

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตและกึ่งวิกฤตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  
วิวิธพันธุ์ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง



นางสาวพรนิจา เทศวิรัช

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PRODUCTION OF BIODIESEL FROM PALM OIL IN SUPERCRITICAL AND  
SUBCRITICAL ETHANOL WITH HETEROGENEOUS CATALYSTS IN FIXED BED  
REACTOR



Miss Pornicha Tejvirat

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Fuel Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University



พรนิชา เทศวิรัช : การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต และกึ่งวิกฤตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบนิ่ง. (PRODUCTION OF BIODIESEL FROM PALM OIL IN SUPERCRITICAL AND SUBCRITICAL ETHANOL WITH HETEROGENEOUS CATALYSTS IN FIXED BED REACTOR)  
 อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์, อ. ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์ร่วม ผศ.ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย, 97 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ในเอทานอลภาวะเหนือ วิกฤตและกึ่งวิกฤตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบนิ่ง เพื่อศึกษาปัจจัยที่ ส่งผลต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ ปัจจัยที่ศึกษาประกอบด้วย อุณหภูมิ ความดัน อัตราการไหล ของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน ชนิดและปริมาณ ตัวเร่งปฏิกิริยา รวมทั้งศึกษาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและการนำตัวเร่งปฏิกิริยา กลับมาใช้ใหม่ โดยออกแบบการทดลองแบบ central composite design (CCD) และ วิเคราะห์ผลการทดลองโดยกระบวนการทางสถิติ โดยกำหนดค่าต่ำสุด – สูงสุดของแต่ละ ปัจจัยดังนี้ อุณหภูมิ 240 ถึง 280 องศาเซลเซียส ความดัน 8 ถึง 20 เมกะพาสคัล อัตราการ ไหลของเอทานอลกับน้ำมัน 2 ถึง 4 กรัมต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 18 ถึง 30 ต่อ 1 ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  20 กรัม ผลการศึกษาพบว่าภาวะที่ให้ร้อยละเอทิล เอสเทอร์สูงสุดคือ 97.4 อุณหภูมิ 284 องศาเซลเซียส ความดัน 20.8 เมกะพาสคัล อัตราการ ไหลของเอทานอลกับน้ำมัน 2.01 กรัมต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 30 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  20 กรัม ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  มีประสิทธิภาพ ในการเร่งปฏิกิริยาคงที่ 15 ชั่วโมงโดยให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ 94 ถึง 97 ที่ภาวะที่ให้ร้อยละ เอทิลเอสเทอร์สูงสุดพบว่า ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโลหะต่าง ชนิดสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

ภาควิชา .....เคมีเทคนิค..... ลายมือชื่อนิสิต.....พรนิชา เทศวิรัช.....

สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเชื้อเพลิง..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....

ปีการศึกษา.....2553..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม.....



## 5172284223 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS : BIODIESEL / ETHANOL / SUPERCRITICAL / HETEROGENEOUS CATALYST / FIXED BED REACTOR

PORNICHA TEJVIRAT: PRODUCTION OF BIODIESEL FROM PALM OIL IN SUPERCRITICAL AND SUBCRITICAL ETHANOL WITH HETEROGENEOUS CATALYSTS IN FIXED BED REACTOR. ADVISOR: ASSOC.PROF. SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Ph.D., CO-ADVISOR : ASST.PROF. CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., 97 pp.

This work studied on biodiesel production from refined palm oil in supercritical and subcritical ethanol with heterogeneous catalysts in fixed bed reactor to determine effects of operating conditions on ethyl ester content. Those operating conditions included reaction temperature, reaction pressure, total flow rate, molar ratio of ethanol to oil, type and amount of catalysts. In addition, catalyst stability and regeneration were studied. The experiments were designed by using a central composite design (CCD) and the results were analyzed by a statistical process. The minimum-maximum levels of each operating condition are as follows: reaction temperature of 240-280 °C, reaction pressure of 8-20 MPa, total flow rate of 2-4 g/min and molar ratio of ethanol to oil of 18-30:1, when 20 g of CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was used as the catalyst. The results show that the highest ethyl ester content of 97.4 wt.% was obtained over CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at the reaction temperature of 284 °C, reaction pressure of 20.8 MPa, total flow rate of 2.01 g/min and molar ratio of ethanol to oil of 30:1. The CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst continuously maintained the ethyl ester content of 94-97 wt.% over 15 h. At the suitable conditions, the activity of the catalysts with different metals can be ordered as follows: CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Department : Chemical Technology

Field of Study : Fuel Technology

Academic Year : 2010

Student's Signature Pornicha Tejvirat

Advisor's Signature Somkiat Ngamprasertsith

Co-advisor's Signature Chawalit Ngamcharussrivichai

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน (สนพ.)

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรุสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วมสำหรับคำแนะนำและข้อคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยมาตลอด

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และ ดร. อนุรักษ์ วินิตสร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอขอบคุณผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประพันธ์ คูชลธारा สำหรับอะลูมินาที่นำมาใช้ในการทดลองและคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัย

ขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง สำหรับทุนการศึกษาและวิจัย

ขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการและบุคลากรทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ทำให้การทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอบคุณ ดร. เรืองวิทย์ สว่างแก้ว สำหรับคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่องานวิจัยและการเขียนวิทยานิพนธ์

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้องสำหรับคำแนะนำ และให้การสนับสนุนด้านต่างๆเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฏ
 บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.5 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	5
2.2 ไบโอดีเซล.....	5
2.2.1 การใช้น้ำมันพืชโดยตรง.....	5
2.2.2 การใช้น้ำมันพืชผสมกับน้ำมันดีเซล.....	5
2.2.3 การใช้น้ำมันพืชโดยปรับปรุงคุณภาพ.....	6
2.2.3.1 การทำให้เป็นของผสมไมโครอิมัลชัน.....	6
2.2.3.2 การแตกตัวของน้ำมันพืชด้วยความร้อน.....	6
2.2.3.3 การแตกตัวของสบู่ด้วยความร้อน.....	6
2.2.3.4 การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	7
2.3 การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	7
2.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	7

	หน้า
2.3.2 วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล.....	8
2.3.2.1. น้ำมันพืชและไขมันสัตว์.....	8
2.3.2.2. แอลกอฮอล์.....	14
2.4 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	16
2.4.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.4.1.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เอกพันธ์.....	16
2.4.1.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา วิวิธพันธ์.....	18
2.4.1.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เอนไซม์เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	19
2.4.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	20
2.4.2.1 การเติมตัวทำละลายร่วม .....	22
2.4.2.2 การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเมทานอลภาวะ เหนือวิกฤต.....	22
2.4.2.3 การปรับปรุงกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต....	23
2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์.....	24
2.5.1 วิธีการตกตะกอน (precipitation).....	24
2.5.1.1 การตกตะกอนแบบธรรมดา.....	24
2.5.1.2 การตกตะกอนร่วม (co-precipitation).....	24
2.5.2 วิธีอิมเพรกเนชัน.....	24
2.5.2.1 อิมเพรกเนชันแบบเปียก (wet impregnation).....	24
2.5.2.2 อิมเพรกเนชันแบบแห้ง (dry impregnation).....	24
2.5.3 ขั้นตอนหลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
2.5.3.1 การทำให้แห้ง.....	25
2.5.3.2 การเผาที่อุณหภูมิสูง.....	25
2.6 มาตรฐานไบโอดีเซล.....	25
2.7 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	29
3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....	34



3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	34
3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	34
3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์ เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	34
3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
3.1.4 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล.....	39
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	42
3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	43
3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	43
3.2.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เอทิลเอสเทอร์.....	43
3.2.4 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์อนุพันธ์กลีเซอไรด์.....	43
3.3 การออกแบบการทดลอง.....	43
3.4 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง.....	44
3.4.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอิมเพกเนชัน.....	44
3.4.2 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	45
3.4.3 การวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์.....	46
3.4.4 การวิเคราะห์ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และ ไตรกลีเซอไรด์.....	47
3.4.5 การศึกษาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	47
3.4.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่ง ปฏิกิริยา.....	47
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	48
4.1 ผลการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์เบื้องต้น.....	48
4.1.1 ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์.....	48
4.1.2 ผลของความดันต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์.....	50
4.1.3 ผลของอัตราส่วนโดยรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มต่อปริมาณ เอทิลเอสเทอร์.....	50
4.1.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มต่อปริมาณ เอทิลเอสเทอร์.....	51

	หน้า
4.1.5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์.....	53
4.2 ผลของปัจจัยที่มีต่อการผลิตไบโอดีเซล.....	54
4.2.1 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของการออกแบบการทดลองแบบ central composite design (CCD).....	54
4.2.2 การวิเคราะห์ส่วนตกค้าง (residual) ของการออกแบบการทดลอง แบบ central composite design (CCD) .....	57
4.2.3 ผลของอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์.....	59
4.3 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์.....	61
4.4 ผลการศึกษาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	62
4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	63
4.5.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (x-ray fluorescence spectrometry, XRF).....	63
4.5.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการ เลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction, XRD).....	64
4.6 ผลการศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และการฟื้นฟูสภาพ ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	66
4.7 ผลการวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้จากภาวะที่ให้ปริมาณ เอทิลเอสเทอร์สูงสุด.....	68
4.8 การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยอื่นๆ.....	70
5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....	73
5.1 สรุปผลการวิจัย.....	73
5.1.1 ปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์.....	73
5.1.2 สมการถดถอยสำหรับทำนายร้อยละเอทิลเอสเทอร์.....	74
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	74
5.2.1 เครื่องปฏิกรณ์และระบบให้ความร้อน.....	74
5.2.2 การวัดอัตราการไหล.....	74
5.2.3 การเก็บผลิตภัณฑ์.....	74
5.2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	75

	หน้า
รายการอ้างอิง.....	76
ภาคผนวก.....	80
ภาคผนวก ก สมบัติวิฤตและสมบัติของน้ำมันปาล์มและเอทานอลที่อุณหภูมิ ต่างๆ และการคำนวณระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	81
ภาคผนวก ข การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันและการ คำนวณเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	85
ภาคผนวก ค การคำนวณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์และกลีเซอรอล ในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล.....	88
ภาคผนวก ง ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์โดยกระบวนการทางสถิติ.....	92
ภาคผนวก จ ข้อมูลผลการทดลองหาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและการ เปรียบเทียบชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	95
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	97


  
 ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	กรดไขมันที่พบในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์และสมบัติของกรดไขมันแต่ละชนิด.....	9
2.2	สมบัติเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่พบในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์.....	9
2.3	ชนิดและปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ .....	11
2.4	ปริมาณการผลิตพืชน้ำมันของประเทศ(พืชน้ำมัน) ปี 2545-2550.....	13
2.5	จุดหลอมเหลวของปาล์มเม็ดและสเตียเรต แอลคิลเอสเทอร์ .....	15
2.6	การเปรียบเทียบข้อแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เบส กรด และ เอนไซม์	20
2.7	ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ.2552 .....	25
3.1	ภาวะในการวิเคราะห์เอทิลเอสเทอร์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์.....	39
3.2	ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์หาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์.....	40
3.3	ภาวะการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีประกอบกับเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์.....	42
3.4	ค่าสูงสุดและต่ำสุดสำหรับการทดลอง.....	44
4.1	ภาวะในการทดลองจริงที่มีการเข้ารหัสและร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากภาวะต่างๆ.....	54
4.2	การวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนสำหรับร้อยละเอทิลเอสเทอร์.....	56
4.3	อัตราส่วนโดยโมลของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ.....	63
4.4	สมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้จากภาวะที่ให้ปริมาณเอทิลเอสเทอร์สูงสุด.....	68
4.5	การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยอื่นๆ.....	70
ก1	ค่า First order Constantinou/Gani group contributions สำหรับการคำนวณสมบัติวิกฤต.....	81
ก2	สมบัติวิกฤตของไตรกลีเซอไรด์ที่ได้จากการคำนวณ.....	82
ก3	สัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในน้ำมันปาล์มและสมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์มจากการประมาณค่า.....	82

ตารางที่		หน้า
ก4	ความหนาแน่นของของผสมระหว่างเอทานอลกับน้ำที่สัดส่วนโดยโมลของเอทานอลเท่ากับ 0.9 ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียสและความดันต่างๆ.....	84
ข1	สัดส่วนโดยโมลและน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันปาล์ม.....	85
ง1	ตารางวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนของปัจจัยต่างๆก่อนตัดตัวแปรที่ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์.....	92
จ1	ผลการทดลองหาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ภาวะที่ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุด.....	95
จ2	ผลการทดลองเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ภาวะที่ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุด.....	96

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์.....	7
2.2	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล .....	7
2.3	กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล.....	8
2.4	การละลายของเมทานอลและเอทานอลในน้ำมันวัวที่อุณหภูมิต่างๆ.....	14
2.5	กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	16
2.6	กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
2.7	กระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ .....	18
2.8	กระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ .....	18
2.9	กระบวนการ Esterfip-H ซึ่งพัฒนาขึ้นโดย Institut Français du Pétrole (IFP) ...	19
2.10	กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต.....	21
2.11	กระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา วิวิธพันธ์ (Mcgyan Process).....	23
3.1	แผนภาพระบบที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ เบื้องต้น.....	34
3.2	แผนภาพระบบที่ใช้ในการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลโดย ออกแบบการทดลองแบบ central composite design (CCD).....	35
3.3	เทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF).....	37
3.4	เทคนิค X-ray diffraction (XRD).....	38
3.5	เครื่อง X-ray diffractometer .....	38
3.6	เครื่อง Thermal analyzer รุ่น Pyris Diamond ของ Perkin Elmer.....	39
3.7	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น CP-3800 ของ varian.....	40
3.8	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่นรุ่น 6890N .....	41
3.9	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น GC2010 และเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์รุ่น GCMS- QP2010.....	42
3.10	การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง.....	45
4.1	ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลองที่อุณหภูมิต่างๆ.....	48

ภาพที่	หน้า
4.2	โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.. 49
4.3	ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลองที่ความดันต่างๆ..... 50
4.4	ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลองที่อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มค่าต่างๆ..... 51
4.5	ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อ น้ำมันปาล์มค่าต่างๆ..... 52
4.6	ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลองที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาค่าต่างๆ..... 53
4.7	ความสัมพันธ์ระหว่าง normal % probability กับ ส่วนตกค้าง..... 58
4.8	ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ทำนายได้จากสมการถดถอย..... 58
4.9	ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับลำดับการเก็บข้อมูล (run order)..... 59
4.10	กราฟความสัมพันธ์ของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและความดัน กับร้อยละเอทิลเอสเทอร์..... 60
4.11	กราฟความสัมพันธ์ของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม กับร้อยละเอทิลเอสเทอร์..... 61
4.12	ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลองเปรียบเทียบชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา..... 62
4.13	ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่เวลาต่างๆ..... 63
4.14	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ( 1.315 mmolCa/g $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 64
4.15	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ( 1.315 mmolLa/g $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 65
4.16	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (1.315 mmolZn/g $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง..... 65
4.17	โปรไฟล์ TG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ หลังใช้ในการทำปฏิกิริยา 32 ชั่วโมง 66
4.18	โปรไฟล์ TG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ หลังใช้ในการทำปฏิกิริยา 32 ชั่วโมง แล้วล้างด้วยเอทานอล..... 67

4.19	โปรไฟล์ TG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ หลังใช้ในการทำปฏิกิริยา 32 ชั่วโมง แล้วล้างด้วยเฮกเซน.....	67
ค1	ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากภาวะที่ให้ร้อยละ เอทิลเอสเทอร์สูงสุด.....	88
ค2	เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานโมโนโอเลอิน.....	88
ค3	เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไดโอเลอิน.....	89
ค4	เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไตรโอเลอิน.....	90
ค5	เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานกลีเซอรอล.....	90
ง1	contour plot ของร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ ที่อัตราส่วน โดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 30 และอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม 2 กรัมต่อนาที.....	93
ง2	contour plot ของร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิและอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มต่างๆ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 30 และความดัน 20 เมกะพาสคัล.....	93

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันมีการใช้เชื้อเพลิงจากแหล่งปิโตรเลียมเป็นจำนวนมาก ในขณะที่ปริมาณเชื้อเพลิงประเภทนี้มีอยู่จำกัด เนื่องจากเชื้อเพลิงจากแหล่งปิโตรเลียมเป็นเชื้อเพลิงที่ใช้เวลาหลายล้านปีในการสร้างขึ้นใหม่ ทำให้เกิดปัญหาเชื้อเพลิงมีราคาแพง นอกจากนี้การใช้เชื้อเพลิงจากแหล่งปิโตรเลียมยังก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมด้วย ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหาเชื้อเพลิงจากแหล่งทรัพยากรอื่นมาทดแทน ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนที่เหมาะสมเนื่องจากไบโอดีเซลผลิตได้จากผลผลิตทางการเกษตรเช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งหาได้ง่ายและปลูกทดแทนได้ในเวลาสั้น นอกจากนี้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสะอาด เกิดการเผาไหม้สมบูรณ์กว่าน้ำมันดีเซลจึงช่วยลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ออกสู่บรรยากาศ

การผลิตไบโอดีเซลทำได้หลายวิธี วิธีหนึ่งที่ได้รับความสะดวกคือ การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ซึ่งมีในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบ่งเป็น 4 วิธีดังนี้ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสเช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้เบสสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่ากรดจึงนิยมใช้ในอุตสาหกรรมแต่มีข้อจำกัดคือ น้ำมันที่ใช้ต้องมีปริมาณกรดไขมันอิสระไม่เกิน 0.5% และต้องทำในภาวะปราศจากน้ำ เนื่องจากน้ำจะทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์และเบสทำให้เกิดสบู่ทำให้การทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ทำได้ยากและได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลน้อยลง ส่วนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเช่น กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ได้กับวัตถุดิบที่มีความชื้นและปริมาณกรดไขมันอิสระเล็กน้อย เนื่องจากกรดสามารถเร่งทั้งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน แต่การใช้กรดจะใช้เวลาทำปฏิกิริยานานกว่าและต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่าการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่กล่าวมาข้างต้นเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่มีข้อเสียคือต้องมีการล้างผลิตภัณฑ์เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่มีความ

บริสุทธิ์ ทำให้ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลยุ่งยากและทำให้เกิดน้ำเสียจากการล้างผลิตภัณฑ์ จึงมีงานวิจัยที่ศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดเช่น เซอร์โคเนียมซัลเฟต และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสเช่น แคลเซียมออกไซด์ มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ซึ่งมีข้อดีคือสามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้งานที่อุณหภูมิความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานยาวนานและอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ แต่มีข้อเสียคือ เกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่าเนื่องจากมีข้อจำกัดของการถ่ายโอนมวลสารระหว่างสองวัฏภาค นอกจากกรดและเบสแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่งที่น่าสนใจมาใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันคือ เอนไซม์ไลเปส การใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้ได้กับวัตถุดิบที่มีความชื้น ให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลสูงกว่าการใช้กรดและเบส ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงและมีความจำเพาะเจาะจงกับสารตั้งต้น แต่การใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาใช้เวลานาน และเอนไซม์ต้องการการฟื้นฟูสภาพเพื่อให้มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับตอนเริ่มต้น อีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลคือ การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต เป็นวิธีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาใช้อุณหภูมิประมาณ 350 องศาเซลเซียสและความดันประมาณ 20 เมกะพาสคัล ทำให้ได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลสูงและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาล้น และกลีเซอรอลที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้มีความบริสุทธิ์สูง แต่อุณหภูมิ ความดันและอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสูง จึงมีงานวิจัยต่างๆที่ศึกษาการลดอุณหภูมิ ความดันและอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยการเติมตัวทำละลายร่วม การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และการปรับปรุงกระบวนการที่ใช้ผลิตไบโอดีเซลภาวะเหนือวิกฤต

แอลกอฮอล์ที่นิยมนำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลได้แก่ เมทานอลและเอทานอล เมทานอลมีข้อได้เปรียบคือราคาถูกกว่าเอทานอลและโมเลกุลมีขนาดเล็กกว่าจึงทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าเอทานอล ส่วนเอทานอลมีข้อดีคือเอทานอลมีความสามารถในการละลายกับน้ำมันได้ดีกว่า เมทานอล สามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักผลผลิตทางการเกษตร สามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ จึงลดการพึ่งพาทรัพยากรจากแหล่งฟอสซิลที่มีอยู่จำกัด นอกจากนี้ไบโอดีเซลที่ผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันและเอทานอลหรือเรียกว่าเอทิลเอสเทอร์มีสมบัติเชื้อเพลิงใกล้เคียงกับเมทิลเอสเทอร์และน้ำมันดีเซล

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตและกึ่งวิกฤตร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง เพื่อศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ ปัจจัยที่ศึกษาประกอบด้วย อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วน



โดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม ชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1. ผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตและกึ่งวิกฤตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

1. ออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งเพื่อผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตและกึ่งวิกฤต
2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์และหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตและกึ่งวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งโดยกระบวนการทางสถิติ

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ระบบที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลอย่างต่อเนื่องจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตและกึ่งวิกฤตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

## 1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
2. ออกแบบและสร้างเครื่องมือสำหรับการทดลอง
3. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ประกอบด้วย
  - อุณหภูมิ
  - ความดัน

- อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม
- อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม
- ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา
- ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

4. วิเคราะห์ร้อยละเอทิลเอสเทอร์และร้อยละการเปลี่ยนของน้ำมันปาล์มด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี และวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลองโดยกระบวนการทางสถิติ

5. วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคต่างๆดังนี้

- วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction, XRD)
- วิเคราะห์ชนิดและปริมาณของธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ (x-ray fluorescence, XRF)
- วิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเทคนิค Thermo gravimetric/differential thermal analysis (TG/DTA)

6. ศึกษาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

7. วิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้จากภาวะที่ดีที่สุด

8. วิเคราะห์ สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ในปัจจุบันประเทศไทยมีความต้องการใช้น้ำมันดีเซลสูงที่สุดโดยเฉพะภาคการขนส่งและภาคการเกษตร น้ำมันดีเซลที่ใช้มาจากแหล่งปิโตรเลียมที่มีอยู่จำกัด ทำให้ประเทศไทยประสบปัญหาวิกฤตพลังงาน เนื่องมาจากราคาน้ำมันปิโตรเลียมที่สูงขึ้น และปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการใช้เชื้อเพลิงจากแหล่งปิโตรเลียม นอกจากนี้ประเทศไทยยังมีปัญหาพืชผลทางการเกษตรที่ไม่สม่ำเสมอ เมื่อเกิดภาวะพืชผลทางการเกษตรล้นตลาดทำให้ราคาตกต่ำ การนำพืชผลทางการเกษตรมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลและใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนเป็นหนทางหนึ่งที่จะช่วยสร้างความมั่นคงด้านพลังงานให้กับประเทศ รักษาปริมาณพืชผลทางการเกษตรและลดปัญหาสิ่งแวดล้อม

### 2.2 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลคือเชื้อเพลิงที่ผลิตจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ซึ่งเป็นพืชผลจากเกษตรกรรม ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ก่อให้เกิดความเสียหายต่อเครื่องยนต์ ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสะอาดปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม สามารถเผาไหม้ได้สมบูรณ์ และไอเสียมีมลพิษต่ำกว่าการใช้น้ำมันดีเซล กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบ่งออกเป็น 3 วิธี คือ

#### 2.2.1 การใช้น้ำมันพืชโดยตรง

เริ่มใช้เมื่อประมาณ ค.ศ.1900 โดยรูดอล์ฟ ดีเซล ได้คิดเครื่องยนต์ดีเซลและใช้น้ำมันจากถั่วลิสงโดยตรง น้ำมันพืชเช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันสบู่ดำสามารถนำมาใช้ในเครื่องยนต์ทางการเกษตรที่มีความเร็วรอบเครื่องยนต์ต่ำ แต่วิธีการนี้ไม่เป็นที่นิยมเนื่องจากสมบัติของน้ำมันพืชที่แตกต่างจากน้ำมันดีเซลทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ และน้ำมันพืชมีความหนืดเมื่ออุณหภูมิต่ำลง ส่งผลต่อการสตาร์ทเครื่องยนต์ [1]

#### 2.2.2 การใช้น้ำมันพืชผสมกับน้ำมันดีเซล

โดยเติมสารตัวเติมลงไปเพื่อให้ใช้น้ำมันพืชและน้ำมันดีเซลเข้ากันได้ การผสมน้ำมันพืชบริสุทธิ์กับน้ำมันดีเซล ใส่น้ำมันพืชได้ไม่เกินร้อยละ 5 ของน้ำมันดีเซล แต่อย่างไรก็ตามสาร

ผสมชนิดนี้ยังไม่เหมาะที่จะนำมาใช้แทนน้ำมันดีเซลในระยะยาวเนื่องจากทำให้เกิดได้กบริเวณปลายหัวฉีด ปัญหา น้ำมันเชื้อเพลิงรวมกับน้ำมันหล่อลื่นเป็นยางเหนียวและตะกอนของคาร์บอน

### 2.2.3 การใช้น้ำมันพืชโดยปรับปรุงคุณภาพ

การใช้น้ำมันพืชโดยตรงหรือการผสมน้ำมันพืชกับน้ำมันดีเซล อาจก่อให้เกิดปัญหาในระยะยาวในเครื่องยนต์เช่น บัมพ์เสื่อสภาพ เกิดตะกอนและเขม่าบริเวณหัวฉีดของเครื่องยนต์ ทำให้การเดินเครื่องไม่ต่อเนื่อง และการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ปัญหาที่เกิดขึ้นเหล่านี้เนื่องมาจาก น้ำมันพืชมีความหนืดสูง เนื่องจากมีองค์ประกอบของกรดไขมันไม่อิ่มตัว การใช้น้ำมันพืชกับเครื่องยนต์นั้นต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์ก่อน เนื่องจากการใช้น้ำมันพืชกับน้ำมันเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรงนั้นไม่เหมาะสม การแก้ปัญหาความหนืดของน้ำมันพืชสามารถทำได้ดังนี้ [2]

#### 2.2.3.1 การทำให้เป็นของผสมไมโครอิมัลชัน

โดยผสมน้ำมันพืชกับตัวทำละลายเช่น เมทานอล เอทานอล โดยมีสารลดแรงตึงผิว ในสัดส่วนที่เหมาะสมทำให้ระบบมีเสถียรภาพ ของเหลวอิมัลชันที่นำมาเป็นเชื้อเพลิงมีการแพร่กระจายที่สมดุลในลักษณะคอลลอยด์และต้องมีขนาดอนุภาคในช่วง 1 ถึง 50 นาโนเมตร จากการผสมของเหลวสองชนิดที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันในภาวะปกติ แอลกอฮอล์ที่ผสมในของผสมมีค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอสูงทำให้การเผาไหม้ของเครื่องยนต์มีอุณหภูมิต่ำลงและช่วยลดการเกิดโค้กที่หัวฉีดน้ำมัน

#### 2.2.3.2 การแตกตัวของน้ำมันพืชด้วยความร้อน

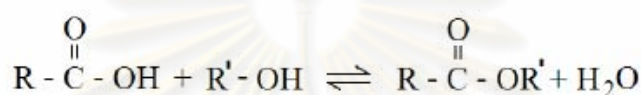
เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันพืชให้มีขนาดเล็กลงด้วยความร้อนในบรรยากาศของไนโตรเจนเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่เหมาะสมกับการใช้งานในเครื่องยนต์ดีเซล แต่อย่างไรก็ตามพบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะโครงสร้างโมเลกุลคล้ายคลึงกับน้ำมันเบนซินในสัดส่วนที่มากกว่าน้ำมันดีเซล [3]

#### 2.2.3.3 การแตกตัวของสบู่ด้วยความร้อน

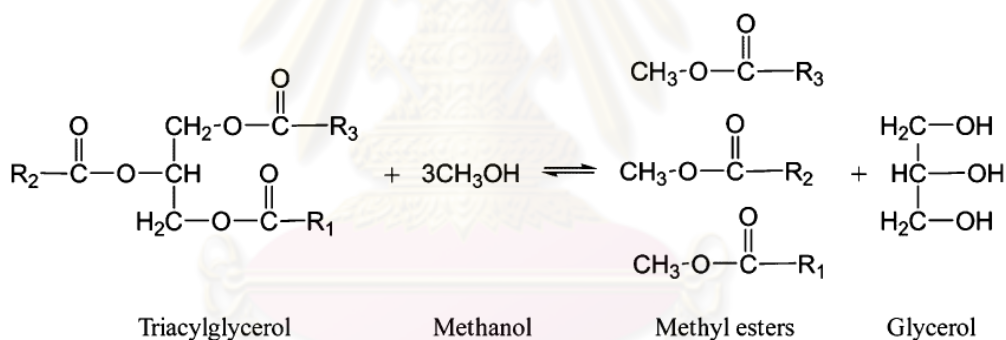
เป็นการทำให้น้ำมันพืชเป็นสบู่ก่อนแล้วทำให้สบู่เกิดการแตกตัวด้วยความร้อนโดยพลังงานที่ใช้ในการแตกตัวของสบู่ต่ำกว่าพลังงานที่ใช้ในการแตกตัวของน้ำมันพืชโดยตรง

### 2.2.3.4 การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

เป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของกรดไขมันและไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เช่น เมทานอล เอทานอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลคิลเอสเทอร์ และกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้โดยเมื่อใช้เมทานอลทำปฏิกิริยาจะเรียกผลิตภัณฑ์ที่ได้ว่า “เมทิลเอสเทอร์” และเมื่อใช้เอทานอลทำปฏิกิริยาจะเรียกผลิตภัณฑ์ที่ได้ว่า “เอทิลเอสเทอร์” แสดงดังรูปที่ 2.1 สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและรูปที่ 2.2 สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์ [4]



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล [4]

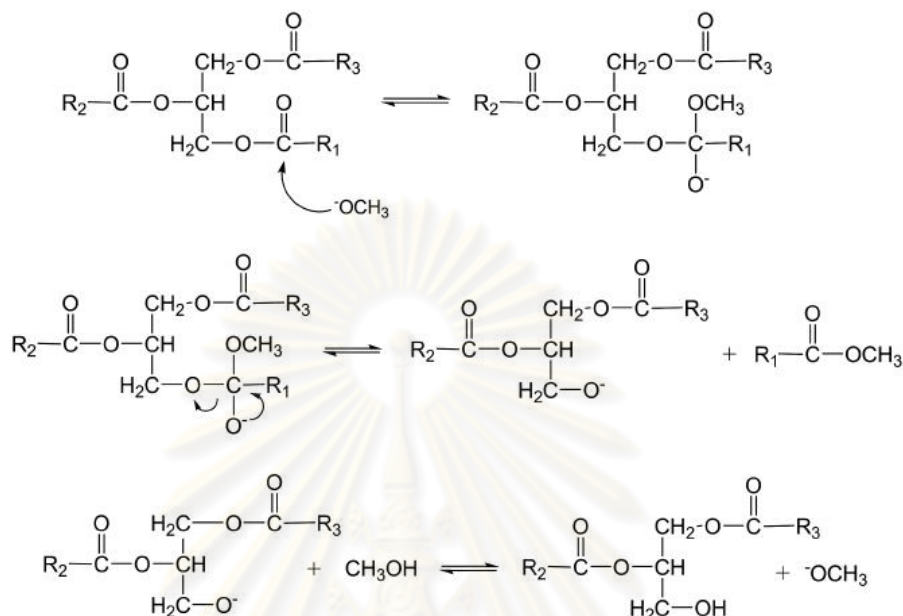
## 2.3 การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

### 2.3.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [4]

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ เกิดจากการเปลี่ยนหมู่แอลคอกซิล (Alkoxy group, RO-) ของไตรกลีเซอไรด์ด้วยแอลกอฮอล์โมเลกุลเล็ก ระหว่างที่ทำปฏิกิริยาไตรกลีเซอไรด์จะแตกตัวเป็นไดกลีเซอไรด์และโมโนกลีเซอไรด์ เมื่อปฏิกิริยาลิ้นสุดผลิตภัณฑ์ที่ได้คือแอลคิลเอสเทอร์และได้กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้ ปฏิกิริยานี้เกิดขึ้นได้ทั้งในภาวะที่อุณหภูมิ 60 ถึง 70 องศาเซลเซียส ความดันบรรยากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและภาวะที่อุณหภูมิและความดันเหนือจุดวิกฤตของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์แสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล [4]

### 2.3.2 วัตถุประสงค์ที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

#### 2.3.2.1 น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ [5]

น้ำมันพืชมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบร้อยละ 10 ถึง 12 และมีพันธะคู่ในโครงสร้าง น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์เป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 ถึง 30 ตัว มีโครงสร้างเป็น  $\text{C}_3\text{H}_5\text{O}_2$  เชื่อมต่อกับกรดไขมัน จากการที่มีกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ถึงร้อยละ 94 ถึง 96 ของน้ำหนักโมเลกุล ทำให้สมบัติของน้ำมันแต่ละชนิดทั้งทางเคมีและกายภาพของน้ำมันพืชชนิดนั้นๆ มีสมบัติเป็นไปตามกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ ส่วนใหญ่น้ำมันพืชที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันประกอบด้วยธาตุคาร์บอนระหว่าง 12 ถึง 18 ตัว โดยมีกรดไขมันทั้งประเภทอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวในปริมาณที่แตกต่างกันทำให้ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันต่างชนิดกันมีสมบัติแตกต่างกัน โดยแสดงในตารางที่ 2.1 สำหรับกรดไขมันที่พบในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์และสมบัติของกรดไขมันแต่ละชนิด ตารางที่ 2.2 สำหรับสมบัติของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแต่ละชนิดที่พบในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ และตารางที่ 2.3 สำหรับชนิดและปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์แต่ละชนิด ดังนี้

ตารางที่ 2.1 กรดไขมันที่พบในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์และสมบัติของกรดไขมันแต่ละชนิด [4]

Abb.	Common name	Formula	MW	m.p.(°C)	b.p.(°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	HHV (MJ/kg)
C <sub>12:0</sub>	Lauric acid	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	200.3	44	298.9	0.880	36.85
C <sub>14:0</sub>	Myristic acid	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	228.4	58	242-249	0.862	38.02
C <sub>16:0</sub>	Palmitic acid	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	256.5	63-64	351-352	0.892	38.94
C <sub>18:0</sub>	Stearic acid	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	284.5	69	383	0.888	39.68
C <sub>18:1</sub>	Oleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	282.5	13-14	360	0.895	39.38
C <sub>18:2</sub>	Linoleic acid	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	280.5	-5	229	0.911	
C <sub>18:3</sub>	Linolenic acid	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	278.5	-10	230/1	0.924	
					mm-Hg		
C <sub>20:0</sub>	Arachidic acid	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	312.6	75	328	0.824	
C <sub>20:1</sub>	Eicosenoic acid	C <sub>20</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	310.5	23-24		0.883	
C <sub>22:1</sub>	Erucic acid	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	338.6	34	381	0.860	

ตารางที่ 2.2 สมบัติของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่พบในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ [4]

Abb.	Common name	Formula	MW	m.p.(°C)	b.p.(°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	HHV (MJ/kg)
C <sub>12:0</sub>	Methyl laurate	C <sub>13</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>	214.3	4-5	261- 262	0.869	37.89
C <sub>14:0</sub>	Methyl myristate	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	242.4	18-20	323	0.866	38.93
C <sub>16:0</sub>	Methyl palmitate	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	270.5	31-32	196	0.865	39.47
C <sub>18:0</sub>	Methyl stearate	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	298.5	38-39	215	0.863	40.10
C <sub>18:1</sub>	Methyl oleate	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	296.5	-20	190	0.850	39.93
C <sub>18:2</sub>	Methyl linoleate	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	294.5	-35	373- 374	0.884	39.72
C <sub>18:3</sub>	Methyl linolenate	C <sub>19</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	292.5	-52	364- 365	0.895	39.37

ตารางที่ 2.2 (ต่อ) สมบัติของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่พบในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ [4]

Abb.	Common name	Formula	MW	m.p.(°C)	b.p.(°C)	Density (g/cm <sup>3</sup> )	HHV (MJ/kg)
C <sub>20:0</sub>	Methyl arachidate	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	326.6	53-55	374- 376	0.862	
C <sub>20:1</sub>	Methyl eicisenoate	C <sub>21</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	324.5				
C <sub>22:1</sub>	Methyl erucate	C <sub>23</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	352.6	4	220	0.870	41.01

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.3 ชนิดและปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ [4]

No.	Oils/Fats	Fatty acid profiles										
		C <sub>12:0</sub>	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	C <sub>20:0</sub>	C <sub>20:1</sub>	C <sub>20:5</sub>	C <sub>22:1</sub>
1	Algae oil		12-15	10-20		4-19	1-2	5-8			35-48	
2	Butter		7-10	24-26	10-13	28-31	1-3	0-1				
3	Camelina					12-15	15-20	30-40		12-15		2-3
4	Canola			1-3	2-3	50-60	15-25	8-12				
5	Canola , high oleic			1-3	2-3	70-80	12-15	1-3				
6	Coconut oil	45-53	16-21	7-10	2-4	5-10	1-2.5					
7	Corn		1-2	8-16	1-3	20-45	34-65	1-2				
8	Cotton seed		0-2	20-25	1-2	23-35	40-50					
9	Grape seed oil			5-11	3-6	12-28	58-78					
10	Jatropha			11-16	6-15	34-45	30-50		3-5			
11	Lard		1-2	25-30	10-20	40-50	6-12	0-1				
12	Flax/ linseed oil			4-7	2-4	25-40	35-40	25-60				
13	Mustard seed oil				1-2	8-23	10-24	6-18		5-13		20-50
14	Olive			9-10	2-3	72-85	10-12	0-1				

ตารางที่ 2.3 (ต่อ) ชนิดและปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ [4]

No.	Oils/Fats	Fatty acid profiles										
		C <sub>12:0</sub>	C <sub>14:0</sub>	C <sub>16:0</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	C <sub>20:0</sub>	C <sub>20:1</sub>	C <sub>20:5</sub>	C <sub>22:1</sub>
15	Palm oil		0.5-2	39-48	3-6	36-44	9-12					
16	Palm kernel oil	45-55	14-18	6-10	1-3	12-19						
17	Peanut			8-9	2-3	50-65	20-30					
18	Rapeseed, high erucic			1-3	0-1	10-15	12-15	8-12	7-10			45-60
19	Rapeseed, high oleic			1-5	1-2	60-80	16-23	10-15				
20	Safflower, high linoleic			3-6	1-3	7-10	80-85					
21	Safflower, high oleic			1-5	1-2	70-75	12-18	0-1				
22	Sesame oil			8-12	4-7	35-45	37-48					
23	Soybean oil			6-10	2-5	20-30	50-60	5-11				
24	Soybean, high oleic			2-3	2-3	80-85	3-4	3-5				
25	Sunflower			5-8	2-6	15-40	30-70					
26	Sunflower, high oleic			0-3	1-3	80-85	8-10	0-1				
27	Tallow		3-6	22-32	10-25	35-45	1-3					
28	Tung oil			3-4	0-1	4-15		75-90				
29	Yellow greases		0-2	12-18	8-13	45-55	8-20	1-2				



การผลิตไบโอดีเซลเป็นอุตสาหกรรมมีการใช้น้ำมันเมล็ดเรปเป็นวัตถุดิบในปริมาณสูงสุด มีส่วนแบ่งในการผลิตร้อยละ 80 รองลงมาได้แก่น้ำมันเมล็ดทานตะวันและน้ำมันถั่วเหลือง ในสหภาพยุโรป น้ำมันจากเมล็ดเรปนับว่าเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซล แต่ในเอเชีย มาเลเซียและอินโดนีเซียใช้น้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซลและมุ่งเน้นด้านการส่งออกซึ่งอาจทำให้ส่วนแบ่งการใช้น้ำมันเมล็ดเรปเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลเชิงอุตสาหกรรมของโลกเปลี่ยนไปในอนาคต ประเทศไทยทำการเพาะปลูกพืชใช้น้ำมันเป็นพืชเศรษฐกิจ 7 ชนิดคือ ถั่วเหลือง ปาล์มน้ำมัน ถั่วลิสง มะพร้าว ทานตะวัน ละหุ่งและงา ตามรายงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ในพืช 7 ชนิดนี้ ปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีรายงานปริมาณการผลิตสูงสุดในแต่ละปี รองลงมาได้แก่ มะพร้าว ถั่วเหลือง ถั่วลิสง ทานตะวัน งาและละหุ่ง ปาล์มน้ำมันนับว่าเป็นพืชที่มีศักยภาพในการเป็นแหล่งวัตถุดิบ เพื่อผลิตไบโอดีเซลเชิงอุตสาหกรรม เนื่องจากมีปริมาณการผลิตและผลผลิตต่อไร่สูงสุด ปริมาณการผลิตของพืชน้ำมันทั้ง 7 ชนิดแสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 ปริมาณการผลิตพืชน้ำมันของประเทศ(พันตัน) ปี 2545-2550 [6]

ปี พ.ศ.	ปาล์มน้ำมัน	มะพร้าว	ถั่วเหลือง	ถั่วลิสง	ทานตะวัน	งา	ละหุ่ง
2545	4001	1418	260	112	29	40	10
2546	4903	1432	231	76	32	40	10
2547	5182	1499	240	73	49	41	10
2548	5003	1940	226	67	38	42	10
2549	6715	1815	215	65	24	41	10
2550	6390	1722	204	54	23	43	10

ทะลายปาล์มสดประกอบด้วยผลปาล์มจำนวนมากเกาะติดอยู่บนก้านทะลาย น้ำมันเป็นส่วนที่ได้จากผลปาล์ม ซึ่งผลปาล์มน้ำมันจะให้น้ำมัน 2 ชนิดคือน้ำมันปาล์มและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม น้ำมันปาล์มเป็นส่วนที่สกัดได้จากส่วนเปลือกนอกของผลปาล์ม ขณะที่น้ำมันเมล็ดในปาล์มสกัดได้จากเมล็ดของผลปาล์ม โดยทั่วไปแล้วทะลายปาล์มสดมีน้ำมันปาล์มอยู่ร้อยละ 20 ถึง 21 เมื่อคิดจากทะลายปาล์มสด แต่ในการผลิตในอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์มของประเทศ โดยเฉลี่ยแล้วสามารถสกัดน้ำมันออกได้เพียงร้อยละ 17 ของทะลายปาล์มสด สำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีอยู่ร้อยละ 5 ของทะลายปาล์มสดหรือมีอยู่ร้อยละ 50 ของเมล็ดในปาล์ม

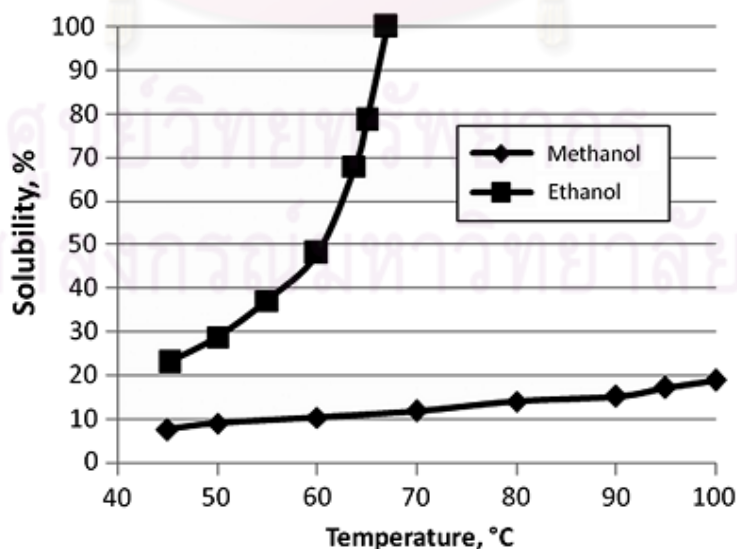
น้ำมันปาล์มและน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีสมบัติทางเคมีที่แตกต่างกัน โดยน้ำมันปาล์มประกอบด้วยกรดไขมันที่มีคาร์บอน 16 ตัวเป็นองค์ประกอบหลัก ในขณะที่น้ำมันเมล็ดใน

พาล์มมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันมะพร้าวคือประกอบด้วยกรดไขมันที่มีคาร์บอน 12 ตัวเป็นองค์ประกอบหลัก น้ำมันพาล์มมีลักษณะเป็นของเหลวอยู่กับของแข็งที่อุณหภูมิห้อง เมื่อนำน้ำมันพาล์มมาบรรจุขวดจำหน่ายเพื่อใช้ประกอบอาหารต้องทำน้ำมันให้บริสุทธิ์โดยการกำจัดสีและกลิ่นก่อน จากนั้นจึงทำการแยกส่วนของแข็งและของเหลวออกจากกัน ส่วนที่เป็นของเหลวที่แยกออกมาเรียกว่าน้ำมันพาล์มโอดีน ส่วนที่เป็นของแข็งเรียกว่า พาล์มสเตียร์น ซึ่งนำไปใช้ในการทำเนยเทียม ครีมเทียมและสบู่ โดยทั่วไปแล้วน้ำมันพาล์มโอดีนและพาล์มสเตียร์นมีปริมาณเป็นสัดส่วนระหว่างร้อยละ 65 ถึง 70 ต่อ 30 ถึง 35 ขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิตของแต่ละโรงงาน

### 2.3.2.2. แอลกอฮอล์ [3]

แอลกอฮอล์ที่นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้แก่ เมทานอลและเอทานอล โดยเมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่ใช้ผลิตไบโอดีเซลในอุตสาหกรรมเนื่องจากมีราคาถูกกว่าเอทานอล ส่วนเอทานอลมีข้อดีคือสามารถผลิตได้จากกระบวนการหมักพืชผลทางการเกษตร ซึ่งเป็นแหล่งเชื้อเพลิงหมุนเวียนและสามารถย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการชีวภาพ ในขณะที่เมทานอล ส่วนใหญ่ผลิตจากแหล่งฟอสซิล เช่น แก๊สธรรมชาติ แก๊สปิโตรเลียม เป็นต้น

ปัญหาที่พบในการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์คือ ความสามารถในการละลายเข้ากันของสารตั้งต้นคือแอลกอฮอล์โมเลกุลเล็ก (เมทานอลหรือเอทานอล) กับน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ [4] แสดงความสามารถในการละลายของเมทานอลและเอทานอลกับไขมันวัวที่อุณหภูมิต่างๆดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 การละลายของเมทานอลและเอทานอลในไขมันวัวที่อุณหภูมิต่างๆ [4]

จากรูปที่ 2.4 แสดงการละลายของเมทานอลและเอทานอลในไขมันวัวที่มีกรดไขมันอิสระน้อย ที่ปริมาณเมทานอลร้อยละ 16 ถึง 22 โดยน้ำหนักของน้ำมัน พบว่าสารผสมแยกเป็น 2 วัฏภาคคือ ส่วนที่ไม่มีหัวของไตรกลีเซอไรด์และส่วนที่มีหัวของเมทานอล ส่วนของผสมของเอทานอลกับน้ำมันที่ปริมาณเอทานอลมากกว่าเมทานอลร้อยละ 45 โดยน้ำหนัก เนื่องจากมีน้ำหนักโมเลกุลสูงกว่าเมทานอล พบว่าที่อุณหภูมิใกล้จุดเดือดของเอทานอล (78°C) สารผสมเป็นวัฏภาคเดียวกัน ความเป็นหัวสูงของเมทานอลทำให้เกิดข้อจำกัดของการถ่ายโอนมวลสาร ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะถูกกำหนดโดยอัตราการเกิดปฏิกิริยา ในขั้นตอนที่ไตรกลีเซอไรด์แพร่เข้าสู่เมทานอล (methanol droplets) และเมทิลเอสเทอร์แพร่ออกมา ดังนั้นในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ อัตราการกวนสารจึงมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

การใช้แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตจะช่วยลดปัญหาข้อจำกัดของการถ่ายโอนมวลสารเนื่องจากสมบัติของของไหลเหนือวิกฤตที่มีสมบัติอยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลวคือความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตใกล้เคียงกับของเหลว ในขณะที่สัมประสิทธิ์การแพร่และความหนืดของของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีค่าใกล้เคียงกับแก๊ส นอกจากนี้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและความดัน โดยเมื่ออุณหภูมิและความดันเพิ่มขึ้น ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงทำให้ของไหลมีความไม่เป็นขั้วมากขึ้น จึงมีพฤติกรรมคล้ายกับสารที่ไม่มีขั้ว [7]

จากงานวิจัยพบว่าเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล โดยที่เอทิลเอสเทอร์มีจุดหลอมเหลว (melting point) ต่ำกว่าเมทิลเอสเทอร์ ทำให้เอทิลเอสเทอร์มีสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (cold flow properties) ต่ำกว่าเมทิลเอสเทอร์ ดังแสดงตัวอย่างในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 จุดหลอมเหลวของปาล์มิตเตตและสเตียเรต แอลคิลเอสเทอร์ [4]

Alkyl	Melting point (m.p., °C)	
	Palmitate (C <sub>16:0</sub> )	Stearate (C <sub>18:0</sub> )
Methyl	30.5	39
Ethyl	19.3	31 – 33.4
Propyl	20.4	
Butyl	16.9	27.5
iso-Propyl	13	
iso-Butyl	22.5	

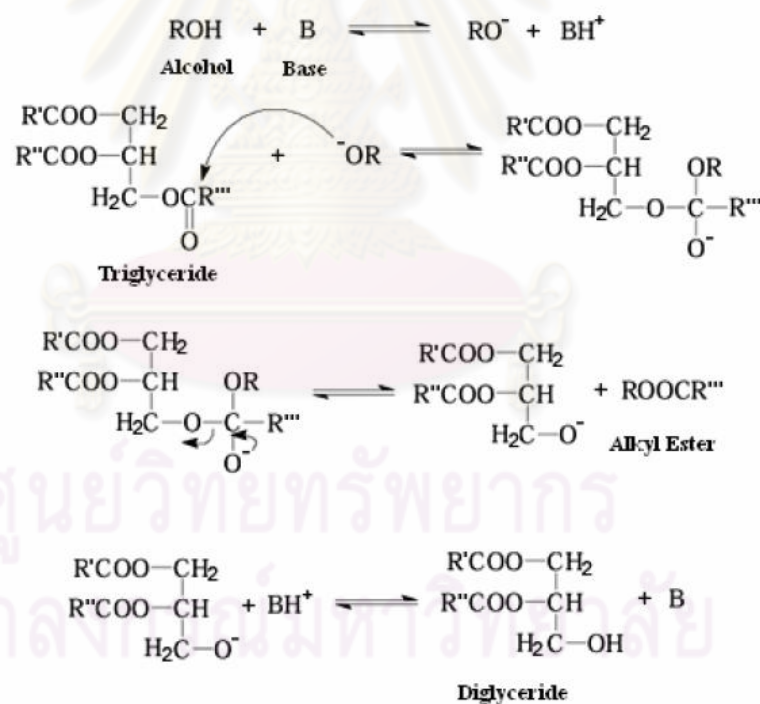
## 2.4 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบ่งออกเป็น 2 วิธีคือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

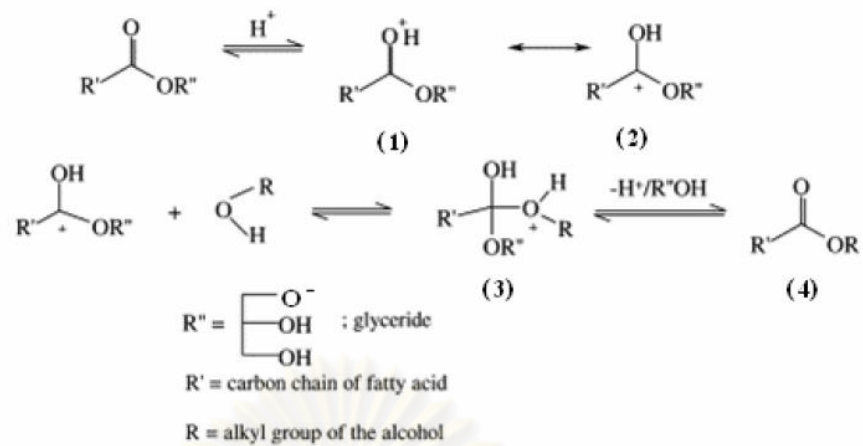
### 2.4.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 2.4.1.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น แบ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดเช่น กรดไฮดรอกลอลริกและกรดซัลฟูริก เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสเช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น โดยมีกลไกการเกิด ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสและกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.5 และ 2.6 ตามลำดับ



รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [8]



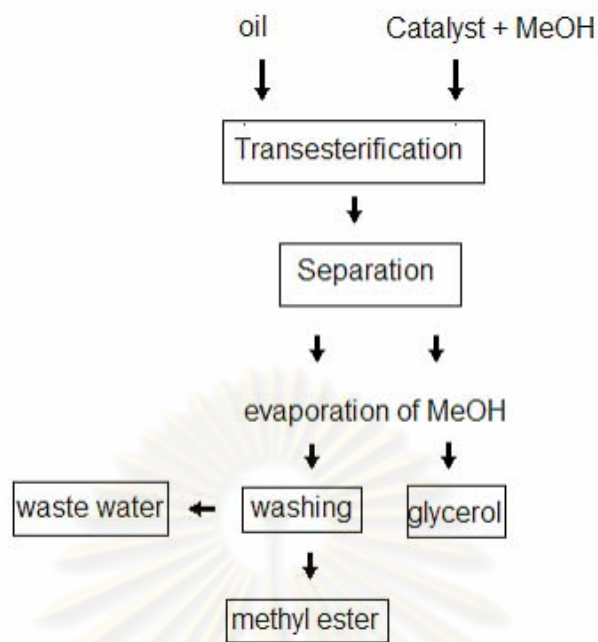
รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [8]

การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีข้อดีคือ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นและเกิดการกักร่อนน้อยกว่าการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่มีข้อจำกัดคือการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือ ต้องการความบริสุทธิ์ของน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ เนื่องจากกรดไขมันอิสระและน้ำจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ส่วนการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีข้อดีคือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูก สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระได้เป็นแอลคิลเอสเทอร์ ทำให้สามารถนำน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงมาเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลได้

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ทั้งชนิดกรดและเบส ในขั้นตอนสุดท้ายของกระบวนการต้องมีการล้างแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์ซึ่งเป็นกระบวนการที่ยุ่งยากและอาจสูญเสียผลิตภัณฑ์บางส่วนไปกับน้ำ นอกจากนี้ยังทำให้เกิดน้ำเสียจำนวนมากจากการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยดังแสดงในรูปที่ 2.7

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

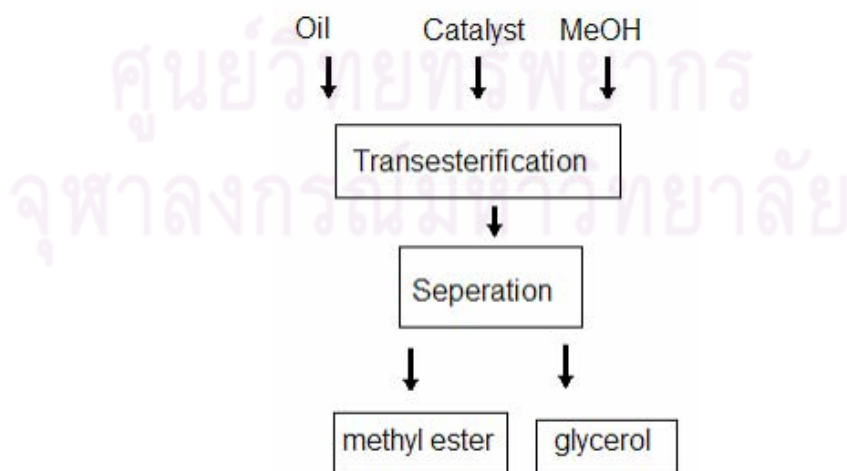




รูปที่ 2.7 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ [9]

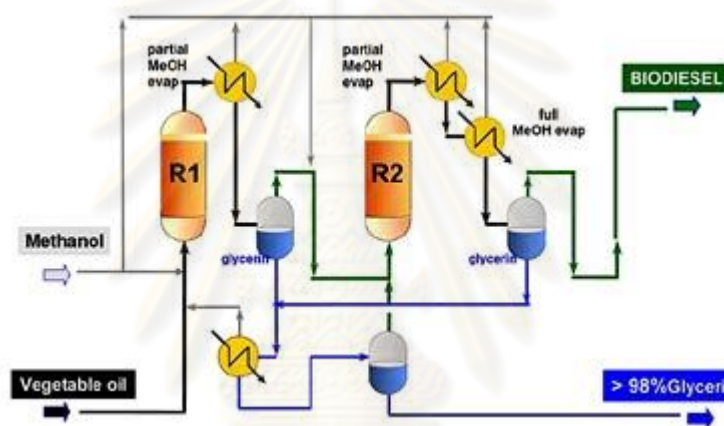
#### 2.4.1.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ มีข้อเสียคือความยุ่งยากในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์และเกิดมลพิษจากน้ำเสียจากการล้างผลิตภัณฑ์ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จึงได้รับความสนใจและได้รับการพัฒนา ซึ่งมีข้อดีคือแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายและสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ดังแสดงในรูปที่ 2.8 แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์เป็นของแข็งจึงมีวิวัฒนาการต่างจากน้ำมันที่เป็นสารตั้งต้น ทำให้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีข้อจำกัดในเรื่องการถ่ายโอนมวลสาร



รูปที่ 2.8 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [9]

ตัวอย่างเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เช่น กระบวนการ Esterfip-H ที่พัฒนาโดย Institut Français du Pétrole (IFP) และ Axens และได้ดำเนินการผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์โดยใช้เทคโนโลยีการเร่งปฏิกิริยาแบบ วิวิธพันธุ์เป็นแห่งแรก มีกำลังการผลิตสูงสุด 160,000 ตันต่อปี กระบวนการประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) 2 เครื่อง ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมซึ่งมีโครงสร้างแบบสปินเนล (spinel) ใช้อุณหภูมิและอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันสูงกว่ากระบวนการเร่งแบบเอกพันธุ์ทั่วไป ระหว่างเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองมีการระเหยเมทานอลที่มากเกินไปและแยกกลีเซอรอลออก เพื่อเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนของน้ำมัน ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เกือบ 100 และมีความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์มากกว่าร้อยละ 99 นอกจากนี้ ไม่มีขั้นตอนการล้าง จึงไม่มีน้ำเสียเกิดขึ้นจากกระบวนการ [10] แสดงกระบวนการ Esterfip-H ดังรูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 กระบวนการ Esterfip-H ซึ่งพัฒนาขึ้นโดย Institut Français du Pétrole (IFP) [10]

#### 2.4.1.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอนไซม์ที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันมีทั้งแบบเอกพันธุ์คือ Mobilized enzyme และแบบวิวิธพันธุ์คือ Immobilized enzyme มีงานวิจัยที่ศึกษาการใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิห้อง ปฏิกิริยามีความจำเพาะสูง ง่ายต่อการแยกผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรอล แต่มีข้อจำกัดคือต้องใช้ต้นทุนสูง [7]

เอนไซม์ไลเปสจัดเป็นเอนไซม์ประเภท Triacylglycerol Acrylhydrolases ตาม The International Union of Biochemistry (IUB) System ไลเปสที่แท้จริงจะทำหน้าที่เร่งการย่อยสลายของโมเลกุลน้ำมันและไขมันได้เป็นกรดไขมันอิสระ กลีเซอรอล โมโนกลีเซอไรด์และกลีเซอรอล ไลเปสพบได้ทั่วไปทั้งในพืช สัตว์และจุลินทรีย์ โดยจุลินทรีย์เป็นแหล่งเอนไซม์ไลเปสที่สำคัญ เนื่องจากผลิตได้ง่าย การที่ไลเปสมีสมบัติที่มีความคงทนต่อความเป็นกรดเบส และมีความจำเพาะต่อ substrate หลายชนิด จึงมีการนำเอนไซม์ไลเปสไปใช้ในอุตสาหกรรม

ต่างๆ เช่น ยาฆ่าแมลง น้ำยาซักล้าง อาหาร เครื่องสำอางค์และยา [11] ไลเปสได้รับความสนใจในการศึกษาเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีชีวภาพ เนื่องจากผลิตได้จากสิ่งมีชีวิตตามธรรมชาติ มีความสามารถในการย่อยสลายน้ำมันและไขมันโดยมีน้ำเข้าร่วมทำปฏิกิริยา จากงานวิจัยที่มีการใช้ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันพบว่าได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลสูง

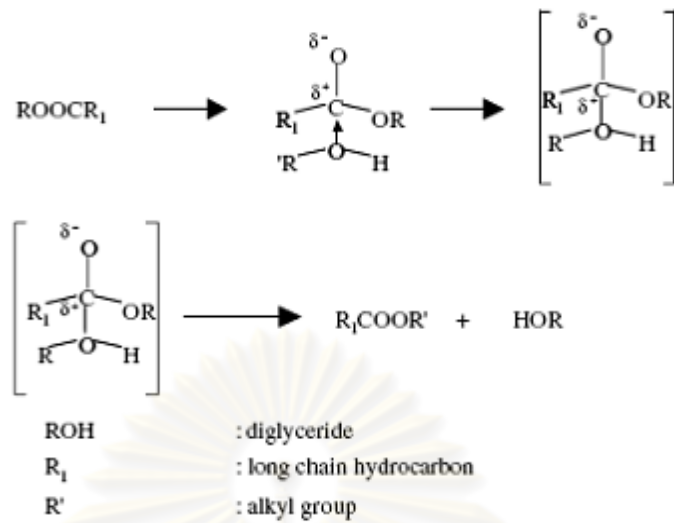
จากข้อมูลของแต่ละกระบวนการที่กล่าวมาแล้วข้างต้น จึงนำมาสรุปเปรียบเทียบข้อแตกต่างระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เบส กรด และเอนไซม์ ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 การเปรียบเทียบข้อแตกต่างระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เบส กรด และเอนไซม์ [12]

ตัวแปร	ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด เบส	ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด กรด	เอนไซม์ไลเปส
อุณหภูมิที่ใช้ในการทำ ปฏิกิริยา (องศา เซลเซียส)	60 – 70	55 – 80	30 – 40
กรดไขมันอิสระในน้ำมัน น้ำในน้ำมัน	เกิดสบู่	เกิดเอสเทอร์	เกิดเอสเทอร์
การแยกกลีเซอรอลออก จากผลิตภัณฑ์	มีผลกระทบต่อการ เกิดปฏิกิริยา ยาก	มีผลกระทบต่อการ เกิดปฏิกิริยา ยาก	ไม่มีผลกระทบต่อ การเกิดปฏิกิริยา ง่าย
การทำให้เมทิลเอสเทอร์ บริสุทธิ์	ทำการล้างซ้ำ	ทำการล้างซ้ำ	ไม่ต้องล้าง
ราคา	ถูก	ถูก	ค่อนข้างแพง

#### 2.4.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

กลไกในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนียววิกฤตเริ่มจาก โมเลกุลของแอลกอฮอล์ที่อยู่ในภาวะเหนียววิกฤตเข้าไปทำปฏิกิริยาที่คาร์บอนอะตอมของไตรกลีเซอไรด์เป็นผลมาจากการที่อยู่ในภาวะที่มีความดันสูงทำให้ได้ผลิตภัณฑ์แอลคิลเอสเทอร์และไดกลีเซอไรด์จากนั้นโมเลกุลของแอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับไดกลีเซอไรด์ต่อไปจนสุดท้ายได้กลีเซอรอลและแอลคิลเอสเทอร์ดังแสดงในรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต [8]

การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้โดยใช้แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต กระบวนการนี้ต้องการอุณหภูมิและความดันสูงในการทำปฏิกิริยาโดยเมทานอลมีอุณหภูมิวิกฤตอยู่ที่ 239 องศาเซลเซียส ความดันวิกฤต 8.09 เมกะพาสคัล ส่วนเอทานอลมีอุณหภูมิวิกฤต 243 องศาเซลเซียส ความดันวิกฤต 6.38 เมกะพาสคัล การใช้แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตจะเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระควบคู่กัน กระบวนการนี้มีข้อดีคือ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น เนื่องจากของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติการแพร่และถ่ายโอนมวลสารดีกว่าของเหลวและมีสมบัติในการละลายเทียบเท่ากับของเหลว ไบโอดีเซลที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงและกระบวนการแยกและเพิ่มความบริสุทธิ์ให้ไบโอดีเซลทำได้ง่าย ไม่มีข้อจำกัดในเรื่องของน้ำและกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมัน แต่กระบวนการนี้มีข้อเสียคือ ใช้อุณหภูมิและความดันในการทำปฏิกิริยาสูงทำให้สิ้นเปลืองพลังงานและต้นทุนการผลิตสูง

จากข้อเสียของกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่ใช้อุณหภูมิ ความดันและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันสูง จึงมีงานวิจัยหลายงานที่ศึกษาการลดอุณหภูมิ ความดันและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ใช้ในกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต เช่น การเติมตัวทำละลายร่วม การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและการปรับปรุงกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต [13]

#### 2.4.2.1 การเติมตัวทำละลายร่วม

ช่วยลดอุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ใช้ในกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต เนื่องจากตัวทำละลายร่วมช่วยให้เมทานอลกับน้ำมันเป็นวัฏภาคเดียวกัน ตัวทำละลายร่วมที่นิยมนำมาใช้คือ คาร์บอนไดออกไซด์ที่เป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับโมเลกุลขนาดเล็กและกลาง ตัวทำละลายร่วมอีกชนิดหนึ่งที่มีความสนใจคือ โพรเพนที่เป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับน้ำมันพืช โดยทั่วไปจะใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วม คาร์บอนไดออกไซด์ 0.10 โมลและโพรเพน 0.05 โมลต่อโมลของเมทานอล ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนสูงที่อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันต่ำลง ในแง่ของการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์และการนำตัวทำละลายร่วมกลับมาใช้ใหม่ ทำให้คาร์บอนไดออกไซด์และโพรเพนได้รับความสนใจมากกว่าตัวทำละลายร่วมที่เป็นของเหลว

Anitescu และคณะ [14] ผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 350 – 400 องศาเซลเซียส ความดัน 10 – 30 เมกะพาสคัล เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 – 3 นาทีโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วม ภายใต้ภาวะดังกล่าวเกิดการสลายตัวของกลีเซอรอลทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันไปข้างหน้า เนื่องจากตัวทำละลายร่วมทำให้น้ำมันและแอลกอฮอล์เข้ากันได้ดีและทำให้ระบบเจือจางลง เมทิลเอสเทอร์ที่เป็นผลิตภัณฑ์จึงสลายตัวได้ช้าลงเมื่อใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วมใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันลดลงเป็น 6 ต่อ 1

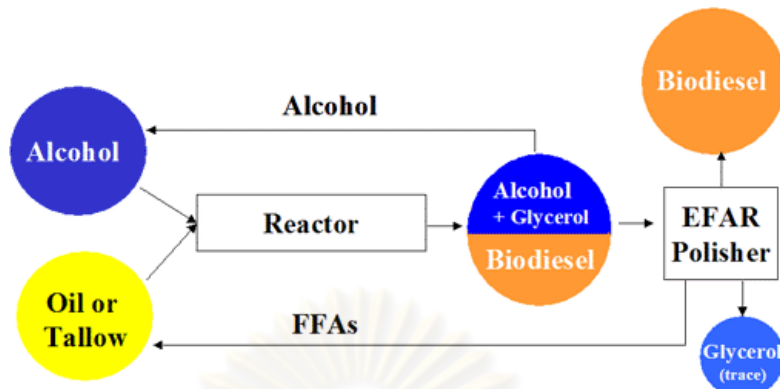
#### 2.4.2.2 การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยลดอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาแต่ไม่ช่วยลดอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน

Wang และคณะ [15] ใช้ นาโนแมกนีเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตพบว่า ช่วยเพิ่มค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาจาก  $4.20 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$  เป็น  $4.72 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส พบว่าการเติมนาโนแมกนีเซียมออกไซด์ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนสูงสุดที่เวลาน้อยกว่าการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา



ตัวอย่างกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา  
วิธีพันธุ์แสดงดังรูปที่ 2.11



รูปที่ 2.11 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพันธุ์  
(Mcgyan Process) [16]

กระบวนการ Mcgyan คิดค้นโดย Mcneff Gyberg และ Yan เป็นกระบวนการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันหรือไบโอดีเซลด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต โดยน้ำมันและแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตถูกป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อที่บรรจุด้วยโลหะออกไซด์ที่โหลดด้วยซัลเฟตเพื่อผลิตไบโอดีเซล แอลกอฮอล์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาและกรดไขมันที่เหลือจะถูกป้อนกลับเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์อีกครั้ง ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 100 ข้อดีของกระบวนการนี้คือ น้ำมันที่เป็นวัตถุดิบไม่จำเป็นต้องมีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำ ไม่จำเป็นต้องใช้กรดและเบสแก่ในการทำปฏิกิริยา ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพันธุ์บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งจึงไม่ปนเปื้อนกับผลิตภัณฑ์ และตัวเร่งปฏิกิริยามีระยะเวลาการใช้งานนาน

#### 2.4.2.3 การปรับปรุงกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

ใช้กระบวนการแบบ 2 ขั้นตอน (Saka - Dadan process) โดยขั้นตอนแรกน้ำมันพืชจะถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียสและความดัน 20 เมกะพาสคัล ได้เป็นกรดไขมัน จากนั้นแยกกลีเซอรอลและน้ำออกจากกรดไขมัน ขั้นตอนต่อมาเป็นการทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันในกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียสและความดัน 20 เมกะพาสคัล ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล กระบวนการแบบ 2 ขั้นตอนมีข้อดีคือ ในขั้นตอนแรกปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสไม่จำเป็นต้องเกิดอย่างสมบูรณ์เนื่องจากกลีเซอไรด์ทั้งหมดจะถูกเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ในขั้นต่อไป ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและทรานส์เอสเทอริฟิเคชันไปข้างหน้าเนื่องจากมีการแยกกลีเซอรอลและน้ำออกจากระบบในขั้นตอนแรก และกรดไขมันเข้ากันได้ดีกว่าเมทานอลมากกว่าไตรกลีเซอไรด์ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี

## 2.5 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์โดยทั่วไปมี 2 วิธีคือ

### 2.5.1 วิธีการตกตะกอน (precipitation)

มีข้อดีคือสามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีเปอร์เซ็นต์สูงได้ ข้อควรระวังในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบตกตะกอนคือการควบคุมภาวะในการเตรียมเช่น pH ของสารละลาย อัตราส่วนการผสม อัตราการเติมสารที่ทำให้ตกตะกอน ตัวแปรเหล่านี้มีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ การตกตะกอนมี 2 วิธีคือ

2.5.1.1 การตกตะกอนแบบธรรมดา วิธีการนี้จะได้โลหะออกไซด์เพียงชนิดเดียว ทำได้โดยเติมสารละลายที่เป็นเกลือของโลหะลงไปในการละลายพวกแอลคาไลน์ไฮดรอกไซด์หรือแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะตกตะกอนออกมาในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ที่สามารถเปลี่ยนเป็นโลหะออกไซด์ได้เมื่อได้รับความร้อนที่เหมาะสม

2.5.1.2 การตกตะกอนร่วม (co-precipitation) ใช้หลักการเกี่ยวกับการตกตะกอนแบบธรรมดาแต่ใช้เกลือของโลหะมากกว่า 2 ชนิดขึ้นไปเพื่อให้เกิดสารละลายเชิงซ้อน

### 2.5.2 วิธีอิมเพรเนชัน

เป็นวิธีที่ง่ายที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวรองรับที่มีรูพรุนจะสัมผัสกับสารละลายโดยปกติเป็นสารละลายของสารประกอบโลหะ 1 ชนิดหรือมากกว่าและมีน้ำเป็นตัวทำละลาย หลังจากนั้นจะถูกทำให้แห้งเช่นเดียวกับวิธีการตกตะกอน ขนาดและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นไปตามตัวรองรับ การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีนี้เป็นวิธีการที่ง่ายและนิยมใช้มากที่สุด วิธีอิมเพรเนชันแบ่งเป็น 2 รูปแบบคือ

2.5.2.1 อิมเพรเนชันแบบเปียก (wet impregnation) วิธีการนี้ทำโดยการเติมตัวรองรับลงในสารละลายเกลือของโลหะที่มีปริมาณมากเกินพอ ปริมาณเกลือของโลหะที่อยู่บนตัวรองรับเท่ากับผลต่างของปริมาณเกลือของโลหะตอนเริ่มต้นและเกลือของโลหะที่เหลืออยู่

2.5.2.2 อิมเพรเนชันแบบแห้ง (dry impregnation) เป็นวิธีที่ใช้กันทั่วไปในอุตสาหกรรม ตัวรองรับจะถูกทำให้กระจายตัวและพ่นด้วยสารละลายที่มีความเข้มข้นเหมาะสม โดยปริมาตรของสารละลายที่ใช้ต้องเท่ากับปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับหรืออาจจะน้อยกว่าเล็กน้อย เป็นการควบคุมปริมาณองค์ประกอบที่ว่องไวที่เกาะบนตัวรองรับได้อย่างถูกต้อง แต่ปริมาณสูงสุดของการเกาะแต่ละครั้งจะถูกจำกัดด้วยความสามารถในการละลายของสาร หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกทำให้แห้งและนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง หลังจากที่ตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนแล้ว การแจกแจงของเกลือโลหะในชั้นแรกจะยังไม่สม่ำเสมอ เมื่อทำให้แห้งจะพบโลหะ

อยู่บริเวณทางเข้าของรูพรุน แต่เมื่อตัวถูกละลายเข้าไปในรูพรุนของตัวรองรับแล้วปล่อยทิ้งไว้ใน ภาชนะปิด ที่ความชื้นสัมพัทธ์อิ่มตัวหลังจาก 1 ชั่วโมงผ่านไปการແจกແจกเกลือของโลหะจะเกิดขึ้น สม่่าเสมอ โดยที่ในการดูดซับเริ่มแรกปริมาณการดูดซับยังขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายแต่ เมื่อการดูดซับถึงจุดอิ่มตัว ความเข้มข้นของสารละลายจะไม่มีผลต่อการดูดซับอีกต่อไป เมื่อการ ดูดซับอิ่มตัวแล้วขั้นต่อไปเป็นการกำจัดตัวทำละลาย ซึ่งต้องมีการอบแห้ง ในขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอน ที่สำคัญเพราะอาจทำให้การคาดคะเนความว่องไวของปฏิกิริยาผิดปกติไปได้ เนื่องจากรูพรุนของ ตัวรองรับมีขนาดแตกต่างกัน เมื่อทำการระเหยสารละลายที่อยู่ในรูพรุนที่ขนาดใหญ่กว่าจะระเหย ไป เนื่องจากความดันแคปิลารีจะดันสารละลายไปอยู่ในรูพรุนที่ขนาดเล็กกว่า การอบแห้งจึงต้อง ให้อัตราการเพิ่มอุณหภูมิเป็นไปอย่างช้าๆ

### 2.5.3 ขั้นตอนหลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5.3.1 การทำให้แห้ง สามารถทำได้ทั้งในตู้อบหรือตั้งทิ้งไว้ โดย ส่วนมากนิยมทำให้แห้งโดยอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมงเพื่อให้น้ำระเหย ออกจนหมด

2.5.3.2 การเผาที่อุณหภูมิสูง การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเพื่อ เปลี่ยนรูปเกลือโลหะให้เป็นโลหะออกไซด์ กำจัดสิ่งเจือปนเช่น สารประสาน ไอออนบวก ไอออนลบ ที่ไม่เสถียรและระเหยได้ง่าย อุณหภูมิที่ใช้ขึ้นอยู่กับชนิดของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ สูงมากพอทำให้เกิดการรวมตัวของผลึก แต่อุณหภูมิที่สูงมากเกินไปทำให้ความว่องไวของตัวเร่ง ปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากพื้นผิวที่เป็นตำแหน่งในการเกิดปฏิกิริยาลดลงและอาจเป็นการจำกัดการ แพร่กระจายเนื่องจากขนาดของรูพรุนลดลง

## 2.6 มาตรฐานไบโอดีเซล

มาตรฐานไบโอดีเซลของแต่ละประเทศมีข้อกำหนดและวิธีทดสอบต่างกัน ในประเทศไทยกำหนด ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลโดยกรมธุรกิจพลังงาน มีข้อกำหนดดังแสดงในตารางที่ 2.7 ตารางที่ 2.7 ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ.2552 [17]

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงสุด	วิธีทดสอบ
1	เมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.%)	ไม่ต่ำกว่า 96.5 EN 14103

ตารางที่ 2.7 (ต่อ) ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรด  
ไขมัน พ.ศ.2552 [17]

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	วิธีทดสอบ
2	ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15°C  (Density at 15°C	กิโลกรัม/ลูกบาศก์ เมตร  kg/m <sup>3</sup> )	ไม่ต่ำกว่า 860 และ ไม่สูงกว่า 900  ASTM D 1298
3	ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40°C  (viscosity at 40°C	เซนติสโตกส์ cSt)	ไม่ต่ำกว่า 3.5 และ ไม่สูงกว่า 5.0  ASTM D 445
4	จุดวาบไฟ  (Flash point	องศาเซลเซียส °C)	ไม่ต่ำกว่า 120  ASTM D 93
5	กำมะถัน  (Sulfur	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.)	ไม่สูงกว่า 0.0010  ASTM D 2622
6	กากถ่าน (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือ จากการกลั่น)  (Carbon residue, on 10% distillation residue	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.)	ไม่สูงกว่า 0.30  ASTM D 4530
7	จำนวนซีเทน  (Cetane number)		ไม่ต่ำกว่า 51  ASTM D 613
8	เถ้าซัลเฟต  (Sulphated ash	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.)	ไม่สูงกว่า 0.02  ASTM D 874
9	น้ำ  (Water	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.)	ไม่สูงกว่า 0.050  EN ISO 12937

ตารางที่ 2.7 (ต่อ) ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรด  
ไขมัน พ.ศ.2552 [17]

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	วิธีทดสอบ	
10	สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด (Total contaminate	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.%)	ไม่สูงกว่า 0.0024	EN 12662
11	การกัดกร่อนแผ่น ทองแดง (Copper strip corrosion)		ไม่สูงกว่า	หมายเลข1 ASTM D 130
12	เสถียรภาพต่อการ เกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศา เซลเซียส (Oxidation stability at 110°C	ชั่วโมง Hours)	ไม่ต่ำกว่า	10 EN 14112
13	ค่าความเป็นกรด (Acid value	มิลลิกรัมไปแตส ซียมไฮดรอกไซด์/ กรัม mg KOH/g)	ไม่สูงกว่า	0.50 ASTM D 664
14	ค่าไอโอดีน (Iodine value	กรัมไอโอดีน / 100 กรัม g iodine / 100g )	ไม่สูงกว่า	120 EN 14111
15	กรดลิโนเลนิกเมทิล เอสเทอร์ (Linolenic acid methyl ester)	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.%)	ไม่สูงกว่า	12.0 EN 14103



ตารางที่ 2.7 (ต่อ) ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรด  
ไขมัน พ.ศ.2552 [17]

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	วิธีทดสอบ
16	เมทานอล (Methanol)	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.%)	ไม่สูงกว่า 0.20 EN 14110
17	โมโนกลีเซอไรด์ (Monoglyceride)	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.%)	ไม่สูงกว่า 0.80 EN 14105
18	ไดกลีเซอไรด์ (Diglyceride)	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.%)	ไม่สูงกว่า 0.20 EN 14105
19	ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride)	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.%)	ไม่สูงกว่า 0.20 EN 14105
20	กลีเซอรินอิสระ (Free glycerin)	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.%)	ไม่สูงกว่า 0.02 EN 14105
21	กลีเซอรินทั้งหมด (Total glycerin)	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.%)	ไม่สูงกว่า 0.25 EN 14105
22	โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียมและ โปแตสเซียม) (Group I metals (Na-K)	มิลลิกรัม/กิโลกรัม mg/kg)	ไม่สูงกว่า 5.0 EN 14108 และ EN 14109
23	ฟอสฟอรัส (Phosphorus)	ร้อยละโดย น้ำหนัก wt.%)	ไม่สูงกว่า 0.0010 ASTM D 4951

ตารางที่ 2.7 (ต่อ) ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรด  
ไขมัน พ.ศ.2552 [17]

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	วิธีทดสอบ
24	สารเติมแต่ง(ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจาก อธิบดี กรมธุรกิจพลังงาน	

## 2.7 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Saka และคณะ [18] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรปในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบแบตช์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร พบว่าภาวะที่ทำให้ได้ร้อยละผลได้สูงสุดของเมทิลเอสเทอร์ คืออุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันและแอลกอฮอล์ 1:42 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 240 วินาที ได้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ 95 โดยน้ำหนัก

Demirbas [19] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพีชในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้แมกนีเซียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันพีชที่ใช้ในการศึกษาได้แก่น้ำมันจากเมล็ดเรป น้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันดอกทานตะวัน ในกระบวนการแบบแบตช์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 100 มิลลิลิตร พบว่าภาวะที่ทำให้ได้ร้อยละผลได้สูงสุดของเมทิลเอสเทอร์ คืออุณหภูมิ 252 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันและแอลกอฮอล์ 1:41 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3% โดยน้ำหนัก และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 6-7 นาที

Demirbas [19] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันดอกทานตะวันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการแบบแบตช์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 100 มิลลิลิตร พบว่าภาวะที่ทำให้ได้ร้อยละผลได้สูงสุดของเมทิลเอสเทอร์ คืออุณหภูมิ 252 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันและแอลกอฮอล์ 1:41 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3% โดยน้ำหนัก และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 6-7 นาที

Wang และคณะ [20] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตและกึ่งวิกฤต โดยใช้ นาโนแมกนีเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแบบแบตช์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 200 มิลลิลิตร พบว่าภาวะที่ทำให้ได้ร้อยละผลได้สูงสุดของเมทิลเอสเทอร์ คืออุณหภูมิ 260 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันและแอลกอฮอล์ 1:36 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3% โดยน้ำหนัก และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที

Clayton และคณะ [21] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากกระบวนการแบบต่อเนื่อง (Mcgyan process) ด้วยเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งมี 2 ขนาดคือ 2.49 และ 23.55 มิลลิลิตร น้ำมันที่ใช้ในการทดลองมีค่าความเป็นกรดที่ต่างกัน แอลกอฮอล์ที่ใช้ได้แก่ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และ บิวทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่ เซอร์โคเนีย ไททานียา อะลูมินา และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปรับปรุงผิวหน้าด้วยกรดและเบส พบว่าให้ร้อยละการเปลี่ยนของน้ำมันสูง ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 350-450 องศาเซลเซียส ความดันที่ใช้ประมาณ 17.24 เมกะพาสคัล และ เวลาสเปซอยู่ในช่วง 5.4 - 56.9 วินาที โดยเกิดทั้งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันและปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ เมื่อเปรียบเทียบชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์และโลหะออกไซด์ที่ปรับปรุงพื้นผิวด้วยกรดและเบส ให้ร้อยละการเปลี่ยนของน้ำมันใกล้เคียงกัน และค่าความเป็นกรดที่แตกต่างกันของน้ำมันที่ใช้ ไม่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนของน้ำมัน ทำให้สามารถใช้สารตั้งต้นที่มีความเป็นกรดสูงเช่น น้ำมันที่ผ่านการใช้แล้วมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการนี้ได้ นอกจากนี้ได้ทำการศึกษากายขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์ 49 เท่า ทำการเดินเครื่องนาน 115 ชั่วโมง โดยไม่มีการสูญเสียประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

เรืองวิทย์ [22] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากกระบวนการแบบต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบนำร่อง โดยใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วมเพื่อลดความหนืดของน้ำมันพืช ใช้วิธีการออกแบบการทดลองแบบ  $2^{5-1}$  fractional factorial design และ central composite design พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ร้อยละ  $70 \pm 5$  ที่อุณหภูมิช่วง 330-350 องศาเซลเซียส ความดันช่วง 10-15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันพืชมากกว่า 12 ที่อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์สูงสุด  $0.03 \pm 0.005$  โมลต่ออนาที นอกจากนี้ได้ทำการศึกษากายขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์พบว่าให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์น้อยลง

Satoshi และคณะ [23] ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอล ที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิกกับเมทานอล ที่อุณหภูมิ 175 - 200 องศาเซลเซียส โดยใช้ เซอร์โคเนียที่ไม่เป็นผลึก ไททานียา อะลูมิเนียม และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์บนเซอร์โคเนีย เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 40:1 อัตราการไหลของเมทานอล 4.4 กรัมต่อชั่วโมง อัตราการไหลของน้ำมัน 3.0 กรัมต่อชั่วโมง ค่า WHSV  $1.85 \text{ ชั่วโมง}^{-1}$  ส่วนปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดออกทานอิก ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดเป็น 4.5:1 ทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง พบว่าในปฏิกิริยา

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ร้อยละการเปลี่ยนของน้ำมันเท่ากับร้อยละ 95 และในปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันได้ร้อยละผลได้เท่ากับ 100 โดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $K_2O/ZrO_2$  ให้ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 100 ตั้งแต่เริ่มต้นทำปฏิกิริยาและเกิดการเสื่อมสภาพอย่างรวดเร็วเนื่องจากการ หลุดออกของโพแทสเซียม ส่วนการใช้  $TiO_2/ZrO_2$  และ  $Al_2O_3/ZrO_2$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ประสิทธิภาพใกล้เคียงตอนเริ่มต้นเมื่อใช้งานผ่านไป 100 ชั่วโมง และจากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ ฟิชั่นได้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเตอร์เท่ากับ 100 แสดงว่ากระบวนการนี้ใช้ได้กับสารตั้งต้นที่มี ปริมาณกรดไขมันอิสระสูงได้

Meei และคณะ [24] ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ น้ำมันปาล์มกับเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต เนื่องจากเอทานอลสามารถย่อยสลายได้ด้วย กระบวนการชีวภาพและเอทานอลผลิตได้จากกระบวนการหมักชีวมวลที่เป็นแหล่งเชื้อเพลิง หมุนเวียน โดยศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล ออกแบบการทดลองแบบ central composite design (CCD) ทำปฏิกิริยาแบบแบตช์โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ ปริมาตร 11 มิลลิลิตร ช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาคือ 300 – 400 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 – 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 5 – 50 ได้ภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิ 349 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอล ต่อ น้ำมัน 33:1 ทำให้ได้ร้อยละผลได้ 79.2 โดยน้ำหนัก จากการทดลองพบว่าปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละ ผลได้สูงสุดคือ เวลาในการทำปฏิกิริยา รองลงมาคือ อุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของ เอทานอลต่อน้ำมัน ตามลำดับ โดยเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิและอัตราส่วนโดย โมลของเอทานอลต่อ น้ำมัน ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น แต่บางการทดลองไม่เป็นเช่นนั้น แสดงว่าตัวแปรเหล่านี้ไม่เป็นอิสระต่อกันคือมีผลของอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยเหล่านี้ จาก แบบจำลองถดถอยพบว่าอันตรกิริยาของเวลากับอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อ น้ำมัน และ อันตรกิริยาของอุณหภูมิกับอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อ น้ำมัน มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อ ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล

Tan และคณะ [29] ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ น้ำมันปาล์มกับเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากงานวิจัย ก่อนหน้า พบว่ากระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 7 นาทีซึ่งน้อยกว่ากระบวนการเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตทำให้ได้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล เท่ากับ 81.5 ออกแบบการทดลองแบบ central composite design (CCD) ทำปฏิกิริยาแบบแบตช์โดยใช้เครื่อง ปฏิกรณ์แบบท่อ ปริมาตร 11 มิลลิลิตร ช่วงอุณหภูมิที่ศึกษาคือ 300 – 420 องศาเซลเซียส เวลาใน การทำปฏิกิริยา 5 – 25 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อ น้ำมัน 20 – 60 จากการทดลอง

พบว่าปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้สูงสุดคือ อุณหภูมิ รองลงมาคือ เวลาในการทำปฏิกิริยา และ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ตามลำดับ จากแบบจำลองถดถอยพบว่าอันตรกิริยาของอุณหภูมิกับอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน และ อันตรกิริยาของเวลากับอุณหภูมิ มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล ซึ่งแตกต่างจากกระบวนการเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยในกระบวนการเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตอุณหภูมิสูงและเวลาในการทำปฏิกิริยานานจะได้ร้อยละผลได้สูง แต่ในกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต อุณหภูมิสูงจะทำให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลสูงเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น เมื่อเวลานานขึ้นอุณหภูมิจะมีผลน้อยลงเนื่องจากเมทานอลมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมากกว่าเอทานอล จึงใช้เวลาน้อยกว่าในการทำปฏิกิริยา

Masoud และคณะ[26] ศึกษาการหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพินันธุ์ชนิดเบส ออกแบบการทดลองแบบ central composite design (CCD) ศึกษาที่ช่วงอุณหภูมิ 55 – 65 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 6 – 24 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 – 8 โดยน้ำหนัก หาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลดังนี้ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 12.14:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5.97 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 64.29 องศาเซลเซียส ทำนายค่าร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ได้เท่ากับ 98.64 และศึกษาระยะเวลากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 12.14:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3.5 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 65 องศาเซลเซียส ได้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลเท่ากับ 95 เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้อีกครั้งพบว่าได้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลเท่ากับ 91 ซึ่งลดลงจากเดิมเล็กน้อย เมื่อทดสอบการชะละลายของ Ca ด้วย ICP-MS พบว่าปริมาณ Ca ในครั้งแรกมี 31 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมและในครั้งที่ 2 มี 12 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม แสดงว่ามีการชะละลายของ Ca เล็กน้อย จึงได้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลน้อยลง

Kim และคณะ [27] ศึกษาการเตรียมเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์  $\text{CH}_3\text{ONa}$  และ  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONa}$  และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบ และ  $\text{Ca-La}_2\text{O}_3$  จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอล พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ไม่มีความแตกต่างของการเกิดเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์ แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบ และ  $\text{Ca-La}_2\text{O}_3$  การเกิดเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์แตกต่างกัน โดยการใช้  $\text{Ca-La}_2\text{O}_3$  เมทิลเอสเทอร์เกิดได้ดีกว่าเอทิลเอสเทอร์ เนื่องจากผลของขนาดโมเลกุลของเอทานอลใหญ่กว่า มีผลของ



ความเคาะของโมเลกุลทำให้เอทิลเอสเทอร์เกิดได้น้อยกว่าเมทิลเอสเทอร์ การใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าเอทิลเอสเทอร์เกิดได้ดีกว่าเมทิลเอสเทอร์ เนื่องจากความไม่ชอบน้ำของผิวหน้าของเรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบทำให้จับกับเอทานอลได้ดีกว่าเมทานอล เมื่อใช้เมทานอลผสมกับเอทานอล อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อเอทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 5:5:1 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CH}_3\text{ONa}$  พบว่าได้อัตราส่วนของร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ต่อเอทิลเอสเทอร์เท่ากับ 2.6 ที่เวลา 30 นาที และลดลงเป็น 1.7 ที่เวลาผ่านไป 3 ชั่วโมง เนื่องจากเมทานอลมีความว่องไวสูงกว่าเอทานอล เอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นหลังจาก 30 นาทีและมีการเปลี่ยนจากเมทิลเอสเทอร์เป็นเอทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้  $\text{Ca-La}_2\text{O}_3$  และเรซินแลกเปลี่ยนไอออนลบ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าอัตราส่วนของร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ต่อเอทิลเอสเทอร์เท่ากับ 3.4 และ 0.7 ตามลำดับ ที่เวลา 30 นาทีแรก



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



### บทที่ 3

#### วิธีดำเนินการวิจัย

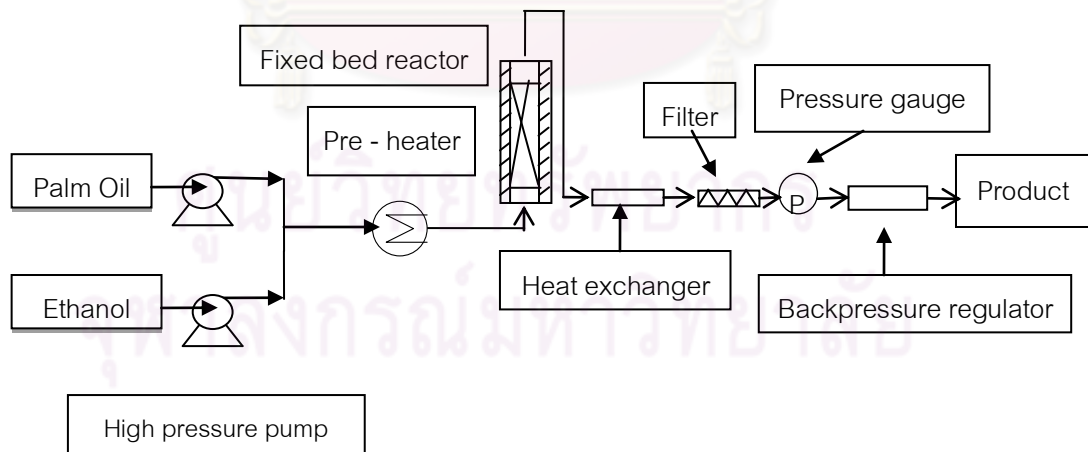
##### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

###### 3.1.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

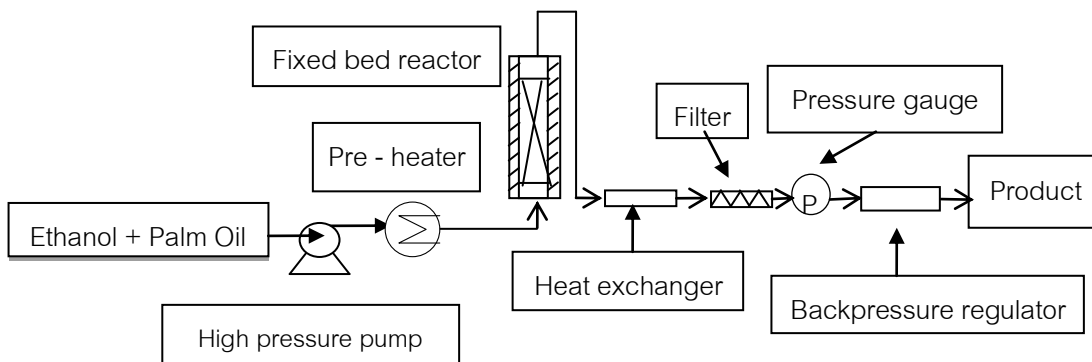
- 3.1.1.1 ชามกระเบื้อง (crucible)
- 3.1.1.2 ปีกเกอร์ (beaker) ขนาด 100 มิลลิลิตร
- 3.1.1.3 ตู้อบไฟฟ้า (oven)
- 3.1.1.4 เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace)
- 3.1.1.5 โถปลอดความชื้น (dessiccator)
- 3.1.1.6 ข้องนตักสาร (spectula)
- 3.1.1.7 เครื่องชั่ง (analytical balance)

###### 3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองผลิตไบโอดีเซลอย่างต่อเนื่องจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตและกึ่งวิกฤต เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง รูปที่ 3.1 แสดงระบบที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์เบื้องต้น และ รูปที่ 3.2 แสดงระบบที่ใช้ในการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลโดยออกแบบการทดลองแบบ central composite design (CCD)



รูปที่ 3.1 แผนภาพระบบที่ใช้ในการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์เบื้องต้น



รูปที่ 3.2 แผนภาพระบบที่ใช้ในการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลโดยออกแบบการทดลองแบบ central composite design (CCD)

### 3.1.2.1 ปั๊มแรงดันสูง (high pressure pump)

ปั๊มแรงดันสูงจากบริษัท Thar Technology รุ่น P50 และ P200 ซึ่งสามารถทำความดันสูงสุดได้ 600 บรรยากาศ อัตราการป้อนของเหลวสูงสุด 50 และ 200 กรัมต่อนาทีตามลำดับ อัตราการไหลสูงสุดดังกล่าวเป็นอัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์เหลวที่มีความหนืดที่มีความหนืดต่ำกว่าสารผสมของน้ำมันปาล์มกับเอทานอล ดังนั้นก่อนทำการทดลองจึงต้องมีการเทียบมาตรฐานอัตราการไหลของสารผสมของน้ำมันพืชกับเอทานอลด้วยการชั่งน้ำหนักและจับเวลาทุกครั้ง

### 3.1.2.2 ชุดทำให้อุ่นล่วงหน้า (pre - heater)

ชุดทำให้อุ่นล่วงหน้าทำจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel tube) เบอร์ 316 เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกเท่ากับ 1/8 นิ้ว หนา 0.035 นิ้ว ทนแรงดันสูงสุด 10,900 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ยาว 1.5 เมตร ให้ความร้อนด้วย อุปกรณ์ให้ความร้อนแบบสายไฟ (heater wire) ที่ปรับอุณหภูมิได้สูงสุด 200 องศาเซลเซียส

### 3.1.2.3 เครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง (fixed bed reactor)

เครื่องปฏิกรณ์ทำจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel tube) เบอร์ 316 เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกเท่ากับ 1/2 นิ้ว หนา 0.083 นิ้ว ทนแรงดันสูงสุด 5,092 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ที่อุณหภูมิ 537.78 องศาเซลเซียส ยาว 21 นิ้ว ปริมาตร 30.13 มิลลิลิตร

### 3.1.2.4 เตาเผาอุณหภูมิสูง (tube furnace)

เตาเผาอุณหภูมิสูงจากบริษัท Lenton รุ่น 2416CG เป็นอุปกรณ์ให้ความร้อนกับเครื่องปฏิกรณ์ ปรับอุณหภูมิได้ 3 ช่วงคือ ช่วงบนและล่างปรับอุณหภูมิตั้งแต่ อุณหภูมิห้องถึง 200 องศาเซลเซียสและช่วงกลางปรับอุณหภูมิได้ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึง 1200 องศาเซลเซียส

### 3.1.2.5 อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน (heat exchanger)

อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อนแบบท่อ 2 ชั้น โดยท่อชั้นในทำจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel tube) เบอร์ 316 เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกเท่ากับ 3/8 นิ้วหนา 0.035 นิ้ว ทนแรงดันสูงสุด 5,100 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ส่วนท่อชั้นนอกเป็นท่อทองแดง เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกเท่ากับ 3/4 นิ้ว ทำหน้าที่หล่อเย็นโดยใช้น้ำไหลผ่านสวนทางกับสารที่ไหลผ่านท่อชั้นใน เพื่อหยุดปฏิกิริยาและควบคุมแรงดันตัวทำละลายไม่ให้เป็นไอออกมาที่ความดันบรรยากาศ

### 3.1.2.6 อุปกรณ์กรอง (filter)

ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel) เบอร์ 316 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกเท่ากับ 1 นิ้ว ภายในบรรจุไส้กรองความละเอียด 0.5 ไมโครเมตร เพื่อดักจับของแข็งที่อาจปนเปื้อนออกมากับผลิตภัณฑ์และป้องกันความเสียหายของอุปกรณ์ควบคุมความดัน

### 3.1.2.7 อุปกรณ์วัดความดัน (pressure gauge)

อุปกรณ์วัดความดันจากบริษัท Swagelok รุ่น EN 837-1 สามารถวัดความดันตั้งแต่ 0 – 6000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

### 3.1.2.8 อุปกรณ์ควบคุมความดัน (back pressure regulator)

อุปกรณ์ควบคุมความดันจากบริษัท Swagelok รุ่น Z85943001 สามารถควบคุมความดันในช่วง 0 – 4000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

### 3.1.2.9 เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator)

เครื่องระเหยแบบหมุนจากบริษัท Heidolph รุ่น 4003 ปรับความดันสุญญากาศได้ในช่วง 0 – 999 มิลลิบาร์ อุณหภูมิในอ่างน้ำร้อน 20 – 100 องศาเซลเซียส

### 3.1.2.10 ลิ้นระบายความดัน (relief valve)

ลิ้นระบายความดันจากบริษัท Swagelok รุ่น R3A-F white spring ใช้งานในช่วงความดัน 3000 – 4000 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ใช้เพื่อระบายความดันที่เกินจากค่าที่ตั้งไว้เพื่อความปลอดภัย งานวิจัยนี้ปรับลิ้นระบายความดันไว้ที่ 3500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว

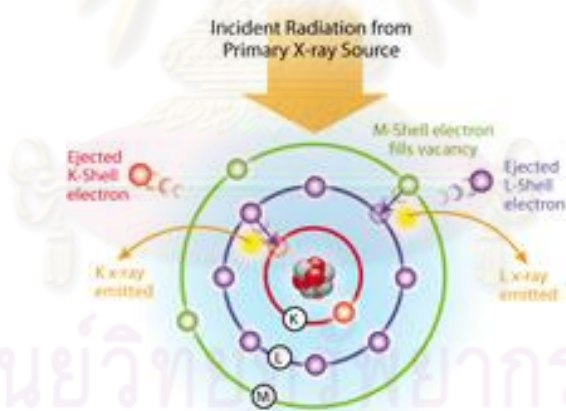
### 3.1.2.11 เครื่องกวนแบบใบพัด (overhead stirrer)

เครื่องกวนแบบใบพัดจากบริษัท BEC Thai รุ่น KW20N ปรับความเร็วรอบในช่วง 60 – 500 รอบต่อนาที งานวิจัยนี้ใช้ความเร็วรอบ 350 รอบต่อนาที

### 3.1.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.1.3.1 เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray fluorescence spectrometer, XRF)

เครื่อง XRF ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น PE 2400 ของ Siemens [28] เทคนิค X-Ray Fluorescence Spectrometry หรือ เทคนิค XRF เป็นเทคนิคที่ใช้ในการหาชนิดและปริมาณของธาตุในสารตัวอย่างทั้งที่เป็นของแข็ง ของเหลวและสารแขวนลอยได้ เทคนิค XRF อาศัยหลักการของการที่รังสีเอกซ์ที่มีพลังงานสูงไปกระทบชิ้นงานทำให้ชิ้นงานเกิดการปล่อยโฟตอนออกมา (fluoresced) เนื่องจากโฟตอนที่ถูกละเอียดออกมาจากธาตุต่างชนิดในชิ้นงานจะมีความยาวคลื่น (พลังงาน) เฉพาะสำหรับธาตุนั้นๆ จึงทำให้สามารถบ่งชี้ชนิดของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างได้ ทั้งนี้ปริมาณโฟตอนเปล่งออกมาขึ้นอยู่กับปริมาณของธาตุนั้นในสารตัวอย่างข้อมูลนี้จึงสามารถนำมาวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุแต่ละชนิดได้

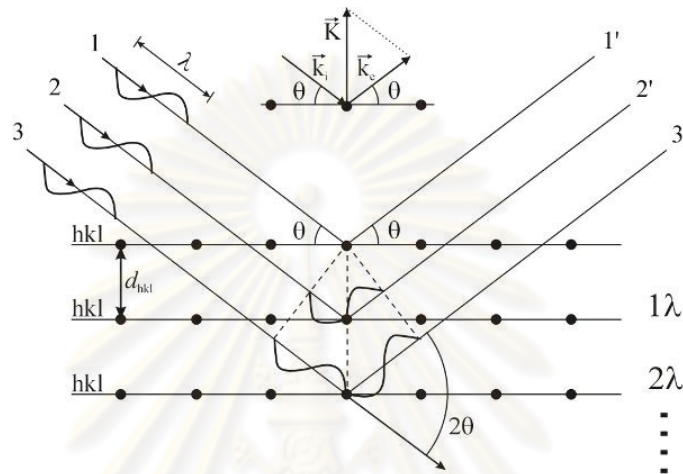


รูปที่ 3.3 เทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF)

#### 3.1.3.2 เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer, XRD)

เครื่อง XRD ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น D8 Discover ของ Bruker [28] เทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรคชัน หรือ เทคนิค XRD เป็นเทคนิคที่นำรังสีเอกซ์มาใช้วิเคราะห์สารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและนำมาใช้ศึกษา รายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง เทคนิค XRD อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ ที่ทราบความยาวคลื่น ไปกระทบสารตัวอย่าง ทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆกันโดยมีห้วงวัดเป็นตัวรับข้อมูล เนื่องจากองศาในการเลี้ยวเบน

ของรังสีเอกซ์จะขึ้นอยู่กับองค์ประกอบและโครงสร้างของสารที่มีอยู่ในตัวอย่าง ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างของผลึกของสารตัวอย่างนั้นๆได้ นอกจากนี้ข้อมูลที่ได้ยังสามารถนำมาหาปริมาณของสารประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่าง ปริมาณความเป็นผลึก ขนาดของผลึก ความสมบูรณ์ของผลึก และความเค้น ของสารประกอบในสารตัวอย่าง อีกทั้งความหนาของฟิล์มได้อีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 3.4 และรูปที่ 3.5 แสดงเครื่อง XRD รุ่น D8 Discover ของ Bruker



รูปที่ 3.4 เทคนิค X-ray diffraction (XRD)



รูปที่ 3.5 เครื่อง X-ray diffractometer รุ่น D8 Discover ของ Bruker

### 3.1.3.3 เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermal analyzer)

เครื่อง Thermal analyzer ที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น Pyris Diamond ของ Perkin Elmer แสดงดังรูป ที่ 3.6 โดยใช้เทคนิคเทอร์โมแกรมเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์โมลอนาลิซิส (Thermogravimetric/differential thermal analysis : TG/DTA) ซึ่งวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนและวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิ เครื่องประกอบด้วย เตาเผา (furnace) ที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ (temperature programmer) และมี



ระบบการซึ่งนำน้ำหนักเข้ามาประกอบ ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสามารถนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างที่ทดสอบ เช่น อุณหภูมิการสลายตัว เป็นต้น



รูปที่ 3.6 เครื่อง Thermal analyzer รุ่น Pyris Diamond ของ Perkin Elmer

### 3.1.4 เครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล

3.1.4.1 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

การวิเคราะห์หาปริมาณเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) รุ่น CP-3800 ของ Varian แสดงดังรูปที่ 3.7 ประกอบกับเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติใช้ Capillary column รุ่น DB 1 HT ความยาว 10 เมตร เส้นผ่าศูนย์กลางของคอลัมน์ 0.32 เมตร ภายในบรรจุ AT<sup>TM</sup>-1HT หน้า 10 ไมโครเมตร ซึ่งทำหน้าที่เป็นวัฏภาคคงที่ สามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุด 400 องศาเซลเซียส และใช้ดีเทคเตอร์ชนิด FID (flame ionization detector) เพื่อวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะในการวิเคราะห์เอทิลเอสเทอร์และการกระจายตัวของผลิตภัณฑ์

Conditions	Value
Carrier gas (He) flow rate	1.5 mL/min
Make up gas (He) pressure	28 kPa
Hydrogen pressure (for FID)	30 kPa
Air pressure (for FID)	300 kPa
Detector temperature (FID)	250 °C
Split ratio	Off
Inject volume	0.1 µL



Conditions	Value
Column initial temperature	50 °C
Column temperature	200 °C

การวิเคราะห์หาเอทิลเอสเทอร์ซึ่งปริมาณใช้วิธี internal standard method โดยใช้ methyl heptadecanoate ( $C_{18}H_{36}O_2$  99.5%, Fluka) เป็นสารมาตรฐานและใช้นอร์มอลเฮปเทน ( $n-C_7H_{16}$  99.8%, Fisher Scientific) เป็นตัวทำละลาย โดยดัดแปลงวิธีวิเคราะห์มาตรฐาน EN 14103 (หมายเหตุ ตามมาตรฐาน EN 14103 กำหนดให้ใช้ Capillary column รุ่น DB – WAX)



รูปที่ 3.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น CP-3800 ของ varian

#### 3.1.4.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์อนุพันธ์กลีเซอไรด์

การวิเคราะห์หาปริมาณอนุพันธ์กลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์ที่ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น CP-3800 ของ Varian ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด FID (flame ionization detector) ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 3.2 การวิเคราะห์หาอนุพันธ์กลีเซอไรด์ในชั้นเอทิลเอสเทอร์ใช้วิธี internal standard method โดยใช้ไตรคาพรินเป็นสารมาตรฐานในการหาปริมาณอนุพันธ์กลีเซอไรด์และใช้นอร์มอลเฮปเทนเป็นตัวทำละลาย แสดงภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์ดังตารางที่ 3.2 ตารางที่ 3.2 ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์หาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์

Condition	Value
Carrier gas (He) flow rate	1.5 mL/min
Make up gas (He) pressure	28 kPa
Hydrogen pressure (for FID)	30 kPa

ตารางที่ 3.2 (ต่อ) ภาวะเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในการวิเคราะห์หาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์

Condition	Value
Air pressure (for FID)	300 kPa
Detector temperature (FID)	350 °C
Split ratio	Off
Injection part temperature	350 °C
Inject volume	0.1 $\mu$ L
Column initial temperature	50 °C
Column temperature	350 °C

#### 3.1.4.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ช่วงจุดเดือดของผลิตภัณฑ์

การวิเคราะห์ช่วงจุดเดือดของผลิตภัณฑ์ ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลอง กลิ่นรุ่น 6890N ของ Analytical control ประกอบด้วยเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติ รุ่น 7683 Series โดยใช้ Capillary column ของ Analytical control รุ่น Simdis 2887 ขนาด 0.53 มิลลิเมตร ยาว 5 เมตร มี 100% Dimethylpolysiloxane หนา 2.65 ไมโครเมตรเป็นวัฏภาคหนึ่ง สามารถใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิ -60 – 350 องศาเซลเซียส โดยใช้ดีเทคเตอร์แบบ FID (Flame ionization detector) วิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM D2887 แสดงรูปเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองกลิ่นรุ่น 6890N ของ Analytical control ดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลิ่นรุ่น 6890N ของ Analytical control

#### 3.1.4.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น GC2010 ของ Shimadzu โดยมีเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น GCMS-QP2010 เป็นดีเทคเตอร์ โดยใช้ Capillary column รุ่น DB-1 ของ J&W Scientific ขนาด 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร ซึ่งมี 100% Dimethylpolysiloxane หนา 0.25 ไมโครเมตร

เป็นวัฏภาคหนึ่ง สามารถใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิ -60 – 350 องศาเซลเซียส ภาวะในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ภาวะการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีประกอบกับเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์

Condition	Value
Carrier gas (He) flow rate	1.0 mL/min
Interface temperature	230°C
Ion source temperature	200°C
Split ratio	1 : 500
Molecular weight scan range (m/z)	50 – 700
Solvent cut time	3 min
Injection temperature	250°C
Injection volume	0.02 $\mu$ L
Column initial temperature	90°C
Temperature program rate	30°C/min hold 15 min
Column final temperature	320°C



รูปที่ 3.9 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น GC2010 และเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์รุ่น GCMS-

QP2010 ของ Shimadzu

### 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

#### 3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.2.1.1 แคลเซียมไนเตรต (Calcium nitrate,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99%):

Rankem

- 3.2.1.2 อะลูมิเนียมออกไซด์ (activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ขนาด 1 – 2 มิลลิเมตร, 99%): Nicho
- 3.2.1.3 อะลูมิเนียมออกไซด์ (inert  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , ขนาด 1 – 2 มิลลิเมตร, 99%): Nicho
- 3.2.1.4 ซิงก์ไนเตรต (Zinc nitrate,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98.5%): Qrec
- 3.2.1.5 แลนทานัมไนเตรต ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%): Ajax
- 3.2.2 สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
- 3.2.2.1 น้ำมันปาล์มที่ผ่านการกลั่น (refined palm oil): มรกต
- 3.2.2.2 เอทานอล (ethanol,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ , commercial grade): TSL
- 3.2.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เอทิลเอสเทอร์
- 3.2.3.1 เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Methyl heptadecanoate,  $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ , 99.5%): Fluka
- 3.2.3.2 นอร์มอลเฮปเทน ( $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , 99.8%): Fisher Scientific
- 3.2.4 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์อนุพันธ์กลีเซอไรด์
- 3.2.4.1 สารมาตรฐานไตรคาพรีน (Tricaprin,  $\text{C}_{33}\text{H}_{62}\text{O}_6$ , 99%): Sigma Aldrich
- 3.2.4.2 สารมาตรฐานโมโนโอเลอิน (Monoolein,  $\text{C}_{21}\text{H}_{40}\text{O}_4$ , 99%): Sigma Aldrich
- 3.2.4.3 สารมาตรฐานไดโอเลอิน (Diolein,  $\text{C}_{39}\text{H}_{72}\text{O}_5$ , 99%): Sigma Aldrich
- 3.2.4.4 สารมาตรฐานไตรโอเลอิน (Triolein,  $\text{C}_{57}\text{H}_{104}\text{O}_6$ , 99%): Sigma Aldrich
- 3.2.4.5 สารมาตรฐานบิวเทนไตรออล (Butanetriol,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}_3$ , 99%): Sigma Aldrich
- 3.2.4.6 สารมาตรฐานกลีเซอรอล (Glycerol,  $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ , 99%): Sigma Aldrich
- 3.2.4.7 นอร์มอลเฮปเทน ( $n\text{-C}_7\text{H}_{16}$ , 99.8%): Fisher Scientific

### 3.3 การออกแบบการทดลอง

งานวิจัยนี้ออกแบบการทดลองแบบ central composite design (CCD) มีการวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้ด้วยกระบวนการทางสถิติด้วยโปรแกรม Design Expert เวอร์ชัน 6.0.10 เพื่อ

ตรวจสอบปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญและหาสมการถดถอยสำหรับทำนายค่าปริมาณเอทิลเอสเทอร์ รวมทั้งศึกษาผลของอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยต่างๆ ปัจจัยที่ทำการศึกษาทั้งหมด 4 ปัจจัย โดยมีระดับค่าสูงสุดและต่ำสุดดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ค่าสูงสุดและต่ำสุดสำหรับการทดลอง

	A	B	C	D
ปัจจัย	อุณหภูมิ	ความดัน	อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม	อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม
หน่วย	องศาเซลเซียส	เมกะพาสคัล	กรัมต่อนาที	
ค่าสูงสุด	280	20	4	30
ค่าต่ำสุด	240	8	2	18

ภาวะที่ใช้ในการทดลองได้จากการรวมกันโดยไม่คำนึงถึงลำดับของค่าต่ำสุดและค่าสูงสุดของปัจจัยทั้งหมด และมีการทดลองที่ค่ากลางเพื่อตรวจสอบความเป็นเส้นโค้งของสมการถดถอย ผลของปัจจัยต่างๆวิเคราะห์โดยใช้การวิเคราะห์ความแปรปรวน (Analysis of Variance, ANOVA) โดยเลือกปัจจัยและอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยต่างๆที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญเพื่อสร้างสมการถดถอยสำหรับทำนายค่าปริมาณเอทิลเอสเทอร์ และหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากสมการถดถอยที่ได้

### 3.4 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

3.4.1 ขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีอิมเพกเนชัน (impregnation method)

3.4.1.1 ทดสอบหาปริมาณของรูพรุนภายในของ activated  $Al_2O_3$  ด้วยน้ำกลั่น จนกระทั่งตัวรองรับนั้นเปียกอย่างทั่วถึง บันทึกน้ำหนักของน้ำกลั่นที่ใช้

3.4.1.2 อบ activated  $Al_2O_3$  ในตู้อบที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

3.4.1.3 เตรียมสารละลายแคลเซียมไนเตรต โดยละลายแคลเซียมไนเตรตด้วยน้ำกลั่นตามสัดส่วนที่คำนวณ แสดงตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ข จากนั้นทำ



การอิมเพกเนตโดยค่อยๆเติมสารละลายแคลเซียมไนเตรดที่เตรียมได้ลงใน activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

3.4.1.4 นำสารที่เตรียมได้ไประเหยน้ำออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จนกระทั่งไม่มีน้ำระเหยออกจากสารตัวอย่าง

3.4.1.5 หลังจากนั้นนำสารตัวอย่างที่ได้ไปอบในตู้อบอุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.4.1.6 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้เก็บในโถปิดความชื้น เพื่อป้องกันตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยากับน้ำในอากาศ ก่อนนำไปใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิเฟเคชัน

3.4.1.7 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  โดยวิธีการเดียวกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

### 3.4.2 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิเฟเคชัน

บรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาลงในเครื่องปฏิกรณ์ดังแสดงในรูปที่ 3.10 แล้วประกอบเข้ากับอุปกรณ์ต่างๆดังรูปที่ 3.1 สำหรับการศึกษาระดับปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์เบื้องต้น และรูปที่ 3.2 สำหรับการทดลองแบบ central composite design (CCD) จากนั้นทำตามขั้นตอนต่อไปนี้



รูปที่ 3.10 การบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง (● แทน inert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ ○ แทนตัวเร่งปฏิกิริยาและ ▨ แทนชั้นของ quartz wool)



3.4.2.1 สำหรับการศึกษาศักยภาพที่มีผลต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์เบื้องต้น ป้อนน้ำมันปาล์มและเอทานอลผ่านปั๊มพีแรงดันสูง กำหนดอัตราการไหลของเอทานอลกับน้ำมัน ให้ได้อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากัน วัดอัตราการไหลก่อนเข้าสู่เครื่อง ปฏิกรณ์จนได้ค่าอัตราการไหลที่ต้องการและอัตราการไหลมีค่าคงที่ 3 ค่า จึงป้อนเข้าสู่เครื่อง ปฏิกรณ์

3.4.2.2 ให้ความร้อนกับเครื่องปฏิกรณ์โดยปรับให้มีอุณหภูมิตาม ต้องการ โดยดูจากเครื่องวัดอุณหภูมิที่ต่อกับเครื่องปฏิกรณ์ขาออก

3.4.2.3 เมื่ออัตราการไหลขาออกใกล้เคียงกับอัตราการไหลขาเข้า หมุน ตัวปรับค่าความดันเพื่อเพิ่มความดันของระบบ รอจนความดันของระบบคงที่ (ใช้เวลาประมาณ 1.5 ชั่วโมงต่อการปรับ 1 ครั้ง) หลังจากนั้นเก็บตัวอย่างเพื่อวัดปริมาณเอทิลเอสเทอร์ ทุกๆ 15 นาที ในชั่วโมงแรก และทุกๆ 30 นาทีในชั่วโมงถัดไป สำหรับตรวจสอบว่าระบบเข้าสู่สถานะคงตัว (steady state) โดยถ้าปริมาณเอทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกัน 3 ค่า จะถือว่าระบบเข้าสู่สถานะคงตัว จากนั้นจึงเก็บตัวอย่าง

3.4.2.4 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งหมดไปซึ่งนำหนักก่อนนำมาระเหยเอทานอลด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) นำผลิตภัณฑ์ที่ระเหยเอทานอลแล้วไป ซึ่งนำหนัก บันทึกค่าน้ำหนักผลิตภัณฑ์ที่ได้และน้ำหนัเอทานอลที่เหลืออยู่

3.4.2.5 สำหรับการทดลองแบบ central composite design (CCD) การแยกปั๊มพีแรงดันสูงในการป้อนเอทานอลและน้ำมันปาล์มปรับอัตราการไหลรวมของเอทานอล กับน้ำมันปาล์มได้ต่ำสุด 3 กรัมต่อนาที แต่การทดลองแบบ central composite design (CCD) กำหนดค่าอัตราการไหลต่ำสุดเท่ากับ 2 กรัมต่อนาที จึงต้องผสมน้ำมันปาล์มและเอทานอลตาม อัตราส่วนโดยโมลที่ต้องการ แสดงการคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มใน ภาคผนวก ข จากนั้นกวนสารผสมด้วยเครื่องกวนแบบใบพัดที่ความเร็วรอบ 350 รอบต่อนาที แล้ว ป้อนสารเข้าสู่ระบบโดยใช้ปั๊มพีแรงดันสูงตัวเดียว แล้วทำตามการทดลองข้อที่ 3.4.2.2 ถึง 3.4.2.4

### 3.4.3 การวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์

การวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ยี่ห้อ Varian รุ่น CP-3800 แบบ FID Detector โดยมีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1 การ วิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ใช้วิธี internal standardization method โดยใช้เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต เป็น internal standard และใช้นอร์มอลเฮปเทนเป็นตัวทำละลาย

### 3.4.4 การวิเคราะห์ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์

การทำกรดไขมันและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ที่ระเหยง่ายโดยมีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.2 และใช้วิธีการที่ดัดแปลงจากมาตรฐาน EN 14105

3.4.4.1 ชั่งน้ำหนักของผสมผลิตภัณฑ์ 0.05 กรัมลงในขวดใส่ตัวอย่าง

3.4.4.2 เติมสารละลายบิวเทนไตรออกอลในไพริดีน ความเข้มข้น 1,000 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เป็นสารมาตรฐานเทียบกับกลีเซอรอล

3.4.4.3 เติม N-methyl-N-(trimethylsilyl) trifluoroacetamide ความเข้มข้นร้อยละ 99 ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันและกลีเซอไรด์ให้เป็นอนุพันธ์ของกรดไขมันและกลีเซอไรด์ เขย่าอย่างแรงประมาณ 1 นาที

3.4.4.4 ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 25 นาที

3.4.4.5 เติมสารละลายไตรคาพรินในไพริดีน ความเข้มข้น 8,000 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร ปริมาตร 100 ไมโครลิตร เป็นสารมาตรฐานเทียบกับโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์แล้วปรับปริมาตรด้วยนอร์มอลเฮกเซน

### 3.4.5 การศึกษาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.5.1 ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันตามวิธีการทดลองข้อ 3.4.2 ที่ภาวะที่ได้ปริมาณเอทิลเอสเทอร์สูงที่สุด

3.4.5.2 เก็บตัวอย่างทุกๆ 15 นาทีในช่วงแรก และทุกๆ 1 ชั่วโมง ในช่วง 32 ชั่วโมง

### 3.4.6 การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และการฟื้นฟูสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.6.1 การนำตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อศึกษาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในข้อ 3.4.5 ปริมาณ 1 กรัม ไปกวนผสมกับเฮกเซน อัตราส่วนโดยน้ำหนักเฮกเซนต่อตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 40 ต่อ 1 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.4.6.2 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ล้างด้วยเฮกเซนไปเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2 องศาเซลเซียสต่อนาที

3.4.6.3 ทำการทดลองเช่นเดียวกับข้อ 3.4.6.1 และ 3.4.6.2 แต่เปลี่ยนตัวทำละลายเป็นเอทานอล

3.4.6.4 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Thermal analyzer รุ่น Pyris Diamond ของ Perkin Elmer เพื่อศึกษาอุณหภูมิการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

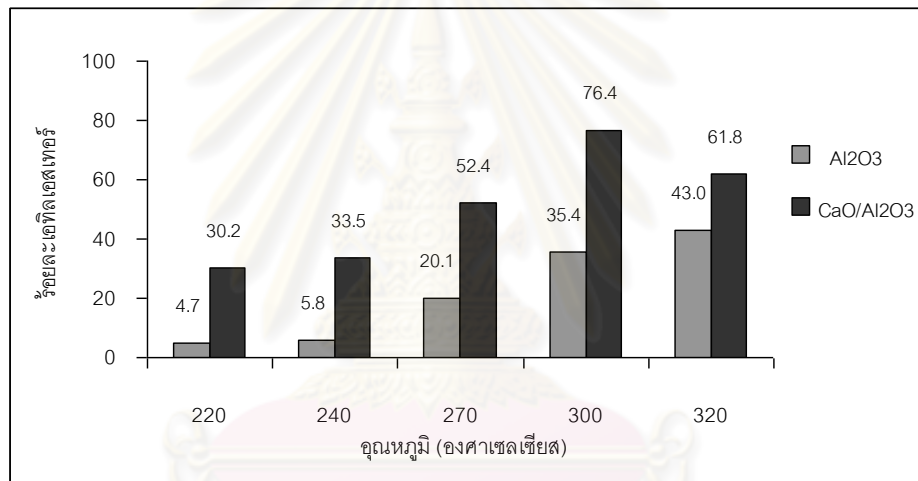
## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

#### 4.1 ผลการศึกษาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์เบื้องต้น

##### 4.1.1 ผลของอุณหภูมิต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์

ศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 220 ถึง 320 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราการไหลของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม 6.2 กรัมต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 26 ต่อ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  20 กรัม และแบบไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา (ใช้ activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  แทน  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.1

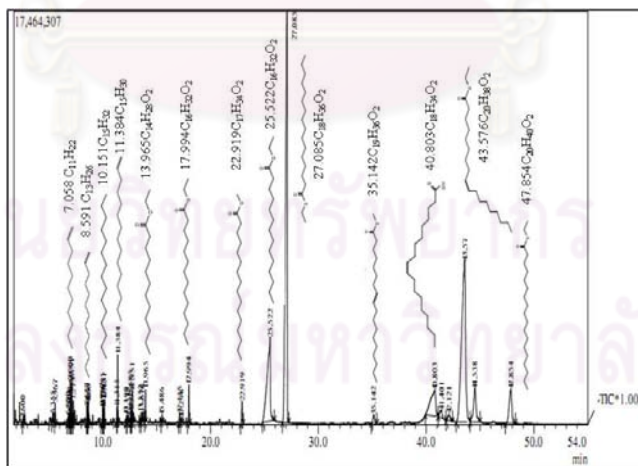


รูปที่ 4.1 ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเอทานอล ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อุณหภูมิ; 220 ถึง 320 องศาเซลเซียส, ความดัน; 20 เมกะพาสคัล, อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม; 6.2 กรัมต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 26 ต่อ 1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 20 กรัม

จากรูปที่ 4.1 พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการทดลองจาก 220 เป็น 300 องศาเซลเซียส ทำให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นทั้งในกรณีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยมีการเพิ่มเล็กน้อยที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียสและเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดที่อุณหภูมิ 270 และ 300 องศาเซลเซียส เนื่องจากที่อุณหภูมิ 220 และ 240 องศาเซลเซียสเป็นช่วงภาวะกึ่งวิกฤต คือ อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิวิกฤตของเอทานอล (243 องศาเซลเซียส) และความดันสูงกว่าความดันวิกฤตของเอทานอล (6.3 เมกะพาสคัล) สมบัติของสารจะค่อนข้างไปทางของเหลวส่วนอุณหภูมิ 270 และ 300 องศาเซลเซียสอยู่ในช่วงภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอล สมบัติของ เอทานอลจะอยู่ระหว่างของเหลว

และแก๊สทำให้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า เนื่องจากสมบัติของแก๊สที่มีการแพร่ดีกว่าของเหลวทำให้เกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี และเมื่อเปรียบเทียบผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียสให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกับระบบที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส แสดงว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาได้

การทดลองที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้ลดลงเนื่องจากสารผสมเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนได้เป็นไฮโดรคาร์บอนชนิดต่างๆดังแสดงในรูปที่ 4.2 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Joaquin และ Pilar [29] ที่ศึกษาการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลือง ที่ผลิตจากกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยพบว่าโมเลกุลที่ไม่อิ่มตัวของเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลือง เริ่มเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 26 เมกะพาสคัล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 90 นาที ส่วนที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส ความดัน 35 เมกะพาสคัล เริ่มเกิดการแตกตัวของเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลือง ที่เวลา 30 นาที งานวิจัยนี้เริ่มเกิดการแตกตัวของสารผสมที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราการไหลของเอทานอลกับน้ำมัน 6.2 กรัมต่อนาทีคิดเป็นเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 1.01 นาที ซึ่งใช้เวลาน้อยกว่างานวิจัยของ Joaquin และ Pilar เนื่องจากมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสามารถเร่งได้ทั้งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและการแตกตัวของสารผสมระหว่างไบโอดีเซลกับน้ำมันปาล์ม [30]

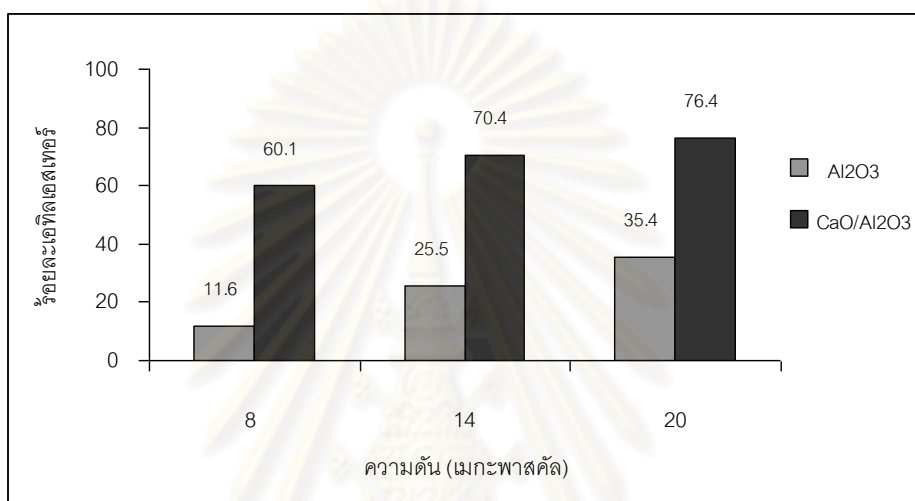


รูปที่ 4.2 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ; 320 องศาเซลเซียส, ความดัน; 20 เมกะพาสคัล อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมัน; 6.2 กรัมต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม; 26 ต่อ 1

และตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 20 กรัม

#### 4.1.2 ผลของความดันต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์

ศึกษาผลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ โดยทำการทดลองที่ความดัน 8 ถึง 20 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม 6.2 กรัมต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 26 ต่อ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  20 กรัม และแบบไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา (ใช้ activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  แทน  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเอทานอล ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อุณหภูมิ; 300 องศาเซลเซียส, ความดัน; 8 ถึง 20 เมกะพาสคัล, อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม; 6.2 กรัมต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 26 ต่อ 1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 20 กรัม

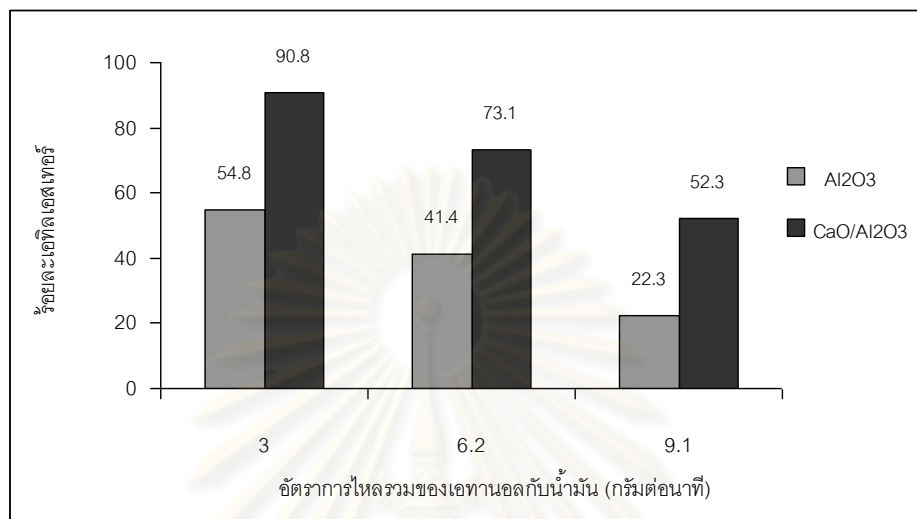
จากรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่อเพิ่มความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจาก 8 เป็น 14 และ 20 เมกะพาสคัล ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้เพิ่มขึ้นเล็กน้อยทั้งในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากช่วงความดันที่ทำการทดลองอยู่สูงกว่าความดันวิกฤตของเอทานอล (6.3 เมกะพาสคัล) และความดันวิกฤตของสารผสมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม (7.55 เมกะพาสคัล) แสดงการคำนวณความดันวิกฤตของสารผสมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มในภาคผนวก ก การเพิ่มความดันจึงส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาน้อยเมื่อเทียบกับอุณหภูมิ

#### 4.1.3 ผลของอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์

ศึกษาผลของอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มที่มีต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ โดยทำการทดลองที่อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม 3, 6.2 และ 9.1 กรัมต่อ



นาที่ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 26 ต่อ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  20 กรัม และแบบไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา (ใช้ activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  แทน  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) คิดเป็นเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 2.11, 1.02 และ 0.7 นาที่ตามลำดับ ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.4



รูปที่ 4.4 ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเอทานอล ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อุณหภูมิ; 300 องศาเซลเซียส, ความดัน; 20 เมกะพาสคัล, อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม; 3 ถึง 9.1 กรัมต่ออนาที, อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 26 ต่อ 1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 20 กรัม

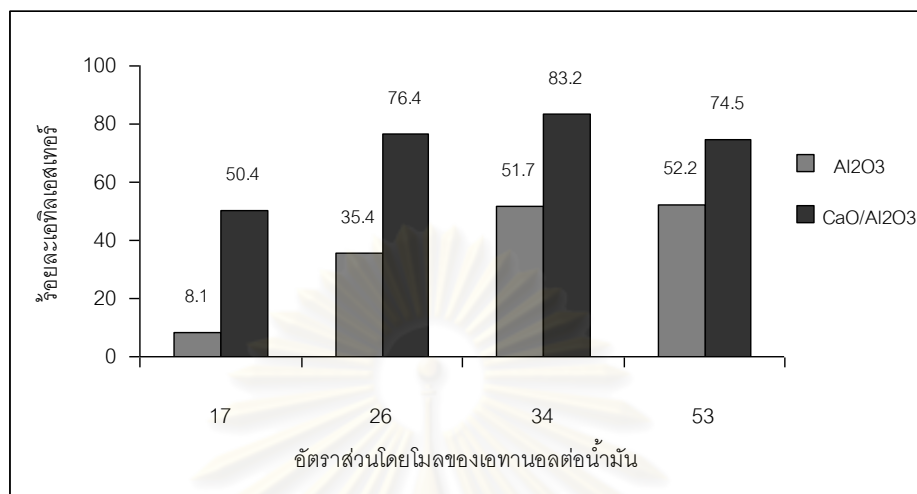
จากรูปที่ 4.4 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้นั้นลดลง ทั้งในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสัมพันธ์กับอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม อุณหภูมิและความดัน เมื่อเพิ่มอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม อุณหภูมิและความดันคงที่ เวลาที่สารทำปฏิกิริยากันจึงน้อยลง สอดคล้องกับงานวิจัยของ Meei และคณะ [28] ที่ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยพบว่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลสูงสุดต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์

4.1.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์

ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่มีต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ โดยทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 17 ถึง 53 อุณหภูมิ 300



องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม 6.2 กรัมต่อนาที ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  20 กรัม และแบบไมใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา (ใช้ activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  แทน  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.5

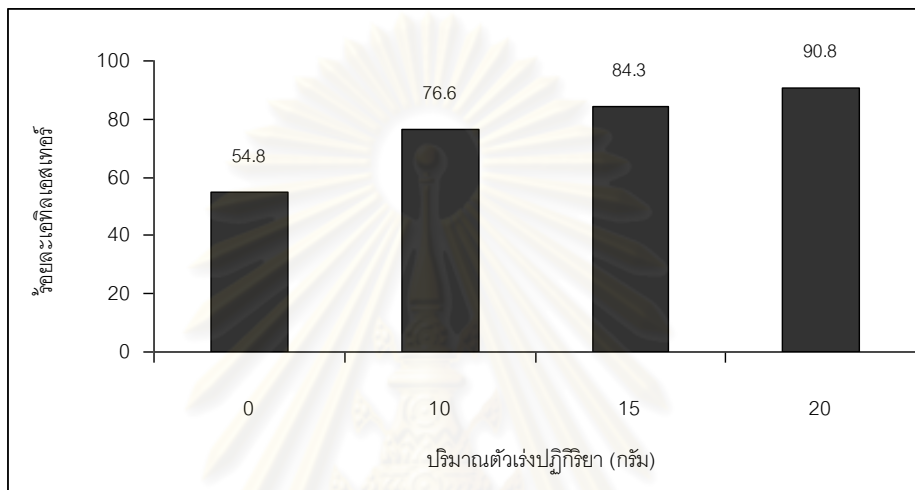


รูปที่ 4.5 ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเอทานอล ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อุณหภูมิ; 300 องศาเซลเซียส, ความดัน; 20 เมกะพาสคัล, อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม; 6.2 กรัมต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 17 ถึง 53 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 20 กรัม

จากรูปที่ 4.5 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันจาก 17 เป็น 26 และ 34 ร้อยละเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นทั้งในระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการเพิ่มปริมาณเอทานอลทำให้โมเลกุลของเอทานอลมีโอกาสเข้าทำปฏิกิริยากับน้ำมันปาล์มได้มากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 53 พบว่าร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้ลดลง เนื่องจากความหนาแน่นของเอทานอลมีค่าน้อยกว่าน้ำมันปาล์ม ดังนั้นการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันทำให้ความหนาแน่นของสารผสมลดลง ส่งผลต่อเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยทำให้เวลาในการทำปฏิกิริยาของสารทั้งสองน้อยลง และจากงานวิจัยของ ปรวงสินันท์ [31] ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอลบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันจาก 30 เป็น 50 ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้ลดลง เนื่องจากเมื่อปริมาณเมทานอลมากขึ้นทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ (เมทิลเอสเทอร์ เมทานอล และ กลีเซอรอล) รวมเป็นวัฏภาคเดียวกันส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับง่ายขึ้น

#### 4.1.5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์

ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ โดยทำการทดลองที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  10, 15 และ 20 กรัม และแบบไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา (ใช้ activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  แทน  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 26 ต่อ 1 อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม 3 กรัมต่อนาที ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อุณหภูมิ; 300 องศาเซลเซียส, ความดัน; 20 เมกะพาสคัล, อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม; 6.2 กรัมต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 26 ต่อ 1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 10 ถึง 20 กรัม

จากรูปที่ 4.6 พบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  10, 15 และ 20 กรัม คิดเป็นค่า weight hourly space velocity (WHSV) เท่ากับ 18, 12 และ  $9 \text{ h}^{-1}$  ตามลำดับ แสดงการคำนวณในภาคผนวก ข ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้เพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มตำแหน่งว่องไวในการทำปฏิกิริยาทำให้ได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้น เมื่อเทียบกับระบบที่ไม่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงกว่าอย่างเห็นได้ชัดเนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นจึงให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงกว่า

จากผลการทดลองปัจจัยต่างๆเบื้องต้นทำให้สามารถเลือกช่วงปัจจัยที่จะนำมาวิเคราะห์หาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตและกึ่งวิกฤตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งโดยกระบวนการทางสถิติ และสามารถวิเคราะห์ผลของอันตรกิริยาของปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลดังนี้

ปัจจัย A (อุณหภูมิ) อยู่ในช่วง 240 – 280 องศาเซลเซียส เลือกระดับอุณหภูมิสูงสุดที่ 280 องศาเซลเซียส เนื่องจากไม่ต้องการให้เกิดการแตกตัวด้วยความร้อนของผลิตภัณฑ์และสารตั้งต้น

ปัจจัย B (ความดัน) อยู่ในช่วง 8 – 20 เมกะพาสคัล เป็นช่วงที่สูงกว่าความดันวิกฤตของสารผสมเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม

ปัจจัย C (อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม) อยู่ในช่วง 2-4 กรัมต่อนาที จากการทดลองเบื้องต้นทำให้ทราบว่าที่อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มลดลงร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้เพิ่มขึ้น เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามากขึ้น จึงเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาโดยกำหนดให้อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มน้อยกว่าการทดลองก่อนหน้า โดยคาดว่าจะทำให้ได้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงขึ้น

ปัจจัย D (อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน) อยู่ในช่วง 18 ถึง 30 เนื่องจากการศึกษาปัจจัยเบื้องต้นพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันสูงเกินไปทำให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้ลดลง

## 4.2 ผลของปัจจัยที่มีต่อการผลิตไบโอดีเซล

### 4.2.1 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของการออกแบบการทดลองแบบ central composite design (CCD)

ออกแบบการทดลองแบบ central composite design (CCD) มีการทำซ้ำ 2 ครั้ง และค่ากลาง 3 ค่า ทั้งหมด 43 การทดลองลำดับของการทดลองเป็นแบบสุ่มเพื่อไม่ให้ลำดับของการเก็บข้อมูลมีผลต่อการวิเคราะห์ความแปรปรวน และเนื่องจากการทดลองจริงกำหนดให้มีค่าเท่ากับที่ออกแบบการทดลองทำได้ยากจึงทำการปรับค่าปัจจัยที่ทำการทดลองจริงให้อยู่ในช่วง -1 ถึง 1 ดังตารางที่ 4.1 (แสดงการคำนวณในภาคผนวก ง)

ตารางที่ 4.1 ภาวะในการทดลองจริงที่มีการเข้ารหัสและร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากภาวะต่างๆ

Run Order	Temperature	Pressure	Total flow rate	Mol ratio	%Ethyl ester
3	-1.10	-0.98	-0.99	-1	42.8
26	-0.85	-0.93	-1.01	-1	46.4
24	1.20	-0.97	-1.00	-1	59.4
37	1.00	-1.02	-0.95	-1	53.7
41	-0.95	1.00	-0.98	-1	56.1
14	-0.90	0.97	-0.99	-1	54.0
11	1.25	1.12	-1.01	-1	66.3

ตารางที่ 4.1 (ต่อ) ภาวะในการทดลองจริงที่มีการเข้าหัดและร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากภาวะต่างๆ

Run Order	Temperature	Pressure	Total flow rate	Mol ratio	%Ethyl ester
29	1.20	1.07	-0.98	-1	69.0
36	-1.10	-1.03	1.03	-1	7.5
21	-1.00	-0.98	1.01	-1	7.0
10	1.15	-0.93	0.98	-1	48.4
34	0.90	-0.98	1.02	-1	49.0
31	-1.15	0.93	1.03	-1	19.8
30	-0.95	1.02	1.01	-1	23.7
42	1.20	1.05	1.03	-1	60.0
28	1.05	1.02	1.00	-1	54.2
7	-0.80	-0.95	-0.94	1	51.0
4	-1.00	-0.97	-0.99	1	47.3
15	1.00	-1.00	-0.96	1	80.6
32	1.20	-0.93	-0.94	1	85.9
9	-0.60	1.07	-0.97	1	73.0
18	-0.90	0.97	-1.00	1	70.0
19	1.20	1.13	-0.99	1	97.4
39	0.90	0.98	-0.96	1	90.0
38	-1.10	-0.92	1.05	1	35.0
20	-0.85	-0.98	1.02	1	40.7
33	0.90	-0.95	1.03	1	59.4
23	1.15	-0.98	1.01	1	64.6
6	-1.15	0.97	1.06	1	41.2
40	-0.95	1.00	1.03	1	45.1
22	0.95	1.00	1.01	1	50.8
25	1.15	1.10	0.99	1	55.0
17	-0.85	0.08	0.03	0	28.2
43	1.05	0.03	-0.01	0	57.2
12	-0.15	-0.95	0.01	0	20.7
2	0.05	0.98	0.03	0	42.7

ตารางที่ 4.1 (ต่อ) ภาวะในการทดลองจริงที่มีการเข้ารหัสและร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากภาวะต่างๆ

Run Order	Temperature	Pressure	Total flow rate	Mol ratio	%Ethyl ester
13	-0.05	0.05	-0.99	0	36.0
27	0.00	1.06	1.03	0	19.1
16	0.10	0.00	0.06	-1	15.8
35	0.00	0.03	0.04	1	31.8
8	0.15	-0.03	0.03	0	27.5
1	-0.05	0.05	0.00	0	25.2
5	0.10	-0.05	-0.02	0	26.5

ตารางที่ 4.2 การวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนสำหรับร้อยละเอทิลเอสเทอร์

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F- Value	Prob > F
Model	17685.44	8	2210.68	42.77	< 0.0001
A	3130.46	1	3130.46	60.56	< 0.0001
B	574.30	1	574.30	11.11	0.0021
C	4499.36	1	4499.36	87.04	< 0.0001
D	2848.88	1	2848.88	55.11	< 0.0001
A <sup>2</sup>	780.71	1	780.71	15.10	0.0004
B <sup>2</sup>	548.70	1	548.70	10.61	0.0025
AB	324.11	1	324.11	6.27	0.0172
AC	295.30	1	295.30	5.71	0.0225
Residual	1757.53	34	51.69		
Cor Total	19442.97	42			

การวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนของสัมประสิทธิ์ในสมการถดถอย ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 โดยที่ปัจจัยที่มีค่า P-value มากกว่า 0.05 จะถือว่าสัมประสิทธิ์ของสมการถดถอยนั้นไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นปัจจัยหลักที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ได้แก่ A (อุณหภูมิ) B (ความดัน) C (อัตราการใช้ของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม) และ D (อัตราส่วน

โดยโมเดลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม) อันตรกิริยาอันดับสองของปัจจัยหลักที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์คือ  $A^2$  และ  $B^2$  และอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์คือ AB และ AC

ปัจจัยหลักที่มีผลต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุดคือ อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม รองลงมาคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม และความดันตามลำดับ แสดงเป็นสมการถดถอยสำหรับทำนายค่าร้อยละเอทิลเอสเทอร์ได้ดังสมการที่ 4.1

$$\% \text{Ethyl ester} = 26.95 + 9.82A + 4.19B - 11.63C + 9.27D + 12.65A^2 + 12.16B^2 - 3.11AB + 3.04AC$$

โดยที่ A, B, C และ D เป็นตัวแปรที่มีค่าเข้ารหัสอยู่ระหว่าง -1 และ 1 ค่า Adjust  $R^2$  ของสมการถดถอยซึ่งเป็นค่าที่แสดงถึงปริมาณข้อมูลจากการทดลองที่สมการถดถอยสามารถอธิบายได้ มีค่าเท่ากับ 0.89

4.2.2 การวิเคราะห์ส่วนตกค้าง (residual) ของการออกแบบการทดลองแบบ central composite design (CCD)

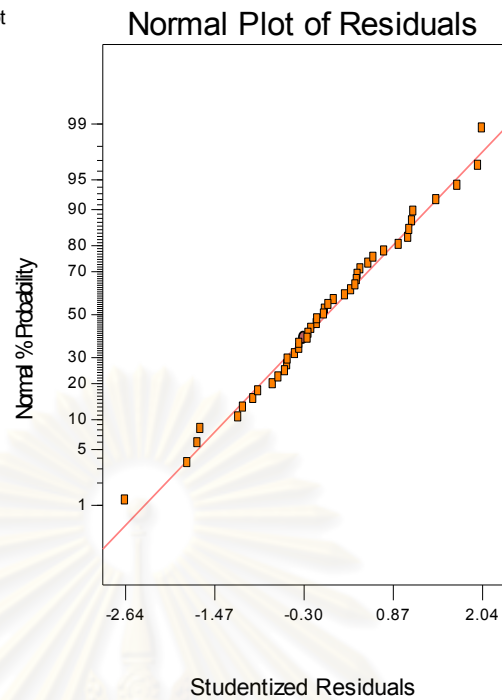
ส่วนตกค้าง (residual) เป็นค่าคลาดเคลื่อนที่ได้จากค่าจริงที่ได้จากการทดลอง ลบด้วยค่าที่คำนวณจากสมการถดถอย การวิเคราะห์ส่วนตกค้างเป็นการตรวจสอบความถูกต้องของสมการถดถอยโดยมีเงื่อนไขคือ

- ส่วนตกค้างต้องมีการแจกแจงแบบปกติ จากรูปที่ 4.7 พบว่ากราฟความสัมพันธ์ของ normal % probability กับ ส่วนตกค้างมีแนวโน้มเป็นเส้นตรงแสดงว่ามีการแจกแจงแบบปกติ

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



DESIGN-EXPERT Plot  
% Ethyl ester

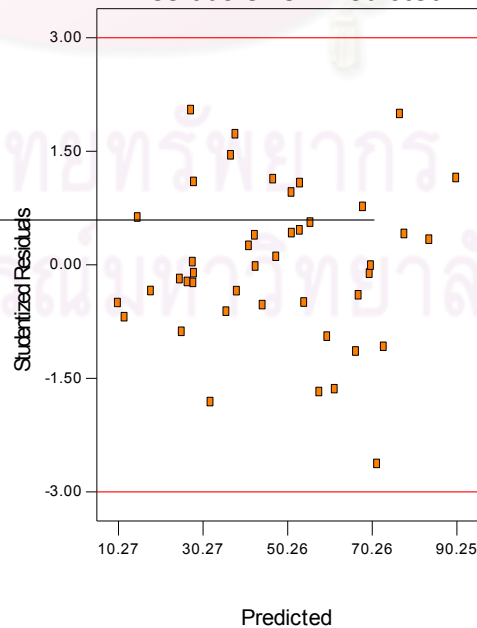


รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่าง normal % probability กับ ส่วนตกค้าง

- ส่วนตกค้างมีความแปรปรวนคงที่ ไม่มีแนวโน้มหรือโครงสร้าง พิจารณาจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ทำนายได้จากสมการถดถอยและความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับลำดับการเก็บข้อมูลดังรูปที่ 4.8 และ 4.9 ตามลำดับ พบว่าส่วนตกค้างมีความแปรปรวนคงที่ ไม่มีแนวโน้มหรือโครงสร้าง

DESIGN-EXPERT Plot  
% Ethyl ester

Residuals vs. Predicted



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับค่าที่ทำนายได้จากสมการถดถอย



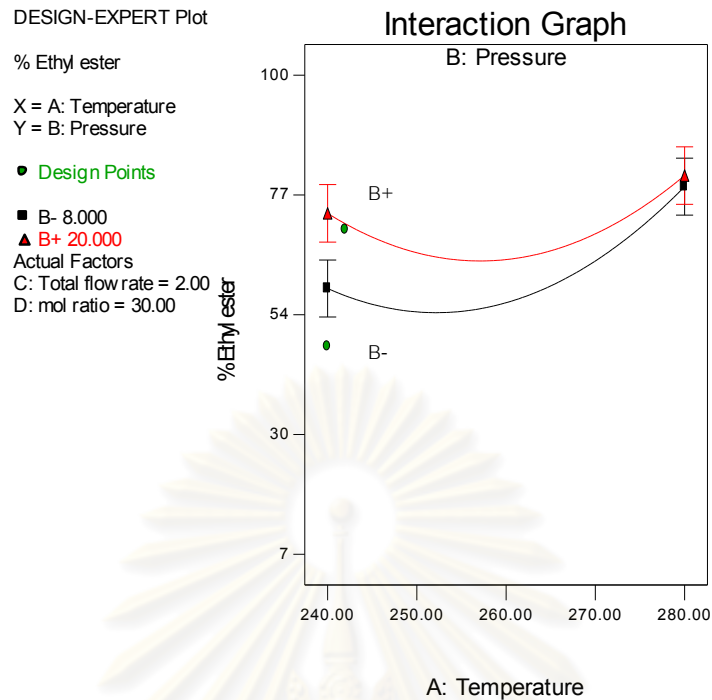
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับลำดับการเก็บข้อมูล (run order)

- ส่วนตกค้างไม่ขึ้นกับลำดับการเก็บข้อมูล พิจารณาจากกราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับลำดับการเก็บข้อมูล ดังรูปที่ 4.9 พบว่ากราฟไม่มีโครงสร้างหรือแนวโน้ม แสดงว่าส่วนตกค้างไม่ขึ้นกับลำดับการเก็บข้อมูล

#### 4.2.3 ผลของอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์

อันตรกิริยาระหว่างปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์คือ AB, AC และ BC โดยแสดงผลของอันตรกิริยา AB, AC และ BC ดังรูปที่ 4.10, 4.11 และ 4.12 ตามลำดับ

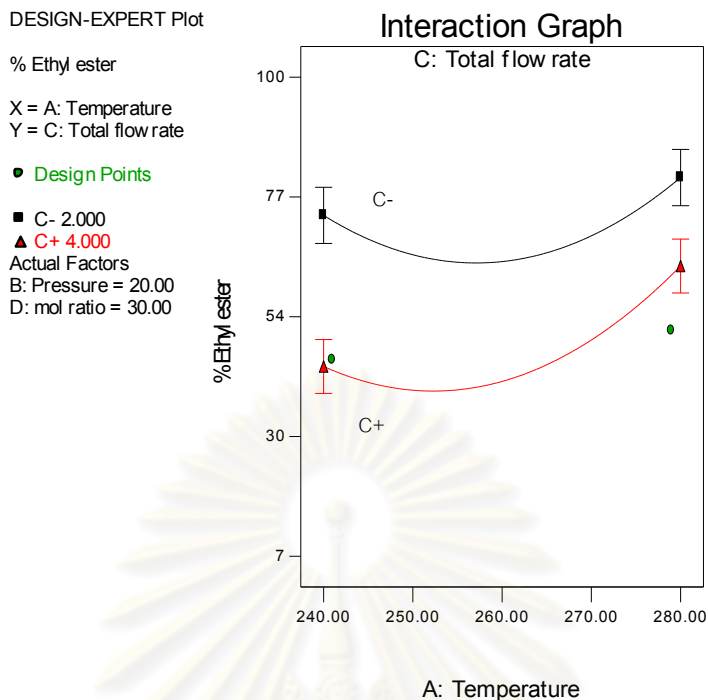
ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.10 กราฟความสัมพันธ์ของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและความดัน กับร้อยละเอทิลเอสเทอร์ ที่อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม 2 กรัมต่อนาที และอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 30 ต่อ 1

จากรูปที่ 4.10 พบว่าที่อุณหภูมิต่ำ (240 องศาเซลเซียส) ความดันสูงจะให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงกว่าความดันต่ำ เนื่องจากความดันมากขึ้นทำให้ความหนาแน่นของสารมีค่ามากขึ้น จึงมีเวลาในการทำปฏิกิริยาได้มากขึ้น ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จึงสูงขึ้น และผลของความดันมีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น (280 องศาเซลเซียส) เนื่องจากเป็นช่วงอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตของระบบ การเพิ่มความดันเพียงเล็กน้อย สามารถทำให้ความหนาแน่นของสารเพิ่มขึ้น ทำให้ที่ความดันสูงและต่ำให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกันมากกว่าช่วงอุณหภูมิต่ำ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



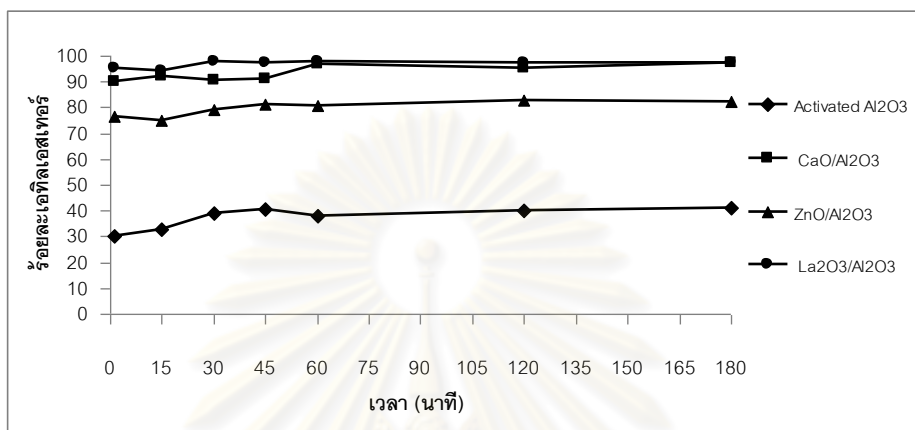
รูปที่ 4.11 กราฟความสัมพันธ์ของอันตรกิริยาระหว่างอุณหภูมิและอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม กับร้อยละเอทิลเอสเทอร์ ที่ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 30 ต่อ 1

จากรูปที่ 4.11 พบว่าอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มและอุณหภูมิมีผลต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ โดยอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มค่าต่ำให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกันที่อุณหภูมิ 240 และ 280 องศาเซลเซียส ส่วนอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มค่าสูงที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียสให้ค่าสูงกว่าที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส แสดงว่าอุณหภูมิมีผลมากที่อัตราการไหลค่าสูง

#### 4.3 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์

ศึกษาผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่ภาวะอุณหภูมิ 284 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 4.85 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30 ต่อ 1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่เตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชันโดยให้มีอัตราส่วนของโลหะต่ออะลูมิเนียมออกไซด์เท่ากันคือ 1.315 มิลลิโมลโลหะต่อกรัมอะลูมิเนียมออกไซด์ จากรูปที่ 4.12 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกันและการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ต่ำกว่า นอกจากนี้พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงที่เวลาน้อยกว่า

$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  เนื่องจากความแรงเบส (basic strength) ของแลนทานัมสูงกว่าแคลเซียมและซิงก์ [31] แต่อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  มีราคาแพงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  จึงเหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตเนื่องจากมีราคาถูกและมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาได้ดีใกล้เคียงกับ  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$



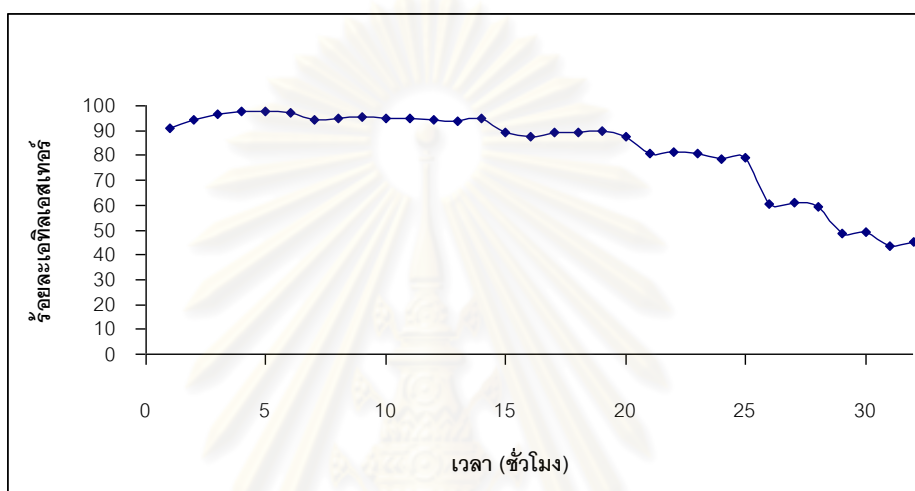
รูปที่ 4.12 ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเอทานอล โดยเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดได้แก่  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อุณหภูมิ; 284 องศาเซลเซียส, ความดัน; 20 เมกะพาสคัล, อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม; 2 กรัมต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30 ต่อ 1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา; 20 กรัม

#### 4.4 ผลการศึกษาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทำการทดลองที่ภาวะอุณหภูมิ 284 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม 2 กรัมต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30 ต่อ 1 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  20 กรัม จากรูปที่ 4.13 ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีการลดลงแบบขั้นบันไดกล่าวคือลดลงและคงที่ในช่วงเวลาที่ 1 – 20 เนื่องจากการทำการทดลองไม่สามารถทำต่อเนื่องได้จึงทำการทดลองเป็นช่วงๆ โดยวันที่ 1 ทำการทดลอง 6 ชั่วโมง วันที่ 2 ทำการทดลอง 8 ชั่วโมง วันที่ 3 ทำการทดลอง 6 ชั่วโมง วันที่ 4 ทำการทดลอง 5 ชั่วโมง และวันที่ 5 ทำการทดลอง 7 ชั่วโมง ตารางแสดงข้อมูลร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ชั่วโมงต่างๆในภาคผนวก จ จุดที่มีการลดลงของร้อยละเอทิลเอสเทอร์คือช่วงระหว่างวันเนื่องจากการหยุดปฏิกิริยาจะทำการป้อนเอทานอลเข้าสู่ระบบแล้วทิ้งไว้เพื่อมาทำการทดลองใหม่ในวันต่อมา ทำให้แคลเซียมที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาละลายน้ำที่เจือปนในเอทานอล ทำให้ตำแหน่งที่ว่างไว้ในการทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง การทดลองในวันถัดไปร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จึงลดลง และร้อยละ



เอทิลเอสเทอร์ลดลงอย่างเห็นได้ชัดในช่วงเวลาที่ 26 และลดลงต่อเนื่องในช่วงเวลาที่ 32 จึงหยุดปฏิกิริยา เนื่องจากเกิดการอุดตันที่ตัวกรองของระบบ การลดลงของร้อยละเอทิลเอสเทอร์เกิดจากการชะละลายของแคลเซียมบนตัวกรองรับอะลูมิเนียมออกไซด์ ทำให้เกิดสบู่อุดตันที่ตัวกรองของระบบ การชะละลายของแคลเซียมทดสอบด้วยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 32 ชั่วโมง ไปทดสอบ XRF เพื่อหาปริมาณแคลเซียมที่เหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับตอนก่อนทำปฏิกิริยา ทำให้สรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  มีประสิทธิภาพในการใช้นาน 15 ชั่วโมงโดยร้อยละเอทิลเอสเทอร์มีค่าอยู่ระหว่างร้อยละ 94 - 97



รูปที่ 4.13 ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลองหาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อุณหภูมิ; 284 องศาเซลเซียส, ความดัน; 20 เมกะพาสคัล, อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม; 2 กรัมต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30 ต่อ 1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 20 กรัม

#### 4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.5.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (x-ray fluorescence spectrometry, XRF) แสดงดังตารางที่ 4.3 ตารางที่ 4.3 อัตราส่วนโดยโมลของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

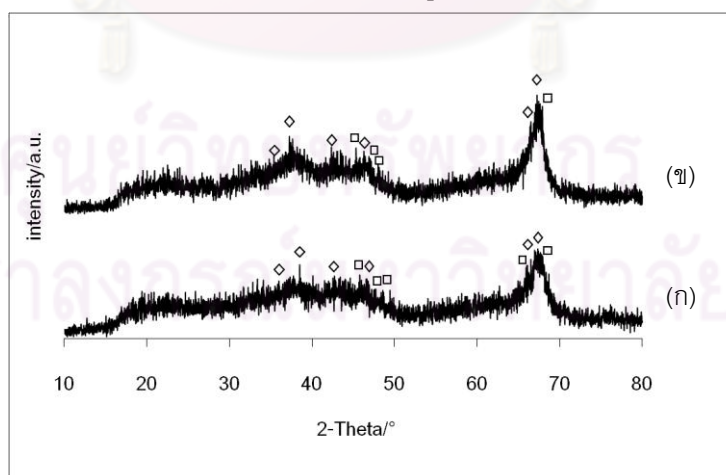
Catalysts	Mol ratio		
	Ca/Al	La/Al	Zn/Al
Activated alumina	0.00	0.00	0.00
$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcined 550°C	0.17	0.00	0.00
$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ calcined 550°C หลังทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง	0.17	0.00	0.00

ตารางที่ 4.3 (ต่อ) อัตราส่วนโดยโมลของธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ

Catalysts	Mol ratio		
	Ca/Al	La/Al	Zn/Al
CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcined 550°C หลังทำปฏิกิริยา 32 ชั่วโมง	0.12	0.00	0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcined 550°C	0.00	0.22	0.00
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcined 550°C หลังทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง	0.00	0.22	0.00
ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcined 550°C	0.00	0.00	0.17
ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> calcined 550°C หลังทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง	0.00	0.00	0.17

จากตารางที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ยังคงมีปริมาณแคลเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยาใกล้เคียงเดิมซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองรูปที่ 4.14 ที่หลังจากการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมงร้อยละเอทิลเอสเทอร์มีค่าใกล้เคียงกันประมาณร้อยละ 97 และตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการทำปฏิกิริยา 32 ชั่วโมง ปริมาณแคลเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองรูปที่ 4.14 ที่หลังจากการทำปฏิกิริยา 32 ชั่วโมงร้อยละเอทิลเอสเทอร์มีค่าลดลงเหลือร้อยละ 45 และจากตารางที่ 4.3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> หลังจากการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ปริมาณแลนทานัมและซิงก์ มีค่าใกล้เคียงค่าเดิมเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

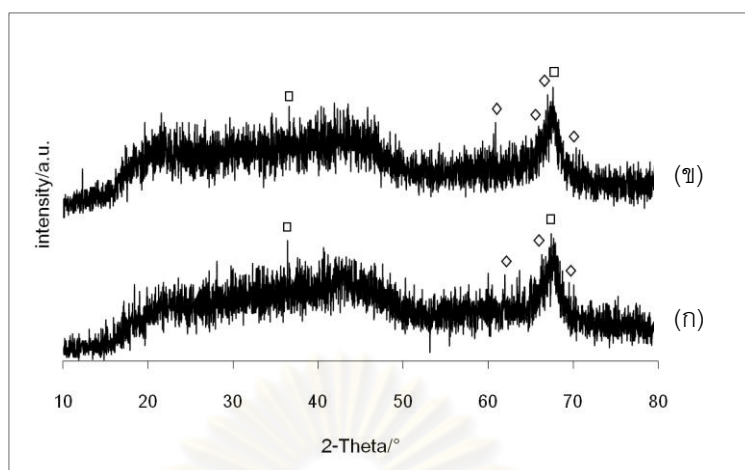
4.5.2 ผลการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (x-ray diffraction, XRD) แสดงดังรูปที่ 4.14, 4.15 และ 4.16



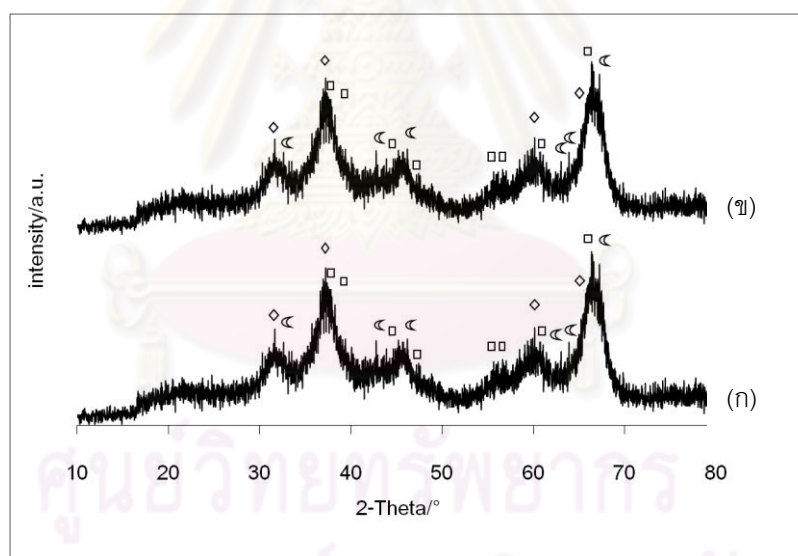
รูปที่ 4.14 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( 1.315 mmolCa/g Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ก) CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ก่อนใช้ในการทำปฏิกิริยา (ข)

CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> หลังใช้ในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง (สัญลักษณ์  $\diamond$  แทน Ca<sub>12</sub>Al<sub>22</sub>O<sub>34</sub> และ

$\square$  แทน Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> )



รูปที่ 4.15 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1.315 \text{ mmolLa/g Al}_2\text{O}_3$ ) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ก)  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ก่อนใช้ในการทำปฏิกิริยา (ข)  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  หลังใช้ในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ ◇ แทน  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ □ แทน  $\text{La}_2\text{Al}_{24.4}\text{O}_{39.6}$ )



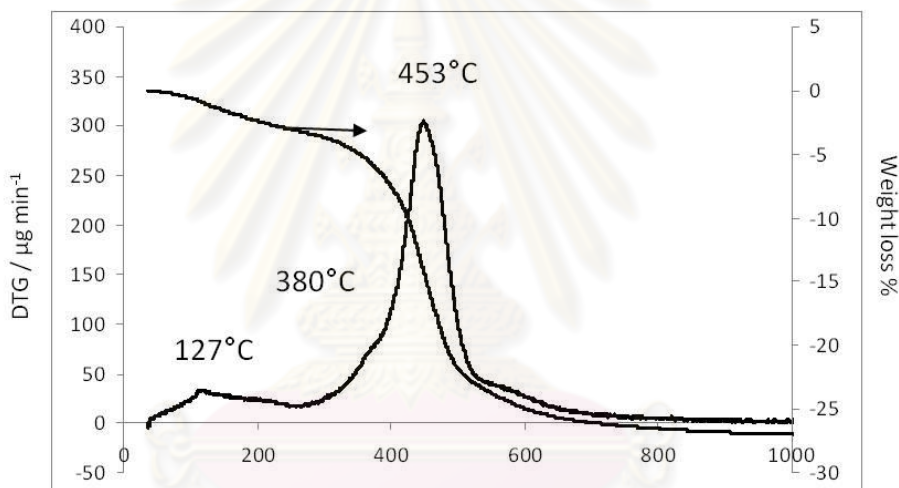
รูปที่ 4.16 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $1.315 \text{ mmolZn/g Al}_2\text{O}_3$ ) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ก)  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ก่อนใช้ในการทำปฏิกิริยา (ข)  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  หลังใช้ในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ ◇ แทน  $\text{Zn}(\text{AlO}_2)_2$  ▷ แทน  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ □ แทน  $\text{Zn}_4\text{Al}_{22}\text{O}_{37}$ )

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.14, 4.15 และ 4.16 พบว่าโครงสร้างส่วนใหญ่ที่พบในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{Zn}/\text{Al}_2\text{O}_3$  เป็นแคลเซียมอะลูมินา แลนทานัมอะลูมินาและซิงก์อะลูมินา ตามลำดับ ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีความว่องไวในการ

เร่งปฏิกิริยาน้อยที่ภาวะอุณหภูมิและความดันปกติเนื่องจากมีความเป็นเบสน้อย แต่โครงสร้างมีความแข็งแรงจึงเกิดการชะละลายของโลหะน้อย สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ ด้วยเทคนิค XRF นอกจากนี้พบว่าโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนใช้ในการทำปฏิกิริยา (รูป 4.14, 4.15 และ 4.16 ก) และหลังใช้ในการทำปฏิกิริยา (รูป 4.14, 4.15 และ 4.16 ข) ไม่เปลี่ยนแปลงแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้ยังสามารถนำไปใช้ใหม่ได้

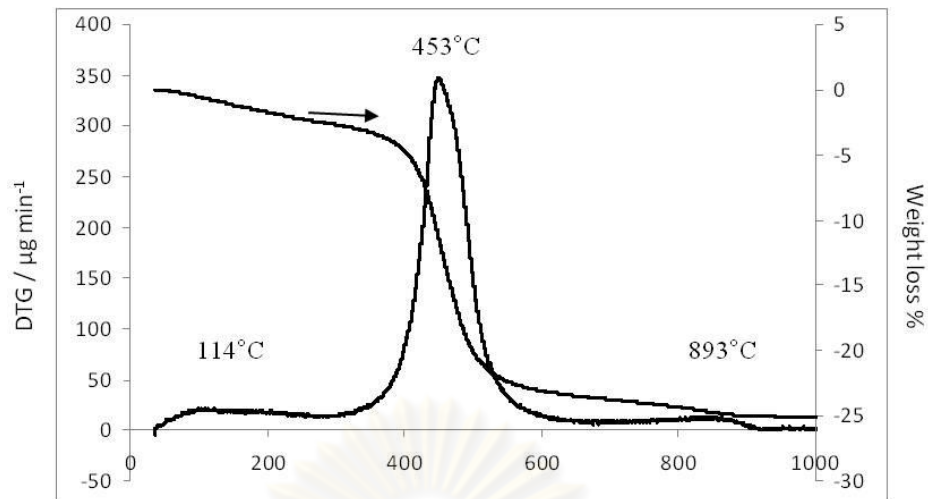
#### 4.6 ผลการศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และการฟื้นฟูสภาพตัวเร่งปฏิกิริยา

การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้หลายวิธีเช่น การล้างด้วยตัวทำละลาย การเผาที่อุณหภูมิสูง เพื่อล้างสิ่งเจือปนที่ติดบนตัวเร่งปฏิกิริยาออก งานวิจัยนี้ทำการทดลองล้างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยา 32 ชั่วโมง ด้วยตัวทำละลาย 2 ชนิดคือ เอทานอล และเฮกเซน ให้ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.17, 4.18 และ 4.19

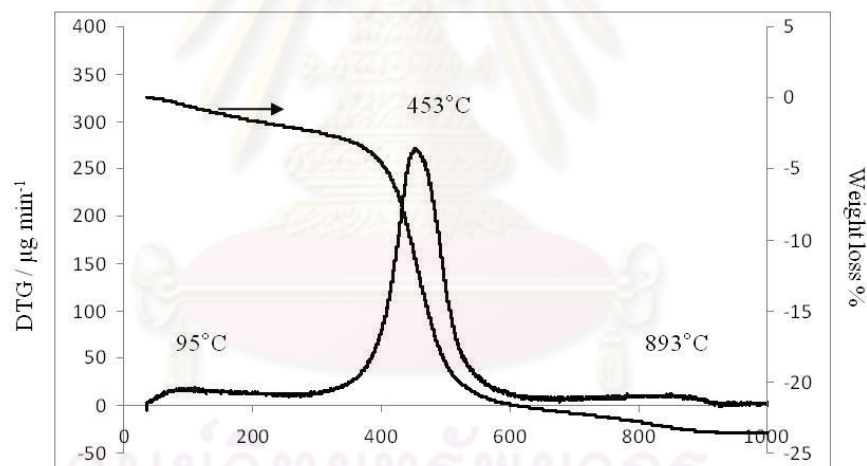


รูปที่ 4.17 โปรไฟล์ TG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  หลังใช้ในการทำปฏิกิริยา 32 ชั่วโมง ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อุณหภูมิ; 284 องศาเซลเซียส, ความดัน; 20 เมกะพาสคัล, อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม; 2 กรัมต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน

ปาล์ม 30 ต่อ 1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 20 กรัม



รูปที่ 4.18 โปรไฟล์ TG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  หลังใช้ในการทำปฏิกิริยา 32 ชั่วโมง ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อุณหภูมิ; 284 องศาเซลเซียส, ความดัน; 20 เมกะพาสคัล, อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม; 2 กรัมต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30 ต่อ 1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 20 กรัม จากนั้นล้างด้วยเอทานอล (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของเอทานอลต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 40 ต่อ 1)



รูปที่ 4.19 โปรไฟล์ TG/DTG ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  หลังใช้ในการทำปฏิกิริยา 32 ชั่วโมง ที่ภาวะในการทำปฏิกิริยา: อุณหภูมิ; 284 องศาเซลเซียส, ความดัน; 20 เมกะพาสคัล, อัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม; 2 กรัมต่อนาที, อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30 ต่อ 1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; 20 กรัม จากนั้นล้างด้วยเฮกเซน (อัตราส่วนโดยน้ำหนักของเฮกเซนต่อตัวเร่งปฏิกิริยา เท่ากับ 40 ต่อ 1)

จากรูปที่ 4.17 พบว่ามีการสลายตัวด้วยความร้อนของสาร 3 ช่วงคือ อุณหภูมิ 127, 380 และ 453 องศาเซลเซียส เป็นการสูญเสียน้ำ และสารอินทรีย์ได้แก่ น้ำมันปาล์มและผลิตภัณฑ์



ไบโอดีเซล และ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ตามลำดับ และมีร้อยละน้ำหนักสูญเสีย 27 โดยคิดเป็นการสูญเสียสารอินทรีย์น้อยกว่าร้อยละ 5

จากรูปที่ 4.18 พบว่ามีการสลายตัวด้วยความร้อนของสาร 3 ช่วงคืออุณหภูมิ 114, 453 และ 893 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของ เอทานอล แคลเซียมไฮดรอกไซด์ และ แคลเซียมอะลูมิเนต ตามลำดับ และมีร้อยละน้ำหนักสูญเสีย 26

จากรูปที่ 4.19 พบว่ามีการสลายตัวด้วยความร้อนของสาร 3 ช่วงคืออุณหภูมิ 95, 453 และ 893 องศาเซลเซียส เป็นการสลายตัวของ เฮกเซน แคลเซียมไฮดรอกไซด์ และ แคลเซียมอะลูมิเนต ตามลำดับ และมีร้อยละน้ำหนักสูญเสีย 24

จากข้อมูลดังกล่าวพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้ในการทำปฏิกิริยา 32 ชั่วโมง มีสารออกแก๊นิกเช่น น้ำมันและผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลเกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาและเมื่อนำมาล้างด้วยเอทานอลและเฮกเซนพบว่าไม่มีสารอินทรีย์เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงว่าตัวทำละลายเอทานอลและเฮกเซนสามารถล้างสารอินทรีย์ได้แก่ น้ำมันปาล์มและผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ที่เกาะอยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาได้ แต่จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่าปริมาณแคลเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้ในการทำปฏิกิริยา 32 ชั่วโมง ลดลง ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ลดลง ดังนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้กลับมาใช้ใหม่อาจไม่ได้ผลดีเช่นเดิม

#### 4.7 ผลการวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้จากภาวะที่ให้ปริมาณเอทิลเอสเทอร์สูงสุด

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้จากภาวะที่ให้ปริมาณเอทิลเอสเทอร์สูงสุด มาวิเคราะห์หาสมบัติต่างๆ ได้ค่าดังแสดงในตารางที่ 4.4 โดยเปรียบเทียบสมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลกับข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลโดยกรมธุรกิจพลังงาน

ตารางที่ 4.4 สมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้จากภาวะที่ให้ปริมาณเอทิลเอสเทอร์สูงสุด เปรียบเทียบกับข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลโดยกรมธุรกิจพลังงาน

สมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล	ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลโดยกรมธุรกิจพลังงาน	ค่าที่ได้จากการวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล	วิธีทดสอบ
ปริมาณเอทิลเอสเทอร์	ไม่ต่ำกว่าร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก	97.4	EN 14103

สมบัติของผลิตภัณฑ์ ไบโอดีเซล	ข้อกำหนดลักษณะและ คุณภาพของไบโอดีเซล โดยกรมธุรกิจพลังงาน	ค่าที่ได้จากการ วิเคราะห์สมบัติของ ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล	วิธีทดสอบ
ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์	ไม่สูงกว่าร้อยละ 0.80 โดยน้ำหนัก	1.16	EN 14105
ปริมาณไดกลีเซอไรด์	ไม่สูงกว่าร้อยละ 0.20 โดยน้ำหนัก	0.17	EN 14105
ปริมาณไตรกลีเซอไรด์	ไม่สูงกว่าร้อยละ 0.20 โดยน้ำหนัก	0.00	EN 14105
ปริมาณกลีเซอรินอิสระ	ไม่สูงกว่าร้อยละ 0.02 โดยน้ำหนัก	0.00	EN 14105
ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส	ไม่ต่ำกว่า 860 และไม่สูง กว่า 900 กิโลกรัมต่อ ลูกบาศก์เมตร	883	ASTM D 1298
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	ไม่ต่ำกว่า 3.5 และไม่สูง กว่า 5.0 เซนติสโตกส์	4.8	ASTM D 445
จุดวาบไฟ	ไม่ต่ำกว่า 120 องศาเซลเซียส	117	ASTM D 93
ค่าความเป็นกรด	ไม่สูงกว่า 0.50 มิลลิกรัม โพแตสเซียมไฮดรอกไซด์ ต่อกรัม	0.14	ASTM D 664
ร้อยละโดยมวลที่อยู่ใน ในช่วงจุดเดือดของ น้ำมันดีเซล (250 – 370 องศาเซลเซียส)	-	98.7	ASTM D 2887

#### 4.8 การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยอื่นๆ

การเปรียบเทียบภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลที่ได้จากการทดลองกับงานวิจัยอื่นๆ แสดงดังตารางที่ 4.5 ตารางที่ 4.5 เปรียบเทียบภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลที่ได้จากการทดลองกับงานวิจัยอื่นๆ

ผู้วิจัย	กระบวนการ/ ขนาดของ เครื่องปฏิกรณ์	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ความดัน (เมกะพาสคัล)	อัตราส่วนโดย โมลของ แอลกอฮอล์ ต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ใน การทำ ปฏิกิริยา (นาที)	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ชนิดของ แอลกอฮอล์	ชนิดของน้ำมัน	ปริมาณเมทิล-, เอทิลเอสเทอร์
Demirbas [19]	แบตช์/ 100 มิลลิลิตร	252	ขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิและ ปริมาณ สารตั้งต้น	41:1	6-7	MgO ขนาด 0.125 ถึง 0.251 มิลลิเมตร	เมทานอล	น้ำมันเมล็ดเรป น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันดอกทานตะวัน	> 99.9%
Meei และ คณะ [24]	แบตช์/ 11 มิลลิลิตร	349	ขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิและ ปริมาณ สารตั้งต้น	33:1	30	-	เอทานอล	น้ำมันปาล์ม	79.2%

ตารางที่ 4.5 (ต่อ) เปรียบเทียบภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลที่ได้จากการทดลองกับงานวิจัยอื่นๆ

ผู้วิจัย	กระบวนการ/ ขนาดของ เครื่องปฏิกรณ์	อุณหภูมิ (องศา เซลเซียส)	ความดัน (เมกะพาสคัล)	อัตราส่วนโดย โมลของ แอลกอฮอล์ ต่อน้ำมัน	เวลาที่ใช้ใน การทำ ปฏิกิริยา (นาที)	ตัวเร่ง ปฏิกิริยา	ชนิดของ แอลกอฮอล์	ชนิดของน้ำมัน	ปริมาณเมทิล-, เอทิลเอสเทอร์
Clayton และคณะ [21]	ต่อเนื่อง/ 23.55 มิลลิลิตร	366	16.23	34.5:1	59 วินาที	ZrO <sub>2</sub> ขนาด 0.025 มิลลิเมตร	เมทานอล	น้ำมันถั่วเหลือง	91.3%
งานวิจัยนี้	ต่อเนื่อง/30.13 มิลลิลิตร	284	20.8	30:1	4.85	CaO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ขนาด 1 ถึง 2 มิลลิเมตร	เอทานอล	น้ำมันปาล์ม	97.4%

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากตารางที่ 4.5 เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยของ Demirbas [19] พบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองนี้สูงกว่างานวิจัยของ Demirbas เนื่องจากงานวิจัยของ Demirbas ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO ที่มีขนาดอนุภาค 0.125 ถึง 0.251 มิลลิเมตร ซึ่งมีความเป็นเบสสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ใช้ในการทดลองนี้มีขนาด 1 ถึง 2 มิลลิเมตร และใช้เมทานอลซึ่งมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากกว่าเอทานอล แต่จากผลการทดลองพบว่า อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันที่ใช้ในการทดลองและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่างานวิจัยของ Demirbas

เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยของ Meei และคณะ [24] พบว่าอุณหภูมิอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม และ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ของการทดลองนี้น้อยกว่าและให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงกว่างานวิจัยของ Meei และคณะ เนื่องจากมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลอง แสดงให้เห็นว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถลดอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

และเมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยของ Clayton และคณะ [21] พบว่าอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่ใช้ในการทดลองนี้น้อยกว่างานวิจัยของ Clayton และคณะ ในขณะที่ความดันและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของ Clayton และคณะ น้อยกว่าเนื่องจากการใช้อุณหภูมิสูงในการทำปฏิกิริยาทำให้เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาน้อย ในการทดลองจึงคำนวณให้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่าเพื่อลดอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

##### 5.1.1 ปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์

จากการศึกษาปัจจัยเบื้องต้นพบว่าอุณหภูมิ ความดัน เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ชนิดและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ปัจจัยด้วยกระบวนการทางสถิติ โดยปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุดคืออัตราการใช้เอทานอลกับน้ำมันปาล์ม รองลงมาคือ อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม และความดันตามลำดับ

ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตคือ อุณหภูมิ 284 องศาเซลเซียส ความดัน 20.8 เมกะพาสคัล อัตราการใช้เอทานอลกับน้ำมัน 2.01 กรัมต่อนาที เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 4.85 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30 ต่อ 1 ทำให้ได้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 97.4

เมื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ชนิดคือ  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  สามารถเรียงลำดับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ดังนี้  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3 = \text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ด้วยเทคนิค XRD พบโครงสร้างของสารประกอบอะลูมิเนียมเป็นส่วนใหญ่ซึ่งเป็นโครงสร้างที่เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้น้อยในภาวะปกติแต่มีโครงสร้างที่แข็งแรง จึงเหมาะที่จะนำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต และจากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRF พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด มีปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาหลัง 6 ชั่วโมงจากการทำปฏิกิริยาใกล้เคียงกับปริมาณโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทำปฏิกิริยา

เมื่อศึกษาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยานาน 15 ชั่วโมง โดยให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในช่วงร้อยละ 94 ถึง 97 หลังจากนั้นร้อยละเอทิลเอสเทอร์ค่อยๆลดลง และมีการลดลงอย่างเห็นได้ชัดที่ชั่วโมงที่ 26 เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่ภาวะนี้ 32 ชั่วโมง ไปวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมด้วยเทคนิค XRF พบว่าปริมาณแคลเซียมในตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง แสดงว่าร้อยละเอทิลเอสเทอร์ลดลงเนื่องจากการชะละลายของแคลเซียม ดังนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้มาใช้ใหม่จะได้ผลไม่ดีเท่าเดิม

### 5.1.2 สมการถดถอยสำหรับทำนายร้อยละเอทิลเอสเทอร์

จากการวิเคราะห์ข้อมูลด้วยกระบวนการทางสถิติทำให้ได้สมการถดถอยสำหรับทำนายร้อยละเอทิลเอสเทอร์ดังนี้

$$\% \text{Ethyl ester} = 26.95 + 9.82A + 4.19B - 11.63C + 9.27D + 12.65A^2 + 12.16B^2 - 3.11AB + 3.04AC$$

โดยที่ A, B, C และ D เป็นตัวแปรที่มีค่าเข้ารหัสอยู่ระหว่าง -1 และ 1 ค่า Adj. R<sup>2</sup> เท่ากับ 0.89

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

### 5.2.1 เครื่องปฏิกรณ์และระบบให้ความร้อน

งานวิจัยนี้ใช้เตาเผาอุณหภูมิสูงในการให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งเตาเผาอุณหภูมิสูงรุ่นนี้มีการให้ความร้อนแบ่งเป็น 3 ส่วน ส่วนกลางปรับอุณหภูมิได้ถึง 1200 องศาเซลเซียส ส่วนบนและล่างปรับอุณหภูมิได้สูงสุด 200 องศาเซลเซียส อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองอยู่ในช่วง 240 ถึง 280 องศาเซลเซียส ซึ่งวัดอุณหภูมิโดยใช้เทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิสารที่ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ การปรับอุณหภูมิเพื่อให้ได้อุณหภูมิสารขาออกตามที่ต้องการจึงปรับได้เฉพาะส่วนกลางของเตาเผา ทำให้อุณหภูมิในแต่ละจุดของเครื่องปฏิกรณ์ไม่เท่ากัน ผู้วิจัยได้ทำการวัดอุณหภูมิแต่ละจุดของเครื่องปฏิกรณ์โดยใช้เทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิที่ผิววนอกของเครื่องปฏิกรณ์ พบว่าที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 240 องศาเซลเซียส อุณหภูมิแต่ละจุดของเครื่องปฏิกรณ์แตกต่างกันประมาณ 5 ถึง 7 องศาเซลเซียส เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองสูงขึ้น อุณหภูมิแต่ละจุดของเครื่องปฏิกรณ์แตกต่างกันมากขึ้น จึงควรใช้ระบบให้ความร้อนที่มีการควบคุมอุณหภูมิในแต่ละจุดของเครื่องปฏิกรณ์ให้เท่ากัน

### 5.2.2 การวัดอัตราการไหล

งานวิจัยนี้วัดอัตราการไหลโดยการชั่งน้ำหนักและจับเวลาวัดอัตราการไหลก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์และอัตราการไหลออกจากเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้อัตราการไหลที่วัดได้มีความคลาดเคลื่อนเนื่องจากระบบนี้ใช้อุณหภูมิและความดันสูงในการทดลอง อุณหภูมิและความดันมีผลต่อความหนาแน่นและอัตราการไหล ควรติดตั้งอุปกรณ์วัดและควบคุมอัตราการไหลเพื่อลดความคลาดเคลื่อนที่เกิดขึ้น

### 5.2.3 การเก็บผลิตภัณฑ์

ในการทดลองที่อุณหภูมิและความดันสูงบางค่าทำให้เกิดแก๊สขึ้นในระบบ ควรติดตั้งอุปกรณ์เก็บตัวอย่างที่เป็นแก๊สเพื่อนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบของแก๊สที่ได้และเพื่อให้การคำนวณดุลมวลถูกต้องมากยิ่งขึ้น

#### 5.2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา

จากผลการทดลองเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.12 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงโดยใช้เวลาน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  จึงน่าสนใจที่จะนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตไบโอดีเซล



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการอ้างอิง

- [1] Pryde, E.H., Princen, L.H., and Mukherjee, K.D. New Source of Fats and Oils. American Oil Chemists Society (1983)
- [2] Demirbas, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods. Energy Conversion and Management 44(2003) : 2093 - 2109.
- [3] Schwab, A.W., Bagby, M.O., and Freedman, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. Fuel 66(1987) : 1372 - 1378.
- [4] Mark, C. Thermochemical conversion of biomass to liquid fuels and chemicals. UK : The Royal Society of Chemistry, 2010.
- [5] พิศมัย เจนวนิชปัญญกุล และ ลลิตา อັตนโก. รอบรู้เรื่องราวไบโอดีเซล. กรุงเทพมหานคร : สำนักพิมพ์พิมพ์พินิจ, 2549.
- [6] สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. สถิติการเกษตรของประเทศไทยปีเพาะปลูก 2553. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.doa.go.th/>. [2554, กุมภาพันธ์ 10]
- [7] สุภาพร สุทธิภักดี. ผลของตัวทำละลายร่วมต่อการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต. วิทยานิพนธ์ปริญญาามหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [8] Schuchardt, U., Sercheli, R., and Vargas, R.M. Transesterification of vegetable oils : a Review. The Brazilian Chemical Society. 9(1998) : 199 - 210.
- [9] Fukuda, H., Kondo, A., and Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. Bioscience and Bioengineering. 92(2001) : 405 – 416.
- [10] ชวลิต งามจรุสศรีวิชัย. เทคโนโลยีและการพัฒนาไบโอดีเซล. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.vcharkarn.com>. [2551, กรกฎาคม 3]
- [11] Betigeri, S.S. and Neau, S.H. Immobilization of lipase using hydrophilic polymers in the form of hydrogel beads. Biomaterials. 23(2002) : 3627 – 3636.

- [12] Marchetti, M.J., Miguel, V.U., and Errazu, A.F. Possible methods for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 11(2005) : 1300 – 1311.
- [13] Ruengwit, S., Kunchana, B., and Somkiat N. A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001-2009). Supercritical Fluids. *In Press, Corrected Proof*.
- [14] Anitescu, G., Deshpande, A., and Tavlarides, L.L. Integration technology for supercritical biodiesel production and power cogeneration. Energy and Fuels. 22(2008) : 1391 – 1399.
- [15] Wang, L. and Yang, J. Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. Fuel 86(2006) : 328 – 333.
- [16] The Mcgyan process. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.greencarcongress.com> [2551, มีนาคม 11]
- [17] ธุรกิจพลังงาน, กรม. รายละเอียดฉบับท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552 ราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 126 ตอนพิเศษ 98 ง หน้า 43-45. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.doeb.go.th> [2553, กุมภาพันธ์ 3]
- [18] Saka, S. and Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. Fuel. 80(2001) : 194 – 200.
- [19] Demirbas, A. Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide. Energy Conversion and Management. 48(2006) : 937-941.
- [20] Demirbas, A. Biodiesel from vegetable oils with MgO catalytic transesterification in supercritical methanol. Energy Sources. 48(2006) : 937-941.
- [21] Clayton, V. et al. A continuous catalytic system for biodiesel production. Applied Catalysis A: General. 343( 2008) : 39-48.
- [22] เรื่องวิทย สว่างแก้ว. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์ระดับนำร่อง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.

- [23] Satoshi, F., Hiromi, M., and Kazushi, A. Biodiesel fuel production with solid amorphous-zirconia catalyst in fixed bed reactor. Biomass and Bioenergy. 30(2006) : 870 – 873.
- [24] Meei, M.G., Keat, T.L., and Subhash, B. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel :process optimization studies. Supercritical Fluids. 49(2009) : 286 – 292.
- [25] Kok, T.T., Meei, M.G., and Keat, T.L. An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production. Supercritical Fluids. 53(2010) : 82 – 87.
- [26] Masoud Z., Wan-Mohd, A.D., and Mohamed, K.A. Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide : An optimization study. Fuel Processing Technology. 91(2010) : 243 – 248.
- [27] Kim, M., Yan, S., and Salley, S.O. Competitive transesterification of soybean oil with mixed methanol/ethanol over heterogeneous catalysts. Bioresource Technology. 101(2010) : 4409 – 4414.
- [28] National Metal and Materials Technology (MTEC). XRD/XRF x-ray techniques laboratory. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.mtec.or.th> [2554, กุมภาพันธ์ 12]
- [29] Joaquin, Q.M., and Pilar, O.C. Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. Supercritical Fluids. 56 (2011) : 56 – 63.
- [30] Ximena, A.G., Nelson A.A., and Alfredo L.G. Steam gasification of tars using a CaO catalyst. Fuel Processing Technology. 58 (1999) : 83 – 102.
- [31] ปรางค์สินันท์ ไทธรัตน์. ทรวานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดเบส. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550.
- [32] Montgomery, D. Design and Analysis of Experiments 5<sup>th</sup>ed. New York : John Wiley and son, 2001.
- [33] García, M., et al. Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends. Bioresource Technology. 101(2010) : 4431 – 4439.



- [34] Bruce, E.P., John, M.P., and John P.O. The properties of gases and liquids 5<sup>th</sup> ed. New York : McGraw - Hill, 2001.
- [35] Robert, H.P. Perry's chemical engineers's handbook 7<sup>th</sup> ed. New York : McGraw - Hill, 1999.
- [36] Anand, K., Avishek, R., and Pramod, S.M. Predicting the density of straight and processed vegetable oils from fatty acid composition. Energy Fuels. 24(2010) : 3262 – 3266.
- [37] Narváez, P.C., et al. Determination of some physical and transport properties of palm oil and of its methyl esters. Latin American Applied Research. 38 (2007) : 1 – 6.
- [38] Abdurashidova, A.A., et al. The thermal properties of water-ethanol system in the near-critical and supercritical states. Thermophysical properties of materials. 45 (2007) : 178 – 186.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

สมบัติวิฤกตและสมบัติของน้ำมันปาล์มและเอทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ และการ  
คำนวณเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

## ก1. การประมาณค่าสมบัติวิฤกตของน้ำมันปาล์ม

การคำนวณค่าสมบัติวิฤกตต่างๆของน้ำมันปาล์มทำได้ยาก เนื่องจากมีสูตรโมเลกุลไม่แน่นอน จึงใช้การประมาณค่าสมบัติวิฤกตของไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มโดยวิธี Constantinou/Gani property functions from group contributions [31], [32] แล้วนำมาประมาณค่าสมบัติวิฤกตของน้ำมันปาล์มโดย Kay's rule [33], [34]

ก1.1 การประมาณค่าสมบัติวิฤกตของไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันปาล์ม

สมการคำนวณค่าอุณหภูมิวิฤกต แสดงดังนี้

$$T_c = 181.128 \ln \left[ \sum_k N_k (tclk) + W \sum_j M_j (tc2j) \right]$$

สมการคำนวณค่าความดันวิฤกต แสดงดังนี้

$$P_c = \left[ \sum_k N_k (pclk) + W \sum_j M_j (pc2j) + 0.10022 \right]^{-2} + 1.3705$$

โดยที่  $N_k$  คือ first order group และ  $M_j$  คือ second order group ในกรณีที่ไม่มี second order group ให้แทนค่า  $W$  เป็น 0 และกรณีที่ มี second order group ให้แทนค่า  $W$  เป็น 1 ตารางที่ ก1 ค่า First order Constantinou/Gani group contributions สำหรับการคำนวณ

Property	tclk	pclk
Unit	K	Bar <sup>1/2</sup>
CH <sub>3</sub>	1.6781	0.0199
CH <sub>2</sub>	3.492	0.0106
CH	4.033	0.0013
CH=CH	7.3691	0.0179
CH <sub>2</sub> COO	13.8116	0.0218

ตารางที่ ก2 สมบัติวิกฤตของไตรกลีเซอไรด์ที่ได้จากการคำนวณ

component	Functional group structure	T <sub>c</sub> (°C)	P <sub>c</sub> (MPa)
Trimyristin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>35</sub> CH(CH <sub>2</sub> COO) <sub>3</sub>	660	0.42
Tripalmitin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>41</sub> CH(CH <sub>2</sub> COO) <sub>3</sub>	681	0.37
Tristearin	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>47</sub> CH(CH <sub>2</sub> COO) <sub>3</sub>	699	0.33
Triolein	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>41</sub> CH(CH=CH) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> COO) <sub>3</sub>	700	0.33
Trilinolein	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>35</sub> CH(CH=CH) <sub>6</sub> (CH <sub>2</sub> COO) <sub>3</sub>	701	0.34

ก1.2 การประมาณค่าสมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์ม

จาก Kay's rule  $T_c = \sum_{i=1}^n x_i T_{ci}$  และ  $P_c = \sum_{i=1}^n x_i P_{ci}$  สามารถประมาณค่าสมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์มได้ดังนี้

ตารางที่ ก3 สัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบในน้ำมันปาล์มและสมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์มจากการประมาณค่า

component	x <sub>i</sub>	T <sub>ci</sub> (°C)	P <sub>ci</sub> (MPa)
Trimyristin	0.028	660	0.42
Tripalmitin	0.446	681	0.37
Tristearin	0.042	699	0.33
Triolein	0.387	700	0.33
Trilinolein	0.097	701	0.34
refined palm oil		690	0.35

ก2. เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา(residence time,  $\tau$ ) คำนวณจากสมการ [17]

$$\tau = \frac{V}{F_e \left( \frac{\rho_e}{\rho'_e} \right) + F_o \left( \frac{\rho_o}{\rho'_o} \right)}$$

โดยที่  $\tau$  คือ residence time (นาที)

V คือ ปริมาตรช่องว่างในเครื่องปฏิกรณ์ (มิลลิลิตร)

F<sub>e</sub> คือ อัตราการไหลของเอทานอล (มิลลิลิตรต่อนาที)

F<sub>o</sub> คือ อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม (มิลลิลิตรต่อนาที)

$\rho_e$  คือ ความหนาแน่นของเอทานอลที่อุณหภูมิห้อง (องศาเซลเซียส)

$\rho'_e$  คือ ความหนาแน่นของเอทานอลที่อุณหภูมิใดๆ (องศาเซลเซียส)

$\rho_o$  คือ ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิห้อง (องศาเซลเซียส)

$\rho'_o$  คือ ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิใดๆ (องศาเซลเซียส)

ในงานวิจัยนี้ปรับอัตราการไหลของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มในหน่วยกรัมต่อนาที ( $\dot{m}$ ) ดังนั้นเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาคำนวณจากสมการ

$$\tau = \frac{V}{\frac{\dot{m}_e}{\rho'_e} + \frac{\dot{m}_o}{\rho'_o}}$$

โดยที่ อัตราการไหลของเอทานอล ( $\dot{m}_e$ ) และอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม ( $\dot{m}_o$ ) คำนวณจาก

$$\dot{m} = \frac{F}{\rho}$$

ปริมาตรช่องว่างในเครื่องปฏิกรณ์ (V) คำนวณจาก

$$V = V_r - V_b$$

โดยที่  $V_r$  คือ ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (มิลลิลิตร) และ  $V_b$  คือ ปริมาตรของเบด (มิลลิลิตร) แสดงการคำนวณดังนี้

$$V_r = \pi \left( \frac{d^2}{4} \right) \times L$$

เมื่อ d คือ เส้นผ่านศูนย์กลางภายในของเครื่องปฏิกรณ์ (เซนติเมตร)

L คือ ความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ (เซนติเมตร)

$$\text{ดังนั้น } V_r = 3.142 \times \left( \frac{0.848^2}{4} \right) \times 53.342 = 30.126 \text{ มิลลิลิตร}$$

ส่วนปริมาตรของเบดคำนวณจากน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา ( $m_c$ ) และความหนาแน่นของตัวเร่งปฏิกิริยา ( $\rho_c$ ) และในการบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ต้องมีส่วนของ inert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ดังรูปที่ 3.9 จึงต้องคิณน้ำหนักของ inert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $m_a$ ) และความหนาแน่นของ inert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\rho_a$ ) ด้วย ปริมาตรของเบดคำนวณได้ดังนี้

$$V_b = \frac{m_c}{\rho_c} + \frac{m_a}{\rho_a}$$

$$V_b = \frac{20}{2.69} + \frac{35.31}{6.71} = 12.70 \text{ มิลลิลิตร}$$

ดังนั้นปริมาตรช่องว่างในเครื่องปฏิกรณ์  $V = 30.13 - 12.70 = 17.43$  มิลลิลิตร

ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิใดๆ คำนวณจาก

$$\rho'_o = \frac{[-1.24T + 945.14]}{1000} \quad [35]$$

เมื่อ T คือ อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง (องศาเซลเซียส)

เอทานอลที่ใช้ในการทดลองเป็นเอทานอล commercial grade ซึ่งเป็นของผสมของเอทานอลและน้ำ โดยมีเอทานอลร้อยละ 96 โดยน้ำหนัก คิดเป็นสัดส่วนโดยโมลของเอทานอลเท่ากับ 0.9 ความหนาแน่นของเอทานอล ( $\rho'_e$ ) แสดงดังตารางที่ ก4 ตารางที่ ก4 ความหนาแน่นของของผสมระหว่างเอทานอลกับน้ำที่สัดส่วนโดยโมลของเอทานอลเท่ากับ 0.9 ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียสและความดันต่างๆ [36]

อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (เมกะพาสคัล)	ความหนาแน่น (กรัมต่อมิลลิลิตร)
280	8	0.11
280	14	0.50
280	20	0.54

ตัวอย่างการคำนวณเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ภาวะที่ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุดที่อุณหภูมิ 284 องศาเซลเซียส ความดัน 20.8 เมกะพาสคัล อัตราการไหลของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม 2.01 กรัมต่อนาที คิดเป็นอัตราการไหลของ เอทานอล 1.19 กรัมต่อนาทีและอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม 0.82 กรัมต่อนาที อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30:1

ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิ 284 องศาเซลเซียสเท่ากับ

$$\rho'_o = \frac{[(-1.24 \times 284) + 945.14]}{1000} = 0.59 \text{ (กรัมต่อมิลลิลิตร)}$$

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ

$$\tau = \frac{17.43}{\frac{1.19}{0.54} + \frac{0.82}{0.59}} = 4.85$$

ดังนั้นเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ภาวะที่ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 4.85 นาที



## ภาคผนวก ข

## การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มและการคำนวณ เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

### ข1. การคำนวณอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน

ตารางที่ ข1 สัดส่วนโดยโมลและน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันปาล์ม

Component	$x_i$	$MW_i$
Trimyristin	0.028	242.4
Tripalmitin	0.446	270.5
Tristearin	0.042	298.5
Triolein	0.387	296.5
Trilinolein	0.097	294.5

การประมาณค่าน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันปาล์มทำได้ดังสมการนี้ [36]

$$MW_{oil} = 3 \sum x_i MW_i + 38.0488$$

จากการแทนค่าต่างๆลงในสมการทำให้ได้น้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันปาล์มเท่ากับ 888 และน้ำหนักโมเลกุลของเอทานอล (commercial grade, 96%) คำนวณจากสัดส่วนโดยโมลของเอทานอล ( $x_{ethanol} = 2.087$ ) และน้ำ ( $x_{water} = 0.222$ ) กับน้ำหนักโมเลกุลของเอทานอล ( $MW_{ethanol} = 46$ ) และน้ำ ( $MW_{water} = 18$ ) ดังนี้

$$MW_e = \sum x_i MW_i = (2.087 \times 46) + (0.222 \times 18) = 43.3$$

การคำนวณน้ำหนักของน้ำมันปาล์มและเอทานอลที่ใช้ในการทดลองตามอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่กำหนด ตัวอย่างเช่น อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 30 ต่อ 1 น้ำมันปาล์ม 100 กรัม คิดเป็น  $\frac{100}{888} = 0.113$  โมล

$$\text{ต้องใช้เอทานอลเท่ากับ } 30 \times 0.113 = 3.39 \text{ โมล}$$

$$\text{เอทานอล } 3.39 \text{ โมล เท่ากับ } 3.39 \times 43.3 = 146.9 \text{ กรัม}$$

### ข2. การคำนวณเพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ให้มีอัตราส่วน 1.315 มิลลิโมลของโลหะต่อกรัมอะลูมิเนียมออกไซด์โดยวิธี incipient wetness impregnation

ต้องทำการทดลองเพื่อหาว่า activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่ใช้เป็นตัวรองรับสามารถดูดซับน้ำได้เท่าไรโดยจากการทดลองพบว่า activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1 กรัมสามารถดูดซับน้ำกลับได้ 0.36 กรัม ซึ่งใน  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3$  และ  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$  ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีน้ำอยู่บางส่วน จึงต้องเติมน้ำเพื่อให้มีน้ำในระบบเท่ากับ 0.36 กรัม โดยแสดงการคำนวณปริมาณสารที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆดังนี้

ข2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  อัตราส่วน 1.315 มิลลิโมลของแคลเซียมต่อกรัมอะลูมิเนียมออกไซด์

ถ้าต้องการ Ca 1 โมล ต้องใช้  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1 โมล  
 ดังนั้นต้องการ Ca 1.315 มิลลิโมล ต้องใช้  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1.315 มิลลิโมล  
 โดยที่  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1.315 มิลลิโมล คิดเป็น  $1.315 \times 10^{-3} \times 236.15 = 0.311$  กรัม  
 จาก 1 โมล  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  236.15 กรัม มีน้ำ 72 กรัมเป็นองค์ประกอบ  
 ดังนั้นการใช้  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.311 กรัม มีน้ำ 0.095 กรัมเป็นองค์ประกอบ  
 จากที่ activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1 กรัมสามารถดูดซับน้ำกลับได้ 0.36 กรัม  
 ดังนั้นต้องเติมน้ำ  $0.36 - 0.095 = 0.26$  กรัม

ข2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  อัตราส่วน 1.315 มิลลิโมลของซิงก์ต่อกรัมอะลูมิเนียมออกไซด์

ถ้าต้องการ Zn 1 โมล ต้องใช้  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 โมล  
 ดังนั้นต้องการ Zn 1.315 มิลลิโมล ต้องใช้  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1.315 มิลลิโมล  
 โดยที่  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1.315 มิลลิโมล คิดเป็น  $1.315 \times 10^{-3} \times 297.46 = 0.391$  กรัม  
 จาก 1 โมล  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  297.46 กรัม มีน้ำ 108 กรัมเป็นองค์ประกอบ  
 ดังนั้นการใช้  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.391 กรัม มีน้ำ 0.142 กรัมเป็นองค์ประกอบ  
 จากที่ activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1 กรัมสามารถดูดซับน้ำกลับได้ 0.36 กรัม  
 ดังนั้นต้องเติมน้ำ  $0.36 - 0.142 = 0.218$  กรัม

ข2.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  อัตราส่วน 1.315 มิลลิโมลของแลนทานัมต่อกรัมอะลูมิเนียมออกไซด์

ถ้าต้องการ La 1 โมล ต้องใช้  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1 โมล  
 ดังนั้นต้องการ La 1.315 มิลลิโมล ต้องใช้  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1.315 มิลลิโมล  
 โดยที่  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  1.315 มิลลิโมล คิดเป็น  $1.315 \times 10^{-3} \times 433.02 = 0.569$  กรัม

จาก 1 โมล  $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  433.02 กรัม มีน้ำ 108 กรัมเป็นองค์ประกอบ  
ดังนั้นการใช้  $\text{La}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  0.569 กรัม มีน้ำ 0.142 กรัมเป็นองค์ประกอบ  
จากที่ activated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  1 กรัมสามารถดูดซับน้ำกลับได้ 0.36 กรัม  
ดังนั้นต้องเติมน้ำ  $0.36 - 0.142 = 0.218$  กรัม

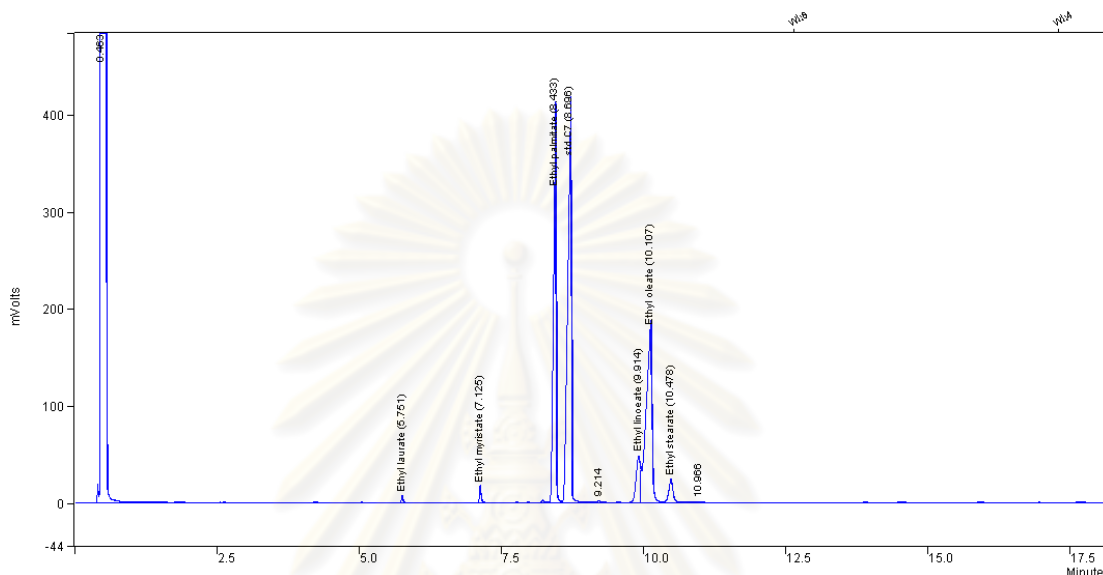


ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ค

การคำนวณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์  
ไตรกลีเซอไรด์และกลีเซอรอล ในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล

## ค1. การคำนวณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล



รูปที่ ค1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากภาวะที่ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุด

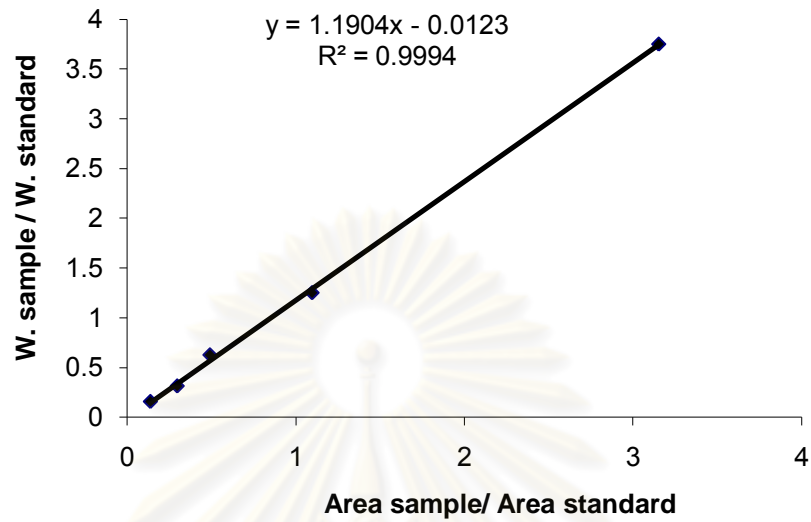
การวิเคราะห์หาปริมาณเอทิลเอสเทอร์ใช้วิธี internal standard method สารที่ใช้เป็นสารมาตรฐาน คือ เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต โดยมีนอร์มอลเฮปเทน เป็นตัวทำละลายการคำนวณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ดังนี้

$$\% \text{ ethyl ester} = \frac{\sum \text{area sample}}{\text{area standard}} \times \frac{\text{weight standard}}{\text{weight sample}} \times 100$$

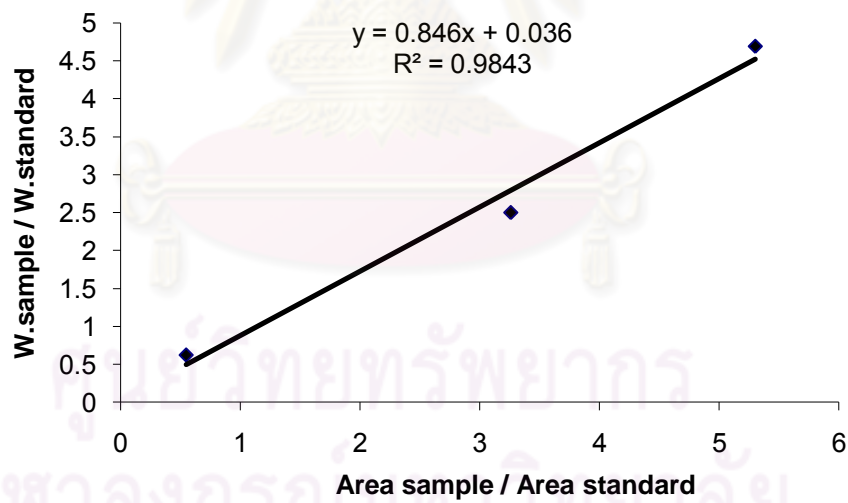
## ค2. การคำนวณร้อยละโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และกลีเซอรอล ในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล

การหาร้อยละโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์และกลีเซอรอลในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลใช้วิธี internal standard method โดยใช้เส้นโค้งสอบเทียบของ โมโนโอเลอิน ไดโอเลอิน ไตรโอเลอิน และกลีเซอรอลที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน สารที่ใช้เป็นสารมาตรฐานสำหรับการหาร้อยละโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ คือ ไตรคาพริน ส่วนสารที่ใช้เป็นสารมาตรฐานสำหรับการหาร้อยละกลีเซอรอล คือ บิวเทนไตรออลโดยมีนอร์มอลเฮปเทน เป็นตัวทำ

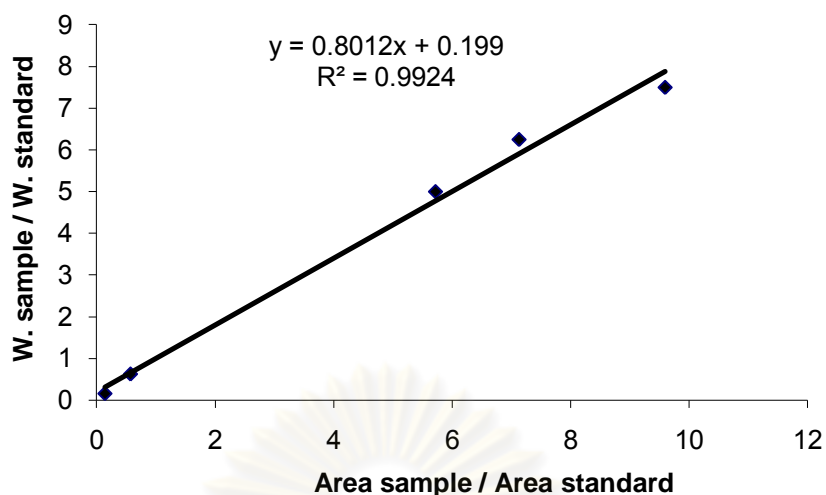
ละลาย สามารถคำนวณร้อยละโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์และกลีเซอรอลในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลใช้ได้ดังนี้



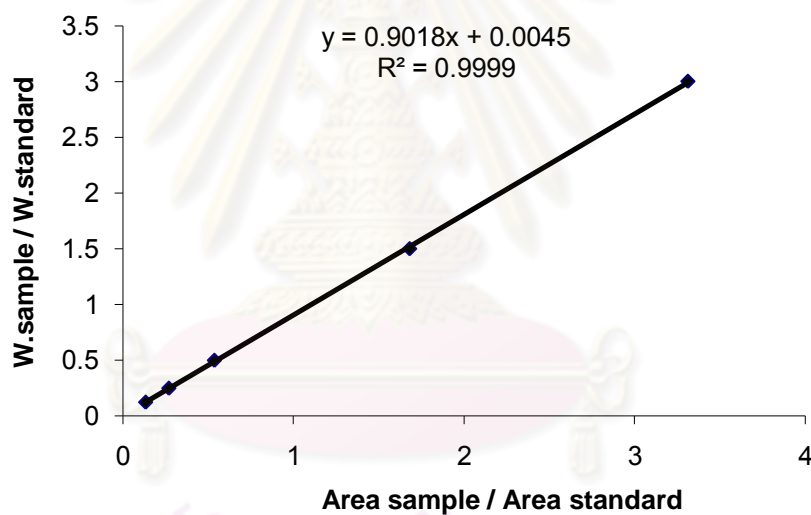
รูปที่ ค2 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานโมโนโอเลอิน



รูปที่ ค3 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไดโอเลอิน



รูปที่ ค4 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไตรโอเลอิน



รูปที่ ค5 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานกลีเซอรอล

จากการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลเพื่อหาร้อยละโมโนกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์และกลีเซอรอล พบว่าในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ผลิตจากภาวะที่ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุดมี โมโนโอเลอิน และ ไดโอเลอิน เหลืออยู่โดยคิดเป็นร้อยละโดยน้ำหนัก ได้ดังนี้

น้ำหนักตัวอย่าง 0.0511 กรัม

ความเข้มข้นของสารละลายไตรคาพริน 8000 ไมโครกรัมต่อมิลลิลิตร

ปริมาตรสารละลายไตรคาพริน 100 ไมโครลิตร



คิดเป็นน้ำหนักได้ไตรคาพรินได้ 0.0008 กรัม

Area ของไตรคาพริน 537875

Area ของโมโนโอเลอิน 340784

Area ของไดโอเลอิน 44162

ค2.1 การหำร้อยละโมโนโอเลอินในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล

จากสมการเทียบเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานโมโนโอเลอิน

$$y - 1.1904x - 0.0213$$

$$\text{โดยที่ } y = \frac{\text{น้ำหนักตัวอย่าง}}{\text{น้ำหนักไตรคาพริน}} \text{ และ } x = \frac{\text{Area ตัวอย่าง}}{\text{Area ไตรคาพริน}}$$

แทนค่าต่างๆลงในสมการเส้นโค้งสอบเทียบจะได้

$$\frac{\text{น้ำหนักตัวอย่าง}}{0.0008} = \left( 1.1904 \times \frac{340784}{537875} \right) - 0.0123$$

ได้น้ำหนักโมโนโอเลอินในสารตัวอย่างเท่ากับ 0.000594 กรัม

$$\text{คิดเป็นร้อยละ } \frac{0.000594}{0.0511} \times 100 = 1.162 \text{ ของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล}$$

2.4 การหำร้อยละไดโอเลอินในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล

จากสมการเทียบเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไดโอเลอิน

$$y = 0.846x + 0.036$$

$$\text{โดยที่ } y = \frac{\text{น้ำหนักตัวอย่าง}}{\text{น้ำหนักไตรคาพริน}} \text{ และ } x = \frac{\text{Area ตัวอย่าง}}{\text{Area ไตรคาพริน}}$$

แทนค่าต่างๆลงในสมการเส้นโค้งสอบเทียบจะได้

$$\frac{\text{น้ำหนักตัวอย่าง}}{0.0008} = \left( 0.846 \times \frac{44162}{537875} \right) + 0.036$$

ได้น้ำหนักไดโอเลอินในสารตัวอย่างเท่ากับ 0.0000844 กรัม

$$\text{คิดเป็นร้อยละ } \frac{0.0000844}{0.0511} \times 100 = 0.165 \text{ ของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล}$$

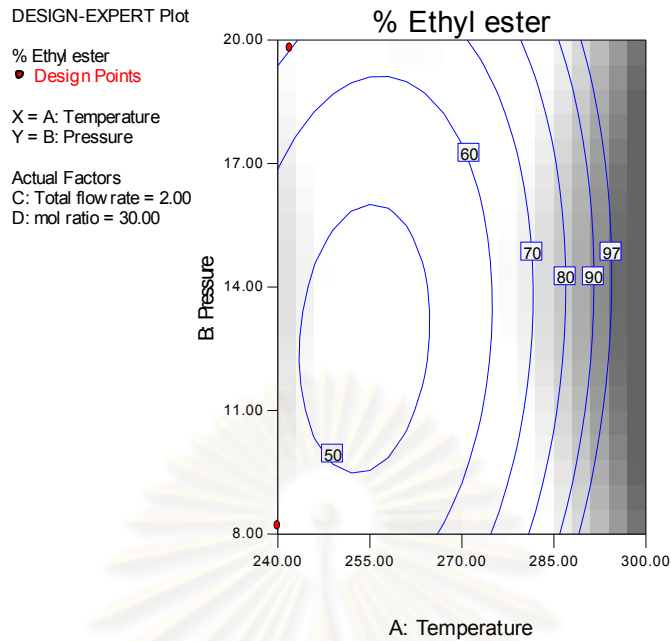
## ภาคผนวก ง

## ข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์โดยกระบวนการทางสถิติ

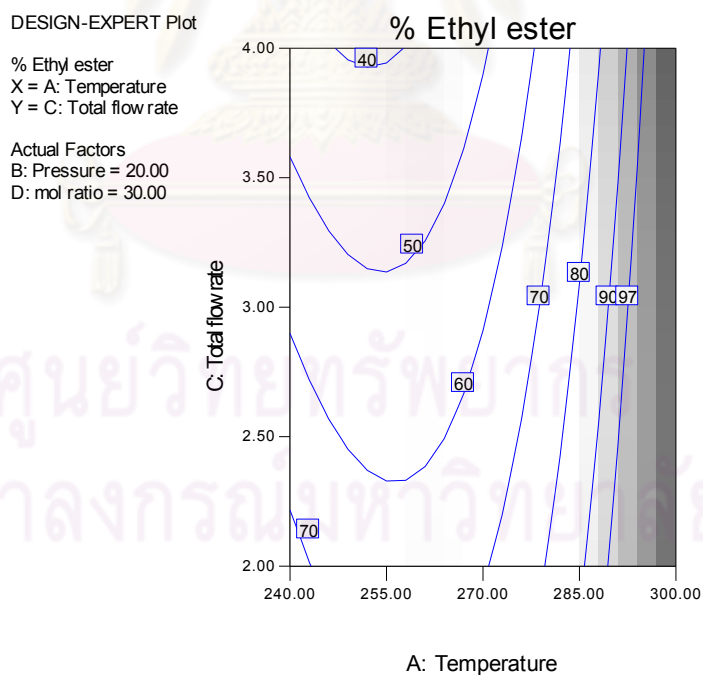
ตารางที่ ง1 ตารางวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนของปัจจัยต่างๆก่อนตัดตัวแปรที่ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์

Source	Sum of Squares	DF	Mean Square	F Value	P-Value
Model	18038.05	14	1288.43	25.68	< 0.0001
A	3041.85	1	3041.85	60.62	< 0.0001
B	618.93	1	618.93	12.33	0.0015
C	4541.78	1	4541.78	90.52	< 0.0001
D	2807.72	1	2807.72	55.96	< 0.0001
A <sup>2</sup>	503.35	1	503.35	10.03	0.0037
B <sup>2</sup>	185.73	1	185.73	3.70	0.0446
C <sup>2</sup>	72.56	1	72.56	1.44	0.2392
D <sup>2</sup>	2.09	1	2.09	0.04	0.8398
AB	316.09	1	316.09	6.29	0.0181
AC	285.95	1	285.95	5.69	0.0240
AD	5.49	1	5.49	0.10	0.7432
BC	187.05	1	187.05	3.72	0.0637
BD	10.42	1	10.42	0.21	0.6520
CD	46.89	1	46.89	0.93	0.3420
Residual	1404.92	28	50.18		
Cor Total	19442.97	42			

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ ง1 contour plot ของร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 30 และอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม 2 กรัมต่อนาที



รูปที่ ง2 contour plot ของร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิและอัตราการไหลรวมของเอทานอลกับน้ำมันปาล์มต่างๆ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 30 และความดัน 20 เมกะพาสคัล

การเข้ารหัสปัจจัย(Code unit)

การเข้ารหัสปัจจัยสำหรับปัจจัยต่างๆเป็นการปรับค่าระดับปัจจัยให้อยู่ระหว่าง -1 ถึง 1 แสดงตัวอย่างการเข้ารหัสปัจจัยสำหรับคุณภูมิดังนี้

$$T' = \frac{T - \frac{(High + Low)}{2}}{\frac{(High - Low)}{2}}$$

โดยที่ T' คือ คุณภูมิที่มีการเข้ารหัส และ T คือคุณภูมิที่ปรับได้

ตัวอย่างเช่น กำหนดคุณภูมิในส่วนออกแบบเท่ากับ 240 องศาเซลเซียส แต่เมื่อทำการทดลองพบว่าปรับได้เท่ากับ 243 องศาเซลเซียส คุณภูมิในส่วนออกแบบเปลี่ยนเป็น

$$T' = \frac{243 - \frac{(280 + 240)}{2}}{\frac{(280 - 240)}{2}} = -0.85$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก จ

ข้อมูลผลการทดลองหาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและการเปรียบเทียบ  
ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ จ1 ผลการทดลองหาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่ภาวะที่ให้ร้อยละ  
เอทิลเอสเทอร์สูงสุด

วันที่	เวลา (ชั่วโมง)	ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ (%)
1	1	91.1
	2	94.6
	3	96.6
	4	97.8
	5	97.7
	6	96.9
2	7	94.3
	8	94.9
	9	95.4
	10	94.9
	11	95.1
	12	94.5
	13	93.9
	14	94.8
3	15	89.3
	16	87.5
	17	89.0
	18	89.4
	19	90.1
	20	87.5
4	21	80.9
	22	81.3
	23	80.7
	24	78.3

25

79.2

ตารางที่ ๑1 (ต่อ) ผลการทดลองหาระยะเวลาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่ภาวะที่ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุด

วันที่	เวลา (ชั่วโมง)	ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ (%)
5	26	60.3
	27	61.1
	28	59.3
	29	48.6
	30	49.4
	31	43.3
	32	45.1

ตารางที่ ๑2 ผลการทดลองเปรียบเทียบการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ที่ภาวะที่ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุด

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละเอทิลเอสเทอร์						
	นาที่ที่ 1	นาที่ที่ 15	นาที่ที่ 30	นาที่ที่ 45	นาที่ที่ 60	นาที่ที่ 120	นาที่ที่ 180
$\text{Al}_2\text{O}_3$	30.2	32.7	39.1	40.9	38.1	40.4	41.4
$\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	90.2	92.3	90.7	91.3	96.8	95.5	97.2
$\text{ZnO}/\text{Al}_2\text{O}_3$	76.3	75.1	78.9	81.0	80.9	82.8	82.1
$\text{La}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	95.3	94.2	97.9	97.6	97.9	97.3	97.6

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวพรนิชา เทศวิรัช เกิดวันที่ 2 พฤศจิกายน 2528 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ปีการศึกษา 2550 และสำเร็จการศึกษาในหลักสูตรวิทยาศาตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553 ส่วนหนึ่งของผลงานวิจัยนี้ได้นำเสนอในการประชุมเสนอผลงานวิจัยระดับบัณฑิตศึกษาแห่งชาติ ครั้งที่ 20 วันที่ 2-3 กุมภาพันธ์ 2554



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย