มต้นสำหรับการออกแบบทั้งหมดคือ สมดุลย์มวลสาร (material balance) ที่แสดงสำหรับสารที่เข้าทำปฏิกิริยาใด ๆ สำหรับหน่วยปริมาตรหนึ่ง ๆ จะมีสมการ

$$\begin{bmatrix} \text{อัตราเร็วของตัว} \\ \text{ทำปฏิกิริยาที่ไหล} \\ \text{เข้าไปหน่วย} \\ \text{ปริมาตร} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{อัตราเร็วของตัว} \\ \text{ทำปฏิกิริยาที่ไหล} \\ \text{ออกจากหน่วย} \\ \text{ปริมาตร} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{อัตราเร็วของตัว} \\ \text{ทำปฏิกิริยาที่สูญเสียไปเนื่องจาก} \\ \text{ปฏิกิริยาเคมีที่} \\ \text{เกิดขึ้น} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{อัตราเร็วของการ} \\ \text{สะสมของตัวทำ} \\ \text{ปฏิกิริยาในหน่วย} \\ \text{ปริมาตร} \end{bmatrix}$$

บางส่วนของสมการนี้ สามารถตัดออกไปได้ ทั้งนี้ขึ้นกับลักษณะเฉพาะของเครื่องปฏิกรณ์แต่ละชนิด

ตารางที่ 12 แสดงสมการสมดุลมวลสารสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบต่าง ๆ (9)

ชนิดเครื่องปฏิกรณ์	Moles of A Fed per Unit Time to Volume	Moles of A Reacted in Volume per Unit Time	=	Moles of A Per Unit Time Leaving Volume	+	Accumulation of A in Volume	สมการออกแบบทั่วไป
Batch (variable volume)		$V(-r_A)$	=		+	$\frac{dn_A}{dt}$	$(-r_A) = \frac{dn_A}{Vdt}$
Batch (constant volume)		$V(-r_A)$	=		+	$\frac{VdC_A}{dt}$	$(-r_A) = -\frac{dC_A}{dt} = \frac{C_{A_0}dX_A}{dt}$
Plug-flow (constant density)	QC_A	$(-r_A)V$	=	$Q(C_A + dC_A)$			$(-r_A) = \frac{-dC_A}{d(V/Q)} = \frac{-dC_A}{dt} = \frac{C_{A_0}dX_A}{dt}$
Plug-flow (density changes as in gaseous reaction with change in moles)	$F_A(1 - X_A)$	$(-r_A)V$	=	$F_A(1 - X_A - dX_A)$			$\frac{dV}{F_A} = \frac{dX_A}{(-r_A)}$ or $\frac{dV}{F_A} = \frac{dX_{A1}}{(-r_A)}$ $dV = \frac{-d\bar{V}_A}{(-r_A)}$
Continuous stirred (Constant density)	QC_{A_0}	$(-r_A)V$	=	QC_A			$C_{A_0} - C_A = (-r_A)\frac{V}{Q} = (-r_A)\tau$ $C_{A_0} - C_A = C_{A_0} - C_{A_0}(1 - X_A) = C_{A_0}X_A$ or for reactor n in a series $C_{A_0}(X_{A_n} - X_{A_{n-1}}) = (-r_A)_n\tau$ $\frac{V}{F_A} = \frac{X_A - X_{A_0}}{(-r_A)}$
Continuous stirred (difference in density of feed and reactor contents significant)	$F_A(1 - X_{A_0})$	$(-r_A)V$	=	$F_A(1 - X_A)$			

สำหรับการปฏิบัติการที่อุณหภูมิไม่คงที่ (nonisothermal) ต้องใช้สมดุลความร้อนร่วมกับสมดุลมวลสาร แสดงสมการได้ดังนี้

$$\begin{bmatrix} \text{อัตราเร็วของ} \\ \text{ความร้อนที่ไหล} \\ \text{เข้าไปในหน่วย} \\ \text{ปริมาตร} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \text{อัตราเร็วของความ} \\ \text{ร้อนที่ไหลออกจาก} \\ \text{หน่วยปริมาตร} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{อัตราเร็วการหายไป} \\ \text{ของความร้อน} \\ \text{จากผลของปฏิกิริยาเคมี} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} \text{อัตราเร็วของการ} \\ \text{สะสมของความร้อน} \\ \text{ในหน่วย} \\ \text{ปริมาตร} \end{bmatrix}$$

เมื่อใช้ทั้งสมดุลมวลสารและสมดุลความร้อนก็จะได้สมการที่แสดงอัตราเร็วของปฏิกิริยาและผลของความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยานี้

2.3.2 จลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเนื้อเดียวกัน (kinetics of homogeneous reactions) สำหรับปฏิกิริยาเนื้อเดียวกัน สารที่เข้าทำปฏิกิริยาทั้งหมดจะอยู่ในเนื้อ (phase) เดียวกันคือ เป็นก๊าซ ของเหลวหรือของแข็ง และถ้าปฏิกิริยาเป็นแบบที่ใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยา นั้นก็ต้องอยู่ในเนื้อเดียวกันกับสารที่เข้าทำปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์ด้วย อัตราเร็วของปฏิกิริยา สำหรับสาร A ที่เข้าทำปฏิกิริยาใด ๆ เป็นดังนี้

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{d N_A}{dt} = \frac{1}{V} \frac{d (C_A V)}{dt} \quad (1)$$

$$= \frac{\text{(โมล A ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา)}}{\text{(หน่วยปริมาตร) (หน่วยเวลา)}}$$

จากคำจำกัดความนี้ ถ้า A เป็นผลิตภัณฑ์ (product) อัตราเร็วจะเป็นบวก และถ้าเป็นสารที่เข้าทำปฏิกิริยา (reactant) ซึ่งถูกใช้ไป อัตราเร็วจะเป็นลบ

ตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาจำพวกนี้คือ องค์ประกอบของสารภายในเนื้อเดียวกัน อุณหภูมิและความดันของระบบ จะเขียนสมการอัตราเร็วของปฏิกิริยาของสาร A ได้ เป็น

$$r_A = f(\text{ฟังก์ชัน (องค์ประกอบ, อุณหภูมิ, ความดัน)}) \quad (2)$$

การศึกษาสมการอัตราเร็วปกติเป็นวิธีการ 2 ขั้นตอน ขั้นแรกศึกษาการขึ้นอยู่กับความเข้มข้นที่อุณหภูมิคงที่ แล้วศึกษาการขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของค่าคงที่อัตราเร็ว

เครื่องปฏิกรณ์แบบไม่ต่อเนื่อง เป็นเครื่องมือค่อนข้างง่าย เหมาะสำหรับศึกษาจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเนื้อเดียว โดยตรวจสอบผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา ที่ เวลาต่าง ๆ ในการทดลองมักปฏิบัติที่อุณหภูมิคงที่ และปริมาตรคงที่ เพื่อให้การแปลความหมาย ผลที่ได้จากการทดลองง่ายขึ้น จะสามารถติดตามความก้าวหน้าของปฏิกิริยาได้โดยวิธีใดวิธีหนึ่งในหลายวิธีต่อไปนี้

- (1) ติดตามความเข้มข้นของสารที่กำหนดไว้ชนิดหนึ่ง
- (2) ติดตามการเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติทางกายภาพบางอย่างของระบบ เช่น ดัชนีหักเห การนำไฟฟ้าหรือดัชนีหักเหแสง เป็นต้น
- (3) ติดตามการเปลี่ยนแปลงของความดันทั้งหมด ของระบบที่มีปริมาตรคงที่
- (4) ติดตามการเปลี่ยนแปลงของปริมาตรของระบบที่มีความดันคงที่

2.3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบไม่ต่อเนื่อง เมื่อกล่าวถึงเครื่องปฏิกรณ์แบบไม่ต่อเนื่องที่มีปริมาตรคงที่ หมายถึง ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ที่ถูกครอบครองโดยสารผสมที่ทำปฏิกิริยากัน ดังนั้น จึงหมายถึง ปฏิกิริยาที่มีความหนาแน่นคงที่ เช่น ปฏิกิริยาในสถานะของเหลว หรือในสถานะก๊าซ ที่เกิดในขอมบที่มีปริมาตรคงที่ที่จัดอยู่ในกรณีนี้

ในระบบที่มีปริมาตรคงที่ การวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยาจะง่ายขึ้นเป็น

$$r_A = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} N_A = \frac{1}{V} \frac{d}{dt} (C_A V) = \frac{1}{V} \frac{C_A dV + V dC_A}{dt} = \frac{d}{dt} C_A \quad (3)$$

ดังนั้น สมการการออกแบบโดยทั่ว ๆ ไป คือ

$$V(-r_A) = \frac{d}{dt} C_A \quad (4)$$

และสำหรับก๊าซอุดมคติ

$$r_A = \frac{1}{RT} \frac{d}{dt} P_A$$

การวิเคราะห์ข้อมูลจากการทดลองเพื่อหาสมการอัตราเร็วในเทอมของความเข้มข้น มี 2 วิธี คือ

(ก) วิธีวิเคราะห์ข้อมูลแบบอินทิเกรต (7) สรุปวิธีการได้ดังนี้

(1) ตั้งสมมติฐานกลไกของปฏิกิริยาและหาสมการอัตราเร็วที่สอดคล้องกัน เขียนสมการนี้สำหรับการหายไปของ reactant A ในระบบที่มีปริมาตรคงที่ ซึ่งจะอยู่ในรูปแบบต่อไปนี้

$$-r_A = -\frac{d}{dt} C_A = f(k C_A) \quad (5)$$

ซึ่งอาจจะแยกเทอมที่ขึ้นกับความเข้มข้นออกจากเทอมที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นได้ ดังนี้

$$-r_A = -\frac{d}{dt} C_A = k f(C_A) \quad (6)$$

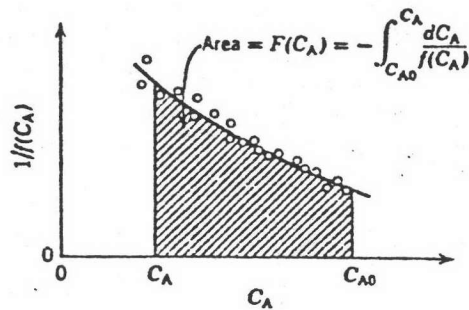
(2) จดเรียงสมการใหม่ได้เป็น

$$-\frac{d C_A}{f(C_A)} = k dt \quad (7)$$

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

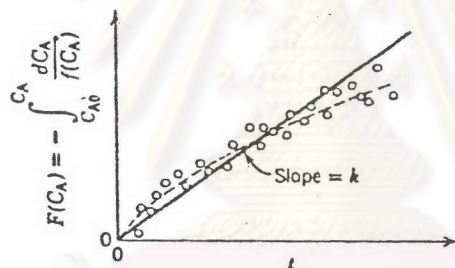
$$-\int_{C_{AO}}^{C_A} \frac{d C_A}{f(C_A)} = F(C_A) = k \int_0^t dt = kt \quad (8)$$

(3) จากค่าของความเข้มข้นของสารที่ได้จากการทดลองหาค่าของ $F(C_A)$ ที่เวลาต่าง ๆ สำหรับเทอม $-\int_{C_{AO}}^{C_A} \frac{d C_A}{f(C_A)}$ อาจหาโดยใช้วิธีการช่วย วิธีการคือ หาพื้นที่ใต้กราฟที่พล็อตระหว่าง $\frac{1}{f(C_A)}$ กับ C_A จะได้ค่า $F(C_A)$ ดังแสดงในรูปที่ 10



รูปที่ 10 อินทิเกรชันของสมการอัตราเร็วโดยกราฟ (7)

(4) เขียนกราฟ $F(C_A)$ กับ t และทำให้เส้นตรงหรือไม่
 (รูปที่ 11) ถ้าได้เส้นตรงก็แสดงว่า กลไกที่ได้ออกไว้สอดคล้องกับข้อมูล



รูปที่ 11 การทดสอบสมการอัตราเร็วโดยอินทิกรัล (7)

(5) ถ้าข้อมูลไม่อยู่บนเส้นตรง ก็ต้องเลือกกลไกใหม่ จน ได้กราฟ
 เส้นตรง

ในการอินทิเกรต สมการอัตราเร็ว นิยมใช้ fractional conversion (หรือเรียกง่าย ๆ ว่า conversion) แทนความเข้มข้น เพราะสะดวกต่อการใช้งานทางอุตสาหกรรม มีความหมายเป็นสัดส่วนของตัวทำปฏิกิริยา ที่เปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ หรือ

$$N_A = N_{A0} (1 - X_A) \quad (9)$$

และจาก $C_A = \frac{N_A}{V} = \frac{N_{A0}(1-X_A)}{V} = C_{A0}(1-X_A)$ (10)

นั่นคือ fractional conversion $X_A = \frac{C_{A0} - C_A}{C_{A0}}$ (11)

(ข) วิธีวิเคราะห์ข้อมูลแบบคิฟเฟอเรนเชียล (7) สรุปวิธีการได้ดังนี้

(1) ตั้งสมมติฐาน กลไกปฏิกิริยา แล้วหาสมการอัตราเร็วจากกลไก นั้น เช่นเดียวกับการวิเคราะห์อื่นที่กล่าว จะอยู่ในรูปแบบ

$$-r_A = \frac{d}{dt} C_A = f(kC_A) \quad (12)$$

$$\text{หรือ } -r_A = -\frac{d}{dt} C_A = k f(C_A) \quad (13)$$

(2) จากกราฟ ความเข้มข้น เวลา จากการทดลอง หา $-(dc_A/dt)$ ที่เวลาต่าง ๆ

(3) ที่ช่วงเวลาที่เลือกเอาไว้ ทำตารางแสดงความเข้มข้นของ reactants และ products ต่าง ๆ เช่นเดียวกับ $-(dc_A/dt)$ จากค่าเหล่านี้ หาค่าของฟังก์ชัน $f(C_A)$ และแสดงไว้ในตาราง

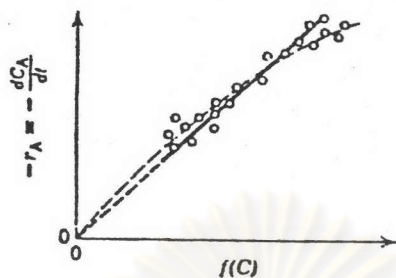
(4) เขียนกราฟ $-(dc_A/dt)$ กับ $f(C_A)$ ถ้าได้เส้นตรงผ่าน จุดกำเนิด สมการอัตราเร็วก็สอดคล้องกับข้อมูล ดังนั้น กลไกที่ใช้หาอัตราเร็ว นั้น ถูกต้อง

(5) ถ้าไม่ได้เส้นตรงผ่านจุดกำเนิด ก็ควรจะพิจารณาจากกลไกอันใหม่

ตารางที่ 13 แสดงสมการอินทิเกรชันของปฏิกิริยาอันดับต่าง ๆ สำหรับ
เครื่องปฏิกรณ์แบบไม่ต่อเนื่อง (9)

ปฏิกิริยา	สมการ differential	สมการ integrated ที่เวลาใด ๆ
1 $A \rightarrow vP$	$(-r_A) = k_c C_A$	$t = \frac{1}{k_c} \ln \left[\frac{1}{1 - X_A} \right] = \ln \frac{C_{A0}}{C_A}$
2 $2A \rightarrow vP$	$(-r_A) = k_c C_A^2$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}} \left[\frac{X_A}{1 - X_A} \right]$
3 $A + B \rightarrow vP$ $M_{BA} \neq 1$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}(M_{BA} - 1)} \ln \left[\frac{M_{BA} - X_A}{M_{BA}(1 - X_A)} \right]$
4 $A + B \rightarrow vP$ $M_{BA} = 1$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}} \left[\frac{X_A}{1 - X_A} \right] = \frac{1}{C_A} - \frac{1}{C_{A0}}$
5 $A + 2B \rightarrow vP$ $M_{BA} \neq 2$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}(M_{BA} - 2)} \ln \left[\frac{M_{BA} - 2X_A}{M_{BA}(1 - X_A)} \right]$
6 $A + 2B \rightarrow vP$ $M_{BA} = 2$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{2k_c C_{A0}} \left[\frac{X_A}{1 - X_A} \right]$
7 $aA + bB \rightarrow vP$ $M_{BA} = b/a$	$(-r_A) = k_c C_A^a C_B^b$	$t = \frac{1}{k_c M_{BA}(a + b - 1) C_{A0}^{a+b-1}} \left[\frac{1}{(1 - X_A)^{a+b-1}} - 1 \right]$
8 $aA + bB \rightarrow vP$ $a + b = 1$ $M_{BA} \neq b/a$	$(-r_A) = k_c C_A^a C_B^b$	$t = \frac{1}{(M_{BA})^b k_c} \ln \frac{1}{1 - X_A}$
9 $aA + bB \rightarrow vP$ $M_{BA} = b/a$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{k_c M_{BA} C_{A0}} \left[\frac{X_A}{1 - X_A} \right]$
10 $aA + bB \rightarrow vP$ $M_{BA} \neq b/a$	$(-r_A) = k_c C_A C_B$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0} [M_{BA} - (b/a)]} \ln \left[\frac{M_{BA} - (b/a) X_A}{M_{BA}(1 - X_A)} \right]$
11 $A \rightarrow vP$	$(-r_A) = k_c C_A^n$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}^{n-1} (n-1)} [(1 - X_A)^{1-n} - 1], \quad n \neq 1$
12 $A + 2B \rightarrow vP$ $M_{BA} = 2$	$(-r_A) = k_c C_A C_B^2$	$t = \frac{1}{8k_c C_{A0}^2} \left[\frac{1}{(1 - X_A)^2} - 1 \right]$
13 $A + 2B \rightarrow vP$ $M_{BA} \neq 2$	$(-r_A) = k_c C_A C_B^2$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}^2 (2 - M_{BA})^2} \left[\ln \frac{M_{BA} - 2X_A}{M_{BA}(1 - X_A)} + \frac{2X_A(2 - M_{BA})}{M_{BA}(M_{BA} - 2X_A)} \right]$
14 $A + B + C \rightarrow vP$ $M_{BA} \neq 1$ $M_{CA} \neq 1$	$(-r_A) = k_c C_A C_B C_C$	$k_c t = \frac{1}{(C_{A0} - C_{B0})(C_{A0} - C_{C0})} \ln \left(\frac{1}{1 - X_A} \right) + \frac{1}{(C_{B0} - C_{A0})(C_{B0} - C_{C0})}$ $\times \ln \frac{M_{BA}}{M_{BA} - X_A} + \frac{1}{(C_{C0} - C_{A0})(C_{C0} - C_{B0})} \ln \frac{M_{CA}}{M_{CA} - X_A}$
15 $A + B \rightarrow vP$ $M_{BA} = 1$	$(-r_A) = k_c C_A C_B^2$	$t = \frac{1}{2k_c C_{A0}^2} \left[\frac{1}{(1 - X_A)^2} - 1 \right]$
16 $A + B \rightarrow vP$ $M_{BA} \neq 1$	$(-r_A) = k_c C_A C_B^2$	$t = \frac{1}{k_c C_{A0}^2 (1 - M_{BA})^2} \left[\ln \frac{M_{BA} - X_A}{M_{BA}(1 - X_A)} + \frac{X_A(1 - M_{BA})}{M_{BA}(M_{BA} - X_A)} \right]$
17 $A \rightleftharpoons R$	$(-r_A) = k_c \left(C_A - \frac{C_R}{K_c} \right)$	$t = \frac{K_c}{k_c (K_c + 1)} \ln \left[\frac{K_c - M_{RA}}{K_c - M_{RA} - (K_c + 1) X_A} \right]$

where $M_{BA} = C_{B0}/C_{A0}$, $M_{CA} = C_{C0}/C_{A0}$, and $M_{RA} = C_{R0}/C_{A0}$



รูปที่ 12 การทดสอบสมการอัตราเร็วโดยวิธีวิเคราะห์แบบคิฟเฟอ-เรนเซียล (7)

นอกจากนั้นอาจจะหาสมการอัตราเร็วได้ โดยวิธีการหาที่ละส่วน



อาจจะคาดได้ว่าสมการอัตราเร็วมีสองแบบ คือ

$$-\frac{d}{dt} C_A = k_1 C_A^a - k_2 C_R^r C_S^s \quad (14)$$

$$\text{หรือ} \quad -\frac{d}{dt} C_A = \frac{k_1' C_A - k_2' C_R^2 C_S}{1 + k_3' C_S} \quad (15)$$

จะต้องตรวจสอบต่อไปว่าสมการใดเหมาะสมกับข้อมูล โดยสามารถใช้วิธีแยก (method of isolation) ซึ่งเริ่มต้นปฏิกิริยาคับ reactant A เท่านั้น แล้วหยุดการทดลองก่อนที่ความเข้มข้นของ R และ S จะมีมาก กังนั้นสมการอัตราเร็วที่กล่าวมาจะกลายเป็น

$$-\frac{d}{dt} C_A = k_1 C_A^a \quad (16)$$

$$\text{และ} \quad -\frac{d}{dt} C_A = k_1' C_A \quad (17)$$

หาค่าของ k_2 และ k_3 ถ้าเริ่มต้นด้วย R และ S บริสุทธิ์ และหยุดการทดลอง ก่อนที่ความเข้มข้นของ A จะมีมาก จะได้สมการ

$$-\frac{d}{dt} C_R = k_2 C_R^2 C_S \quad (18)$$

$$\text{และ } -\frac{d}{dt} C_R = \frac{k_2 C_R^2 C_S}{1 + k_3 C_S} \quad (19)$$

วิธีที่เป็นประโยชน์มากสำหรับวิเคราะห์ข้อมูลที่ปราศจาก components ต่าง ๆ คือ วิธีอัตราเร็วเริ่มต้น (method of initial rates) ซึ่งวัดอัตราเร็วปฏิกิริยาสำหรับการเปลี่ยนแปลงน้อย ๆ ขององค์ประกอบของ reactant ถ้าเริ่มต้นด้วยสาร A และวัดอัตราเร็วในขณะที่ reactant นี้ มีความเข้มข้นเปลี่ยนแปลงไปเพียงเล็กน้อยเท่านั้น จะสามารถแทน dC_A/dt ด้วย $\Delta C_A/\Delta t$ และสามารถถือได้ว่าความเข้มข้นของ R และ S เป็นศูนย์ จะได้

$$-\frac{\Delta}{\Delta t} C_A = k_1 C_A^a$$

การทดลองโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของ reactants แต่ไม่มี R และ S อยู่จะให้ค่า k_1 และ a ดังนั้นจุดสำคัญของวิธีการนี้คือ ทำการหาอัตราเร็วเริ่มต้นที่สภาวะเริ่มต้นต่าง ๆ ซึ่งจำเป็นต้องวัดค่าความเข้มข้นได้อย่างถูกต้อง

อีกวิธีคือ วิธีกำลังสองน้อยที่สุด (least square method) เป็นประโยชน์มากสำหรับพิจารณาสมการแบบ

$$-\frac{d}{dt} C_A = k C_A^a C_B^b \dots \quad (20)$$

ซึ่ง k, a, b, \dots เป็นค่าที่ต้องการหา โดยเปลี่ยนสมการ (20) ให้อยู่ในรูป

$$\log \left(-\frac{d}{dt} C_A \right) = \log k + a \log C_A + b \log C_B + \dots \quad (21)$$

จะเห็นว่า มีรูปแบบเป็น $y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots$

ซึ่งจะได้ค่าตอบคือ $a_0 = \log k, a_1 = a, a_2 = b$

อีกวิธีคือ วิธีมากเกินไป (method of excess) ซึ่งจะหาอันกับ a, b, \dots ที่ละตัวในแต่ละการทดลองโดยรักษาให้ทุก ๆ สารนอกจากสารที่ต้องการตรวจสอบมีปริมาณมากเกินไป เช่น ถ้าทุก ๆ สาร นอกจาก A มีปริมาณมากเกินไปแล้ว ความเข้มข้นจะไม่เปลี่ยนแปลง ดังนั้นสมการจะลดลงเหลือ

$$-\frac{d}{dt} C_A = k (C_{B_0}^b \dots) C_A^a \quad (22)$$

ซึ่งอาจจะหาค่าตอบได้ง่ายโดยเขียนกราฟระหว่าง $-(d C_A / dt)$ กับ C_A บนกระดาษ log-log

อุณหภูมิและอัตราเร็วปฏิกิริยา หลังจากที่ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวทำปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์ต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิที่กำหนดให้อันหนึ่งแล้ว เพื่อให้จะได้สมการอัตราเร็วที่สมบูรณ์ จึงจำเป็นต้องทราบถึงบทบาทของอุณหภูมิที่มีต่ออัตราเร็วปฏิกิริยา สำหรับสมการอัตราเร็วแบบหนึ่ง

$$-r_A = -\frac{1}{V} \frac{d N_A}{dt} = k f(C) \quad (23)$$

ค่าคงที่อัตราเร็วปฏิกิริยา (เทอมที่ไม่ขึ้นกับความเข้มข้น) เป็นค่าที่ขึ้นกับอุณหภูมิ ในขณะที่ค่าที่ขึ้นกับความเข้มข้น $f(C)$ มักจะไม่เปลี่ยนแปลง ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

สำหรับปฏิกิริยา elementary นั้น ทฤษฎีกล่าวว่า ค่าคงที่อัตราเร็วควรจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในลักษณะต่อไปนี้

(1) จากกฎของ Arrhenius $k \propto e^{-E/RT}$

(2) จากทฤษฎี collision หรือ transition state

$$k \propto T^m e^{-E/RT}$$

สมการหลังมักลดลงเหลือเป็นสมการแรก เนื่องจากเทอม exponential นั้น เปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็วตามอุณหภูมิ จนกระทั่งการเปลี่ยนแปลงใด ๆ ที่เกิดโดยเทอม T^m ถูกครอบคลุมไปโดยสมบูรณ์ แม้แต่สำหรับปฏิกิริยา nonelementary ซึ่งค่าคงที่ต่าง ๆ ของสมการอัตราเร็วประกอบด้วยผลคูณของค่า k สำหรับปฏิกิริยา elementary ต่าง ๆ ค่าคงที่ อัตราเร็วประกอบเหล่านี้แปรผันตาม $e^{-E/RT}$ ซึ่งมีการยืนยันจากผลการทดลองแล้ว

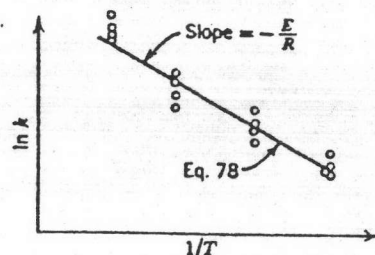
ดังนั้น หลังจากศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นต่ออัตราเร็วปฏิกิริยาแล้ว จะสามารถศึกษาความสัมพันธ์ของค่าคงที่อัตราเร็วกับอุณหภูมิได้ โดยสมการ

$$k = k_0 e^{-E/RT} \quad (24)$$

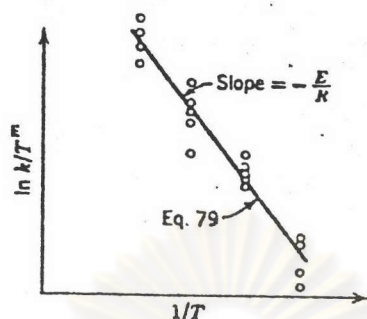
โดยเขียนกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $1/T$ ดังแสดงในรูปที่ 13 สำหรับข้อมูลที่มีความถูกต้องมาก จะแสดงความสัมพันธ์ของค่าคงที่อัตราเร็วกับอุณหภูมิ เมื่อกำหนดค่า m ไว้แล้ว ดังสมการ

$$k = k_0 T^m e^{-E/RT} \quad (25)$$

โดยเขียนกราฟระหว่าง $\ln k/T^m$ กับ $1/T$ ดังแสดงในรูปที่ 14

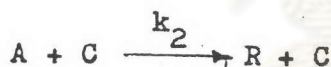
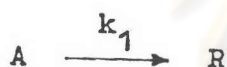


รูปที่ 13 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่ปฏิกิริยาตามกฎของ Arrhenius (7)



รูปที่ 14 อิทธิพลของอุณหภูมิต่อค่าคงที่ปฏิกิริยาตามทฤษฎีการชนกัน (7)

การเกิดปฏิกิริยาเมื่อตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในเนื้อเดียวกัน อัตราเร็วปฏิกิริยาสำหรับระบบนี้เป็นผลบวกของอัตราเร็วของทั้งปฏิกิริยาที่มีตัวเร่ง และปฏิกิริยาที่ไม่มีตัวเร่ง



ซึ่งอัตราเร็วปฏิกิริยาที่สอดคล้องกัน คือ

$$- \frac{d}{dt} (C_A)_1 = k_1 C_A \quad (26)$$

$$- \frac{d}{dt} (C_A)_2 = k_2 C_A C_C \quad (27)$$

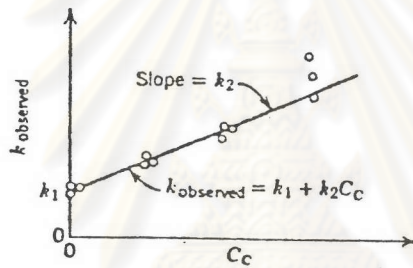
หมายความว่าปฏิกิริยาจะดำเนินไปแม้ว่าจะปราศจากตัวเร่ง และอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่มีตัวเร่ง เป็นสัดส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของตัวเร่ง อัตราเร็วทั้งหมดของการหายไปของ reactant A คือ

$$- \frac{d}{dt} C_A = k_1 C_A + k_2 C_A C_C = (k_1 + k_2 C_C) C_A \quad (28)$$

จากการอินทิเกรต (ความเข้มข้นของตัวเร่งไม่เปลี่ยนแปลง) จะได้

$$-\ln \frac{C_A}{C_{AO}} = -\ln(1-X_A) = (k_1 + k_2 C_C) t = k_{\text{observed}} t \quad (29)$$

เมื่อทำการทดลองโดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของตัวเร่ง จะทำให้หา k_1 และ k_2 ได้ โดยเขียนกราฟระหว่างค่า k ที่หาได้ (observed k) กับความเข้มข้นของตัวเร่ง ดังแสดงในรูป ความชัน คือ k_2 และ จุดตัด คือ k_1



รูปที่ 15 ค่าคงที่อัตราเร็วสำหรับปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งอยู่ในเนื้อเดียว (7)

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย