

กรดซัลฟิวริกบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งสำหรับ  
กระบวนการเอสเทอริฟิเคชันน้ำมันปาล์มโดยเอทานอลภายใต้สภาวะแบบกะ



นางสาวนภาพรรณ นีปะกะกุล

## ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2553

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SULFURIC ACID SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON AS SOLID CATALYST  
FOR ESTERIFICATION PALM OIL BY ETHANOL UNDER BATCH CONDITION



Miss Napawan Nipakakul

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering Program in Chemical Engineering

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2010

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

กรดซัลฟิวริกบนตัวรองรับด้านกัมมันต์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่ง  
ปฏิกิริยาของแข็งสำหรับกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันน้ำมัน  
ปาล์มโดยเอทานอลภายใต้สภาวะแบบกะ

โดย

นางสาวนภาพรรณ นิปกะกุล

สาขาวิชา

วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยรับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต



..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์  
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศนिरูญวงศ์)

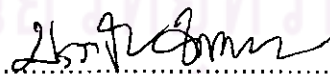
คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์




..... ประธานกรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธรรธร มงคลศรี)



..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์)



..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร)



..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย  
(รองศาสตราจารย์ ดร.เมตตา เจริญพานิช)

นภาพรรณ นิปกะกุล : กรดซัลฟิวริกบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งสำหรับกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันน้ำมันปาล์ม โดยเอทานอลภายใต้สภาวะแบบกะ (SULFURIC ACID SUPPORTED ON ACTIVATED CARBON AS SOLID CATALYST FOR ESTERIFICATION PALM OIL BY ETHANOL UNDER BATCH CONDITION) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ. ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์, 99 หน้า.

จากการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์มเชิงพาณิชย์กับเอทานอลโดยใช้กรดซัลฟิวริกที่ดูดซับบนถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งภายใต้สภาวะแบบกะ โดยตรวจสอบผลกระทบของความเข้มข้นของสารละลายกรดที่ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของกรดไขมันอิสระ อุณหภูมิ และ เวลา จากผลการทดลองแสดงให้เห็นถึงการลดลงของค่าความเป็นกรดมีค่าสูงสุดถึง 89.5% ภายใน 5 ชั่วโมง ณ สภาวะ อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส อัตราส่วนเอทานอล/น้ำมันเชิงโมล 9:1 โดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่ดูดซับกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารละลายที่ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมันตั้งต้น โดยพบว่าผลกระทบจากน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ ทำให้ค่าการเปลี่ยนของกรดไขมันอิสระหลังจากเวลา 5 ชั่วโมงมีค่าลดลง ในขณะที่ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ยังคงเพิ่มขึ้น อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรด โดยมีค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์สูงสุดถึง 49.2 เปอร์เซ็นต์ ภายในเวลา 9 ชั่วโมง ณ สภาวะการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี.....  
สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี.....  
ปีการศึกษา.....2553.....

ลายมือชื่อนิสิต..... นภาพรรณ นิปกะกุล .....  
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก..... เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ .....

## 5271489521 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : ETHANOL / PALM OIL / ESTERIFICATION / SOLID CATALYST /  
ACTIVATED CARBON

NAPAWAN NIPAKAKUL: SULFURIC ACID SUPPORTED ON ACTIVATED  
CARBON AS SOLID CATALYST FOR ESTERIFICATION PALM OIL BY  
ETHANOL UNDER BATCH CONDITION          ADVISOR: ASSOC. PROF.  
MUENDUEN PHISALAPHONG, Ph.D., 99 pp.

The esterification of oleic acid ( $C_{18}H_{34}O_2$ ) dissolved in commercial palm oil with ethanol in the presence of sulfuric acid supported on activated carbon as solid catalyst was studied under batch condition. The effect of concentration of acid solution loading on activated carbon, amount of catalyst, amount of FFA, temperature, and time were investigated. The results demonstrated that the maximum acid value reduction of 89.5% was achieved within 5 hours at 80°C with the ethanol/oil mole ratio of 9:1 by using an activated carbon loaded with 20% (by weight of solution) of sulfuric acid at 10% (wt of catalyst /wt of initial oil). It was found that the effect of the water that occurred during esterification affected the reversible reaction causing the decreased conversion of FFA after 5 hours, while the ester yield continues to increase. Due to acid catalyzed-transesterification, the ester yield up to 49.2 percent was obtained within 9 hours at the appropriate reaction conditions.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department : ..... Chemical Engineering .....

Field of Study : ..... Chemical Engineering .....

Academic Year : ..... 2010 .....

Student's Signature

Napawan Nipakakul

Advisor's Signature

Muel Png

## กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ เพราะความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ รศ.ดร.เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งได้ให้คำแนะนำ ข้อคิดเห็น ตลอดจนความช่วยเหลือในด้านต่างๆ รวมถึงสละเวลาอันมีค่าในการให้คำปรึกษาและตรวจแก้ไขข้อผิดพลาดในการทำการวิจัย

ขอขอบพระคุณท่านอาจารย์ รศ.ดร.ธราธร มงคลศรี รศ.ดร.บรรเจิด จงสมจิตร และ รศ.ดร.เมตตา เจริญพานิช ที่ได้สละเวลาอันมีค่ายิ่งเพื่อเป็นคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ด้วยความรู้สึกขอบพระคุณยิ่งแก่ครูพิบูลย์ เกิดโคกทรัพย์ ที่ให้การอบรมการใช้เครื่อง GC รวมถึงการตรวจ SEM รวมถึงความช่วยเหลืออย่างดียิ่งจากครูวรรณดารา อินทรปัญญา และครูณพัทธ์ ธิมพิพิธ ในขณะที่ทดลองวิจัย ณ ศูนย์เครื่องมือวิเคราะห์และห้องปฏิบัติการเคมี

ขอขอบคุณเพื่อนๆ รุ่นพี่ และรุ่นน้องในภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือและแนะนำข้อมูลต่างๆในการวิจัยในครั้งนี้

ท้ายสุดผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา และน้องสาว ที่ได้ให้การสนับสนุนและคอยช่วยเหลือรวมถึงเป็นกำลังใจให้ตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ต
<b>บทที่ 1 บทนำ</b> .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย .....	3
1.3 ขอบเขตของการวิจัย .....	4
1.4 คำจำกัดความที่ใช้ในการวิจัย .....	4
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	5
1.6 วิธีการดำเนินการวิจัย .....	5
<b>บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง</b> .....	6
2. แนวคิดและทฤษฎี .....	6
2.1 เทคโนโลยีในการผลิตไบโอดีเซล .....	7
2.1.1 การใช้โดยตรงกับเครื่องยนต์ดีเซลปิโตรเลียม .....	7
2.1.2 การผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม .....	9
2.1.3 กระบวนการไมโครอิมัลชัน .....	9
2.1.4 กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน .....	9
2.1.5 การผลิตแอลคิลเอสเทอร์โดยใช้เอนไซม์ไลเปส .....	10
2.1.6 กระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชัน .....	11
2.1.6.1 กระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชันด้วยกรด .....	12
2.1.6.2 กระบวนการทรานเอสเตอริฟิเคชันด้วยด่าง .....	13

	หน้า
2.1.7 กระบวนการ 2 ปฏิบัติการ .....	14
2.2 วัตถุประสงค์สำหรับผลิตไบโอดีเซล .....	15
2.2.1 น้ำมันเหลืองทิ้ง .....	15
2.2.2 ไชส์ตว์ .....	16
2.2.3 น้ำมันปาล์ม .....	17
2.2.4 น้ำมันถั่วเหลือง .....	20
2.2.5 น้ำมันมะพร้าว .....	21
2.3 ส่วนประกอบทางเคมีของน้ำมันและไชส์ตว์ .....	22
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	25
2.4.1 งานวิจัยที่ใช้กรดซัลฟิวริกในการทำปฏิบัติการ .....	25
2.4.2 งานวิจัยที่ใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับ .....	26
2.4.3 งานวิจัยเรื่องผลกระทบจากน้ำต่อปฏิบัติการเอสเทอร์ฟิเคชัน .....	27
<b>บทที่ 3 วิธีการดำเนินการวิจัย .....</b>	<b>32</b>
3.1 วิธีการดำเนินงาน .....	32
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง .....	32
3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง .....	33
3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง .....	34
3.5 การทดลองปฏิบัติการเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ระบบแบบกะ .....	34
3.6 การวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิบัติการเอสเทอร์ฟิเคชัน .....	35
3.6.1 วิธีการวัดค่าความเป็นกรด .....	35
3.6.2 การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ .....	36
3.6.3 การคำนวณค่าอัตราส่วนการเกิดเอทิลเอสเทอร์ .....	36
3.7 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	37
<b>บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล .....</b>	<b>38</b>
4.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา .....	38
4.1.1 ผลการวิเคราะห์ XRD .....	38



	หน้า
4.1.2 ผลการวิเคราะห์โดยวิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน .....	39
4.1.3 ผลการวิเคราะห์ SEM .....	42
4.2 ผลของตัวแปรต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน .....	44
4.2.1 ผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูก ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ .....	44
4.2.2 ผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา .....	46
4.2.3 ผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา .....	48
4.2.4 ผลกระทบจากเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา .....	50
4.2.5 ผลการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับไม่ใช้ตัวรองรับ .....	52
4.2.6 ผลกระทบจากปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา .....	54
4.2.7 การใช้ซ้ำ .....	58
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ.....</b>	<b>60</b>
5.1 สรุปผลการวิจัย และอภิปรายผล .....	60
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	61
<b>รายการอ้างอิง .....</b>	<b>63</b>
<b>ภาคผนวก .....</b>	<b>67</b>
ภาคผนวก ก ข้อมูลจากการทดลอง .....	68
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับด้วย ก๊าซไนโตรเจน .....	78
ภาคผนวก ค ตัวอย่างการวิเคราะห์ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ ค่าพลังงานกระตุ้น และอัตราการเกิดปฏิกิริยา.....	91
<b>ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....</b>	<b>99</b>

## สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
ตารางที่ 1	แสดงมาตรฐาน ASTM (The American Society for Testing and Materials) ของดีเซลปิโตรเลียมและไบโอดีเซล.....	6
ตารางที่ 2	แสดงปัญหา สาเหตุที่อาจเป็นไปได้ และสารละลายในสภาวะที่เหมาะสม สำหรับการนำน้ำมันพืชไปใช้โดยตรงทดแทนไบโอดีเซล.....	8
ตารางที่ 3	ข้อมูลส่วนประกอบน้ำมันจากการแตกตัวด้วยความร้อน.....	10
ตารางที่ 4	แสดงส่วนประกอบของกรดไขมันและน้ำหนักรีดิวซ์ (MW) ของน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการทอดอาหารแล้ว.....	15
ตารางที่ 5	คุณสมบัติและส่วนประกอบของไขวัวดิบ.....	16
ตารางที่ 6	ส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม.....	18
ตารางที่ 7	สิ่งเจือปนในน้ำมันปาล์มดิบ (CPO).....	20
ตารางที่ 8	ส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันมะพร้าว.....	22
ตารางที่ 9	คุณสมบัติทางฟิสิกส์บางตัวของน้ำมันมะพร้าวดิบ.....	22
ตารางที่ 10	แสดงส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันชนิดต่างๆ.....	24
ตารางที่ 11	คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิงไบโอดีเซลที่องค์ประกอบกรดไขมันแตกต่างกัน	24
ตารางที่ 12	แสดงคุณสมบัติเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลองของ GAN Mengyu	26
ตารางที่ 13	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรด.....	28

ตารางที่	หน้า
<p>ตารางที่ 14 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดเฉลี่ยของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา AC และ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/AC ที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ต่างๆ โดยใช้เทคนิคการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน.....</p>	39
<p>ตารางที่ 15 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) ค่าความเป็นกรด (Acid value) และค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อนำน้ำมันตั้งต้นต่างๆ (10%w/w oleic acid +90%w/w palm oil, 100%w/w palm oil, 100%w/w oleic acid ).....</p>	57
<p>ตารางที่ ก-1 ช่วงเวลาในการเกิดพีคของสารกลุ่มเอทิลเอสเทอร์เมื่อวิเคราะห์ด้วย Gas Chromatogram.....</p>	69
<p>ตารางที่ ก-2 พื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐานที่วัดโดย Gas Chromatogram.....</p>	69
<p>ตารางที่ ก-3 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 60 °C.....</p>	70
<p>ตารางที่ ก-4 ข้อมูลค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 60 °C.....</p>	70

ตารางที่	หน้า
<p>ตารางที่ก-5 ข้อมูลค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 60 °C.....</p>	71
<p>ตารางที่ก-6 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 70 °C....</p>	71
<p>ตารางที่ก-7 ข้อมูลค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 70 °C.....</p>	72
<p>ตารางที่ก-8 ข้อมูลค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 70 °C.....</p>	72
<p>ตารางที่ก-9 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 80 °C</p>	73
<p>ตารางที่ก-10 ข้อมูลค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 80 °C.....</p>	73

ตารางที่	หน้า
<p>ตารางที่ก-11 ข้อมูลค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูซึบบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 80 °C.....</p>	74
<p>ตารางที่ก-12 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา.....</p>	74
<p>ตารางที่ก-13 ข้อมูลค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา.....</p>	75
<p>ตารางที่ก-14 ข้อมูลค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 80 °C.....</p>	75
<p>ตารางที่ก-15 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) และค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C, 70 °C และ 80 °C.....</p>	76
<p>ตารางที่ก-16 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) และค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงชนิดวัตถุดิบตั้งต้น ณ 80 °C.....</p>	76

ตารางที่	หน้า
<p>ตารางที่ก-17 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) และค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองการใช้ซ้ำ ณ อุณหภูมิ 80 °C.....</p>	77
<p>ตารางที่ค-1 จำนวนพลังงานกระตุ้นในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ 10% กรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/AC ซึ่งมีความเข้มข้น 20% โดยน้ำหนักของสารละลายเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง.....</p>	94


  
 ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญรูป

รูปที่		หน้า
รูปที่ 1	กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของไตรกลีเซอไรด์.....	9
รูปที่ 2	แสดงกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ไป เป็นเอสเทอร์กับกลีเซอรอล.....	11
รูปที่ 3	กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยกรดของน้ำมันพืช.....	12
รูปที่ 4	กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยด่างของน้ำมันพืช.....	13
รูปที่ 5	ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน.....	14
รูปที่ 6	ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส.....	14
รูปที่ 7	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	14
รูปที่ 8	ผลปาล์ม.....	17
รูปที่ 9	แสดงการฟอร์มตัวของไตรกลีเซอไรด์.....	17
รูปที่ 10	ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส.....	19
รูปที่ 11	ถั่วเหลือง.....	20
รูปที่ 12	มะพร้าว.....	21
รูปที่ 13	แสดงส่วนประกอบแสดงกรดไขมันที่อิ่มตัวและไม่อิ่มของน้ำมันแต่ละชนิด...	23
รูปที่ 14	แสดงส่วนประกอบของเครื่องที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	33

รูปที่	หน้า
รูปที่ 15 แสดง XRD Pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /AC ที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ต่างๆ (a) AC; (b) 5 %w/w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /AC; (c) 10 %w/w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /AC; (d) 20 %w/w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /AC.....	38
รูปที่ 16 แสดงไอโซเทอมการดูดซับของถ่านกัมมันต์ ณ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ต่างกัน.....	40
รูปที่ 17 แสดงผลพื้นที่ผิว Micropore ของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการดูดซับด้วยความเข้มข้นต่างๆของ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	40
รูปที่ 18 กราฟแสดงการกระจายตัวของรูพรุน ซึ่งเป็นฟังก์ชันระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยต่อพื้นที่ผิวรูพรุนของถ่านกัมมันต์ โดยการวัดแบบ multipoint BET.....	41
รูปที่ 19 กราฟแสดงการกระจายตัวของรูพรุน ซึ่งเป็นฟังก์ชันระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยต่อพื้นที่ผิวรูพรุนของถ่านกัมมันต์ โดยการวัดแบบ multipoint BET ในช่วง 0-20 นาโนเมตร .....	41
รูปที่ 20 แสดงโครงสร้างถ่านกัมมันต์ชั้นนอก โดยใช้เทคนิค SEM กำลังขยาย 50 เท่า	42
รูปที่ 21 แสดงโครงสร้างถ่านกัมมันต์ชั้นนอกที่ผ่านการดูดซับด้วย H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> โดยใช้เทคนิค SEM กำลังขยาย 500 เท่า ณ ความเข้มข้นต่างๆ (a) AC, (b) 5% w/w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /AC (c) 10% w/w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /AC (d) 20% w/w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /AC.....	42



รูปที่	หน้า
รูปที่ 22 แสดงโครงสร้างถ่านกัมมันต์ชั้นนอกที่ผ่านการดูดซับด้วย H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> โดยใช้เทคนิค SEM กำลังขยาย 10,000 เท่า ณ ความเข้มข้นต่างๆ (e) 10% w/w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /AC (f) 20% w/w H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /AC.....	43
รูปที่ 23 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) และ ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9.....	44
รูปที่ 24 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิง โมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9.....	46
รูปที่ 25 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) เป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิง โมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9.....	47

รูปที่	หน้า
รูปที่ 26 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) และ ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างๆ ณ สภาวะ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9.....	48
รูปที่ 27 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับเวลาเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ 10% และ 20%w/w ของถ่านกัมมันต์ ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9.....	50
รูปที่ 28 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) และค่าความเป็นกรด (Acid value) เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> และ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /AC ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9.....	52
รูปที่ 29 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> และ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> /AC ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9.....	54

รูปที่	หน้า
รูปที่ 30	54
<p>แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) เป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้น้ำมันตั้งต้นต่างๆ(10%w/w oleic acid +90%w/w palm oil, 100%w/w palm oil, 100%w/w oleic acid ) ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9.....</p>	
รูปที่ 31	58
<p>แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) และ ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA)เป็นฟังก์ชันกับจำนวนครั้งของการใช้ทำปฏิกิริยา ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9.....</p>	
รูปที่ ข-1	83
<p>Isotherm linear พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/Po) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed (cm<sup>3</sup>/g STP).....</p>	
รูปที่ ข-2	83
<p>BET Surface Area พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/Po) ที่เป็นฟังก์ชันกับ 1/[Q(Po/P-1)].....</p>	
รูปที่ ข-3	84
<p>BET Surface Area พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/Po) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed (cm<sup>3</sup>/g STP).....</p>	

รูปที่	หน้า
รูปที่ ข-4 BET Isotherm พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/Po) ที่เป็นฟังก์ชัน กับ Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP).....	84
รูปที่ ข-5 Langmuir Surface Area plot พล็อตระหว่าง Pressure (mmHg) ที่เป็น ฟังก์ชันกับ P/Q (mmHg·g/cm <sup>3</sup> STP).....	85
รูปที่ ข-6 Langmuir Surface Area plot พล็อตระหว่าง Pressure (mmHg) ที่เป็น ฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP).....	85
รูปที่ ข-7 BET Isotherm พล็อตระหว่าง Pressure (mmHg) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP).....	86
รูปที่ ข-8 t-plot report พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/Po) ที่เป็นฟังก์ชัน กับ Quantity Adsorbed (cm <sup>3</sup> /g STP).....	86
รูปที่ ข-9 t-plot report พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/Po) ที่เป็นฟังก์ชัน กับ Statistical Thickness (nm).....	87
รูปที่ ข-10 BJH Distribution report พล็อตระหว่าง Average pore diameter (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ BHJ dA/d log(D) pore area (m <sup>2</sup> /g.nm).....	87
รูปที่ ข-11 BJH Distribution report พล็อตระหว่าง Average pore diameter (nm) ที่ เป็นฟังก์ชันกับ BHJ dV/dD pore volume (m <sup>2</sup> /g.nm).....	88
รูปที่ ข-12 Horvath-Kawazoe Differential Pore Volume report พล็อตระหว่าง Pore Width (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ dV/dw (cm <sup>3</sup> /g·nm).....	88

รูปที่	หน้า
รูปที่ ข-13 Tabular Report พล็อตระหว่าง Average Pore Hydraulic Radius (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Differential Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g·nm).....	89
รูปที่ ข-14 Tabular Report พล็อตระหว่าง Average Pore Hydraulic Radius (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Incremental Pore Area (m <sup>2</sup> /g).....	89
รูปที่ ข-15 MP-Method dV/dw Pore Volume พล็อตระหว่าง Pore Hydraulic Radius (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ dV/dw Pore Volume (cm <sup>3</sup> /g·nm).....	90
รูปที่ ข-16 MP-Method dA/dw Pore Area พล็อตระหว่าง Pore Hydraulic Radius (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ dA/dw Pore Area (m <sup>2</sup> /g·nm).....	90
รูปที่ ค-1 ln(%Conversion FFA), ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับ 1/T(1/K) สำหรับคำนวณค่า Ea ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ 10% ของกรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์ม.....	94
รูปที่ ค-2 %Conversion FFA ที่เป็นฟังก์ชันกับเวลา (h) สำหรับการคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	95
รูปที่ ค-3 %the ester yield ที่เป็นฟังก์ชันกับเวลา (h) สำหรับการคำนวณค่าอัตราการเอสเทอร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	96

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากปัจจุบันพลังงานจากปิโตรเลียมมีปริมาณที่ลดลงตามกาลเวลา ทำให้ผู้คนหันมาสนใจพลังงานทดแทนอื่นๆ อย่างเช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานจากคลื่นน้ำทะเล หรือพลังงานจากความร้อนใต้พิภพ เป็นต้น และมีอีกพลังงานหนึ่งที่ผู้คนให้ความสนใจนั่นก็คือ ไบโอดีเซล ซึ่งเป็นพลังงานที่เกิดจากวัตถุดิบจากธรรมชาติซึ่งใช้น้ำมันหรือไขทำปฏิกิริยากับ แอลกอฮอล์ที่มีมวลโมเลกุลต่ำ อาทิเช่น เมทานอล เอทานอล หรือบิวทานอล เป็นต้น เกิดเป็นสารกลุ่มเอสเตอร์ (ไบโอดีเซล) สามารถนำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมได้ มีนักวิจัยจำนวนมากให้ความสนใจศึกษาพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบมากมาย อาทิเช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันสบู่ดำ น้ำมันมะพร้าว น้ำมันถั่วเหลือง หรือน้ำมันจากสาหร่าย เป็นต้น แต่ด้วยราคาวัตถุดิบตั้งต้นที่มีคุณภาพดีมักจะมีราคาสูงเมื่อนำมาผลิตไบโอดีเซลแล้วไม่คุ้มทุนและมีราคาผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่าน้ำมันจากปิโตรเลียม นักวิจัยจึงเริ่มให้ความสนใจในวัตถุดิบที่มีราคาถูก หรือวัตถุดิบเหลือทิ้งต่างๆ เพื่อลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซล แต่มีปัญหาตรงที่กระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งมักใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันในการผลิต เหมาะกับวัตถุดิบที่มีความชื้นและกรดไขมันอิสระต่ำ เนื่องจากเกิดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง อย่างเช่นกระบวนการสปอนนิฟิเคชัน ทำให้เกิดสบู่ในปฏิกิริยาได้ ทำให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาหลักลดลง และมีคุณภาพที่ไม่ดีเกิดขึ้นได้ แต่ในวัตถุดิบที่มีราคาถูกส่วนใหญ่มักจะมีปริมาณกรดไขมันอิสระปนอยู่ในปริมาณมากกว่า 2 เปอร์เซ็นต์ ยกตัวอย่าง เช่น น้ำมันพีซีซีแล้ว (0.4-3.3 เปอร์เซ็นต์) ไขมันไก่ (53 เปอร์เซ็นต์) ไขมันหมู (7.3 เปอร์เซ็นต์) น้ำมันมะพร้าว (12 เปอร์เซ็นต์) น้ำมันเมล็ดฝ้าย (85.3 เปอร์เซ็นต์) กรดไขมันจากเศษเหลือทิ้งจากกระบวนการต่างๆ ในโรงงานอุตสาหกรรม (11.5-24.1 เปอร์เซ็นต์) เป็นต้น [1] ซึ่งถือว่าปริมาณกรดไขมันมากซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อกระบวนการผลิตไบโอดีเซลซึ่งใช้เฉพาะกระบวนการทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันซึ่งใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ดังนั้น เพื่อต้องการแก้ไขปัญหาดังกล่าว กระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชัน จึงถูกเลือกนำมาใช้เพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระที่ปนอยู่ในน้ำมันออกไป

โดยกระบวนการที่นิยมสำหรับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระปนอยู่มากมี 2 วิธีด้วยกัน คือ วิธีแรก กระบวนการ 2 ขั้นตอน ซึ่งประกอบไปด้วย กระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันด้วยกรดแล้วตามด้วยกระบวนการทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันด้วยเบส ส่วนอีกวิธีคือกระบวนการทรานส์เอสเตอร์ฟิ

เคชันด้วยกรดเพียงกระบวนการเดียว [2] แต่ส่วนใหญ่มักใช้วิธีแรกเนื่องจากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรดมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ช้ากว่าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นด่างในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

นอกจากนักวิจัยจะให้ความสนใจวัตถุดิบจำพวกน้ำมันหรือไฮส്ടว์แล้ว แอลกอฮอล์ที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันก็มีความสำคัญไม่แพ้กัน โดยมีงานวิจัยต่างๆมากมายที่ใช้เอทานอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้จากพวกพืช ไม่ว่าจะมาจากอ้อย หรือมัน ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล อาทิเช่น ในปี ค.ศ. 2007 Marchetti และคณะ ได้ใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกที่ผสมในน้ำมันถั่วเหลือง โดยใช้เรซินเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [3] ในปี ค.ศ. 2008 Dora และคณะ ได้ใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ Tricaprylin และ caprylic acid โดยใช้ WZ SZ และ TiZ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [4] ในปี ค.ศ. 2010 Pisarello และคณะ ได้ใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันทานตะวัน และน้ำมันมะพร้าว โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [1] เป็นต้น

ในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยา นักวิจัยได้พยายามลดต้นทุนในการทำปฏิกิริยาโดยการใช้ตัวรองรับในการดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนพื้นผิวเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา และสามารถนำมาใช้ซ้ำได้ ตัวรองรับอย่างถ่านกัมมันต์ก็เป็นตัวรองรับที่น่าสนใจเนื่องจากใช้วัตถุดิบธรรมชาติ จำพวกกะลามะพร้าว กะลาปาล์ม เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีราคาถูก มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง มีปริมาตรรูพรุนในระดับสูง และสามารถใช้ได้กับสารละลายที่มีความเป็นกรดหรือด่างสูงได้ด้วย งานวิจัยที่ใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับ อาทิเช่น ในปี ค.ศ. 1995 Pascale Dupont และคณะ ได้ใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับของกรดจำพวกเฮเทอโรโพลีเอซิด (heteropolyacids) ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดอะครีลิก (acrylic acid) กับบิวทานอล [5] ในปี ค.ศ. 2007 Joon Ching Juan และคณะ ได้ใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับของเซอโคเนียมซัลเฟต (ZS/AC) ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับบิวทานอล [6] ในปี ค.ศ. 2009 GAN Mengyu และคณะ ได้ใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับของเฟอร์ริกซัลเฟต ( $Fe_2(SO_4)_3/AC$ ) ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชเหลือทิ้งจากการทำอาหารกับเมทานอล [7] เป็นต้น

งานวิจัยนี้เป็นการชี้วัดปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกซึ่งละลายในน้ำมันปาล์มคุณภาพเชิงพาณิชย์ซึ่งทำปฏิกิริยากับเอทานอล โดยชี้วัดผลกระทบจากความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ใช้ดูดซับบนตัวรองรับ ผลกระทบจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ เวลา จำนวนครั้งของการนำกลับมาใช้ และปริมาณของกรดไขมันอิสระที่ปนอยู่ในวัตถุดิบตั้งต้น

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อส่งเสริมและพัฒนาการใช้วัตถุดิบและสารเคมีจากธรรมชาติที่หาได้ง่ายในชีวิตประจำวัน มีราคาถูก และมีประสิทธิภาพ เพื่อให้ผู้ประกอบการทั้งรายใหญ่รวมถึงรายเล็กสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้จริง

1.2.2 ลดผลกระทบจากสิ่งแวดล้อมเนื่องจากการใช้น้ำมันใช้แล้วหรือไฮดรอลิกที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

1.2.3 พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์สำหรับกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับลดปริมาณกรดไขมันอิสระซึ่งมักปนอยู่ในน้ำมันวัตถุดิบตั้งต้นที่มีราคาถูกแต่คุณภาพไม่ดีนัก

1.2.4 เพื่อสังเกตผลกระทบของตัวแปรต่างๆต่อกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกซึ่งละลายในน้ำมันปาล์มคุณภาพเชิงพาณิชย์ซึ่งทำปฏิกิริยากับเอทานอล และใช้  $H_2SO_4/AC$  เป็นตัวเร่งในการทำปฏิกิริยา และเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



### 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ในงานวิจัยนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยากกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ( $H_2SO_4/AC$ ) ถูกใช้ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมัน (เพื่อควบคุมปริมาณกรดไขมันอิสระให้คงที่) กับเอทานอล (Absolute ethanol, >99.8% v/v) โดยตัวแปรที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้คือ

1.3.1 ผลจากการแปรค่าความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ใช้เป็นตัวดูดซับบนถ่านกัมมันต์: 0, 5, 10 และ 20% โดยน้ำหนักของสารละลายกรด (ปริมาณของสารละลายอิงตามค่าจุดอิ่มตัวของถ่านกัมมันต์คือ 0.55 มล./กรัม)

1.3.2 ผลจากการแปรค่าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4/AC$ : 0, 2, 4, 6, 8 และ 10% โดยน้ำหนักของน้ำมัน

1.3.3 ผลจากการแปรค่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา: 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส

1.3.4 ผลจากการแปรค่าเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา: 1, 3, 5, 7 และ 9 ชั่วโมง

1.3.5 ผลจากการแปรค่าปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น: 0% (น้ำมันปาล์มอย่างเดียว), 10% (กรดโอเลอิก 10%+น้ำมันปาล์ม 90%) และ 100% (กรดโอเลอิก) โดยน้ำหนักของน้ำมัน

1.3.6 ผลจากการใช้ตัวรองรับในปฏิกิริยาโดยเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4/AC$  (solid) กับ  $H_2SO_4$  (liq.)

1.3.7 ผลจากจำนวนรอบในการใช้งาน โดยการให้ซ้ำจำนวน 5 รอบ

### 1.4 คำจำกัดความที่ใช้ในการวิจัย

เอทานอล / น้ำมันปาล์ม / ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน / ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง / ถ่านกัมมันต์

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ( $H_2SO_4/AC$ ) ในการทำปฏิกิริยา
2. รู้แนวโน้มของปัจจัยต่างๆที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และผลกระทบจากปฏิกิริยาข้างเคียง อาทิเช่น ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรด เป็นต้น
3. มีข้อมูลสำหรับการนำถ่านกัมมันต์มาใช้เป็นตัวรองรับสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน รวมถึงการนำเอทานอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากธรรมชาติมาเป็นวัตถุดิบตั้งต้นมากขึ้น

### 1.7 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษากระบวนการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
3. หาปัจจัยและออกแบบการทดลอง
4. จัดหาอุปกรณ์และสารเคมีเพื่อใช้ในการทดลอง
5. ทำการทดลองเพื่อดูผลกระทบของปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน
6. วิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. สรุปผลและจัดทำรายงาน

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2. แนวคิดและทฤษฎี

ไบโอดีเซลคือคือพลังงานที่มีได้เกิดจากปิโตรเลียม มีส่วนประกอบเป็นอัลคิลเอสเทอร์ ซึ่งผลิตได้จากทั้งกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ (TGs) หรือกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ (FFAs) กับแอลกอฮอล์ซึ่งมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ [8] ไบโอดีเซลประกอบไปด้วยผลิตภัณฑ์ที่มีปิโตรเลียม แต่มักจะนิยมนำไปผสมกับน้ำมันดีเซลเป็น B5 (5%ไบโอดีเซล และ95%ดีเซลปิโตรเลียม) หรือ B10 เป็นต้น เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาที่เกิดจากการใช้น้ำมันไบโอดีเซลเพียงอย่างเดียว เช่น ปัญหาซึ่งเกิดจากการกัดกร่อน หรือความหนืดซึ่งอาจส่งผลทำให้หัวฉีดอุดตันได้ เป็นต้น ตารางที่ 1 แสดงมาตรฐาน ASTM (The American Society for Testing and Materials) ของดีเซลปิโตรเลียม และไบโอดีเซล

ตารางที่ 1 แสดงมาตรฐาน ASTM (The American Society for Testing and Materials) ของดีเซลปิโตรเลียม และไบโอดีเซล [8]

คุณสมบัติ	ดีเซล	ไบโอดีเซล
มาตรฐาน	ASTM D975	ASTM D6751
ส่วนประกอบ	HC <sup>a</sup> (C10-C21)	FAME <sup>b</sup> (C12-C22)
ค่าความหนืด (mm <sup>2</sup> /s) ที่ 40 °C	1.9-4.1	1.9-6.0
ความถ่วงจำเพาะ (g/mL)	0.85	0.88
จุดวาบไฟ (°C)	60-80	100-170
จุดขุ่นมัว (°C)	-15 to 5	-3 to 12
จุดไหลริน (°C)	-35 to -15	-15 to 16
ปริมาณน้ำ (vol %)	0.05	0.05
คาร์บอน (wt %)	87	77
ไฮโดรเจน (wt %)	13	12
ออกซิเจน (wt %)	0	11
ซัลเฟอร์ (wt %)	0.05	0.05
ค่าซีเทน	40-55	48-60
HFRR <sup>c</sup> (µm)	685	314
BOCLE <sup>d</sup> scuff (g)	3600	>7000

a Hydrocarbons. b Fatty acid methyl esters. c High-frequency reciprocating rig. d Ball-on-cylinder lubricity evaluator.

## 2.1 เทคโนโลยีในการผลิตไบโอดีเซล

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้นมีหลายกระบวนการ สามารถสรุปได้ทั้งหมด 7 เทคโนโลยีหลักๆ คือ

1. การใช้โดยตรงกับเครื่องยนต์ดีเซลปิโตรเลียม (Direct Use)
2. การผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม (Blending)
3. กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)
4. กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน (Pyrolysis)
5. กระบวนการแลกเปลี่ยนด้วยหมู่เอสเทอร์ (Transesterification) โดยเรียกผลิตภัณฑ์จากกระบวนการนี้ว่าไบโอดีเซล ซึ่งยังแบ่งย่อยออกเป็นหลายเทคโนโลยี คือ

- กระบวนการผลิตแบบพื้นฐาน (Base-catalyzed Transesterification)
- กระบวนการผลิตแบบ CD Process (Continuous deglycerolization process)
- การผลิตแอลคิลเอสเทอร์โดยใช้เอนไซม์ไลเปส
- กระบวนการภายใต้สภาวะเหนือวิกฤตยิ่งยวด (Supercritical methanol)
- กระบวนการผลิตเมทิลเอสเทอร์โดยใช้คลื่นไมโครเวฟ

6. กระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันด้วยกรด (Acid-catalyzed Transesterification)
7. กระบวนการ 2 ปฏิกริยา (2-stage process)

### 2.1.1 การใช้โดยตรงกับเครื่องยนต์ดีเซลปิโตรเลียม (Direct Use)

การใช้ไขมันและน้ำมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์เป็นแหล่งทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลโดยตรง มักจะใช้น้ำมันพืชเท่านั้น เนื่องจากมีคุณสมบัติที่สัมพันธ์กับการเป็นแหล่งเชื้อเพลิงที่ดีและเหมาะสมกว่าไขมันสัตว์ มีประสิทธิภาพการใช้งานทดแทนสูงกว่า นอกจากนี้แล้วไขมันสัตว์มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าและมีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง ซึ่งเป็นอุปสรรคในการนำมาใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซล เพราะจะทำให้เกิดความยุ่งยากในการเตรียมไขมันสัตว์สำหรับการใช้งานโดยตรง

ตารางที่ 2 แสดงปัญหา สาเหตุที่อาจเป็นไปได้ และสารละลายในสภาวะที่เหมาะสม สำหรับการนำน้ำมันพืชไปใช้โดยตรงทดแทนไบโอดีเซล

ปัญหา	สาเหตุที่อาจเป็นไปได้	วิธีแก้ที่เหมาะสม
ระยะสั้น		
1. เมื่ออากาศเริ่มหนาว	ความหนืดสูง ค่าซีเทนต่ำ และจุดวาบไฟของน้ำมันพืชต่ำ	ให้ความร้อนพลังงานก่อนฉีด เปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมีจากน้ำมันไปเป็นเอสเทอร์
2. เกิดการเกาะติดของยางเหนียวในตัวกรอง สายท่อ และหัวฉีด	ยางเหนียวตามธรรมชาติ (phosphatide) ในน้ำมันพืชหรือเก้าอื่นๆ	ควรปรับปรุงคุณภาพโดยการกำจัดยางเหนียว กรองด้วยตะแกรง 4 ไมครอน
3. เครื่องน็อค	ค่าซีเทนต่ำมากในน้ำมันบางชนิด ไม่เหมาะสำหรับเวลาฉีด	เวลาจะฉีด ควรใช้เครื่องยนต์ที่มีแรงอัดสูง ให้ความร้อนแก่เชื้อเพลิงก่อนฉีด เปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมีจากน้ำมันไปเป็นเอสเทอร์
ระยะยาว		
4. การเกิดโคกของหัวฉีด บนลูกสูบ และที่หัว (head) ของเครื่องยนต์	น้ำมันพืชมีความหนืดสูง การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไม่สมบูรณ์ เกิดการเผาไหม้ที่แยในส่วนของไหลด้วยน้ำมันพืช	อุ่นเชื้อเพลิงก่อนฉีด เปลี่ยนเครื่องยนต์ไปใช้เชื้อเพลิงดีเซลเมื่อกระบวนการเกิดที่ส่วนที่ไหล เปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมีจากน้ำมันไปเป็นเอสเทอร์
5. คาร์บอนจับตัวเป็นตะกอนบนลูกสูบ และที่หัว (head) ของเครื่องยนต์	น้ำมันพืชมีความหนืดสูง การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไม่สมบูรณ์ เกิดการเผาไหม้ที่แยในส่วนของไหลด้วยน้ำมันพืช	อุ่นเชื้อเพลิงก่อนฉีด เปลี่ยนเครื่องยนต์ไปใช้เชื้อเพลิงดีเซลเมื่อกระบวนการเกิดที่ส่วนที่ไหล เปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมีจากน้ำมันไปเป็นเอสเทอร์
6. เกิดการ Excessive engine wear	น้ำมันพืชมีความหนืดสูง การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไม่สมบูรณ์ เกิดการเผาไหม้ที่แยในส่วนของไหลด้วยน้ำมันพืช ซึ่งอาจเกิดจากกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืช เกิดการเจือจางของน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ เนื่องจากถูกพาโดยน้ำมันพืช	อุ่นเชื้อเพลิงก่อนฉีด เปลี่ยนเครื่องยนต์ไปใช้เชื้อเพลิงดีเซลเมื่อกระบวนการเกิดที่ส่วนที่ไหลเปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมีจากน้ำมันไปเป็นเอสเทอร์ เพิ่มการเปลี่ยนน้ำมันเครื่อง สารเติมแต่งน้ำมันเครื่องช่วยเพิ่มค่าออกซิเดชันได้
7. น้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์ล้นเหลว เนื่องจากพอลิเมอไรเซชัน	เกิดการสะสมตัวของน้ำมันพืชไม่อิมตัวในข้อเหวี่ยงในตำแหน่งที่เกิดพอลิเมอไรเซชัน	อุ่นเชื้อเพลิงก่อนฉีด เปลี่ยนเครื่องยนต์ไปใช้เชื้อเพลิงดีเซลเมื่อกระบวนการเกิดที่ส่วนที่ไหล เปลี่ยนส่วนประกอบทางเคมีจากน้ำมันไปเป็นเอสเทอร์ เพิ่มการเปลี่ยนน้ำมันเครื่อง สารเติมแต่งน้ำมันเครื่องช่วยเพิ่มค่าออกซิเดชันได้

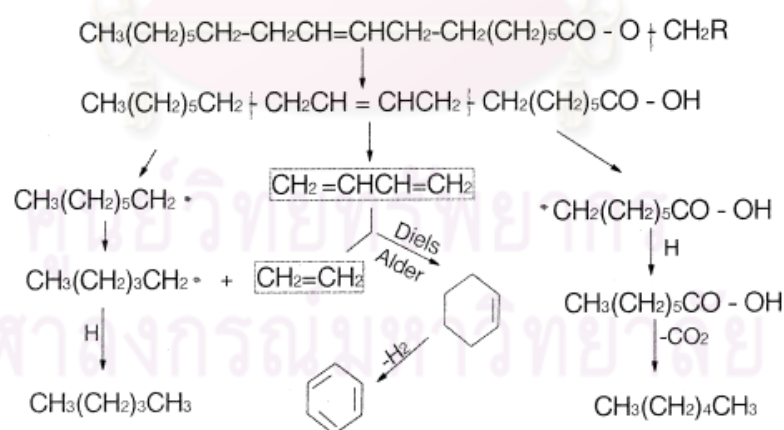
### 2.1.2 การผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม (Blending)

การเจือจางหรือการผสมตามส่วนของน้ำมันพืชสามารถนำมาละลายเข้ากันได้อย่างสมบูรณ์ในของเหลวบางชนิดเท่านั้น เช่น น้ำมันเชื้อเพลิงดีเซล ตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน และ แอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่คาร์บอนสั้นๆ ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการเจือจางของน้ำมันเมล็ดทานตะวัน โดยใช้ น้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลเป็นตัวทำละลายในอัตราส่วน 1: 3 โดยปริมาตร และผ่านการทดสอบ โดยใช้ น้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้สำเร็จ แต่สารผสมนี้ไม่เหมาะในการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลประเภท Direct Injection ในช่วงระยะเวลายาวเพราะว่าเกิดปัญหาเกี่ยวกับการเกิดโค้กที่ปลายกระบอกของระบบหัวฉีดอย่างรุนแรง

### 2.1.3 กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

เป็นวิธีการแก้ปัญหาค่าความหนืดสูงในน้ำมันพืชให้มีค่าลดลง โดยใช้คู่กับตัวทำละลาย เช่น เมทานอล เอทานอล และ 1-บิวทานอล ไมโครอิมัลชันคือคอลลอยด์ที่กระจายตัวในสภาวะสมดุล โดยมีอนุภาคในคอลลอยด์ส่วนมากอยู่ในช่วง 1-150 นาโนเมตร [11] เพื่อนำไปฉีดเป็นฝอยได้ และมีคุณภาพใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล

### 2.1.4 กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน (Pyrolysis) [9]



รูปที่ 1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของไตรกลีเซอไรด์ [9]

เป็นกระบวนการเปลี่ยนจากสารประกอบหนึ่งชนิดไปเป็นสารประกอบอื่น ๆ มากกว่าหนึ่งชนิด โดยใช้ความร้อนหรือใช้ความร้อนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้จะต้องจำกัดปริมาณอากาศหรือออกซิเจนที่ใช้ในกระบวนการด้วยเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ใน

กระบวนการประมาณ 450 - 600 องศาเซลเซียส สารประกอบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะถูกทำให้มีขนาดโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งกระบวนการนี้ยากที่จะกำหนดหรือควบคุมให้ได้ผลิตตามที่ต้องการเนื่องด้วยความหลากหลายทางปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ วัตถุประสงค์ที่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสได้แก่ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติ (Natural Fatty Acid) และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน เฟสของสารอินทรีย์ที่ถูกควบแน่นจะถูกแยกส่วนเพื่อนำไปผลิตพลังงานไบโอแก๊สไฮโดรเจนและไบโอดีเซล ส่วนประกอบทางเคมี (ไฮโดรคาร์บอนหนัก) ของอัตราส่วน (fraction) ของดีเซลมีความคล้ายคลึงกับพลังงานจากฟอสซิล

**ตารางที่ 3** ข้อมูลส่วนประกอบน้ำมันจากการแตกตัวด้วยความร้อน (Pyrolysis) [9]

	Percent by weight			
	High oleic safflower		Soybean	
	N <sub>2</sub> sparge	Air	N <sub>2</sub> sparge	Air
Alkanes	37.5	40.9	31.1	29.9
Alkenes	22.2	22.0	28.3	24.9
Alkadienes	8.1	13.0	9.4	10.9
Aromatics	2.3	2.2	2.3	1.9
Unresolved unsaturated	9.7	10.1	5.5	5.1
Carboxylic acids	11.5	16.1	12.2	9.6
Unidentified	8.7	12.7	10.9	12.6

### 2.1.5 การผลิตแอลคิลเอสเทอร์โดยใช้เอนไซม์ไลเปส

ตัวเร่งปฏิกิริยาชีวภาพได้รับความสนใจในปัจจุบัน และมีความเหมาะสมทางเคมีสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในอนาคต แนวทางใหม่ของไบโอเคมีคอลสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลคือการใช้เอนไซม์ซึ่งกลายเป็นสิ่งที่มีความน่าสนใจอย่างมาก งานวิจัยส่วนมากจะเน้นการแปรชนิดของสารตั้งต้น เช่น ใช้น้ำมันรำข้าว น้ำมันทานตะวัน น้ำมันมะกอก และน้ำมันหล่อลื่น ไลเปสหลายตัวมาจากการตรึงจุลชีพ (microbial strains) ประกอบไปด้วย *Pseudomonas fluorescens*, *Pseudomonas cepacia*, *Rhizomucor miehei*, *Rhizopus oryzae*, *Candida rugosa*,

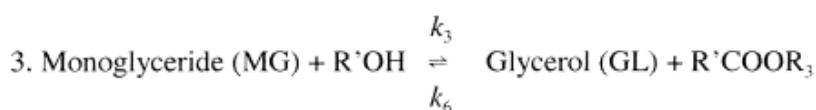
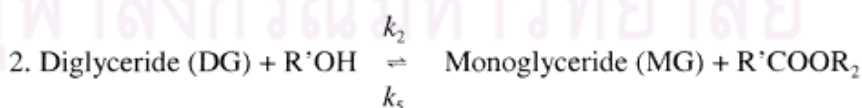
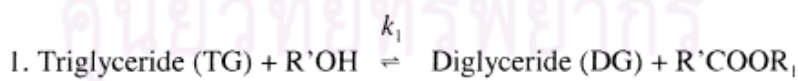
*Thermomyces lanuginosus*, และ *Candida Antarctica* ซึ่งถูกรายงานว่ามีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [10]

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเอนไซม์ ใช้คุณสมบัติในการทำปฏิกิริยาไม่สูงนักกับได้ค่าอัตราการเกิดผลิตภัณฑ์สูง แต่วิธีนี้ยังไม่สามารถนำมาใช้ได้เชิงอุตสาหกรรมในปัจจุบันเนื่องจากเอนไซม์มีราคาแพงและมีปัญหาเรื่องสารปนเปื้อนที่ไม่บริสุทธิ์จะไปกีดกันความสามารถในการเกิดปฏิกิริยา เอนไซม์ถูกตรึงบนตัวรองรับเพื่อให้เป็นตัวเร่งชนิดวิวิธพันธ์ แต่วิธีนี้สามารถเป็นไปได้ถ้าราคาเอนไซม์ถูกลง เช่น เอนไซม์นี้ถูกใช้ในชีวิตประจำวัน ใช้ในกระบวนการผลิตสิ่งทอหรือเครื่องหนัง เป็นต้น [11]

### 2.1.6 กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อฟอร์มตัวเป็นอัลคิลเอสเทอร์ และกลีเซอรอล ชนิดของอัลคิลเอสเทอร์ขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ และชนิดของกรดไขมันอิสระที่อยู่ในน้ำมัน [12]

ไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่มีกิ่งก้านสาขาขนาดใหญ่ไปเป็นกรดไขมันเอสเทอร์ที่มีโมเลกุลเป็นสายโซ่เส้นตรงที่มีขนาดเล็กลงโดยใช้ตัวเร่งหรือกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้ประกอบไปด้วย 3 ขั้นตอน กับการฟอร์มตัวของสารมัธยันต์ของไตรกลีเซอไรด์และโมโนกลีเซอไรด์จะได้ผลิตภัณฑ์คือกรดไขมันเอสเทอร์ 3 โมล และกลีเซอรอล 1 โมล [13] ปฏิกิริยาสามารถย้อนกลับได้เมื่อเข้าสู่สมดุล และการใช้แอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากเกินไป พบว่าจะให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้าเป็นอันดับหนึ่ง และปฏิกิริยาย้อนกลับเป็นอันดับสอง

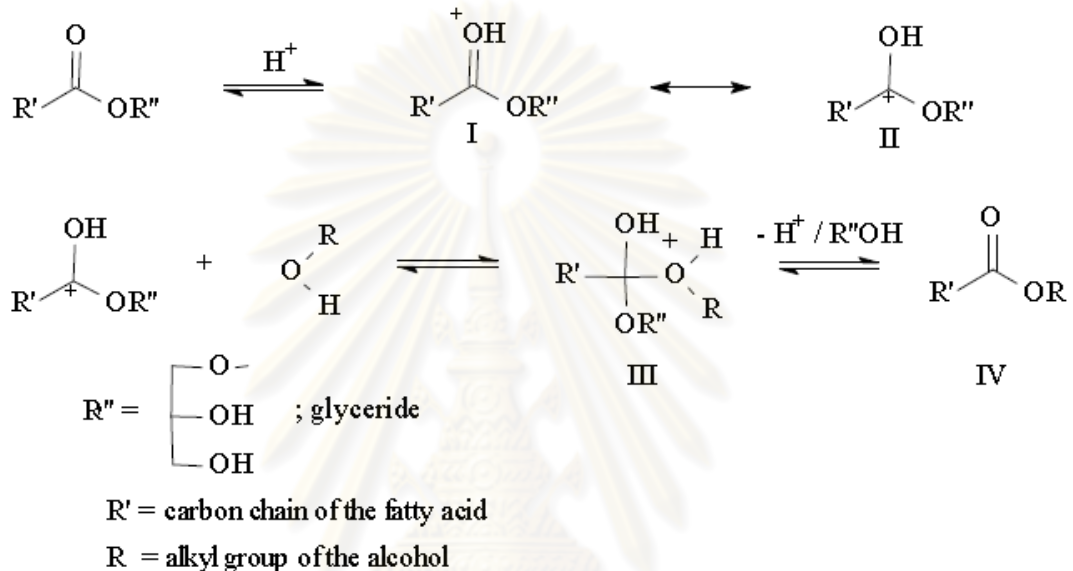


รูปที่ 2 แสดงกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ไปเป็นเอสเทอร์กับกลีเซอรอล [9]



### 2.1.6.1 กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรด [14]

กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งถูกเร่งด้วยกรดบรอนสเตดพบมากในกรดซัลโฟนิก และกรดซัลฟิวริก ตัวเร่งตัวนี้จะให้อัตราการเกิดอัลคิลเอสเทอร์สูง แต่ปฏิกิริยาเกิดช้า และอุณหภูมิโดยทั่วไปสูงถึง 100 องศาเซลเซียส และใช้เวลามากกว่า 3 ชั่วโมงเพื่อค่าการเปลี่ยนแปลงเข้าสู่จุดสิ้นสุด



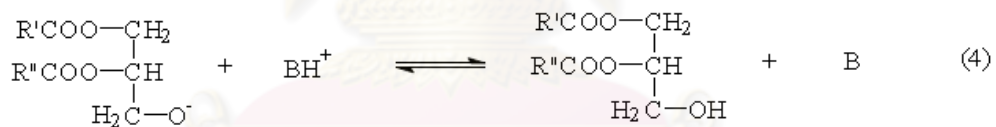
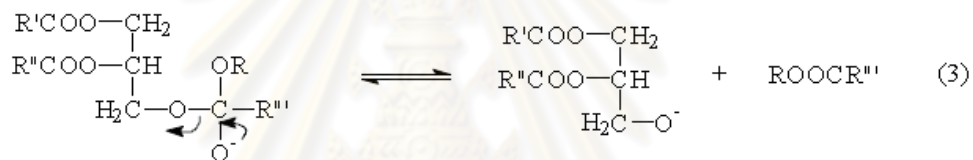
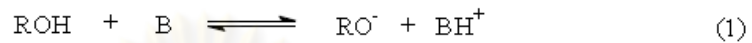
### รูปที่ 3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดของน้ำมันพืช [14]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดของน้ำมันพืช แสดงดังรูปที่ 3 สำหรับโมโนกลีเซอไรด์ อย่างไรก็ตาม มันสามารถอธิบายเพิ่มในส่วนของ ได- และไตรกลีเซอไรด์ได้ด้วยการเกิดโปรโตเนชันของกลุ่มคาร์บอนิลของเอสเทอร์นำไปสู่ carbocation II ซึ่งหลังจากเกิดการกระแทกด้วยนิวเคลียสของแอลกอฮอล์ (nucleophilic attack) ทำให้เกิดสารมัธยันต์ III ที่มีโครงสร้างเตตระฮีดรอล ซึ่งกำจัดกลีเซอรอลไปฟอร์มตัวเป็นเอสเทอร์ IV ใหม่และทำให้เกิดตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{H}^+$  ขึ้นมาใหม่

ตามกลไกนี้กรดคาร์บอกซิลิกสามารถฟอร์มตัวโดยปฏิกิริยาของ carbocation II ซึ่งจะมีน้ำเกิดขึ้นในส่วนผสมจากการทำปฏิกิริยาด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดควรจะทำ ณ สภาวะที่ไม่มีน้ำ เพื่อหลีกเลี่ยงการฟอร์มตัวของกรดคาร์บอกซิลิก ซึ่งส่งผลต่อการลดลงของอัตราการเกิดอัลคิลเอสเทอร์

### 2.1.6.2 กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยต่าง [14]

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยต่างของน้ำมันพืช เกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าเมื่อใช้กรดในการเร่งปฏิกิริยา เนื่องด้วยเหตุผลนี้ รวมถึงความจริงที่ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง มีการกีดกันน้อยกว่าเมื่อใช้กรดเป็นส่วนประกอบ อย่างเช่น อัลคอกไซด์หรือไฮดรอกไซด์ของโลหะที่เป็นต่าง ที่นิยมใช้มากคือ โซเดียม หรือโพแทสเซียมคาร์บอเนต

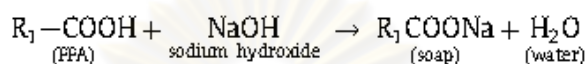


#### รูปที่ 4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยต่างของน้ำมันพืช [14]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาด้วยต่างของน้ำมันพืช แสดงดังรูปที่ 4 ลำดับแรก (Eq.1) คือปฏิกิริยาของต่างกับแอลกอฮอล์ เกิดเป็นอัลคอกไซด์และตัวเร่งที่เป็น protonated catalyst การกระแทกของนิวเคลียสของอัลคอกไซด์ที่กลุ่มคาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นสารมัธยันต์ที่มีโครงสร้างเตตระฮีดรอล (Eq.2) จากที่อัลคิลเอสเทอร์และแอนไอออนที่สอดคล้องกันของไตรกลีเซอไรด์ที่ฟอร์มตัวขึ้นพบว่า (Eq.3) การดีโปรตอน (deprotonate) ครั้งล่าสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดบริเวณส่วนที่ว่าง (Eq.4) ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับโมเลกุลลำดับที่สองของแอลกอฮอล์ เริ่มต้นวงจรการเร่งปฏิกิริยาอื่นอีกรอบ ไตรกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์จะถูกเปลี่ยนแปลงโดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาเดียวกันไปเป็นสารผสมอัลคิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล

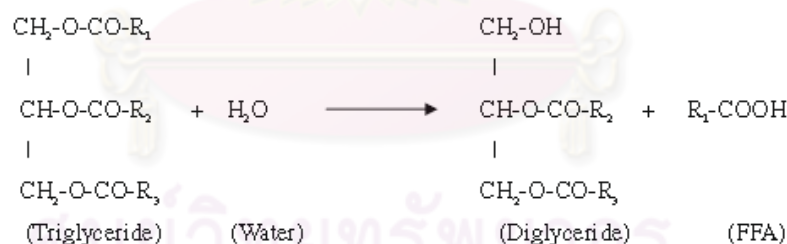
### 2.1.7 กระบวนการ 2 ปฏิกริยา [15]

น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ควรมีปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระปะปนอยู่ในปริมาณน้อย สำหรับปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันด้วยด่าง ตัวเร่งที่เป็นด่างจะเข้าทำปฏิกริยากับกรดไขมันอิสระเกิดการฟอร์มตัวของสบู่ รูปที่ 5 แสดงปฏิกริยาสaponification ของตัวเร่งปฏิกริยา (โซเดียมไฮดรอกไซด์) และกรดไขมันอิสระเกิดการฟอร์มตัวเป็นสบู่และน้ำ



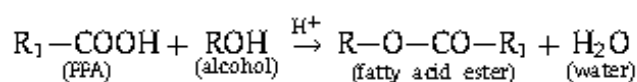
#### รูปที่ 5 ปฏิกริยาสaponification [15]

ปฏิกริยานี้ไม่เป็นที่ต้องการ เนื่องจากสบู่ทำให้อัตราการเกิดเป็นไบโอดีเซลลดลง และยับยั้งการแยกชั้นของเอสเทอร์จากกลีเซอรอล นอกจากนี้ ยังหมายถึงต้องใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกริยาเพิ่มขึ้นด้วย ซึ่งทำให้ระบบมีค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นด้วย น้ำโดยทั่วไปจะมาจากน้ำมันและไขมันสัตว์ หรือเกิดจากการฟอร์มตัวของปฏิกริยาสaponification ซึ่งจะไปหน่วงปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันด้วยปฏิกริยาไฮโดรไลซิส มันสามารถไฮโดรไลซ์ไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นไดกลีเซอไรด์และฟอร์มตัวเป็นกรดไขมันอิสระมากขึ้น ปฏิกริยาไฮโดรไลซิสแสดงดังรูปที่ 6



#### รูปที่ 6 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส [15]

อย่างไรก็ตาม กรดไขมันอิสระสามารถฟอร์มตัวเป็นเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) โดยปฏิกริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันตามด้วยปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันด้วยด่าง ปฏิกริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันมีประโยชน์อย่างมากในการจัดการน้ำมันหรือไขมันสัตว์ที่ค่ากรดไขมันอิสระสูง ดังแสดงในรูปที่ 7



#### รูปที่ 7 ปฏิกริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน [15]

โดยทั่วไป ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดซัลฟิวริก มีค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำและต้องใช้อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันสูง ดังนั้นจึงไม่ได้รับความสนใจมากเท่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยต่าง

## 2.2 วัตถุดิบสำหรับผลิตไบโอดีเซล

### 2.2.1 น้ำมันเหลือทิ้ง

มีงานวิจัยจำนวนมากศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเหลือทิ้งไม่ว่ามาจากการทำอาหาร หรือน้ำมันจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ เพื่ออธิบายข้อดีจากการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันตั้งต้นชนิดนี้ ไม่ว่าจะเป็นการช่วยลดปัญหาเรื่องการนำน้ำมันที่ผ่านการทอดอาหารแล้วมาบริโภคซ้ำ ซึ่งจะส่งผลต่อปัญหาสุขภาพ หรือการเทน้ำมันทิ้งลงสู่แม่น้ำหรือสิ่งแวดล้อมอื่นๆ ซึ่งจะกลายเป็นปัญหาสิ่งแวดล้อมต่อไป แต่การใช้วัตถุดิบชนิดนี้ยังคงมีปัญหาเรื่องกรดไขมันอิสระปรากฏอยู่ ซึ่งกรดไขมันอิสระและน้ำของสารตั้งต้นจะส่งผลให้เกิดสบู่ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรด ตารางที่ 4 แสดงตัวอย่างกรดไขมันที่ปนอยู่ในน้ำมันพืชใช้แล้วจากการทำอาหาร

**ตารางที่ 4** แสดงส่วนประกอบของกรดไขมันและน้ำหนักโมเลกุล (MW) ของน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการทอดอาหารแล้ว [16]

กรดไขมัน	MW	ปริมาณในน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการทอดอาหารแล้ว, %
Palmitic (16:0)	256	11.5
Stearic (18:0)	284	4.0
Oleic (18:1)	282	24.5
Linoleic (18:2)	280	53.0
Linolenic (18:3)	278	7.0

### 2.2.2 ไช้สัตว์ [9]

ไช้สัตว์เป็นพวกไม่ละลายน้ำ ซึ่งเกิดจากการรวมตัวกันของ 1 โมเลกุลีเซอรอล และ 3 โมเลกุลของกรดไขมัน ไช้สัตว์มักมีกรดไขมันที่มีสายโซ่คาร์บอนที่ยาว และมีจำนวนพันธะที่ไม่อิ่มตัว มาก (พันธะคู่) ยกตัวอย่างเช่น ไช้วัว มีส่วนประกอบของกรดไขมันอิ่มตัวมากถึง 50% ของกรดไขมันทั้งหมด ไช้วัวที่มีส่วนประกอบของกรดสเตียริกและปาล์มมิติกที่สูงขึ้น จะทำให้มีคุณสมบัติ ในการหลอมเหลวและความหนืดสูง

#### ตารางที่ 5 คุณสมบัติและส่วนประกอบของไช้วัวดิบ [9]

<b>คุณสมบัติ</b>	
Iodine number	35-48
Saponification number	193-202
Titer, C	40-46
Wiley melting point, C	47-50
<b>ส่วนประกอบของกรดไขมัน, wt.%</b>	
Myristic	2-8
Palmitic	24-37
Stearic	14-29
Oleic	40-50
Linoleic	1-5
<b>ส่วนประกอบของกลีเซอไรด์, mole%</b>	
Total GS3	15-28
Total GS2U	46-52
Total GSU2	20-37
Total GU3	0-2

### 2.2.3 น้ำมันปาล์ม [17]

น้ำมันปาล์มสามารถหาได้ในหลายรูปแบบ ไม่ว่าจะเป็น น้ำมันปาล์มดิบ ปาล์มโอเลอิน ปาล์มสเตียริน เป็นต้น

ส่วนเนื้อปาล์มมีส่วนประกอบประมาณ 70-80% ของน้ำหนักของผล และ 45-50% ของเปลือกปาล์มนี้คือน้ำมัน ส่วนที่เหลือของผลประกอบไปด้วย เปลือก เมล็ด น้ำ และเส้นใยอื่นๆ น้ำมันที่สกัดออกมาแล้วเรียกว่าน้ำมันปาล์มดิบ (CPO)

น้ำมันปาล์มมีส่วนประกอบเหมือนไขและน้ำมันตามธรรมชาติโดยทั่วไป นั่นคือมีส่วนประกอบหลักเป็นไตรกลีเซอไรด์ ได และโมโนกลีเซอไรด์ กรดไขมันอิสระ ความชื้น ผุ่นผง และส่วนประกอบรองลงมาก็เป็นพวกอื่นๆที่ไม่ใช่พวกน้ำมันอิงหลักที่ไม่มีคุณสมบัติในการเกิดสaponification

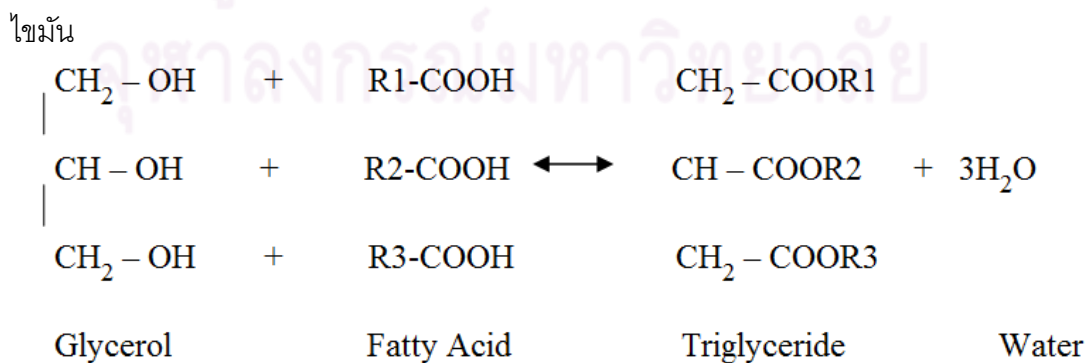


รูปที่ 8 ผลปาล์ม [18]

### ส่วนประกอบของน้ำมันปาล์ม

#### 1. ไตรกลีเซอไรด์

มีส่วนประกอบทางเคมีคือ 1 โมเลกุลของกลีเซอไรด์สร้างพันธะกับ 3 โมเลกุลของกรด



รูปที่ 9 แสดงการฟอร์มตัวของไตรกลีเซอไรด์ [17]

กรดไขมันสามารถมีชนิดเดียวกันหรือแตกต่างกันก็ได้ คุณสมบัติของไตรกลีเซอไรด์ขึ้นอยู่กับความแตกต่างของกรดไขมันที่ประกอบกันจนฟอร์มตัวเป็นไตรกลีเซอไรด์

กรดไขมันโดยส่วนตัวของมันเองมีความแตกต่างกันอันเนื่องมาจากความยาวของสายโซ่และระดับความอิ่มตัว กรดไขมันสายสั้นจะมีจุดหลอมเหลวที่ต่ำกว่าและมีความสามารถละลายน้ำได้มากกว่า ในขณะที่กรดไขมันสายยาวจะมีจุดหลอมเหลวที่สูงขึ้น จุดหลอมเหลวจะขึ้นอยู่กับระดับความไม่อิ่มตัว กรดที่ไม่อิ่มตัวจะมีจุดหลอมเหลวต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับกรดที่อิ่มตัว เมื่อมีความยาวของสายโซ่ใกล้เคียงกัน

กรดไขมันหลักๆที่มีมากในน้ำมันปาล์มคือ C16:0(อิ่มตัว) กรดปาล์มมิติก และC18:1(ไม่อิ่มตัว) กรดโอเลอิก กรดไขมันโดยทั่วไปที่ประกอบในน้ำมันปาล์ม แสดงดังตารางที่ 6

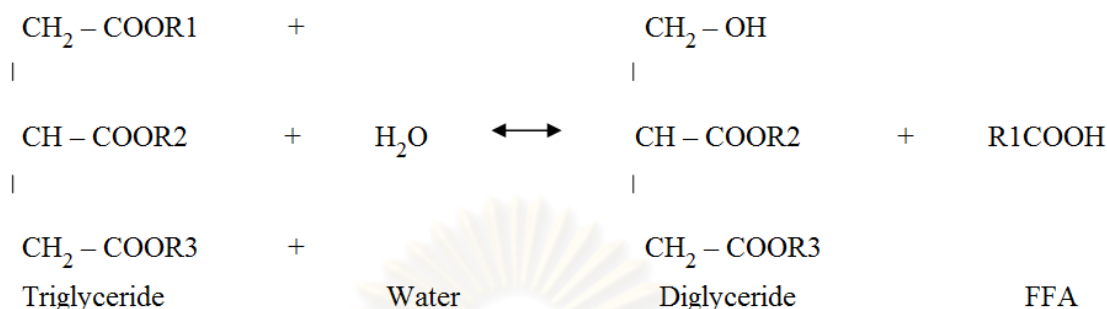
ตารางที่ 6 ส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม [17]

กรดไขมัน	ปริมาณ (%)
Palmitic C16:0	44%
Stearic C18:0	4.5%
Oleic C18:1	39.2%
Linoleic C18:2	10.1%
Myristic C14:0	1.1
Lauric C12:0	0.2%
Others	0.9%

## 2. โมโน และไดกลีเซอไรด์ และกรดไขมันอิสระ

เมื่อมีความร้อนและน้ำเกิดขึ้น ไตรกลีเซอไรด์จะแตกออกโดยกระบวนการไฮโดรไลซิส เพื่อฟอร์มตัวเป็นกรดไขมันอิสระ ดังนั้นอัตราการเกิด โมโน และไดกลีเซอไรด์ และกรดไขมันอิสระ จะมีผลอย่างมากต่อการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันปาล์ม

กระบวนการไฮโดรไลซิสแสดงดังรูปข้างล่าง :



รูปที่ 10 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส [17]

โมโน และไดกลีเซอไรด์ มีปริมาณประมาณ 3 ถึง 6% โดยน้ำหนักของกลีเซอไรด์ในน้ำมัน น้ำมันที่ดีจะมีปริมาณของโมโนและไดกลีเซอไรด์ที่ต่ำกว่า ซึ่งพูดได้ว่ามีความสำคัญมากที่สุดในการกระบวนการแยกส่วน (Fractionation process) เนื่องจากมันมีพฤติกรรมที่ทำให้เกิดอิมัลชัน ยับยั้งการฟอร์มตัวของผลึก และทำการกรองได้ยาก

### 3. ความชื้นและฝุ่น

สิ่งนี้เป็นผลมาจากการกระบวนการบด (Milling practice) การบดที่ดีจะช่วยลดความชื้นและฝุ่นในน้ำมันปาล์ม แต่โดยทั่วไปนั้นจะมีช่วงอยู่ใน 0.25%

### 4. สิ่งเจือปนรอง

สิ่งเจือปนนี้ถูกจัดแบ่งเป็นอีกหมวดหมู่หนึ่ง เนื่องจากสิ่งเจือปนเหล่านี้เป็นไปตามธรรมชาติ แต่ไม่ใช่ไขมันจริง อ้างอิงจากไม่สามารถสaponนิไฟเคชันได้ ซึ่งประกอบไปด้วย Caroteneoids, Tocopherols, Sterols, Polar Lipids และสิ่งเจือปนสิ่งเจือปนซึ่งประกอบอยู่ในน้ำมันปาล์มดิบ (CPO) ดังแสดงในตารางที่ 7



### ตารางที่ 7 สิ่งเจือปนในน้ำมันปาล์มดิบ (CPO) [17]

Substances	Content
กรดไขมันอิสระ ,FFA	3 - 5%
ยางเหนียว (phospholipids, phosphotides)	300 ppm
ฝุ่นต่างๆ	0.01%
เปลือกปาล์ม	Trace
ความชื้น และสิ่งเจือปนต่างๆ	0.15%
โลหะที่อยู่ในสิ่งมีชีวิต	0.50%
ผลิตภัณฑ์ที่เกิดออกซิเดชัน	Trace
คาร์โบทีนอยด์ทั้งหมด	500 - 1000 mg/ke

### 2.2.4 น้ำมันถั่วเหลือง [10]

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองเป็นที่นิยมมาก นักวิจัยหลายท่านพยายามเจาะจงหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา เช่น ระบบการเร่งปฏิกิริยา ชนิดของตัวทำละลาย และตัวรองรับ น้ำมันถั่วเหลืองมีกรดไขมันหลักๆ 5 ตัวด้วยกันคือ กรดปาล์มมิติก (palmitic acid) และกรดโอเลอิก (oleic acid) ซึ่งมีปริมาณพอๆกัน กรดไลโนลินิก (linolenic acid) ประมาณ 13% กรดไลโนลีนิก (linoleic acid) ประมาณ 55% และกรดสเตียริก (stearic acid) ประมาณ 4% ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันถั่วเหลืองจะมีความสามารถในการสลายตัวเพิ่มขึ้น จุดวาบไฟเพิ่มขึ้น มีความเป็นพิษลดลง และมีค่าหล่อลื่นเพิ่มขึ้น น้ำมันถั่วเหลืองมีค่าไอโอดีนสูง เมื่อเปรียบเทียบกับสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลชนิดอื่นๆ (สังเกตว่ามีค่าระดับความอึดตัวต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันชนิดอื่น เช่นน้ำมันเมล็ดเรพ และคาโนลา) แต่ก็ยังไม่มียานวิจัยที่ยืนยันชัดเจนว่าความเสถียรในการออกซิเดทีฟของไบโอดีเซลมีผลมาจากค่าไอโอดีนซึ่งจะส่งผลต่อค่าความเสถียรของมัน ค่าไอโอดีนเป็นตัววัดระดับความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันในน้ำมัน ซึ่งเมื่อมีกรดไขมันอิ่มตัวมากขึ้นจะทำให้ความว่องไวในการเกิดออกซิเดชันลดลง



รูปที่ 11 ถั่วเหลือง [19]

## 2.2.5 น้ำมันมะพร้าว [20]

น้ำมันมะพร้าวประกอบไปด้วยน้ำมันที่อิ่มตัว จากตารางที่ 8 แสดงให้เห็นว่าน้ำมันมะพร้าวมีกรดไขมันอิ่มตัวประมาณ 92% มาจากกรดคาโปรอิก (caproic) จนถึง สเตียริก (stearic) และมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวเพียงราวๆ 8% ซึ่งประกอบไปด้วยโอเลอิก (oleic acid) และไลโนเลอิก (linoleic acid)



รูปที่ 12 มะพร้าว [21]

น้ำมันมะพร้าวเป็นที่รู้จักกันว่ามีประโยชน์เนื่องจากมีส่วนประกอบของกรดไขมันที่เป็นที่ต้องการในอุตสาหกรรมโพลีโอะเคมิคอลล (oleochemical industry) ซึ่งกรดไขมัน C12 และ C14 เป็นที่ต้องการ ตารางที่ 8 แสดงส่วนประกอบของกรดไขมันน้ำมันมะพร้าว

กรดไขมัน คาโปรอิก (caproic) จนถึง คาพริก (capric) (C6-C10) เมื่อแยกส่วนมีส่วนประกอบประมาณ 15% ที่เป็นวัตถุดิบที่ดีต่อการนำไปใช้เป็น plasticizer range alcohol และสำหรับ polyol esters นอกจากนี้ยังเป็นน้ำมันคุณภาพสูงสำหรับเครื่องยนต์เจ็ท และสำหรับสารหล่อลื่นรุ่นใหม่ อัตราส่วนของกรดชนิดนี้ถือเป็นวัตถุดิบสำหรับอุตสาหกรรมของไตรกลีเซอไรด์ที่มีสายโซ่ยาวปานกลาง

กรดไขมัน C12-C18 มีอัตราส่วนประมาณ 85% ของกรดไขมันที่ปรากฏอยู่ในน้ำมันมะพร้าว ซึ่งเป็นวัตถุดิบหลักที่ใช้ในอุตสาหกรรมโพลีโอะเคมิคอลล

ตารางที่ 8 ส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันมะพร้าว [20]

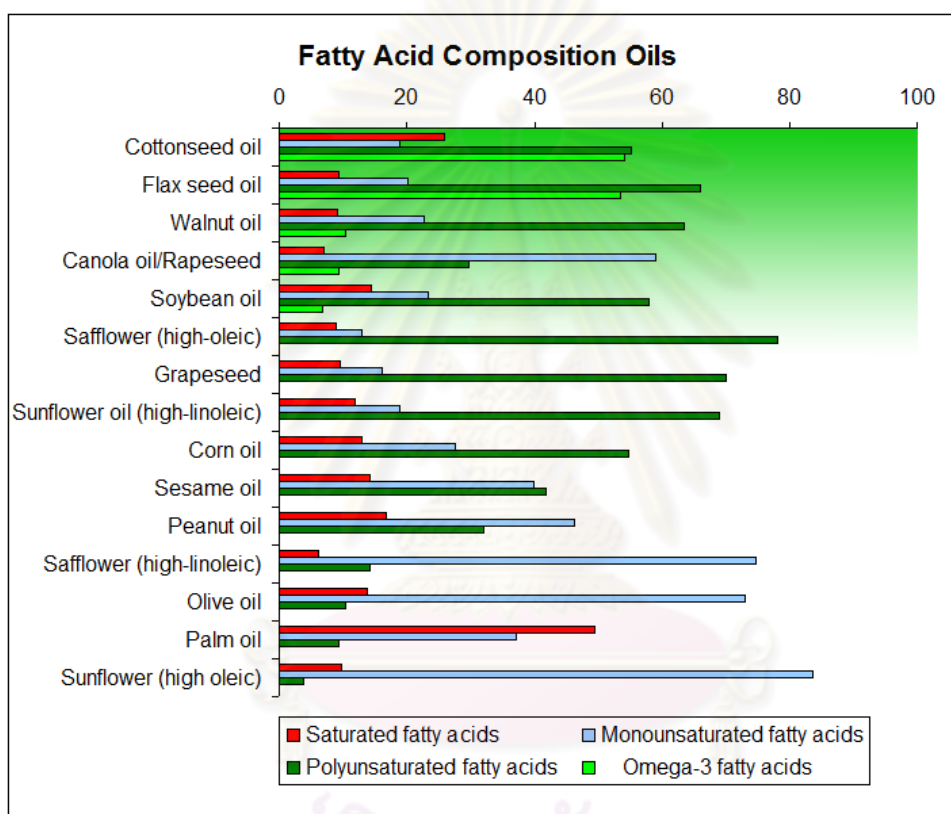
กรดไขมัน	สูตรโมเลกุล	สัดส่วนในน้ำมันมะพร้าว (%)
Caproic	$C_6H_{12}O_2$	0.2–0.8
Caprylic	$C_8H_{16}O_2$	6–9
Capric	$C_{10}H_{20}O_2$	6–10
Lauric	$C_{12}H_{24}O_2$	46–50
Myristic	$C_{14}H_{28}O_2$	17–19
Palmitic	$C_{16}H_{32}O_2$	8–10
Stearic	$C_{18}H_{36}O_2$	2–3
Oleic	$C_{18}H_{34}O_2$	5–7
Linoleic	$C_{18}H_{32}O_2$	1–2.5

ตารางที่ 9 คุณสมบัติทางฟิสิกส์บางตัวของน้ำมันมะพร้าวดิบ [22]

คุณสมบัติ	น้ำมันมะพร้าวดิบ (CCO)
ความหนาแน่นที่ 27 °C (g/ml)	0.909
ความหนืดเชิงจลนพลศาสตร์ ( $mm^2/s$ )	24.85
กรดไขมันอิสระ (%)	2.25 (as lauric acid)
ความชื้น (%)	0.17

## 2.3 ส่วนประกอบทางเคมีของน้ำมันและไขสัตว์

น้ำมันพืชหรือไขสัตว์โดยทั่วไปคือเอสเทอร์ของกรดโมโนคาร์บอกซีลิก (monocarboxylic acids) ที่อิ่มตัว และไม่อิ่มตัว กับ trihydric alcohol glyceride เอสเทอร์ชนิดนี้มักถูกเรียกว่าไตรกลีเซอไรด์ รูปที่ 13 แสดงส่วนประกอบแสดงกรดไขมันที่อิ่มตัว และไม่อิ่มของน้ำมันแต่ละชนิด ตารางที่ 10 แสดงส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันชนิดต่างๆ ตารางที่ 11 คุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงไบโอดีเซลที่องค์ประกอบกรดไขมันแตกต่างกัน



รูปที่ 13 แสดงส่วนประกอบแสดงกรดไขมันที่อิ่มตัวและไม่อิ่มของน้ำมันแต่ละชนิด [23]

ตารางที่ 10 แสดงส่วนประกอบของกรดไขมันในน้ำมันชนิดต่างๆ [8]

fatty acid	fatty acid composition, wt %							
	myristic	palmitic	palmitoleic	stearic	oleic	linoleic	linolenic	sat.
	14:00 <sup>a</sup>	16:00	16:01	18:00	18:01	18:02	18:03	(%)
rapeseed oil		3.5		0.9	64.4	22.3	8.2	4.4
virgin olive oil		9.2	0.8	3.4	80.4	4.5	0.6	12.6
sunflower oil		6		4.2	18.7	69.3		10.2
safflower oil		5.2		2.2	76.3	16.2		7.4
soybean	0.1	10.6		4.8	22.5	52.3	8.2	15.5
palm oil	1.2	47.9		4.2	37	9.1	0.3	53.3
choice white grease		23.3	3.5	11	47.1	11	1	37.8
poultry fat		22.2	8.4	5.1	42.3	19.3	1	35.7
lard	1.7	17.3	1.9	15.6	42.5	9.2	0.4	34.6
edible tallow	4.8	28.4		14.8	44.6	2.7		52
yellow grease	2.4	23.2	3.8	13	44.3	7	0.7	38.6
brown grease	1.7	22.8	3.1	12.5	42.4	12.1	0.8	37

<sup>a</sup> 14:00, the alkyl chain contains 14 carbons and zero double bonds.

ตารางที่ 11 คุณสมบัติ น้ำมันเชื้อเพลิงไบโอดีเซลที่องค์ประกอบกรดไขมันแตกต่างกัน [24]

ชนิดของกรดไขมัน	อิ่มตัว (12:0, 14:0, 16:0, 18:0, 20:0, 22:0)	ไม่อิ่มตัว 1 พันธะ (16:1, 18:1, 20:1, 22:1)	ไม่อิ่มตัวหลายพันธะ หลายพันธะ (18:2, 18:3)
ค่าซีเทน	สูง	ปานกลาง	ต่ำ
จุดขุ่น	สูง	ปานกลาง	ต่ำ
เสถียรภาพต่อการ เกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน	สูง	ปานกลาง	ต่ำ
NOX Emission	ลดลง	เพิ่มขึ้นเล็กน้อย	เพิ่มขึ้นอย่างมาก

## 2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

งานวิจัยที่เกี่ยวข้องจะแบ่งเป็น 3 ส่วนด้วยกันคือ ส่วนแรกเป็นงานวิจัยที่ใช้กรดซัลฟิวริกในการทำปฏิกิริยา ส่วนที่สองเป็นงานวิจัยที่ใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับ และส่วนสุดท้ายเป็นงานวิจัยเรื่องผลกระทบจากน้ำต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

### 2.4.1 งานวิจัยที่ใช้กรดซัลฟิวริกในการทำปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ. 2008 Marchetti และคณะ ได้ทำการศึกษาการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเมื่อใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยาแทนเมทานอลเนื่องจากความเป็นพิษน้อยกว่า และปลอดภัยกว่าในการใช้งาน สารตั้งต้นที่ใช้คือ กรดโอเลอิคผสมกับน้ำมันทานตะวันที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้ว เพื่อศึกษาผลกระทบของ อุณหภูมิ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน พบว่าอุณหภูมิมีผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เมื่อ ทดลองที่ 35 45 และ 55 องศาเซลเซียส ณ สภาวะการทดลองเดียวกัน (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.261% อัตราส่วนเชิงโมลาร์ 6.125:1 กรดไขมันอิสระเริ่มต้น 10.684% ความเร็วรอบ 200 รอบต่อนาที เวลาในการทำปฏิกิริยา 240 นาที) โดยพบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่า conversion FFA เพิ่มขึ้นด้วย และมีพฤติกรรมเป็นระบบดูดความร้อน เมื่อเปลี่ยนมาแปรค่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (1.026 2.261 และ 5.139%w/w) ณ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส พบว่าการเปลี่ยนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการทำปฏิกิริยาเริ่มต้นเท่านั้น แต่ไม่ได้ส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระสุดท้าย เนื่องจากได้ค่าเดียวกัน ส่วนเมื่อทดลองการแปรค่าของอัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน (10.052:1, 6.126:1 และ 4.212:1) ณ อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.261% พบว่าที่อัตราส่วนต่ำปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเร็วกว่าแต่มีค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระต่ำกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้อัตราส่วนที่มีค่าสูงกว่า ซึ่งถึงแม้จะได้ค่าเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระสูงกว่าแต่อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้า ซึ่งไม่ตรงตามหลักที่ว่า การเพิ่มปริมาณแอลกอฮอล์จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น อาจจะเป็นเนื่องมาจากเวลาในการทำปฏิกิริยายังไม่พอเพียง [3]

#### 2.4.2 งานวิจัยที่ใช้ถ่านกัมมันต์เป็นตัวรองรับ

ในปี ค.ศ. 2009 GAN Mengyu ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเหลือง ที่ได้จากกรดไขมัน (Acid value 40.06 mg KOH/g หรือประมาณ 20% โดยน้ำหนัก) กับเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$  โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติเริ่มต้นดังตารางที่ 12 วัดโดยวิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน

ตารางที่ 12 แสดงคุณสมบัติเริ่มต้นของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทดลองของ GAN Mengyu [7]

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	เส้นผ่านศูนย์กลางรู พรุนสูงสุด (nm)	ปริมาตรรูพรุน( $\text{ml}/\text{g}$ )
ถ่านกัมมันต์ (AC)	1410	5.4	0.54
$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$	736	4.2	0.26

เมื่อเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาของ  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$  กับ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (liq.) ณ อุณหภูมิ 368.15 K ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 5.5% อัตราส่วนเชิงโมล เมทานอล/FFA 15:1 พบว่าในตอนเริ่มต้นปฏิกิริยา  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (liq.) ทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าจนกระทั่งเวลาผ่านไป 4 ชั่วโมง หลังจากนั้น  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$  จึงจะได้ค่า conversion FFA สูงกว่า นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งมีความสะดวกในการใช้ซ้ำมากกว่าเนื่องจากสามารถแยกจากผลิตภัณฑ์และนำกลับใช้ใหม่ได้ เมื่อทดลองแปรค่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 0-7.5% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ณ สภาวะ อุณหภูมิ 368.15K อัตราส่วนเชิงโมล เมทานอล/FFA 18:1 พบว่าค่า conversion FFA เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งจนถึง 3% หลังจากนั้นการเพิ่มขึ้นของปริมาณตัวเร่งไม่มีผลต่อการเพิ่ม conversion FFA เมื่อทดลองแปรค่าอัตราส่วนเชิงโมล เมทานอล/FFA (9:1, 12:1, 15:1, 18:1 และ 21:1) โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3.5% พบว่าการเพิ่มปริมาณเมทานอลมีผลทำให้การทำปฏิกิริยาเร็วขึ้น ในขณะที่อุณหภูมิซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ได้ทดลองโดยแปรค่าในช่วง 338.15K จนถึง 368.15K อัตราการการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดลองการใช้ซ้ำจำนวน 4 รอบ พบว่าหลังจากหลังจากทำปฏิกิริยารอบแรกความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยาลดลงมากแต่หลังจากนั้นในรอบ 2-4 จะมีค่าค่อยๆลดลง [7]

### 2.4.3 งานวิจัยเรื่องผลกระทบจากน้ำต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ใน ค.ศ. 2010 Ji-Yeon Park ได้ศึกษาผลของน้ำที่มีต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกและน้ำมันที่มีความเป็นกรดสูงกับเมทานอล โดยใช้ Amberlyst-15 และ  $H_2SO_4$  (liq.) ณ สภาวะที่ใช้ในการศึกษาคืออัตราส่วนเชิงโมลาร์ของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ 1:3 และ 1:6 ส่วน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 ถึง 80 องศาเซลเซียส อัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีค่าลดลง เมื่อปริมาณน้ำเริ่มต้นมีค่า 20% ของน้ำมัน โดยอัตราการเข้าทำปฏิกิริยาของ Amberlyst-15 ลดลงเร็วกว่าใช้กรดซัลฟิวริกเนื่องการเกิด poisoning ของด้านที่เป็นกรดอันเกิดจากน้ำ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดซัลฟิวริกไม่พบผลกระทบจากน้ำเมื่อมีน้ำเพิ่มขึ้นมา 5% ณ สภาวะ อัตราส่วนน้ำมันต่อเมทานอล 1:6 [25]

ในปี ค.ศ. 2010 Pisarello ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาลำดับที่สองของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน หรือก็คือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งอาจเกิดผลกระทบต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยทำการทดลอง ณ สภาวะ ความเป็นกรดของน้ำมันพืช 18% อัตราส่วนเชิงโมลาร์ของเอทานอล:FFA 15:1 ปริมาณกรดซัลฟิวริก 0.2 vol% อุณหภูมิในการทดลอง  $70^{\circ}C$  โดยเริ่มต้นน้ำมันวัตถุดิบไม่มีโมโนและไดกลีเซอไรด์ สิบนาทีก่อนเริ่มปฏิกิริยาพบไดกลีเซอไรด์ 2.1 wt.% ในขณะที่โมโนกลีเซอไรด์ยังไม่พบ ณ เวลานี้ หลังจากทำปฏิกิริยาไปสองชั่วโมงระบบประกอบไปด้วยโมโนกลีเซอไรด์ 1.02 wt.% และ ไดกลีเซอไรด์ 7.4 wt.% นอกจากนี้ยังพบการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของน้ำและกรดไขมันอิสระอีกด้วยเมื่อเวลาผ่านไป ในขณะที่ค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ยังคงสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง แสดงให้เห็นว่าในระหว่างเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ได้มีปฏิกิริยาอื่นเกิดขึ้นด้วย และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสทำให้เกิดการฟอร์มตัวของไดกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ และกรดไขมันอิสระ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทำให้เกิดการฟอร์มตัวของเอสเทอร์และสารมัธยันต์อื่นๆ (ได-โมโนกลีเซอไรด์ และ กลีเซอรอล) ปริมาณของเอสเทอร์จำนวนมากเกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดเมื่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ไม่ส่งผลต่อไตรกลีเซอไรด์ [1]



ตารางที่ 13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรด

Material	Method	Condition			Result	Ref
		Temp (°C)	Rx Time (hr)	Molar ratio		
1. Sunflower oil, coconut oil 2. Methanol and ethanol 96% 3. Sulfuric acid	Conventional (homogeneous catalyst)	70	4	alcohol/ FFA 15:1, 8:1 and 7:1	Reduce acid value from 18% in the beginner to 1.32%	[1]
1. Sunflower oil 2. Methanol 3. Sulfuric acid	Conventional (homogeneous catalyst)	60	2	methanol/oleic acid 60:1	Reduce acid value from 7 mg KOH/g oil in the beginner to <1 mg KOH/g	[26]
1. Refined sunflower oil with pure oleic acid 2. Anhydrous ethanol 3. Sulfuric acid (98%)	Conventional (homogeneous catalyst)	35, 45 and 55	4	alcohol/ oil 10.052, 6.126, 4.212.	Reduce FFAs content 10.684%. in the beginner to 0.54%	[27]
1. Soybean oil (SBO) and waste cooking oil (WCO) 2. Refluxing methanol 3. Amberlyst-15	Conventional (heterogeneous catalyst)	60	4	methanol: oleic acid 25:1	Reduce acid value from 5.1 mg KOH/g oil in the beginner to 0.5 mg KOH/g	[28]

Material	Method	Condition			Result	Ref
		Temp (°C)	Rx Time (hr)	Molar ratio		
1. Tung oil 2. Methanol 3. Ion-exchange resins	Conventional (heterogeneous catalyst)	65	4	alcohol/ oil 8:1	Reduce acid value from 7 g KOH/kg oil in the beginner to 0.70 mg KOH/g	[29]
1. 10% of oleic acid and 90% of refined sunflower oil in order to obtain acid oil. 2. Ethanol anhydrous 3. Dowex monosphere 550 A resin	Conventional (heterogeneous catalyst)	55	4	alcohol/ oil 6.128:1	Reduce amount of FFAs 10.684% in the beginner to 0.8 %	[3]
1. Zanthoxylum bungeanum seed oil (ZSO) with high FFA 2. Methanol 3. Ferric sulfate	Conventional (heterogeneous catalyst)	95	2	methanol-to- FFA 40.91:1	Reduce acid value from 41.02 mg KOH/g oil in the beginner to 1.59 mg KOH/g	[30]
1. Zanthoxylum bungeanum seed oil (ZSO) with high FFA 2. Methanol 3. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Conventional (homogeneous catalyst)	60	1.34	methanol-to- oil 24:1	Reduce acid value from 45.51 mg KOH/g oil in the beginner to 1.16 mg KOH/g	[31]

Material	Method	Condition			Result	Ref
		Temp (°C)	Rx Time (hr)	Molar ratio		
1. Acid oil containing about 60 wt.% free fatty acids 2. Methanol 3. $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2\text{-TiO}_2/\text{La}^{3+}$	Conventional (heterogeneous catalyst)	200	2	alcohol/oil 15:1	Reduce acid value from 119.58 mg KOH/g oil in the until the content of FAMES reached 96.24%.	[32]
1. Tricaprylin and caprylic acid 2. Ethanol 3. WZ, SZ, and TiZ as catalysts	Conventional (heterogeneous catalyst)	120	8	alcohol/oil 6.9:1	The conversion of caprylic acid decreased to 22%	[4]
1. Palmitic acid +sunflower oil 2. Methanol 3. A silica-supported SAC-13, SZ, WZ, silica-alumina	Conventional (heterogeneous catalyst)	400-600	7	0.792	Get PA conversion 80%	[33]
1. Oleic acid (pure and added to soybean oil) 2. Ethanol 3. $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Conventional (heterogeneous catalyst)	75	12	ethanol: oleic acid 120:1	Get ester conversion 70%	[2]

Material	Method	Condition			Result	Ref
		Temp (°C)	Rx Time (hr)	Molar ratio		
1. Refined sunflower oil (initial amount of FFA of 9.9% w/w.) 2. Ethanol 3. Solid resin, Dowex monosphere 550 A	Conventional (heterogeneous catalyst)	30 -55	4	4.2:1, 5.01:1, 6.1:1	A final conversion over 90%.	[34]
1. Ricinoleic acid 2. Methanol 3. Carbon supported C/PANI-S	Conventional (heterogeneous catalyst)	60	7	methanol/ ricinoleic acid 29:1	The activity is found to be 82.5%	[6]
1. Oleic acid 2. Methanol 3. (WO) <sub>x</sub> /ZrO <sub>2</sub> nanoparticles on the surface of MCM-41 support	Conventional (heterogeneous catalyst)	65	24	methanol/ oleic acid 67:1	Conversion values close to 100%.	[35]

## บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

### 3.1 วิธีการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้เป็นการชี้วัดปัจจัยที่ส่งผลกระทบต่อกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกซึ่งละลายในน้ำมันปาล์มคุณภาพเชิงพาณิชย์ซึ่งทำปฏิกิริยากับเอทานอล รวมถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4/AC$  พร้อมทั้งศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา จากนั้นจึงทำการตรวจสอบคุณภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยแบ่งขั้นตอนการดำเนินงานดังนี้

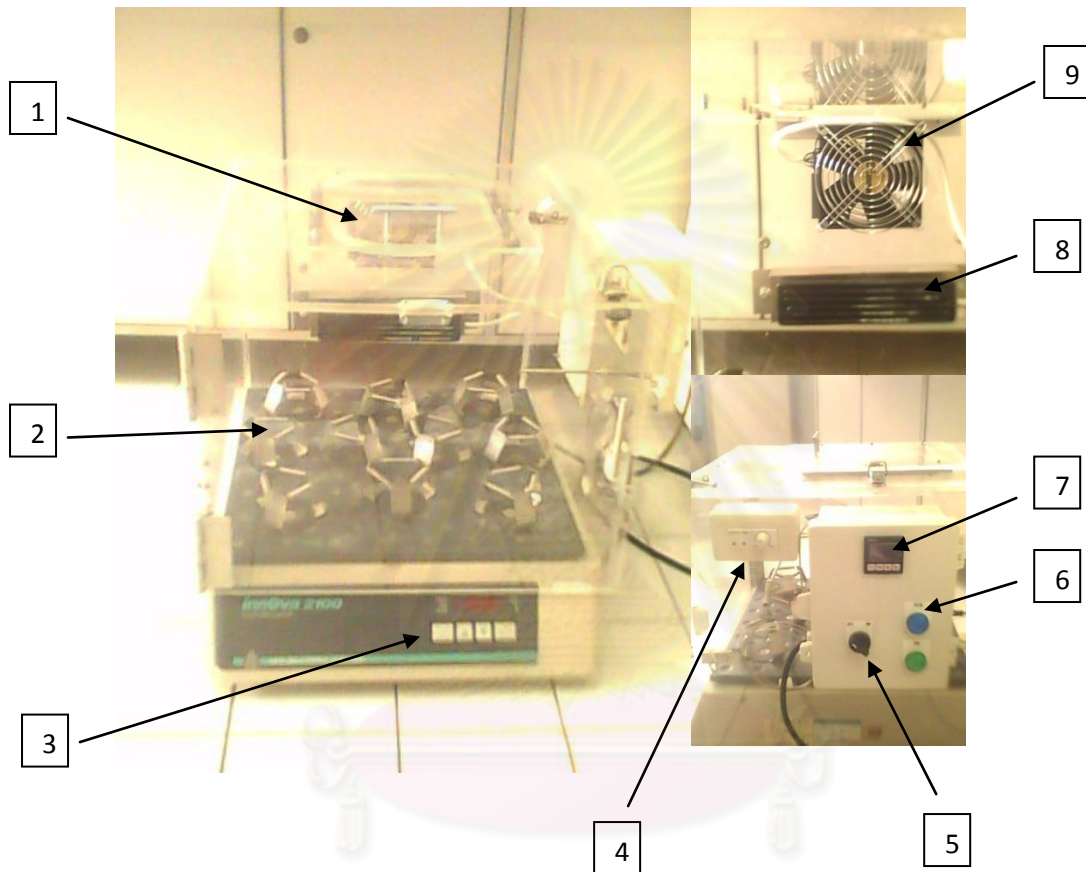
- 3.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง
- 3.1.2 การทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ สภาวะการทดลองต่างๆ
- 3.1.3 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน
- 3.1.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

### 3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	บริษัท	คุณลักษณะ
กรดซัลฟิวริก	Science Diagnostic Materials Co., Ltd.	95-97% GR iso
เอทานอล	ARSOM CO., LTD.	>99.8%v/v
2-โพรพานอล	ARSOM CO., LTD.	Analysisensure ACS ISO reag.PH
ฟีนอล์ฟทาลีน	Science Diagnostic Materials Co., Ltd.	Solution 1% in ethanol
โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	MERCK CO., LTD.	
กรดโอเลอิก	ARSOM CO., LTD.	
น้ำมันปาล์ม	OLEEN CO.,LTD.	
ถ่านกัมมันต์	C.GIGANTIC carbon CO., LTD.	

### 3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน คือ เครื่องเขย่า (Shaker) รุ่น innova R100 ซึ่งถูกปรับแต่งสำหรับทำปฏิกิริยา โดยการเพิ่มในส่วนจากระบบควบคุมอุณหภูมิ ซึ่งประกอบไปด้วยระบบต่างๆดังรูป



รูปที่ 14 แสดงส่วนประกอบของเครื่องที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

- |  |                                    |
|--|------------------------------------|
| 1. ฝาเปิด-ปิดสำหรับเก็บสารตัวอย่าง         | 5. ปุ่มเปิด-ปิด ระบบควบคุมอุณหภูมิ |
| 2. ตัวจับขวดรูปชมพู่                       | 6. ไฟแสดงระบบการทำงาน              |
| 3. ปุ่มปรับระบบความเร็วรอบในการทำปฏิกิริยา | 7. ปุ่มปรับอุณหภูมิ                |
| 4. ปุ่มเปิด-ปิดพัดลมปรับอากาศ              | 8. ขดลวดความร้อน                   |
|  | 9. พัดลมปรับอากาศ                  |

### 3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง

3.4.1 วัดจุดอิ่มตัวของถ่านกัมมันต์เพื่อนำมาคำนวณปริมาตรของสารละลายกรดที่สามารถดูดซับบนถ่านกัมมันต์ได้อิ่มตัวพอดี เทียบเป็นหน่วยปริมาตรต่อกรัม โดยการหยดน้ำกลั่นบนถ่านกัมมันต์ลงไปเรื่อยๆ จนกว่าถ่านจะไม่ดูดซับน้ำ ซึ่งมีค่าประมาณ 0.55 มิลลิลิตรต่อกรัม

3.4.2 เตรียมสารละลายกรดซัลฟิวริกความเข้มข้น 5, 10 และ 20% โดยน้ำหนักของสารละลาย

3.4.3 นำสารละลายกรดที่เตรียมไว้มาหยดลงบนถ่านกัมมันต์ โดยระหว่างค่อยๆหยด ให้ใช้ช้อนคนสาร คนไปมาเพื่อให้เกิดการดูดซับอย่างทั่วถึง

3.4.4 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้แล้วไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเก็บในโถดูดความชื้น

### 3.5 การทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ระบบแบบกะ (Batch system)

3.5.1 เตรียมน้ำมันตั้งต้นโดยการผสม 10% กรดโอเลอิคผสมกับ 90% น้ำมันปาล์มที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้ว คิดเทียบโดยน้ำหนัก (ไม่ต้องต้มไล่น้ำน้ำมันตั้งต้นก่อนเนื่องจากน้ำมันที่นำมาใช้ในการทดลองระดับห้องปฏิบัติการไม่มีน้ำปนอยู่)

3.5.2 นำน้ำมันตั้งต้นที่เตรียมไว้มาเทใส่ขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร ในปริมาตรใบละ 60 กรัม นำไปอุ่นในอุปรกรณ์ที่ใช้ทำการทดลอง ณ อุณหภูมิที่ต้องการทดลอง (60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส)

3.5.3 เตรียมเอทานอลสำหรับทำปฏิกิริยาในอัตราส่วนเชิงโมล น้ำมันต่อเอทานอล 1:9 นำไปผสมกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 0, 5, 10 และ 20% โดยน้ำหนักของสารละลาย ซึ่งใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาตามแต่สภาวะที่ต้องการทดลอง (0, 2, 4, 6, 8 และ 10% โดยน้ำหนักของน้ำมัน)

3.5.4 นำส่วนผสมระหว่างเอทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยา เทใส่ลงในน้ำมันตั้งต้นเมื่อเห็นว่าน้ำมันตั้งต้นถึงอุณหภูมิที่ต้องการแล้ว

3.5.5 เก็บตัวอย่างสารทุกๆ 2 ชั่วโมง เพื่อใช้สำหรับวัดค่าความเป็นกรด และอัตราการเกิดเอสเทอร์ ณ เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ

3.5.6 นำสารผลิตภัณฑ์ที่เก็บได้ มาผ่านขั้นตอนการล้างน้ำ และการเหวี่ยงแยก โดยใช้เครื่อง Centrifuge เพื่อล้างสารละลายที่ปนมากับไบโอดีเซลออก หลังจากนั้นก็จะได้สารผลิตภัณฑ์นำไปวัดคุณสมบัติต่างๆได้

### 3.6 การวิเคราะห์สารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

การวัดคุณสมบัติของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น แบ่งเป็นสองส่วนหลักๆ ด้วยกันคือ ส่วนแรกเป็นการวัดค่าความเป็นกรด (acid value, mL KOH/g) เพื่อนำมาคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) ส่วนที่สองคือวัดอัตราการเกิดเอสเทอร์ (ester yield) ของสารผลิตภัณฑ์

#### 3.6.1 วิธีการวัดค่าความเป็นกรด (acid value)

- 1) เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1%w/v หรือประมาณ 0.0178 mol/L
- 2) เติมสารตัวอย่างที่ต้องการวัดลงในขวดรูปชมพู่ และชั่งน้ำหนักเก็บค่าของสารตัวอย่างไว้ จากนั้นเติมสารโพรพานอลปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงไป
- 3) เติมสารอินดิเคเตอร์ (สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน) ลงไป 5 หยด
- 4) ค่อยๆหยดสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ลงไปโดยต้องเขย่าขวดรูปชมพู่ไปพลางๆด้วยเพื่อให้เกิดการผสมกันอย่างทั่วถึง เมื่อสารละลายเริ่มกลายเป็นสีชมพูคงค้างไว้ 30 วินาที ก็ให้จดปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ เพื่อนำไปคำนวณ



สูตรการคำนวณหาค่าความเป็นกรด (acid value)

$$\text{Acid value} = \frac{V \times 1000 \times M_w \times C}{W}$$

ซึ่งค่าความเป็นกรด (acid value) มีหน่วยเป็น mL KOH/g; V คือ ปริมาตรของสารละลาย KOH ที่ใช้ในการไตเตรท ในหน่วย mL;  $M_w$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของ KOH ในหน่วย g/mol; C คือความเข้มข้นของสารละลาย KOH ในหน่วย mol/L

### 3.6.2 การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA)

ค่า conversion FFA สามารถคำนวณได้จากสูตร

$$\text{conversion FFA} = \frac{\text{Initial acid value} - \text{acid value at t time}}{\text{Initial acid value}}$$

ซึ่ง t คือ เวลาในการเก็บสารตัวอย่าง ในหน่วยชั่วโมง

### 3.6.3 การคำนวณค่าอัตราส่วนการเกิดเอทิลเอสเทอร์ (Ethyl Ester Yield)

ปริมาณของเอทิลเอสเทอร์ถูกวัดค่าโดยเครื่อง Gas Chromatograph รุ่น Shimadzu Model C-R8A ถูกต่อเข้ากับ Flame ionization detector โดยใช้โปรแกรม อุณหภูมิ (INJ temp 280 °C, DET Temp 280 °C, Oven Temp 150 °C (hold 5 min.) to 250 °C at 5 °C/min. (hold 5 min.) carrier gas - helium (He) make-up gas - nitrogen (N<sub>2</sub>)) สูตรการคำนวณหาอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์

$$\% \text{Yield of ethyl ester} = \frac{\text{Weight of ethyl ester}}{\text{Weight of raw material}} \times 100$$

น้ำหนักของเอสเทอร์คำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับพื้นที่ใต้กราฟของสารเอทิลเอสเทอร์มาตรฐาน

### 3.7 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 3.7.1 X-ray powder diffraction measurement (XRD)

X-ray diffraction ใช้เพื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเครื่อง X-Ray Diffractometer รุ่น SIEMENS Model D500G วัดในสถานะ Cu K $\alpha$  radiation ( $k= 1.54056 \text{ \AA}$ ,  $1.54439 \text{ \AA}$  และ  $1.39222 \text{ \AA}$ , KV=30, MA=30) มุมสแกน ( $2\theta$ ) จาก  $10^\circ$  ถึง  $80^\circ$  กับ ค่า scan-step คือ  $0.04^\circ$  ต่อวินาที

#### 3.7.2 การวิเคราะห์โดยวิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน

เพื่อใช้วัดพื้นที่ผิวจำเพาะ ขนาดและเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน รวมถึงการกระจายตัวของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ โดยเครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer รุ่น micromeritics Model ASAP 2020 ซึ่งใช้วิธีวัดแบบ Multipoint อุณหภูมิของไนโตรเจน  $-195.771 \text{ }^\circ\text{C}$  ณ สถานะ Cold Free Space:  $85.4363 \text{ cm}^3$  และ Low Pressure Dose:  $25.000 \text{ cm}^3/\text{g}$  ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดูดซับกรดซัลฟิวริกจะใช้การวัดแบบ Single point เท่านั้น เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการกีดกันของน้ำ โดยจะวัด ณ สถานะ อุณหภูมิของไนโตรเจน  $-195.724 \text{ }^\circ\text{C}$  ณ สถานะ Cold Free Space:  $85.1169 \text{ cm}^3$  และ ไม่มี Low Pressure Dose

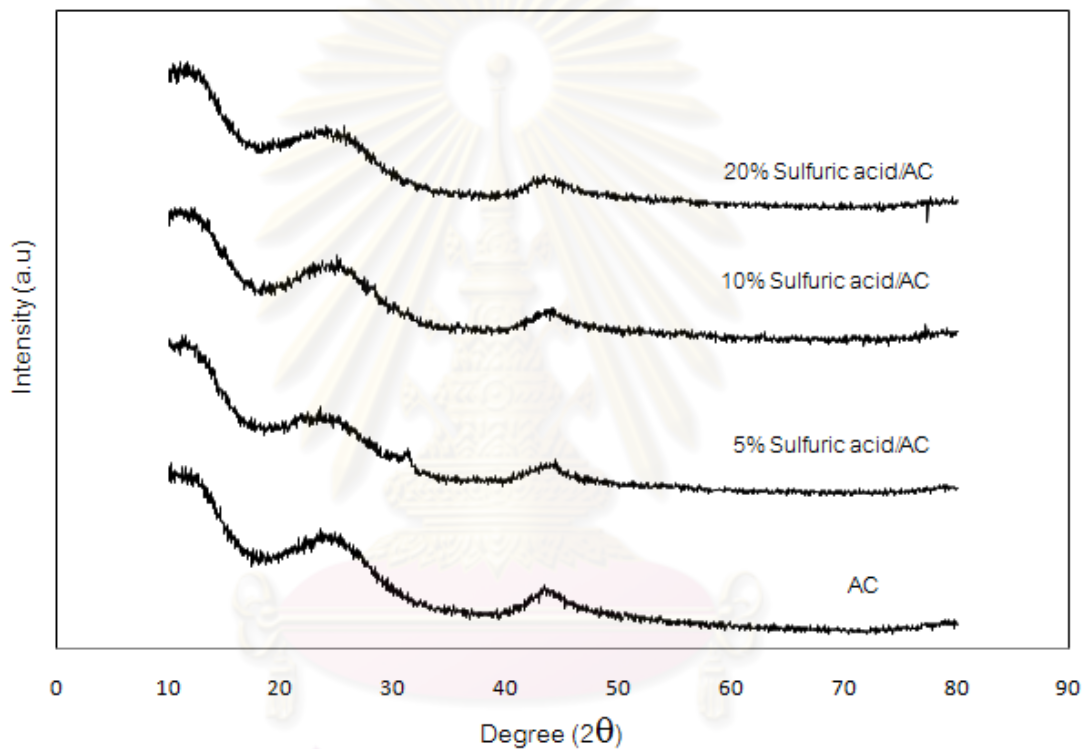
#### 3.7.3 Scanning electron microscopy (SEM)

เพื่อใช้สังเกตลักษณะพื้นที่ผิวของรูพรุน การเกาะติดของกรดซัลฟิวริกบนถ่านกัมมันต์ โดยใช้กระแสไฟฟ้า  $15 \text{ kV}$  ณ กำลังขยาย  $50$  เท่า  $500$  เท่า และ  $10,000$  เท่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกนำไปเคลือบทองคำก่อนนำไปสแกน

## บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

### 4.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

#### 4.1.1 ผลการวิเคราะห์ XRD



**รูปที่ 15** แสดง XRD Pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$  ที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ในการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ต่างๆ (a) AC; (b) 5 %w/w  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ ; (c) 10 %w/w  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ ; (d) 20 %w/w  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$

จากผลการวิเคราะห์ XRD ลักษณะพีคที่ตำแหน่ง  $2\theta$  เท่ากับ  $25.2^\circ$  และ  $44.3^\circ$  ดังรูปที่ 15 แสดงโครงสร้างถ่านกัมมันต์เป็นแบบกราฟไฟต์ (graphite) โดยพบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกบนถ่านกัมมันต์ มีผลเล็กน้อยต่อความสูงของพีค (Intensity) ในช่วงองศาที่  $25.2^\circ$  และ  $44.3^\circ$  โดยพบว่ามีค่าน้อยลงเล็กน้อยหลังจากไหลด์ เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงพีคค่อนข้างน้อยแสดงให้เห็นว่ากรดซัลฟิวริกที่ซึมเข้าไปในเนื้อถ่านกัมมันต์ไม่ทำให้

เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้าง นอกจากนี้ยังไม่พบพีคแสดงเอกลักษณ์ของหมู่ฟังก์ชันเจือปน หลังจากการไหลกรดซัลฟิวริก อย่างไรก็ตาม มีงานวิจัยที่แสดงผลการไหลกรดซัลฟิวริกต่อการเปลี่ยนแปลงตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดอื่นโดยเฉพาะในกรณีที่เป็นโครงสร้างผลึก เช่น ในปี 2011 Sohair และคณะ ได้วัดค่าของซัลเฟตเซอร์โคเนีย (SZ) เมื่อใช้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ไหลลงบนเซอร์โคเนียแตกต่างกันพบว่า ซัลเฟตมีผลต่อเฟสของผลึก เนื่องจากหลักพื้นฐานซัลเฟตมีความเสถียรเมื่อมีโครงสร้างเป็น tetragonal polymorph และซัลเฟตยังมีผลต่อการยับยั้งการสร้างผลึกของเซอร์โคเนีย โดยเมื่อความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกเพิ่มขึ้นจนถึงความเข้มข้นที่ 15% มีผลทำให้เฟสเตตระโกนอล (tetragonal) เพิ่มขึ้น จนกระทั่งเมื่อความเข้มข้นมากกว่า 15% จึงจะมีค่าลดลงซึ่งอาจจะเนื่องมาจากเกิดการขึ้นเตี้ยยิ่งขึ้นในกระบวนการ หรือเกิดการขยายขนาดตัวของรูพรุน (the grain growth) [34]

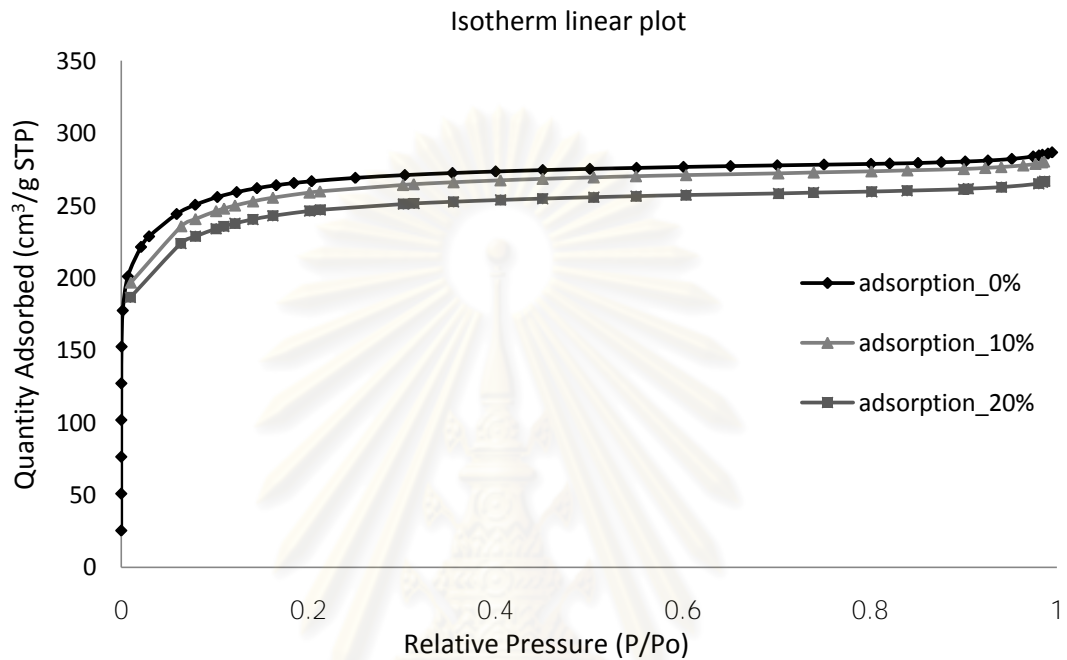
#### 4.1.2 ผลการวิเคราะห์โดยวิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน

ตารางที่ 14 แสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดเฉลี่ยของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา AC และ  $H_2SO_4/AC$  ที่ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ต่างๆ โดยใช้เทคนิคการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน

Catalyst	Surface area ( $m^2/g$ )	Pore volume ( $cm^3/g$ )	Average pore diameter (nm)
AC	1172	0.44	1.99
10% $H_2SO_4/AC$	1182	0.43	1.96
20% $H_2SO_4/AC$	1124	0.41	1.95

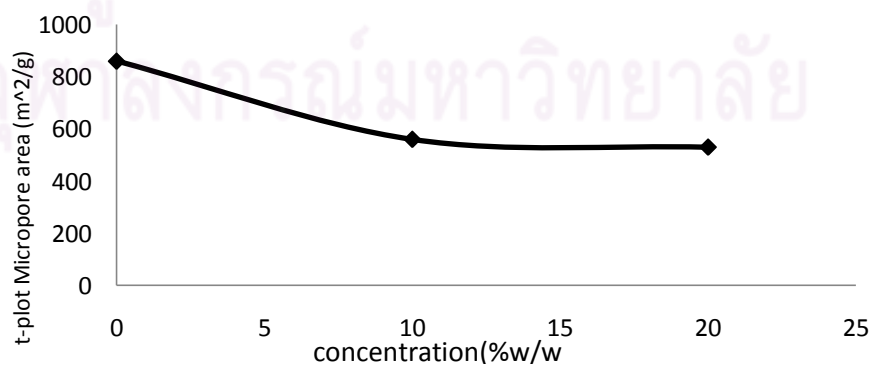
จากตารางแสดงที่ 14 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเปลี่ยนความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา ปรากฏว่าพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าใกล้เคียงกันไม่แตกต่างกันมากนัก โดย ณ ความเข้มข้น 10%  $H_2SO_4/AC$  มีค่าสูงสุด ในขณะที่เมื่อไหลกรดซัลฟิวริกที่ความเข้มข้น 20%  $H_2SO_4/AC$  พื้นที่ผิวกลับมีค่าลดลงประมาณ 5% ทั้งนี้สังเกตเห็นว่าเมื่อความเข้มข้นเพิ่มขนาดรูพรุนและขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนมีขนาดเล็กลงเล็กน้อย ซึ่งอาจบ่งชี้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการดูดซับ

กรดซัลฟิวริกเข้าสู่รูพรุน นอกจากนี้พบว่าขนาดของรูพรุนโดยเฉลี่ยอยู่ในช่วง รูพรุนขนาดเล็ก (Micropore)



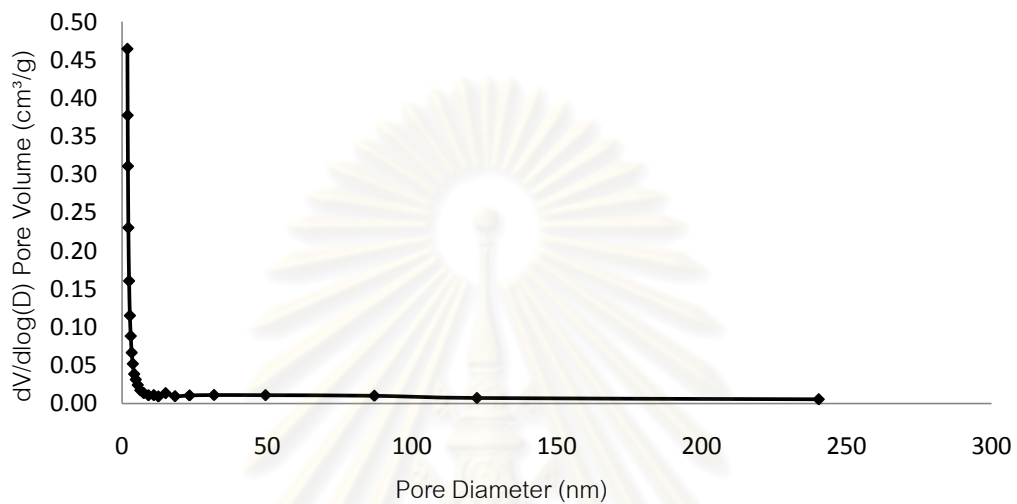
**รูปที่ 16** แสดงไอโซเทอมการดูดซับของถ่านกัมมันต์ ณ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ต่างกัน

รูปที่ 16 แสดงไอโซเทอมที่พบจากการทดลองการดูดซับคายซับบนพื้นที่ผิว ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีรูปแบบไอโซเทอมการดูดซับเป็นแบบชนิดที่ 1 ซึ่งเกิดจากการดูดซับบนพื้นที่ผิวที่มีรูพรุนในระดับไมโคร ดังนั้นสรุปได้ว่าถ่านกัมมันต์มีลักษณะรูพรุนเป็นแบบ Micropore เป็นส่วนใหญ่

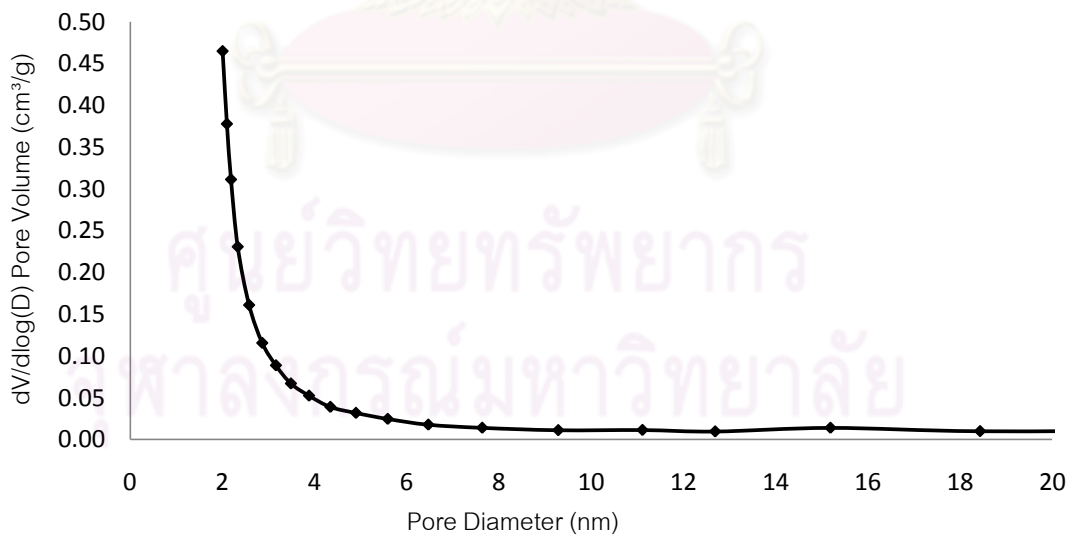


**รูปที่ 17** แสดงผลพื้นที่ผิว Micropore ของถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการดูดซับด้วยความเข้มข้นต่างๆ ของ  $H_2SO_4$

จากรูปที่ 17 จะสังเกตเห็นว่า เมื่อความเข้มข้นในการดูดซับ  $H_2SO_4$  มากขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ผิว Micropore ลดลง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องมาจากการพังทลายของโครงสร้างภายใน ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพของรูพรุนจาก Micropore ไปเป็น Mesopore มากขึ้น



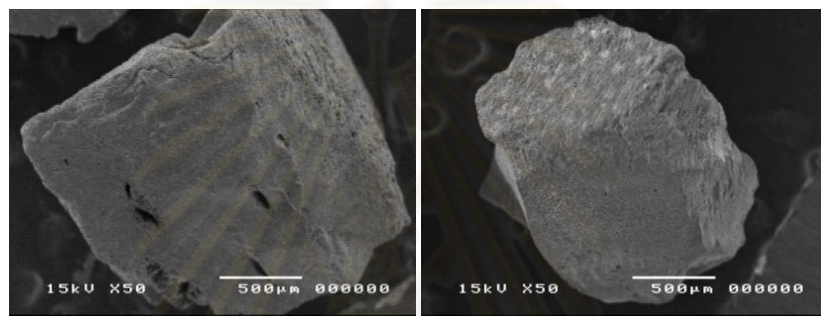
**รูปที่ 18** กราฟแสดงการกระจายตัวของรูพรุน ซึ่งเป็นฟังก์ชันระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยต่อพื้นที่ผิวรูพรุนของถ่านกัมมันต์ โดยการวัดแบบ multipoint BET



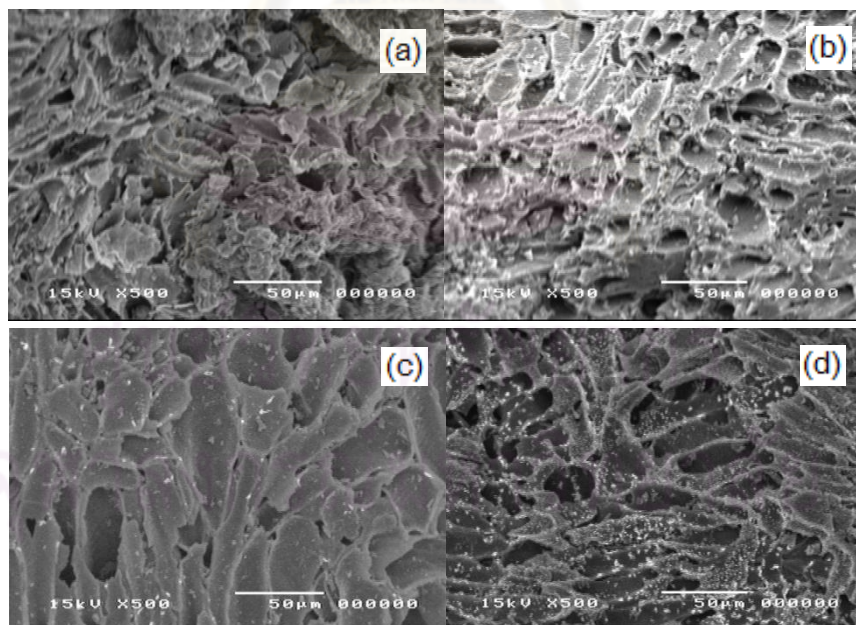
**รูปที่ 19** กราฟแสดงการกระจายตัวของรูพรุน ซึ่งเป็นฟังก์ชันระหว่างขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนเฉลี่ยต่อพื้นที่ผิวรูพรุนของถ่านกัมมันต์ โดยการวัดแบบ multipoint BET ในช่วง 0-20 นาโนเมตร

จากรูปที่ 18 และ 19 แสดงการกระจายตัวของรูพรุนของถ่านกัมมันต์ สังเกตได้ว่าขนาดของรูพรุนมีค่ามากในช่วง 1.8 – 3 นาโนเมตร ซึ่งเป็นรูพรุนขนาดเล็ก หรือ Micropore (<3 นาโนเมตร) รองลงมาคือรูพรุนที่มีขนาดกลาง หรือ Mesopore ซึ่งมีขนาดรูพรุนไม่มากนักหากเทียบกับ Micropore ส่วนรูพรุนที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางสูงกว่า 50 นาโนเมตร ซึ่งเป็นรูพรุนขนาดใหญ่ หรือ Macropore ถือว่ามีค่าน้อยมาก

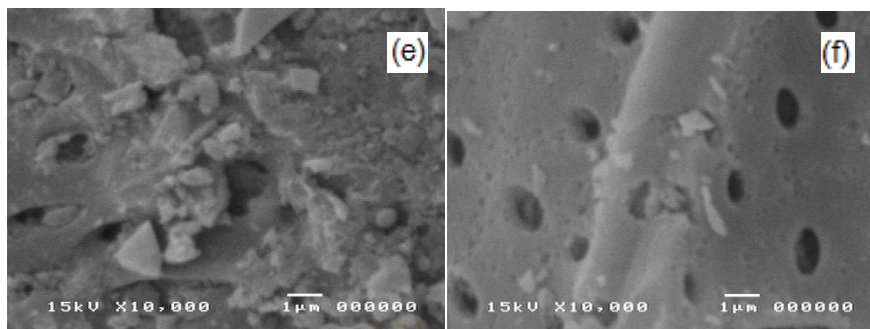
#### 4.1.3 SEM



รูปที่ 20 แสดงโครงสร้างถ่านกัมมันต์ชั้นนอก โดยใช้เทคนิค SEM กำลังขยาย 50 เท่า



รูปที่ 21 แสดงโครงสร้างถ่านกัมมันต์ชั้นนอกที่ผ่านการดูดซับด้วย  $H_2SO_4$  โดยใช้เทคนิค SEM กำลังขยาย 500 เท่า ณ ความเข้มข้นต่างๆ (a) AC, (b) 5% w/w  $H_2SO_4/AC$  (c) 10% w/w  $H_2SO_4/AC$  (d) 20% w/w  $H_2SO_4/AC$



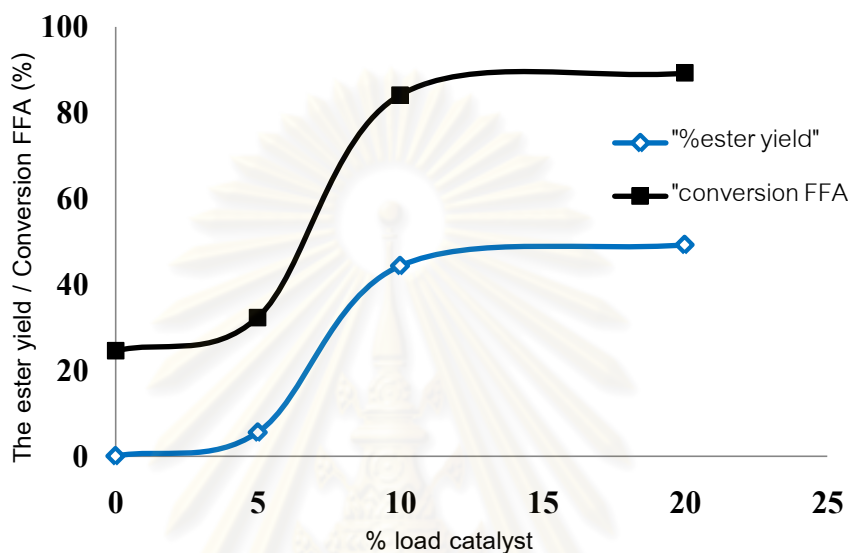
**รูปที่ 22** แสดงโครงสร้างถ่านกัมมันต์ชั้นนอกที่ผ่านการดูดซับด้วย  $H_2SO_4$  โดยใช้เทคนิค SEM กำลังขยาย 10,000 เท่า ณ ความเข้มข้นต่างๆ (e) 10% w/w  $H_2SO_4/AC$  (f) 20% w/w  $H_2SO_4/AC$

ถ่านกัมมันต์ที่นำมาใช้งานเป็นเม็ดเล็กๆ ขนาด 1-2 มิลลิเมตร (ดังแสดงในรูปที่ 20) ซึ่งกรดซัลฟิวริกที่ไหลลงบนถ่านกัมมันต์จะมีทั้งที่เกาะติดบนพื้นผิวภายนอก และถูกดูดซึมเข้าสู่ภายในเม็ดถ่านกัมมันต์ ซึ่งเมื่อนำมาใช้ในปฏิกิริยาเอซเทอริฟิเคชันแล้วสามารถกรองออกได้ง่ายโดยไม่จำเป็นต้องใช้เครื่องเหวี่ยง ซึ่งทำให้สะดวกในการนำมาใช้งานซ้ำ โดยโครงสร้างชั้นนอกของถ่านกัมมันต์แสดงดังรูปที่ 21 เมื่อใช้กำลังขยาย 500 เท่า แสดงให้เห็นถึงโครงสร้างเป็นแบบกราฟไฟต์ (graphite) นอกจากนี้ ถึงแม้ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกที่ใช้ไหลลงบนถ่านกัมมันต์ต่างกัน แต่โครงสร้างชั้นนอกก็ยังคงไม่เปลี่ยนแปลง รูปที่ 22 แสดงให้เห็นว่าลักษณะของรูพรุนบนพื้นผิวชั้นนอกส่วนใหญ่เป็นรูพรุนที่มีขนาดกลางหรือ เป็นรูพรุนชนิด Mesopore



## 4.2 ผลของตัวแปรต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

### 4.2.1 ผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์



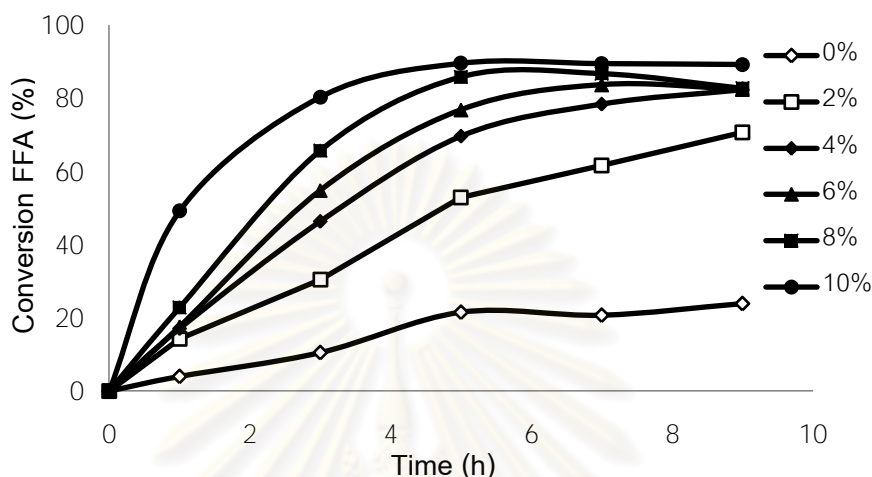
รูปที่ 23 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) และ ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 9 ชั่วโมง

รูปที่ 23 แสดงผลการเปลี่ยนแปลงของปริมาณกรดไขมันอิสระและอัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์ในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิก ปริมาตร 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของวัตถุดิบตั้งต้น ที่ละลายในน้ำมันปาล์ม จากผลการทดลองสังเกตเห็นว่าค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) และค่าอัตราการเกิดของเอสเทอร์ (the ester yield) เพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์มีความเข้มข้นเพิ่มขึ้น ปฏิกิริยามีแนวโน้มเกิดได้ดีขึ้นในช่วงความเข้มข้นตั้งแต่ 0-10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารละลายกรด โดยการใช้ถ่านกัมมันต์ที่ไม่มีการไหลกรดพบว่าการดูดซับกรดไขมันอิสระจำนวนหนึ่ง (คิดเทียบเป็นปริมาณ 20% conversion FFA) แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นในช่วง 10-20 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของสารละลายกรด ไม่แสดงให้เห็นถึงความแตกต่าง

ของการเปลี่ยนแปลงของปริมาณกรดไขมันอิสระสุดท้ายและอัตราการเกิดของเอทิลเอสเทอร์เด่นชัดนัก ซึ่งใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Joon และคณะ (2007) ซึ่งใช้เซอร์โคเนียมซัลเฟตในการที่ถูกลดระดับบนถ่านกัมมันต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกโดยใช้บิวทานอลในการทำปฏิกิริยา ณ สภาวะอัตราส่วนเชิงโมลของกรดโอเลอิกต่อบิวทานอลคือ 1:1.2 และปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก คุณสมบัติที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 110-120 องศาเซลเซียส งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นถึงผลของความเข้มข้นของสารละลายกรดต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยค่าการเปลี่ยนแปลงของปริมาณกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ในช่วงความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนัก และเพิ่มขึ้นในระดับที่ช้าลงเมื่อความเข้มข้นมากกว่า 10% โดยน้ำหนัก นอกจากนั้นเมื่อความเข้มข้นสูงกว่า 30% โดยน้ำหนัก ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) กลับมีค่าลดลง ยกตัวอย่างเช่น ที่ความเข้มข้น 5% โดยน้ำหนักมีค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ 84% และมีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย 88% ที่ความเข้มข้น 10% โดยน้ำหนัก จนกระทั่งที่ความเข้มข้น 40% โดยน้ำหนัก ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระมีค่าลดลงถึง 85% [6] ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าที่ระดับความเข้มข้นกรดสูงๆ การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายกรดมิได้ส่งผลหลักต่อการเพิ่มขึ้นของค่าสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) สุดท้าย แต่น้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา และปฏิกิริยาย้อนกลับ (ไฮโดรไลซิส) กลับมีผลมากกว่าจึงทำให้ค่า conversion FFA มีค่าลดลง

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

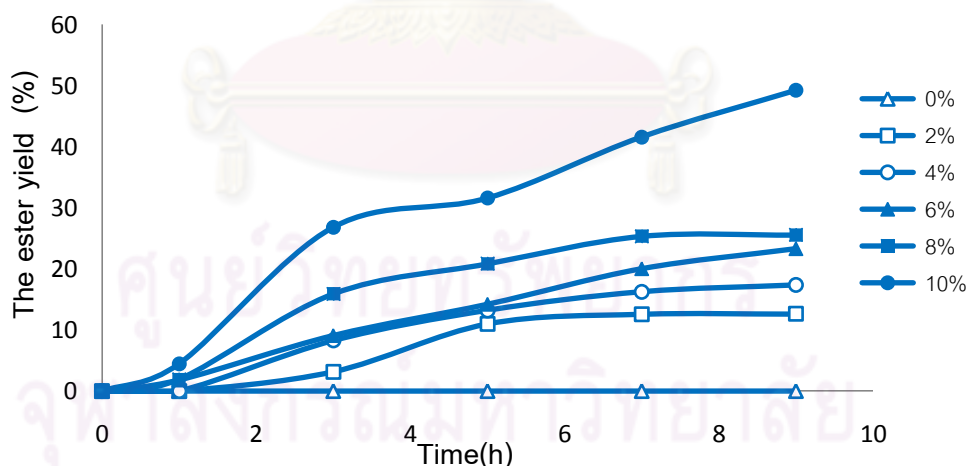
#### 4.2.2 ผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา



**รูปที่ 24** แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของสารละลายกรด อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

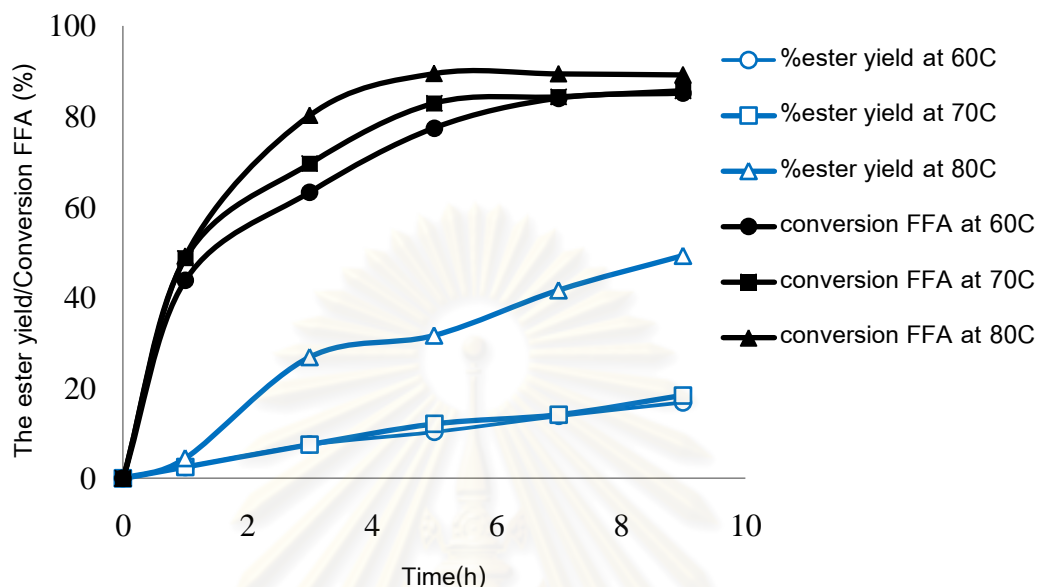
สำหรับกรณีการเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อการลดลงของค่าความเป็นกรดที่ลดลง ณ สภาวะอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส ความเร็วในการกวน 300 รอบต่อนาที ที่อัตราส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันคือ 9:1 ปริมาตรเริ่มต้นของกรดไขมัน 10% โดยน้ำหนักของวัตถุดิบตั้งต้น ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ 20%โดยน้ำหนักของสารละลายกรด ผลการทดลองดังรูปที่ 24 และ 25 แสดงให้เห็นว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น แต่ไม่ได้ส่งผลต่อค่าสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) ของสารตั้งต้นที่เวลา 9 ชั่วโมงมากนัก เนื่องจาก เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 4-8%w/w โดยน้ำหนักน้ำมัน ณ สภาวะเดียวกัน ให้ค่าสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระที่เวลา 9 ชั่วโมง ค่าเดียวกัน แต่การเพิ่มขึ้นของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณเอทิลเอสเทอร์ซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์เนื่องจากพบว่าหลังจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเข้าสู่สมดุลแล้วค่าผลได้ของเอสเทอร์ยังมีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรด ซึ่งเกิดขึ้นค่อนข้างช้าเมื่อเทียบ

กับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ถ้าพิจารณาถึงความสามารถในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมัน พบว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีได้มีผลกระทบมากนั้กต่อปฏิกิริยา และไม่ถือว่าเป็นตัวแปรหลักที่ส่งผลกระทบต่อค่าสุดท้ายของการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระของสารตั้งต้น งานวิจัยที่มีผลคล้ายคลึงกัน ดังเช่น Marchetti และคณะ(2008) ได้ใช้กรดซัลฟิวริกในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดทานตะวันที่ปรับสภาพแล้วซึ่งละลายด้วยกรดโอเลอิคบริสุทธิ์ทำปฏิกิริยากับเอทานอล ณ สภาวะอัตราส่วนเชิงโมลาร์ของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่มีความเป็นกรด-6.124:1 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 45 องศาเซลเซียส กรดไขมันอิสระ 10.68% และความเร็วรอบในการกวน 200 รอบต่อนาที ซึ่งงานวิจัยแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งมีผลกระทบต่ออัตราการทำปฏิกิริยาเริ่มต้น (the initial reaction rate) ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยามีได้ส่งผลกระทบต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระสุดท้าย (the final conversion FFA) เนื่องจากในงานวิจัยได้ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน 1.03 2.26 และ 5.14% โดยน้ำหนักของน้ำมัน แต่ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระสุดท้ายมีค่าเดียวกัน [27]



**รูปที่ 25** แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) เป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของสารละลายกรด อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

#### 4.2.4 ผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



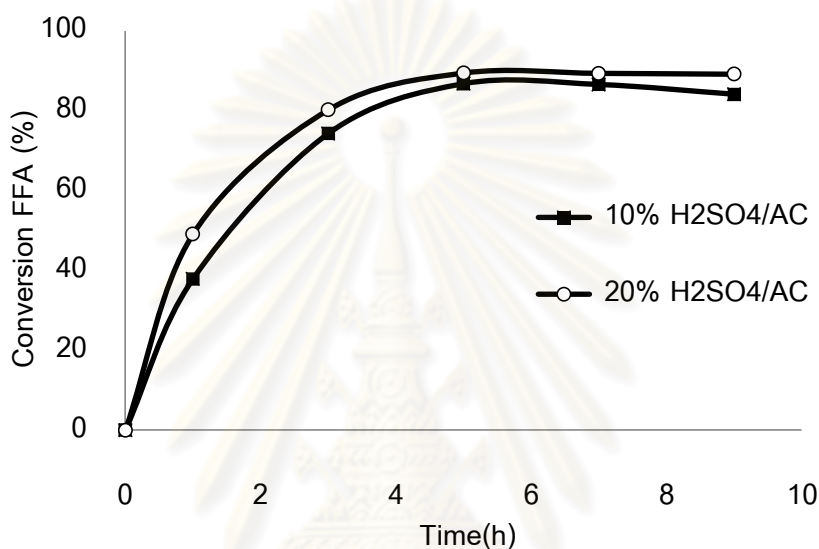
รูปที่ 26 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) และ ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่างๆ ณ สภาวะ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของ สารละลายกรด อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแสดงดังรูปที่ 26 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาถือเป็นตัวแปรหลักตัวหนึ่งที่ส่งผลต่อค่าความสามารถในการเร่ง ปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งซึ่งมีฤทธิ์เป็นกรด อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 70 และ 80 องศาเซลเซียส ถูกใช้ ณ สภาวะการทดลองเดียวกัน ความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที อัตราส่วนเชิง โมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน 9:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนัก และปริมาณกรด โอเลอิก 10%โดยน้ำหนักของวัตถุดิบตั้งต้นละลายในน้ำมันปาล์ม จากผลการทดลองปรากฏว่า ปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เกิดเอทิลเอสเทอร์ในอัตราส่วนเพียง 16.8% และมีค่าการ เปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ 85.1% ในขณะที่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในการ ทดลองเป็น 80 องศาเซลเซียส ค่าอัตราการเกิดของเอสเทอร์เพิ่มสูงขึ้นถึง 49.2% และค่าการ เปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระเพิ่มถึง 89.2% ซึ่งแสดงให้เห็นว่าค่าความสามารถในการ เกิดปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนแปลง

ของกรดไขมันอิสระ และค่าผลได้ของเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย จากกราฟแสดงการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) ในรูปที่ 26 พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้น (initial reaction rate) ในช่วง 1 ชั่วโมงแรกของค่อนข้างใกล้เคียงกัน เนื่องจากการลดลงของกรดไขมันอิสระในระบบในช่วงแรกนี้ส่วนใหญ่เกิดจากการดูดซับบนถ่านกัมมันต์ จากนั้นระหว่างการทำปฏิกิริยา 1-7 ชั่วโมง อัตราการลดลงของ FFA จึงมีค่าต่างกันขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ควบคุม แสดงว่าความแตกต่างของอุณหภูมิส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่แตกต่างกันโดยค่า conversion FFA จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยามีพฤติกรรมเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic behavior) งานวิจัยซึ่งมีผลสอดคล้องกับข้อสรุปดังกล่าว คือ GAN และคณะ(2009) ได้ใช้  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันเหลือทิ้งจากการทำอาหาร ณ สภาวะอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันอิสระ คือ 18:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 3.5% ณ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 338.2 348.2 358.2 และ 368.2 องศาเซลวิน ซึ่งผลจากงานวิจัยแสดงให้เห็นว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็นหนึ่งในปัจจัยที่มีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (the ester yield) และค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) ทั้งนี้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่ออุณหภูมิในการทดลองเพิ่มขึ้น เช่น ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นจาก  $\approx 80\%$  ณ 338.2 องศาเซลวิน เป็น 98% เมื่อทำปฏิกิริยาที่ 368.2 องศาเซลวิน [7] Lianhua และคณะ (2010) ใช้เรซิน (ion exchange resin) สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันมะเยา (tung oil) กับ เอทานอล ณ อุณหภูมิต่างๆ ( 40 50 และ 60 องศาเซลเซียส) และความเร็วสเปซ (0.029 0.25 และ 0.37 ต่อชั่วโมง) ซึ่งแสดงให้เห็นว่าเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการปฏิกิริยาสูงขึ้นจะทำให้ค่าความเป็นกรด (acid value) ลดลงมากขึ้น และประสิทธิภาพในการลดค่าความเป็นกรดสูงขึ้น เช่น ประสิทธิภาพในการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion efficiency) มีค่าเพียง 29.07% ที่ 40 องศาเซลเซียส โดยสามารถลดค่าความเป็นกรดได้ถึง 5.05 มิลลิกรัม KOH ต่อ กรัม หากเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นถึง 65 องศาเซลเซียส ค่าความเป็นกรดของน้ำมันสามารถลดลง 1.4 มิลลิกรัม KOH ต่อกรัม และประสิทธิภาพในการลดค่าความเป็นกรด (conversion FFA) มีค่าสูงถึง 80.34% ซึ่งเห็นได้ว่าค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น และส่งผลให้

ประสิทธิภาพในการลดค่ากรดไขมันอิสระของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้นด้วย โดยคุณสมบัติที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันควรมีค่าใกล้เคียงกับจุดเดือดของแอลกอฮอล์เพื่อหลีกเลี่ยงการสูญเสียแอลกอฮอล์โดยใช้เหตุและพลังงานที่สูญเปล่า [29]

#### 4.2.4 ผลกระทบจากเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



**รูปที่ 27** แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับเวลาเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ 10% และ 20%w/w ของสารละลายกรด ณ สภาวะ คุณสมบัติในการทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

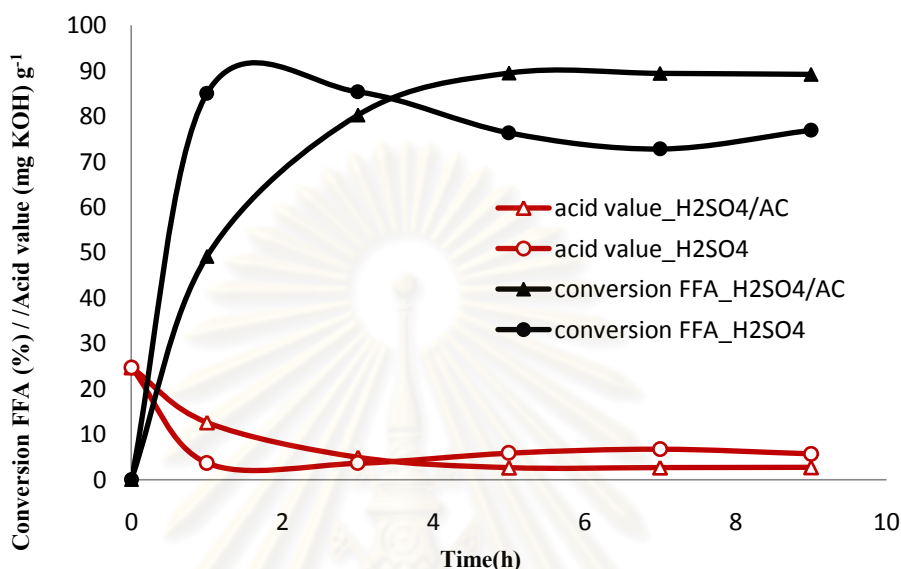
จากรูปที่ 27 พบว่ากรดไขมันอิสระในน้ำปาล์มง่ายต่อการทำปฏิกิริยากับกับเอทานอล ภายใน 5 ชั่วโมงแรกของการทำปฏิกิริยาโดยค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก 0 ถึง 86.8% ณ ความเข้มข้นของสารละลายกรดที่ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ 10% โดยน้ำหนักของสารละลายกรด และที่ 20% โดยน้ำหนักของสารละลายกรดมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0 จนถึง 89.5% หากแต่เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วงเวลาจาก 5 ถึง 9 ชั่วโมง อัตราการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันค่อยๆมีค่าลดลง แสดงว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นหลังจาก 5 ชั่วโมง ไม่มีผลต่อการลดลงของค่าความเป็นกรดของสารตั้งต้น ซึ่งอาจจะมาจากปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุล และ/หรือเป็นผลเนื่องมาจากน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระซึ่งจะไปยับยั้งการเกิดปฏิกิริยาที่จะเกิดขึ้นต่อไป Pisarello และคณะ (2010) ศึกษาจลนพลศาสตร์และ

วิเคราะห์ปฏิกิริยาลำดับที่สอง (ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส) ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีผลสำคัญอย่างมากระหว่างปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระที่อยู่ในรูปไตรกลีเซอไรด์ ผลงานวิจัยแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นจนถึงเวลาช่วงระยะเวลาหนึ่ง จะมีน้ำซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งจะเข้าไปละลายทำให้ความเข้มข้นของกรดที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาลดลง และค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์มีค่าขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายกรดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารละลายกรดเจือจางลง นอกจากนี้ตัวแปรอื่นที่สามารถอธิบายการลดลงของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเมื่อเวลาผ่านไปได้ว่า กรดซัลฟิวริกมีด้านของกรดเป็นชนิดบรอนสเตดสำหรับเร่งปฏิกิริยา ซึ่งโดยธรรมชาติด้านที่เป็นกรดนี้มีผลต่อความอ่อนไหวต่อน้ำของกรดซัลฟิวริก [1] Dora และคณะ (2008) แสดงให้เห็นว่าด้านของกรดที่เป็นบรอนสเตดมีผลสำคัญอย่างมากต่อการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยน้ำมีความสำคัญต่อการสูญเสียความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งนี้ด้านบรอนสเตดสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการแคลไซด์จากไอน้ำที่เกิดขึ้นระหว่างขั้นตอนการลดอุณหภูมิ นอกจากนี้ผลกระทบอื่นนั้นก็คือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส-ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์กับน้ำซึ่งเกิดจากการฟอรัมตัวของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระ และปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์ (เอสเทอร์ฟิเคชัน) จะเกิดขึ้นไปพร้อมกับการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ (ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน) อย่างไรก็ตามในกรณีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีฤทธิ์เป็นกรดพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะมีค่าต่ำกว่ามากเมื่อเปรียบเทียบกับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน [4]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



#### 4.2.5 ผลการเปรียบเทียบระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กับไม่ใช้ตัวรองรับ



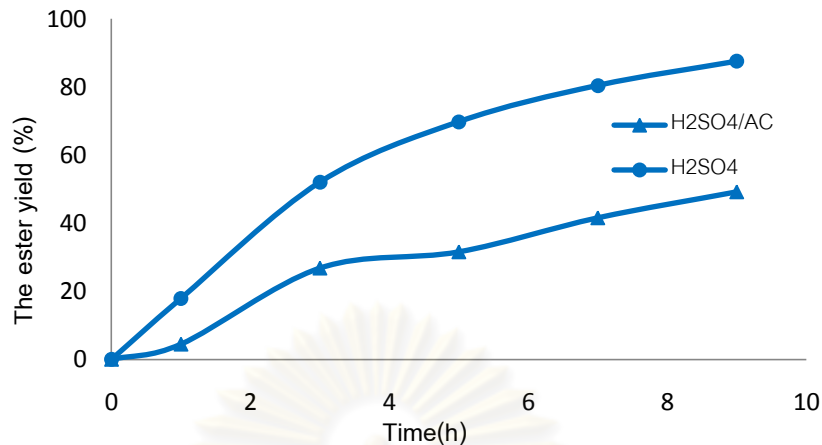
รูปที่ 28 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) และค่าความเป็นกรด (Acid value) เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4$  และ  $H_2SO_4/AC$  (อิงตามความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ 20%w/w ของสารละลายกรด) ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $80^\circ C$  ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาซึ่งใช้กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) ในการเร่งปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถลดค่าความเป็นกรดของสารตั้งต้นได้เร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ โดยเฉพาะในช่วงแรกของการทำปฏิกิริยา (1-2 ชั่วโมง) และปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง ( $H_2SO_4/AC$ ) ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่า เพื่อให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระมีค่าเดียวกับเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวรองรับ ( $H_2SO_4$ ) ในการทำปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ตามค่า conversion FFA ที่มากที่สุดของทั้งกระบวนการ มีค่าใกล้เคียงกัน นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4/AC$  สามารถนำมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวรองรับสามารถใช้เร่งปฏิกิริยาได้เพียงแค่ครั้งเดียว ซึ่งงานวิจัยที่มีความสอดคล้องกับการทดลองดังกล่าว เมื่อ Joon และคณะ(2007) ได้ใช้เซอร์โคเนียมซัลเฟตที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับ

บิวทานอล ณ สภาวะอัตราส่วนเชิงโมลของกรดโอเลอิกต่อบิวทานอลคือ 1:1.2 และปริมาตรของตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักของกรดโอเลอิก คุณหมุมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 110-120 องศาเซลเซียส ซึ่งผลวิจัยแสดงให้เห็นว่า ZS/AC มีข้อดีกว่า ZS ในเทอมของความถี่ของการนำกลับมาใช้ได้หลายครั้ง โดย 10% ZS/AC สามารถนำมาใช้ซ้ำได้ถึง 10 ครั้ง โดยพบว่า ZS มีการกระจายตัวที่ตีบนถ่านกัมมันต์ ส่งผลให้มีค่าความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาที่สูง [6]

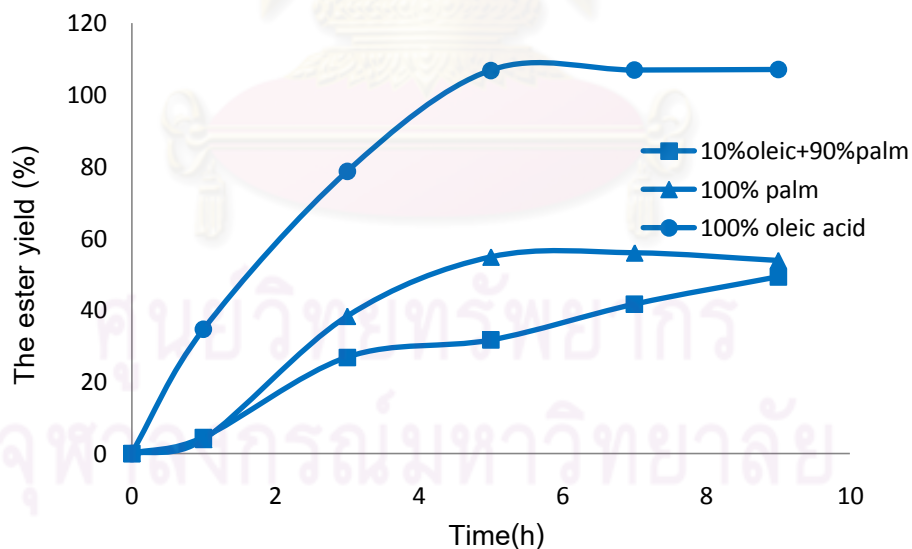
นอกจากนี้ จากรูปที่ 28 สังเกตได้ว่า ปฏิกิริยาที่ใช้กรดซัลฟิวริกมีความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกของปฏิกิริยา ( $\approx 1.5$  ชั่วโมง) หลังจากนั้นมามีค่าลดลง เนื่องจากปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลและผลกระทบจากน้ำที่เกิดขึ้น ในขณะที่  $H_2SO_4/AC$  เข้าสู่สมดุลเมื่อเวลาผ่านไป 5 ชั่วโมง ซึ่งค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) สูงสุดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองเมื่อเวลาผ่านไป 9 ชั่วโมง  $H_2SO_4/AC$  มีค่า conversion FFA สูงกว่า  $H_2SO_4$  (liq) ที่เวลาเดียวกัน

จากรูปที่ 29 อัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4$  (liq) ณ เวลา 1.5 ชั่วโมง ซึ่งเป็นเวลาที่ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเข้าสู่สมดุลมีค่าใกล้เคียงกับอัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์ของ  $H_2SO_4/AC$  ณ เวลา 5 ชั่วโมง ซึ่งคาดว่าเป็นเวลาที่ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเข้าสู่สมดุลเช่นเดียวกัน หลังจากนั้นการเกิดเอทิลเอสเทอร์ต่อมา คาดว่าจะเนื่องมาจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรด โดยมีอัตราการเกิดเอสเทอร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันใกล้เคียงกัน เพียงแต่ว่า การเข้าสู่สมดุลของ  $H_2SO_4/AC$  ใช้เวลานานกว่า  $H_2SO_4$  โดยอัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์ ณ เวลา 5-9 ชั่วโมง (แสดงวิธีการคำนวณใน ภาคผนวก ค-4) แสดงให้เห็นว่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองมีค่าใกล้เคียงกัน ( $H_2SO_4 - 3.66 \times 10^{-7} \text{ mol/s}\cdot\text{l}$ ,  $H_2SO_4/AC - 3.44 \times 10^{-7} \text{ mol/s}\cdot\text{l}$ ) Pisarello และคณะ (2010) ได้แสดงผลที่สอดคล้องกับผลการวิจัยข้างต้นว่าเมื่อปริมาณเอสเทอร์เกิดการฟอร์มตัวจนถึงค่าคงที่ค่าหนึ่ง อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาเข้าสู่ลิมิตสมดุล (effectively equilibrium limited) จากนั้นปริมาณเอสเทอร์ยังคงเพิ่มขึ้นได้เนื่องมาจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เกิดขึ้นรวมอยู่ด้วย [1]



รูปที่ 29 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4$  และ  $H_2SO_4/AC$  (อิงตามความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริกที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ 20%w/w ของสารละลายกรด) ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $80^\circ C$  ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

#### 4.2.6 ผลกระทบจากปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 30 แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) เป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อใช้น้ำมันตั้งต้นต่างๆ (10%w/w oleic acid +90%w/w palm oil, 100%w/w palm oil, 100%w/w oleic acid) ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $80^\circ C$  ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของสารละลายกรด อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9

จากการทดลองดังรูปที่ 30 ซึ่งแสดงผลการทดลองการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ณ สภาวะการทดลองเดียวกัน แต่ต่างกันตรงปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้นที่เติมเข้าไป พบว่าเมื่อเปรียบเทียบในส่วนของอัตราการเกิดเอสเทอร์เมื่อใช้สารตั้งต้นเป็นกรดโอเลอิคบริสุทธิ์ มีค่าเพิ่มขึ้นถึง 107.0% (คิดเป็นค่าการเกิดปฏิกิริยาของกรดไขมัน = 96.6%) ในขณะที่ใช้สารตั้งต้นเป็น 10% โดยน้ำหนัก ของกรดโอเลอิคละลายในน้ำมันปาล์ม กลับได้อัตราการเกิดเอสเทอร์เพียง 49.2% แสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณกรดไขมันอิสระ (กรดโอเลอิค) เพิ่มขึ้น อัตราการเกิดเอสเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย แต่หากพิจารณาในแง่ของประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการลดค่าความเป็นกรดของวัตถุดิบตั้งต้น พบว่าค่าการเปลี่ยนแปลงในส่วนของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) มีค่าแตกต่างกันไม่มากนักดังแสดงในตารางที่ 15 แสดงให้เห็นว่าปริมาณของกรดไขมันอิสระ มิได้มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนแปลงประสิทธิภาพในการลดค่าความเป็นกรด (conversion FFA) มากนัก ซึ่งการทดลองมีผลสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Marchetti และคณะ (2007) ที่ใช้กรดซัลฟิวริก สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ 10% กรดโอเลอิคและ 90% น้ำมันทานตะวันที่ปรับปรุงคุณภาพแล้วกับเอทานอล อุณหภูมิที่ใช้ถูกตั้งไว้ 45 องศาเซลเซียส อัตราส่วนเชิงโมลาร์ของ แอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน 6.128:1 โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.267% จำนวนรอบในการกวนผสม 200 รอบต่ออนาที ที่ปริมาณกรดไขมันอิสระแตกต่างกัน ( 2.81%, 9.94% และ 27.22% ซึ่งผลของงานวิจัยแสดงให้เห็นว่าเมื่อปริมาณของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น มีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นเพิ่มขึ้น แต่มีค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระสุดท้ายส่วนใหญ่มีค่าเดียวกัน เช่นเดียวกัน [3]

สำหรับกรณีการเปรียบเทียบอัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างใช้วัตถุดิบตั้งต้นเป็นน้ำมันปาล์มที่ปรับปรุงคุณภาพแล้วเพียงอย่างเดียว กับเมื่อมีการผสมกรดไขมันอิสระ (กรดโอเลอิค) ลงไป 10% โดยน้ำหนักของวัตถุดิบตั้งต้น จากรูปที่ 30 และตารางที่ 15 พบว่า ในช่วงต้นของการทำปฏิกิริยา ( $\approx 1$  ชั่วโมง) อัตราการเกิดเอสเทอร์ของวัตถุดิบที่ผสมกรดไขมันอิสระลงไปมีค่าสูงกว่าเล็กน้อย อาจจะเป็นเนื่องมาจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมีค่าสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาการเกิดทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรด หากแต่หลังจากนั้นอัตราการเกิดเอทิลเอสเทอร์ของปฏิกิริยาที่ใช้ น้ำมันปาล์มอย่างเดียวมีค่าสูงกว่าเนื่องมาจากมิได้รับ

ผลกระทบจากน้ำที่เกิดขึ้น ในระหว่างทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 9 ชั่วโมง ปรากฏว่าค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์กลับมีค่าใกล้เคียงกัน อันเนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเมื่อเวลาในการทดลองผ่านไป 5-6 ชั่วโมง ปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สมดุลและอาจเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเกิดขึ้น ซึ่งมีผลทำให้อัตราการเกิดเอสเทอร์มีค่าลดลง ในขณะที่เมื่อใช้วัตถุดิบตั้งต้นที่มีการผสมกรดไขมันอิสระลงไป เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 5 ชั่วโมง ซึ่งคาดว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจะเข้าสู่สมดุล แต่ค่าการเกิดเอสเทอร์ยังมีค่าสูงขึ้นอาจจะเนื่องมาจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดต่อไป จึงทำให้ ณ เวลา 9 ชั่วโมง มีค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ใกล้เคียงกัน แต่การใช้วัตถุดิบที่ใช้น้ำมันปาล์มเพียงอย่างเดียวกลับเกิดปัญหาเรื่องการฟอร์มตัวของเจลขึ้นในผลิตภัณฑ์ โดยเมื่อผลิตภัณฑ์เย็นตัวถึงอุณหภูมิห้องปรากฏว่า สารตัวอย่างที่เก็บ ณ เวลา ตั้งแต่ 3 ชั่วโมงขึ้นไปเกิดการฟอร์มตัวเป็นเจลขึ้น อันเนื่องมาจากกลีเซอรอลที่อยู่ในผลิตภัณฑ์



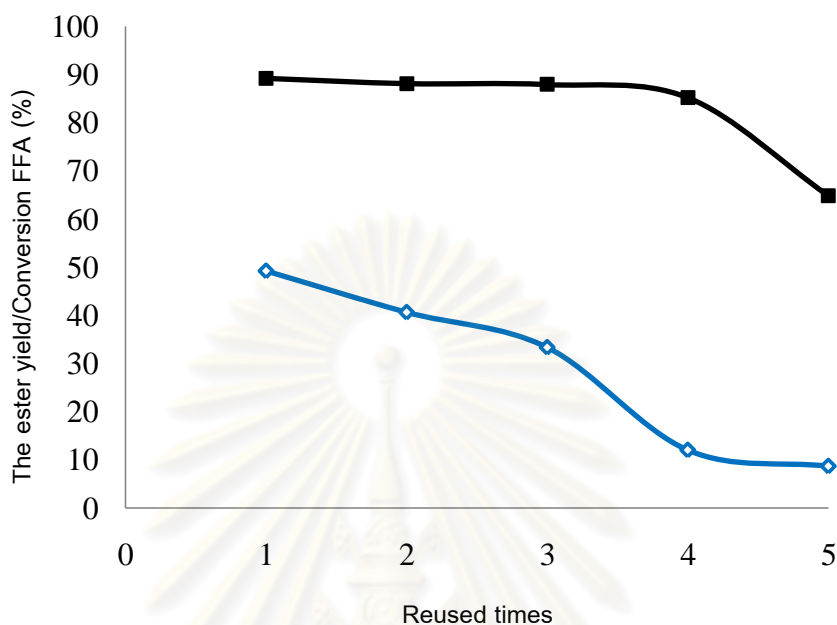
ศูนย์วิทยพัทยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 15 แสดงค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) ค่าความเป็นกรด (Acid value) และค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อใช้น้ำมันตั้งต้นต่างๆ (10%w/w oleic acid +90%w/w palm oil, 100%w/w palm oil, 100%w/w oleic acid )

Time	10% oleic acid +90%palm			100% oleic acid			100% palm	
	Acid value	conversion FFA	ester yield	Acid value	conversion FFA	ester yield	Acid value	ester yield
	(ml KOH/g oil)	(%)	(%)	(ml KOH/g oil)	(%)	(%)	(ml KOH/g oil)	(%)
0	24.68	0.00	0.00	237.80	0.00	0.00	0.19	0.00
1	12.56	49.10	4.46	138.45	41.77	34.57	2.14	3.94
3	4.88	80.21	26.80	67.73	71.52	78.61	3.55	38.27
5	2.60	89.45	31.57	41.74	82.45	106.82	3.31	54.80
7	2.62	89.38	41.57	37.01	84.44	106.85	3.22	55.95
9	2.68	89.16	49.2	32.29	86.42	107.00	3.29	53.81

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 4.2.6 การใช้ซ้ำ



**รูปที่ 31** แสดงค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ (The ester yield) และ ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA) เป็นฟังก์ชันกับจำนวนครั้งของการใช้ทำปฏิกิริยา ณ สภาวะ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน ความเข้มข้นของสารละลายกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของสารละลายกรด อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อเอทานอล 1:9 (■ conversion FFA, ◆ %ester yield)

วัตถุประสงค์หลักของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง เนื่องจากความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง เพื่อจะลดต้นทุนในการผลิต และมีความสะดวกในการนำกลับมาใช้ใหม่ จากงานวิจัยในครั้งนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4/AC$  ถูกทดลองใช้งานเป็นจำนวน 5 ครั้ง (ดังแสดงในรูปที่ 31) โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีได้ผ่านขั้นตอนการล้าง หรืออบให้แห้งใหม่ แต่นำกลับมาใช้เลย จากผลการทดลองสังเกตได้ว่า ประสิทธิภาพในการลดค่าความเป็นกรดของสารตั้งต้น (conversion FFA) มีค่าแทบจะไม่ลดลงในช่วงการใช้งานจำนวน 1-4 รอบ ในขณะที่อัตราการเกิดเอสเทอร์มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด หากแต่จุดประสงค์หลักของการเร่งปฏิกิริยานี้มีเพื่อลดค่าความเป็นกรดของวัตถุดิบของสารตั้งต้นเป็นหลัก ก่อนที่กระบวนการผลิตจะตามด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยต่าง ซึ่งจากการทดลองแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4/AC$  มีประสิทธิภาพสำหรับการใช้ซ้ำเพื่อวัตถุประสงค์ในการลดค่าความเป็นกรดของสารตั้งต้น เมื่อ

เปรียบเทียบความสามารถในการใช้ซ้ำ ในปี ค.ศ. 2009 Cholada และคณะได้ใช้  $WO_x/Al_2O_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชใช้แล้ว ณ สภาวะ อัตราส่วนเชิงมวลเมทานอลต่อน้ำมัน 0.3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 1.0%w/w อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 383 K และเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง พบว่าสามารถนำมาใช้งานซ้ำได้ถึง 3 ครั้ง [36] ในปีค.ศ. 2007 Joon Ching Juan สามารถใช้ ZS/AC ซ้ำได้ถึง 4 ครั้งเพื่อเอสเทอร์ฟิเคชัน กรดโอเลอิคด้วยบิวทานอล ณ สภาวะ อัตราส่วนเชิงโมล กรดโอเลอิค: บิวทานอล 0.1:0.12 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนัก FFA อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมงซึ่งค่า Conversion FFA ลดลงมากหลังจากใช้ครั้งแรก แต่ในครั้งที่ 2-4 ยังมีค่าใกล้เคียง 80% อยู่ซึ่งยังถือว่ามีประสิทธิภาพอยู่ [6] ในปีค.ศ. 2008 Kathlene Jacobson สามารถใช้ ZS/Si ซ้ำได้ถึง 4 ครั้งเพื่อเอสเทอร์ฟิเคชัน น้ำมันจากการทำอาหารใช้แล้ว ณ สภาวะ อัตราส่วนเชิงโมล น้ำมัน: แอลกอฮอล์ 1:18 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3% โดยน้ำหนัก FFA อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง [37] เมื่อเปรียบเทียบรอบการใช้ซ้ำกับตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นกับ  $H_2SO_4/AC$  ซึ่งสามารถใช้ซ้ำได้ 4 ครั้ง แสดงว่า  $H_2SO_4/AC$  มีประสิทธิภาพในการนำมาใช้ซ้ำ



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย และอภิปรายผล

5.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4/AC$  ที่สังเคราะห์ขึ้นมาสามารถลดค่าความเป็นกรด (acid value) ของน้ำมันน้ำมันตั้งต้นได้ต่ำสุดจาก 24.7 ml KOH/g เหลือเพียง 2.6 ml KOH/g ซึ่งมีประสิทธิภาพในการลดค่าความเป็นกรด (conversion FFA) ถึง 89.5% และค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ 31.6% เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 5 ชั่วโมง ณ สภาวะ อัตราส่วนแอลกอฮอล์:น้ำมัน 9:1 ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 20%w/w ของสารละลายกรด ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10%w/w ของน้ำมัน ณ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $80^{\circ}C$

5.1.2 เมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุล (5-6 ชั่วโมง) น้ำที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง และเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ (hydrolysis) ซึ่งอาจส่งผลให้ค่าการลดค่าความเป็นกรดต่ำลงได้ในกรณีที่ทำการปฏิกิริยาเป็นเวลานาน แต่ค่าการเกิดเอสเทอร์ยังคงเพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยกรดเกิดขึ้น

5.1.3 การเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารละลายกรดที่ถูกดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณของกรดไขมันอิสระเริ่มต้น และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา มิได้มีอิทธิพลมากต่อประสิทธิภาพในการลดค่าความเป็นกรด (conversion FFA) แต่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงต้นของปฏิกิริยา (reaction rate)

5.1.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4/AC$  ถือว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรดแบบแข็งที่มีประสิทธิภาพในการลดกรดเนื่องจากสามารถใช้งานซ้ำได้ถึงอย่างน้อย 4 ครั้ง นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับประสิทธิภาพระหว่าง  $H_2SO_4/AC$  กับ  $H_2SO_4$  (liq.) ในช่วงแรกของปฏิกิริยา  $H_2SO_4$  (liq.) มีประสิทธิภาพในการลดกรดได้ดีกว่าแต่เมื่อเวลาผ่านไป มากกว่า 3 ชั่วโมง พบว่า  $H_2SO_4/AC$  กลับมีประสิทธิภาพที่ดีกว่า นอกจากนี้ยังสามารถใช้ได้หลายครั้งอีกด้วย

5.1.5 โครงสร้างพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นรูพรุนขนาดเล็กถึงปานกลาง (Micropore - Mesopore type) ตัวเร่งปฏิกิริยามีการดูดซับแบบชั้นเดียว (Monolayer) และการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายกรดที่ไหลลงบนถ่านกัมมันต์ ไม่ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงพื้นที่ผิว หรือเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยามากนัก

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ปฏิบัติการเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยการต้มมักจะมีปัญหาจากความชื้น และตะกอนจากวัตถุดิบตั้งต้น ซึ่งส่งผลกระทบต่ออัตราการทำปฏิกิริยา แต่วัตถุดิบที่มีราคาถูกส่วนใหญ่มักจะมีปนมาด้วยเสมอ ก่อนทำปฏิกิริยาควรต้องผ่านขั้นตอนการกรอง และต้มไล่ไอน้ำก่อนทุกครั้ง เพื่อหลีกเลี่ยงผลกระทบจากน้ำต่อปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมากที่สุด

5.2.2 หลังจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ควรต้มไล่ไอน้ำผลิตภัณฑ์ก่อนเข้าสู่ขั้นตอนทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้น สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันขึ้นได้ ซึ่งจะทำให้อัตราส่วนของเอสเทอร์ที่ได้ลดลง

5.2.3 ขั้นตอนทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดอาจเกิดปัญหาของการฟอร์มตัวเป็นเจลขึ้นในผลิตภัณฑ์เนื่องจากกลีเซอรอลที่ผสมอยู่ใน ไบโอดีเซล ดังนั้นควรล้างกลีเซอรอลออกทันทีหลังจากทำปฏิกิริยาโดยล้างในขณะที่ผลิตภัณฑ์ยังไม่แข็งตัวเพื่อที่จะได้ปริมาณไบโอดีเซลที่สูง

5.2.4 ในอุตสาหกรรมส่วนใหญ่จะนิยมใช้ขั้นตอนทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยต่างมากกว่าด้วยการต้มเนื่องจากมีฤทธิ์ในการกัดกร่อนอุปกรณ์น้อยกว่า มีความเป็นมลพิษน้อยกว่า ดังนั้นหากใช้วัตถุดิบที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูง จึงควรใช้การผลิตแบบ 2 ขั้นตอนมากกว่าใช้ขั้นตอนทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยการต้มเพียงอย่างเดียว นอกจากนี้การเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยต่างยังใช้เวลาน้อยกว่า และให้อัตราการเกิดเป็นเอสเทอร์มากกว่าอีกด้วย

5.2.5 กรณีใช้ไซสแตร์ เช่น ไชวูซึ่งมีกรดไขมันอิสระสูงและแข็งตัวง่ายควรจะทำเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยวิธีทำปฏิกิริยาซ้ำหลายครั้งมากกว่าการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้น เนื่องจากว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีได้ส่งผลกระทบต่อค่าความเป็นกรดในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันมาก นอกจากนั้นยังไปเป็นการหลีกเลี่ยงปัญหาผลกระทบจากน้ำที่ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับหรือปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเพิ่มขึ้นอีกด้วย โดยเมื่อจะทำการเอสเทอร์ฟิเคชันซ้ำครั้งที่สองควรต้มไล่ไอน้ำที่เกิดจากการเอสเทอร์ฟิเคชันครั้งแรกออกก่อนด้วย

5.2.6 ในการผลิตไบโอดีเซลหากใช้วัตถุดิบที่หาได้ง่าย มีราคาถูกลง และมีประสิทธิภาพ จะส่งผลดีในเรื่องของราคาต้นทุนของไบโอดีเซลอีกด้วย เนื่องจากปัจจุบันต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลยังถือว่ามีความสูงกว่าปิโตรเลียมอยู่ ดังนั้นหากยังใช้วัตถุดิบที่มีราคาถูกลงมากขึ้นเท่าไร โอกาสที่จะสามารถนำมาใช้งานได้จริงก็ยิ่งมากขึ้นเท่านั้น เพราะฉะนั้นถ่านกัมมันต์จึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากมีราคาถูกลง หาได้ง่าย และมีประสิทธิภาพอีกด้วย



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการอ้างอิง

- [1]. Pisarello, M.L., et al. Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials Kinetic studies and analysis of secondary reactions. Fuel Processing Technology 91(2010): 1005-1014.
- [2]. Abiney, L., et al. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl<sub>2</sub>: A Kinetic Investigation. Energies 1(2008): 79-92.
- [3]. Marchetti, J.M., Miguel, V.U., and Errazu, A.F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. Fuel 86 (2007): 906-910.
- [4]. Dora Lo'pez, E., et al. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. Applied Catalysis A, General 339(2008): 76-83.
- [5]. Pascale DuPont, et al. Heteropolyacid supported on activated carbon as catalysts for the esterification of acrylic acid by butanol. Applied Catalysis A: General 129 (1995): 217-227
- [6]. Joon Ching Juan, et al. Zirconium sulfate supported on activated carbon as catalyst for esterification of oleic acid by n-butanol under solvent-free conditions. Catalysis Letters 117(3-4) (2007): 153-158.
- [7]. GAN Mengyu, et al. The Kinetics of the Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil Using Fe<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>/C Catalyst. Chinese Journal of Chemical Engineering 17(2009): 83-87.
- [8]. Edgar Lotero, et al. Goodwin, Jr. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. Ind. Eng. Chem. 44 (2005): 5353-5363.
- [9]. Fangrui Maa, and Milford Hannab, A Biodiesel production : a review. Bioresource Technology 70(1999): 1-15.
- [10]. Palligarnai T., and Vasudevan Michael Briggs. Biodiesel production—current state of the art and challenges. J Ind Microbiol Biotechnol 35(2008): 421-430.
- [11]. Martino Di Serio, et al. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. Energy & Fuels 22 (2008): 207-217.

- [12]. Krisada Noiroj, et al. A comparative study of KOH/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. Renewable Energy 34 (2009): 1145–1150.
- [13]. Darnoko, D., and Munir Cheryan, Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. JAOCS 77(12) (2000).
- [14]. Ulf Schuchardt, et al. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. J. Braz. Chem. 9(1)(1998): 199-210.
- [15]. Dennis Leung, Y.C., Xuan Wu, and Leung, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Applied Energy 87 (2010): 1083–1095.
- [16]. Georgogianni, K.G., et al. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. Fuel Processing Technology 90 (2009): 671–676
- [17]. Jit Kang Lim. Palm oil, [Online], 2011. Available from : <http://www.andrew.cmu.edu/user/jitkangl/Palm%20Oil/Refinery%20of%20Palm%20Oil.htm> [2011, March 27].
- [18]. Palm picture. [Online], 2011. Available from : [imani.itrademarket.com/650474/crude-palm-oil.htm](http://imani.itrademarket.com/650474/crude-palm-oil.htm) [2011, March 27].
- [19]. Soy bean picture. [Online], 2011. Available from : <http://njaes.rutgers.edu/images/photos/soybeanrust/healthy.jpg> [2011, March 27].
- [20]. Gregorio Gervajio, C. Fatty Acids and Derivatives. Bailey's Industrial Oil and Fat Products 6(6) (2005): 1-56.
- [21]. Coconut tree picture. [Online], 2011. Available from : [http://202.28.94.55/members/5230210611/coconut tree2.jpg](http://202.28.94.55/members/5230210611/coconut%20tree2.jpg) [2011, March 27].
- [22]. Jaturong Jitputti, et al. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. Chemical Engineering Journal 116 (2006): 61–66.
- [23]. FFA composition picture. [Online], 2011. Available from : [http://www.liesbethsmit.com/images/fa\\_composition\\_en.gif](http://www.liesbethsmit.com/images/fa_composition_en.gif) [2011, March 27].

- [24]. Quality of biodiesel in different fatty acids composition table, [Online], 2011.  
Available from : <http://it.doa.go.th/palm/linkTechnical/biodiesel.html>  
[2011, March 27].
- [25]. Ji-Yeon Park, et al. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. Renewable Energy 35 (2010): 614–618
- [26]. Berrios, M., et al. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. Fuel 86 (2007): 2383–2388.
- [27]. Marchetti, J.M., and Errazu, A.F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. Biomass and bio energy 32 (2008): 892–895.
- [28]. Masato Kouzu, et al. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. Fuel 87 (2008): 2798–2806.
- [29]. Li Lianhua, et al. Esterification of high FFA tung oil with solid acid catalyst in fixed bed reactor. Biomass and bio energy, 34 (2010): 496–499.
- [30]. Junhua Zhang, et al. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. Fuel, 89 (2010): 2939–2944.
- [31]. Junhua Zhang, and Lifeng Jiang. Acid-catalyzed esterification of Zanthoxylum bungeanum seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. Bioresource Technology, 99 (2008): 8995–8998.
- [32]. Yan Li, et al. Solid superacid catalyzed fatty acid methyl esters production from acid oil. Applied Energy, 87 (2010): 2369–2373.
- [33]. Ni, J., and Meunier, F.C. Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. Applied Catalysis A, General 333 (2007): 122-130.

- [34]. Sohair Abd EL-Hakam, et al. Preparation and Characterization of Sulfated Zirconia Catalyst Precipitated in Acidic Medium. Journal of American Science, 7(3) (2011): 682-693
- [35]. Marchetti, J.M., and Errazu, A.F. Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst. Biomass and bio energy, 34 (2010): 272–277.
- [36]. Cholada Komintarachat, and Sathaporn Chuepeng. Solid Acid Catalyst for Biodiesel Production from Waste Used Cooking Oils. Ind. Eng. Chem. Res. 48(2009): 9350–9353
- [37]. Kathlene Jacobson, et al. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. Applied Catalysis B, Environmental 85 (2008): 86–91.
- [38]. Yotin Promboonkeaw. Removal of Free Fatty Acids by Acid Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production. Master's Thesis, Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering King Mongkutps University of Technology North Bangkok, 2007.



ภาคผนวก

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย





ภาคผนวก ก

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

## ข้อมูลจากการทดลอง

## ก-1 ข้อมูลที่ใช้คำนวณหาอัตราการเกิดเอสเทอร์

ตารางก-1 ช่วงเวลาในการเกิดพีคของสารกลุ่มเอทิลเอสเทอร์เมื่อวิเคราะห์ด้วย Gas Chromatogram

Number of peak	Retention time	Peak of sample
1	2.908	hexane
2	22.508	Ethyl Palmitate
3	26.075	Ethyl Linoleate
4	26.147	Ethyl Oleate
5	26.633	Ethyl Stearate

ตาราง ก-2 พื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐานที่วัดโดย Gas Chromatogram

Retention time	Peak of sample	Area of standard (Volume 0.05ml)	Area of standard (Volume 1 ml)
22.508	Ethyl Palmitate	15777	30943
26.075	Ethyl Linoleate	12969	28519
26.147	Ethyl Oleate	9427	18762
26.633	Ethyl Stearate	14780	32017

ตาราง ก-3 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 60 °C

Time (h)	Acid value 0%	Acid value 5%	Acid value 10%	Acid value 20%
0	24.68	24.68	24.68	24.68
1	15.91	15.27	13.87	13.88
3	15.09	15.27	9.36	9.08
5	15.19	15.82	5.99	5.57
7	14.63	14.39	3.79	3.46
9	17.97	12.80	4.69	3.18

ตาราง ก-4 ข้อมูลค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 60 °C

Time (h)	Conversion FFA 0%	Conversion FFA 5%	Conversion FFA 10%	Conversion FFA 20%
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	39.58	38.13	43.79	43.74
3	38.84	38.13	62.05	63.21
5	38.42	35.88	75.69	77.41
7	44.76	41.65	84.62	85.97
9	27.16	48.11	80.96	87.08

ตาราง ก-5 ข้อมูลค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 60 °C

Time (h)	The ester yield 0%	The ester yield 5%	The ester yield 10%	The ester yield 20%
0	0.00	0.00	0.00	0
1	0.00	0.00	2.04	2.49
3	0.00	0.00	6.77	7.41
5	0.00	0.00	9.45	10.25
7	0.00	0.00	16.29	16.03
9	0.00	1.32	18.68	16.82

ตาราง ก-6 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 70 °C

Time (h)	Acid value 0%	Acid value 5%	Acid value 10%	Acid value 20%
0	24.68	24.68	24.68	24.68
1	17.16	17.58	15.53	15.34
3	18.33	17.97	11.14	10.54
5	19.36	18.69	7.84	6.94
7	16.57	16.30	4.37	4.22
9	17.72	15.87	3.73	3.48

ตาราง ก-7 ข้อมูลค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 70 °C

Time (h)	Conversion FFA 0%	Conversion FFA 5%	Conversion FFA 10%	Conversion FFA 20%
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	34.50	28.77	37.03	37.85
3	29.77	27.19	54.84	57.30
5	21.53	24.26	68.22	71.88
7	36.89	33.93	82.26	82.88
9	28.19	35.68	84.91	85.90

ตาราง ก-8 ข้อมูลค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 70 °C

Time (h)	The ester yield 0%	The ester yield 5%	The ester yield 10%	The ester yield 20%
0	0.00	0.00	0.00	0
1	0.00	0.00	0.00	2.93
3	0.00	0.00	15.92	14.20
5	0.00	0.00	13.81	10.78
7	0.00	1.10	18.13	14.61
9	0.23	1.81	18.77	14.53

ตาราง ก-9 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 80 °C

Time (h)	Acid value 0%	Acid value 5%	Acid value 10%	Acid value 20%
0	24.68	24.68	24.68	24.68
1	22.94	19.24	15.32	14.04
3	24.05	18.88	6.35	4.88
5	23.68	19.49	3.26	2.60
7	19.91	19.25	3.31	2.63
9	18.64	16.69	3.91	2.69

ตาราง ก-10 ข้อมูลค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 80 °C

Time (h)	Conversion FFA 0%	Conversion FFA 5%	Conversion FFA 10%	Conversion FFA 20%
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	7.05	22.02	37.91	49.11
3	2.53	23.49	74.28	80.21
5	4.04	37.22	86.76	89.45
7	19.33	38.20	86.57	89.38
9	24.46	32.34	84.13	89.16

ตาราง ก-11 ข้อมูลค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 80 °C

Time (h)	The ester yield 0%	The ester yield 5%	The ester yield 10%	The ester yield 20%
0	0.00	0.00	0.00	0
1	0.00	0.00	0.67	4.46
3	0.00	0.93	21.07	26.80
5	0.00	4.38	30.21	31.57
7	0.00	4.44	32.37	41.57
9	0.00	5.49	44.29	49.20

ตาราง ก-12 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 80 °C

Time /wt.cat	Acid value 0%	Acid value 2%	Acid value 4%	Acid value 6%	Acid value 8%	Acid value 10%
0	24.68	24.68	24.68	24.68	24.68	24.68
1	23.70	21.18	20.47	20.34	19.06	12.56
3	22.10	17.17	13.25	11.16	8.48	4.88
5	19.39	11.65	7.51	5.73	3.52	2.60
7	19.59	9.5	5.35	4.04	3.30	2.62
9	18.81	7.25	4.38	4.35	4.29	2.68

ตาราง ก-13 ข้อมูลค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) จากการทดลอง  
เมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 80 °C

Time /wt.cat	Conversion FFA 0%	Conversion FFA 2%	Conversion FFA 4%	Conversion FFA 6%	Conversion FFA 8%	Conversion FFA 10%
0	0	0	0	0	0	0
1	3.97	14.18	17.06	17.59	22.77	49.11
3	10.45	30.43	46.31	54.78	65.64	80.21
5	21.43	52.80	69.57	76.78	85.74	89.45
7	20.62	61.51	78.32	83.63	86.63	89.38
9	23.78	70.62	82.25	82.37	82.62	89.16

ตาราง ก-14 ข้อมูลค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อ  
เปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 80 °C

Time /wt.cat	The ester yield 0%	The ester yield 2%	The ester yield 4%	The ester yield 6%	The ester yield 8%	The ester yield 10%
0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	1.81	1.89	4.46
3	0	3.16	8.24	9.09	15.89	26.80
5	0	11.01	13.2	14.21	20.82	31.57
7	0	12.59	16.24	20.03	25.34	41.57
9	0	12.62	17.35	23.31	25.55	49.2



ตาราง ก-15 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) และค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C, 70 °C และ 80 °C

Time	%yield ester			conversion FFA			acid value		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
0	0	0	0	0	0	0	24.68	24.68	24.68
1	2.49	2.51	4.46	43.74	48.64	49.11	13.88	12.68	12.56
3	7.42	7.48	26.8	63.21	69.54	80.21	9.08	7.52	4.88
5	10.25	12.03	31.57	77.4	82.89	89.45	5.58	4.22	2.60
7	13.78	14.07	41.57	83.97	84.3	89.38	3.96	3.87	2.62
9	16.82	18.35	49.2	85.08	85.65	89.16	3.68	3.54	2.68

ตาราง ก-16 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) และค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงชนิดวัตถุดิบตั้งต้น ณ อุณหภูมิ 80 °C

Time	10% oleic acid +90%palm			100% oleic acid			100% palm	
	Acid value	conversion FFA	ester yield	Acid value	conversion FFA	ester yield	Acid value	ester yield
	(ml KOH/g oil)	(%)	(%)	(ml KOH/g oil)	(%)	(%)	(ml KOH/g oil)	(%)
0	24.68	0	0	237.8	0.0000	0	0.19	0
1	12.56	49.11	4.46	138.45	41.7700	34.57	2.14	3.94
3	4.88	80.21	26.8	67.73	71.5200	78.61	3.55	38.27
5	2.6	89.45	31.57	41.74	82.4500	106.82	3.31	54.8
7	2.62	89.38	41.57	37.01	84.4400	106.85	3.22	55.95
9	2.68	89.16	49.2	32.29	86.4200	126.74	3.29	53.81

ตาราง ก-17 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) และค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองการใช้น้ำ ณ อุณหภูมิ 80 °C

reuse number	%yield ester	Acid value	Conversion FFA
0	0	24.68	0
1	49.2	2.68	89.2
2	40.6	2.94	88.1
3	33.3	2.98	87.9
4	12.0	3.66	85.18
5	8.6	8.69	64.75

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก ข

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ข

## การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน

## Activated Carbon

## SURFACE AREA DATA

Single point surface area at P/Po = 0.303083345.....	821.7918 m <sup>2</sup> /g
BET Surface Area.....	882.8895 m <sup>2</sup> /g
Langmuir Surface Area.....	1172.5330 m <sup>2</sup> /g
t-Plot Micropore Area.....	860.1489 m <sup>2</sup> /g
t-Plot External Surface Area.....	22.7406 m <sup>2</sup> /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	96.0358 m <sup>2</sup> /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	172.1018 m <sup>2</sup> /g
MP-Method cumulative surface area of pores between 0.22241 nm and 0.38000 nm hydraulic radius .....	1017.1107 m <sup>2</sup> /g

## PORE VOLUME DATA

Single point adsorption total pore volume of pores less than 126.36628 nm at P/Po = 0.984440093.....	0.440677 cm <sup>3</sup> /g
Single point desorption total pore volume of pores less than 76.81789 nm at P/Po = 0.974140491.....	0.440846 cm <sup>3</sup> /g
t-Plot micropore volume.....	0.411128 cm <sup>3</sup> /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	0.075695 cm <sup>3</sup> /g

BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	0.110257 cm <sup>3</sup> /g
Horvath-Kawazoe method maximum pore volume at P/Po = 0.303083345.....	0.418993 cm <sup>3</sup> /g
MP-Method cumulative pore volume of pores between 0.22241 nm and 0.38000 nm hydraulic radius .....	0.323412 cm <sup>3</sup> /g

#### PORE SIZE DATA

Adsorption average pore width (4V/A by BET).....	1.99652 nm
Desorption average pore width (4V/A by BET).....	1.99729 nm
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A).....	3.1528 nm
BJH Desorption average pore diameter (4V/A).....	2.5626 nm
Horvath-Kawazoe Method Median pore Width.....	0.61219 nm
MP-Method average pore hydraulic radius (V/A).....	0.31797 nm

#### 10% w/w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Activated Carbon

#### SURFACE AREA DATA

Single point surface area at P/Po = 0.201251343.....	900.1793 m <sup>2</sup> /g
BET Surface Area.....	884.8597 m <sup>2</sup> /g
Langmuir Surface Area.....	1182.1320 m <sup>2</sup> /g
t-Plot Micropore Area.....	560.2846 m <sup>2</sup> /g
t-Plot External Surface Area.....	324.5751 m <sup>2</sup> /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	128.4127 m <sup>2</sup> /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	142.4612 m <sup>2</sup> /g

### PORE VOLUME DATA

Single point adsorption total pore volume of pores less than 123.84642 nm at P/Po = 0.984117674.....	0.432771 cm <sup>3</sup> /g
Single point desorption total pore volume of pores less than 58.89777 nm at P/Po = 0.966052089.....	0.432736 cm <sup>3</sup> /g
t-Plot micropore volume.....	0.260454 cm <sup>3</sup> /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	0.092238 cm <sup>3</sup> /g
BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	0.101173 cm <sup>3</sup> /g
Horvath-Kawazoe method maximum pore volume at P/Po = 0.000000000.....	0.000000 cm <sup>3</sup> /g
Freundlich-Method Qm·C.....	171.0793 ± 1.1070 cm <sup>3</sup> /g STP
m.....	12.0658 ± 0.4823

### PORE SIZE DATA

Adsorption average pore width (4V/A by BET).....	1.95634 nm
Desorption average pore width (4V/A by BET).....	1.95618 nm
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A).....	2.8732 nm
BJH Desorption average pore diameter (4V/A).....	2.7444 nm
Horvath-Kawazoe Method Median pore Width.....	0.00000 nm

20% w/w H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Activated Carbon

### SURFACE AREA DATA

Single point surface area at P/Po = 0.201568100 .....	855.8879 m <sup>2</sup> /g
BET Surface Area.....	841.8355 m <sup>2</sup> /g
Langmuir Surface Area.....	1124.9895 m <sup>2</sup> /g

t-Plot Micropore Area.....	530.3554 m <sup>2</sup> /g
t-Plot External Surface Area.....	311.4801 m <sup>2</sup> /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	118.5298 m <sup>2</sup> /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	137.8806 m <sup>2</sup> /g

#### PORE VOLUME DATA

Single point adsorption total pore volume of pores less than 128.01426 nm at P/Po = 0.984643996.....	0.411645 cm <sup>3</sup> /g
Single point desorption total pore volume of pores less than 59.89302 nm at P/Po = 0.966630672.....	0.411770 cm <sup>3</sup> /g
t-Plot micropore volume.....	0.246533 cm <sup>3</sup> /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	0.086500 cm <sup>3</sup> /g
BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	0.095429 cm <sup>3</sup> /g
Horvath-Kawazoe method maximum pore volume at P/Po = 0.000000000.....	0.000000 cm <sup>3</sup> /g
Freundlich-Method Qm·C.....	161.8395 ± 1.0908 cm <sup>3</sup> /g STP
m.....	11.9165 ± 0.4897

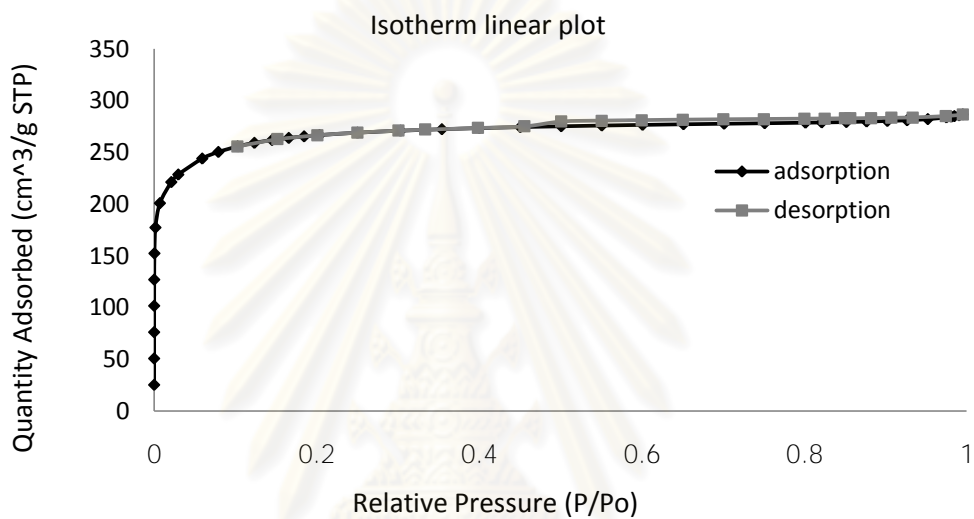
#### PORE SIZE DATA

Adsorption average pore width (4V/A by BET).....	1.95594 nm
Desorption average pore width (4V/A by BET).....	1.95653 nm
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A).....	2.9191 nm
BJH Desorption average pore diameter (4V/A).....	2.7444 nm
Horvath-Kawazoe Method Median pore Width.....	2.7685 nm

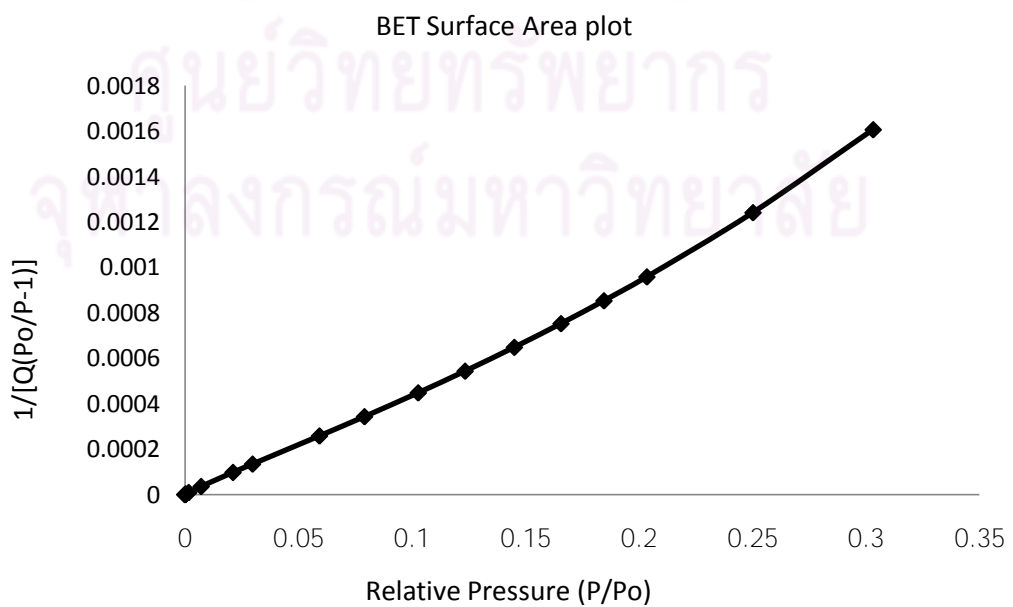
กราฟแสดงคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีวิเคราะห์ต่างๆ

### Activated Carbon

รูปที่ ข-1 Isotherm linear พล็อตระหว่าง Relative Pressure ( $P/P_0$ ) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed ( $\text{cm}^3/\text{g STP}$ )

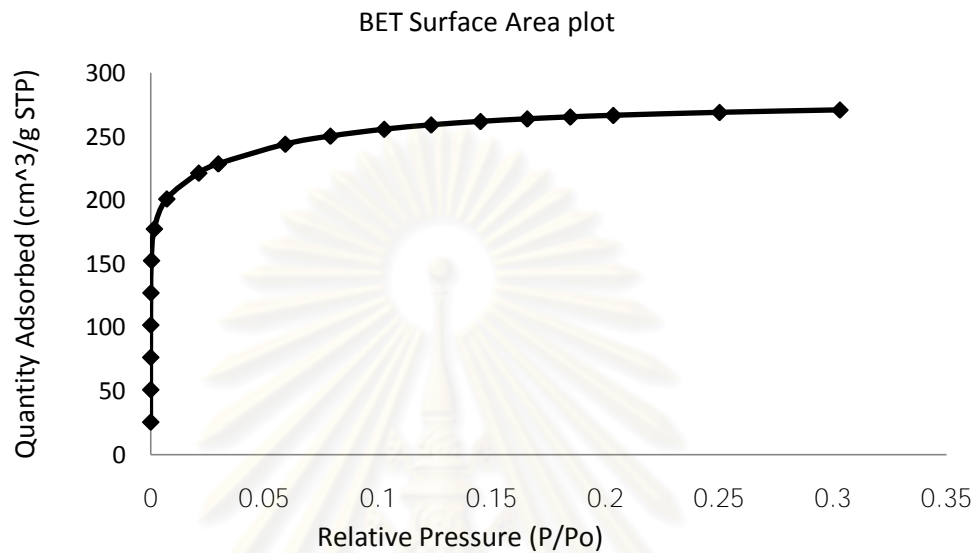


รูปที่ ข-2 BET Surface Area พล็อตระหว่าง Relative Pressure ( $P/P_0$ ) ที่เป็นฟังก์ชันกับ  $1/[Q(P_0/P-1)]$

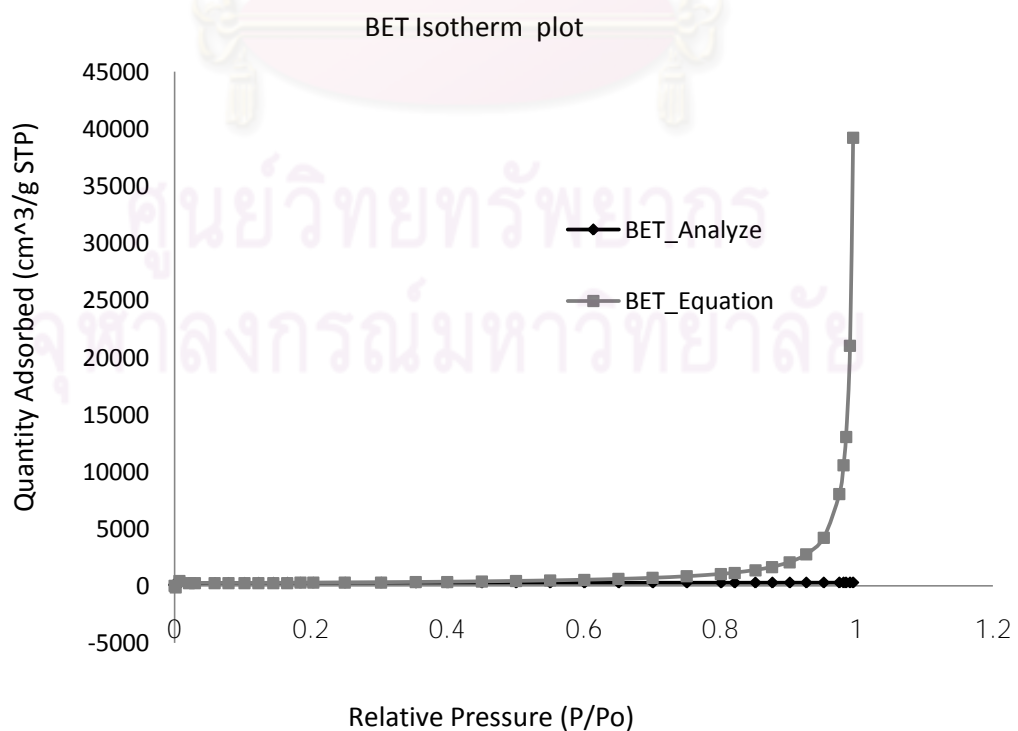




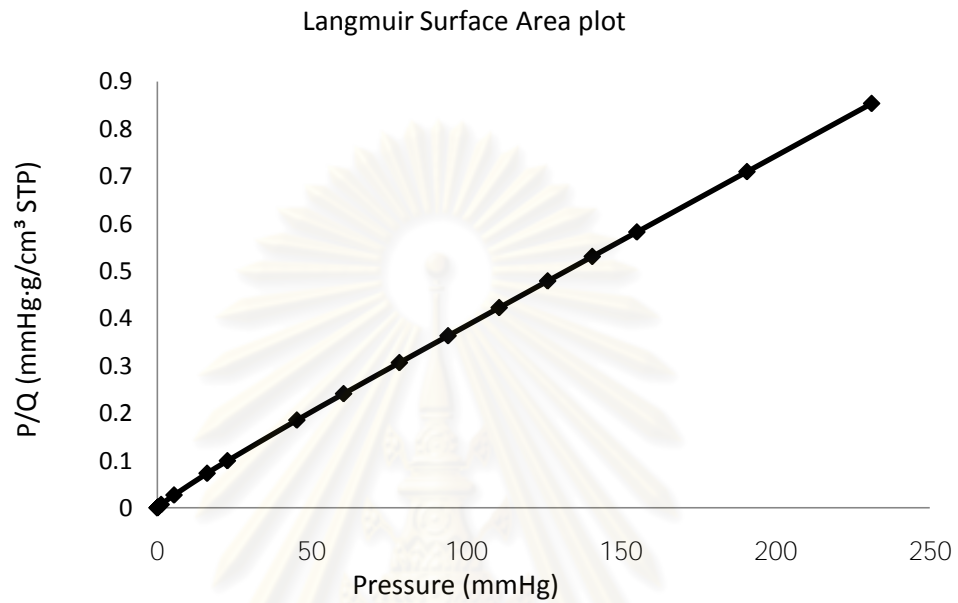
รูปที่ ข-3 BET Surface Area พล็อตระหว่าง Relative Pressure ( $P/P_0$ ) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed ( $\text{cm}^3/\text{g STP}$ )



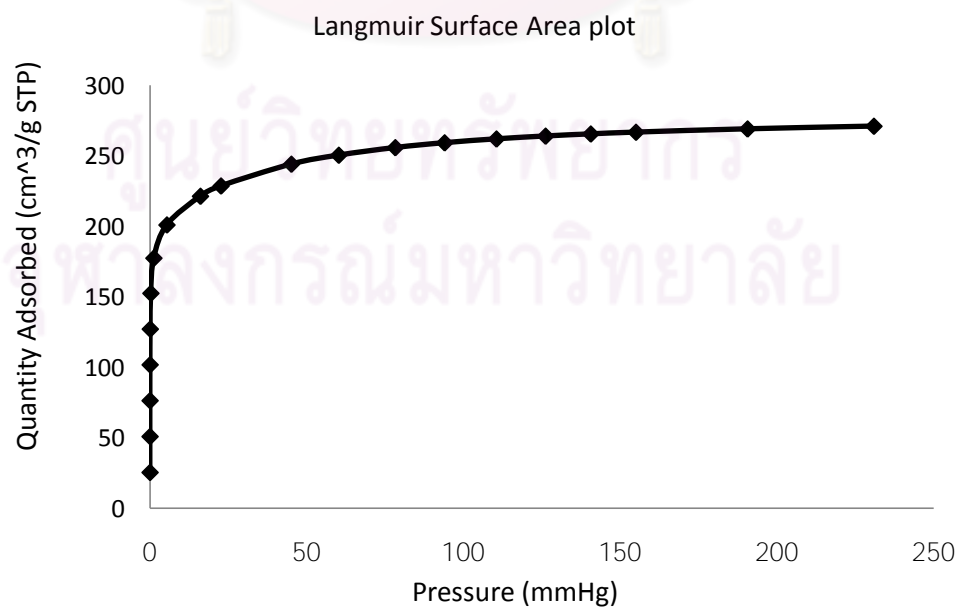
รูปที่ ข-4 BET Isotherm พล็อตระหว่าง Relative Pressure ( $P/P_0$ ) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed ( $\text{cm}^3/\text{g STP}$ )



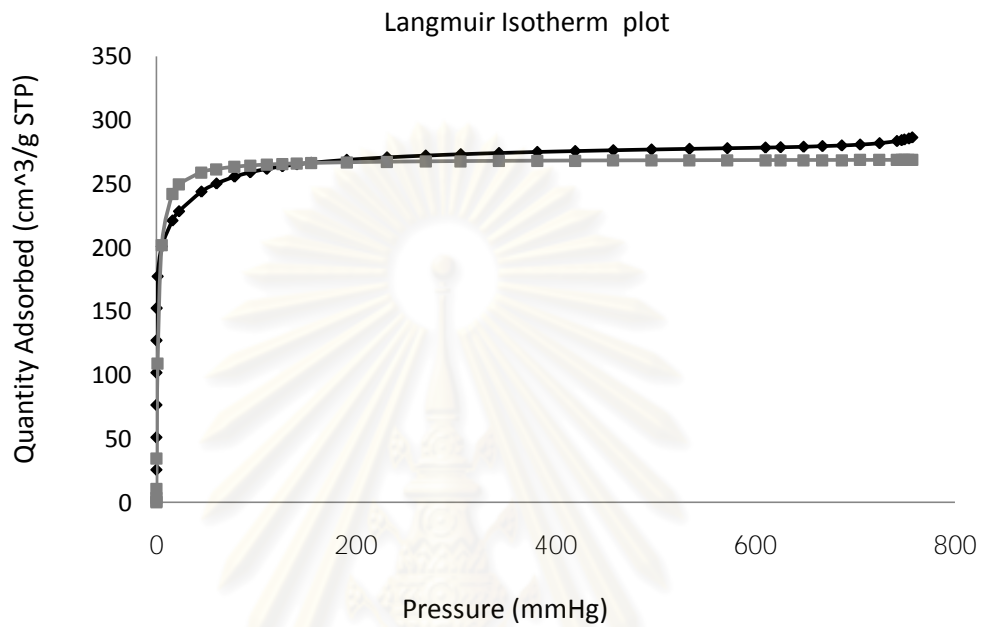
รูปที่ ข-5 Langmuir Surface Area plot พล็อตระหว่าง Pressure (mmHg) ที่เป็นฟังก์ชันกับ P/Q (mmHg·g/cm<sup>3</sup> STP)



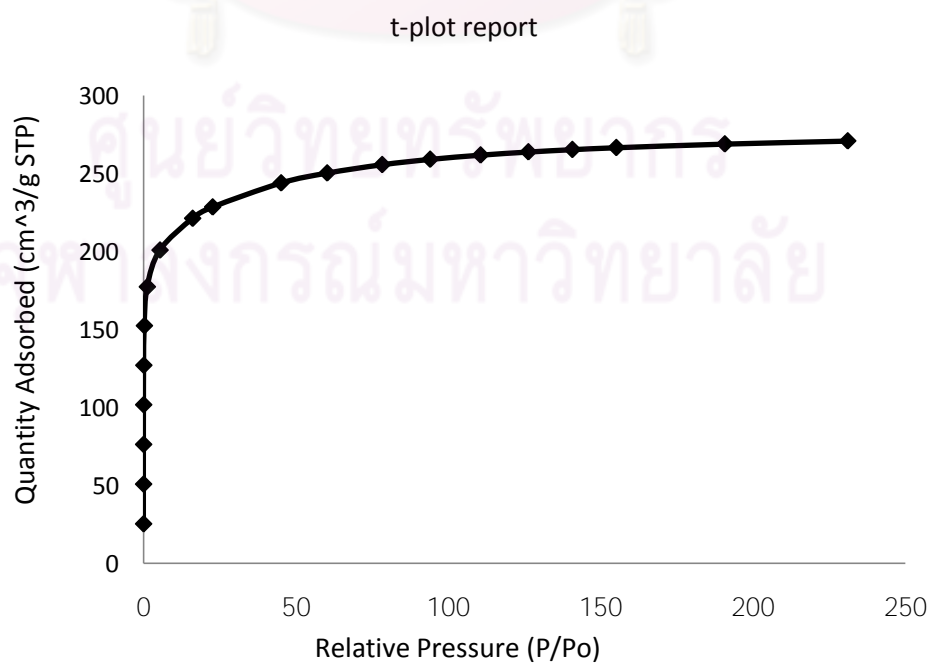
รูปที่ ข-6 Langmuir Surface Area plot พล็อตระหว่าง Pressure (mmHg) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed (cm<sup>3</sup>/g STP)



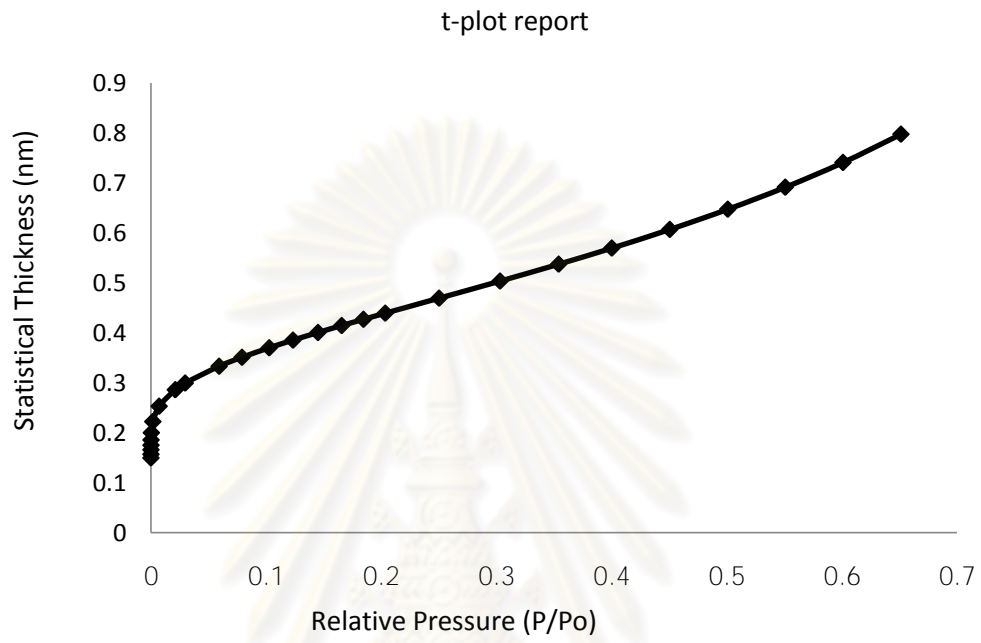
รูปที่ ข-7 BET Isotherm พล็อตระหว่าง Pressure (mmHg) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed ( $\text{cm}^3/\text{g STP}$ )



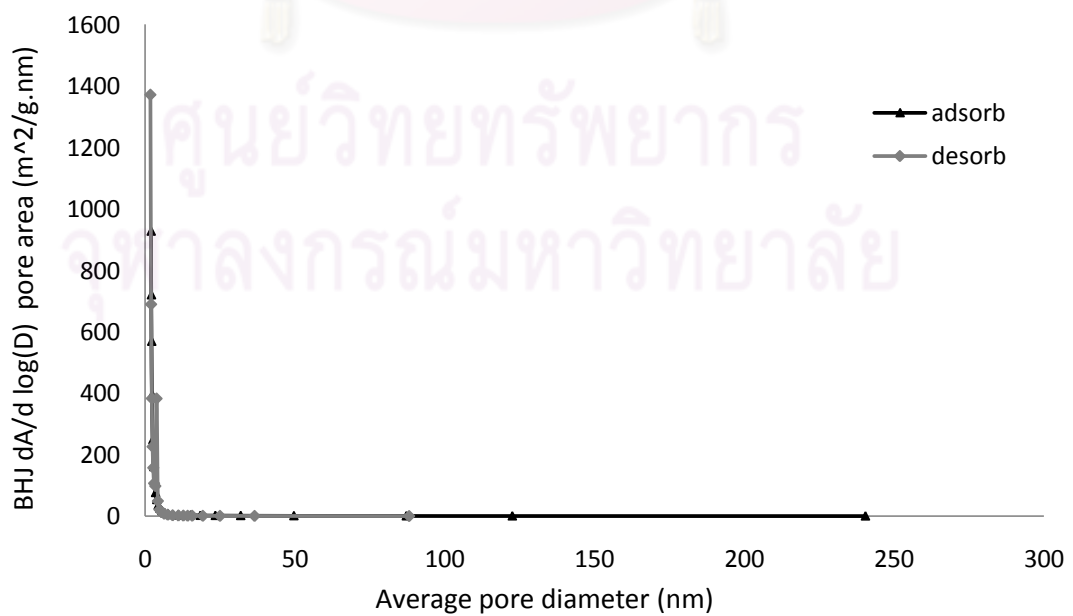
รูปที่ ข-8 t-plot report พล็อตระหว่าง Relative Pressure ( $P/P_0$ ) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed ( $\text{cm}^3/\text{g STP}$ )



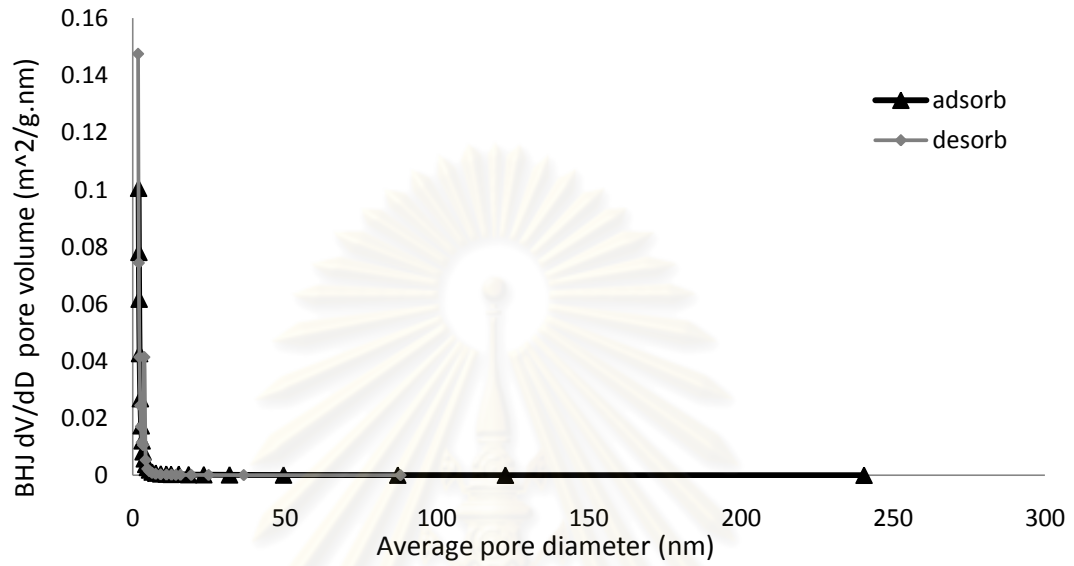
รูปที่ ข-9 t-plot report พล็อตระหว่าง Relative Pressure ( $P/P_0$ ) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Statistical Thickness (nm)



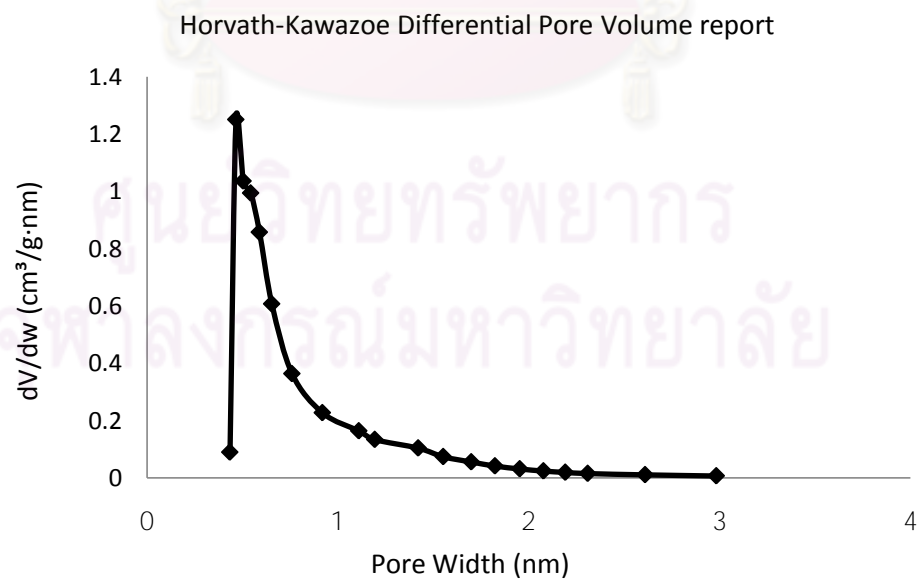
รูปที่ ข-10 BJH Distribution report พล็อตระหว่าง Average pore diameter (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ BJH  $dA/d \log(D)$  pore area ( $m^2/g \cdot nm$ )



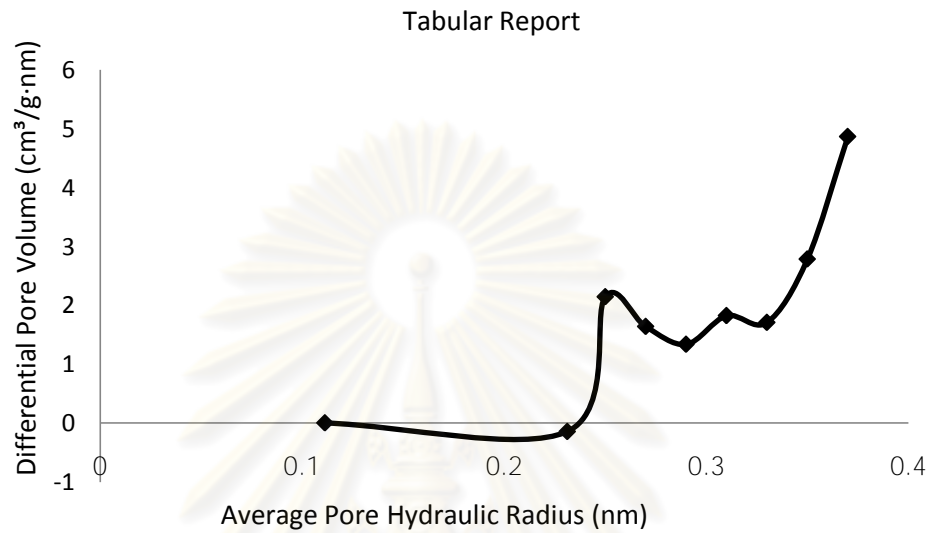
รูปที่ ข-11 BJH Distribution report พลั้ดระหว่าง Average pore diameter (nm) ที่เป็็นฟังก์ชันกับ BHJ dV/dD pore volume (m<sup>2</sup>/g.nm)



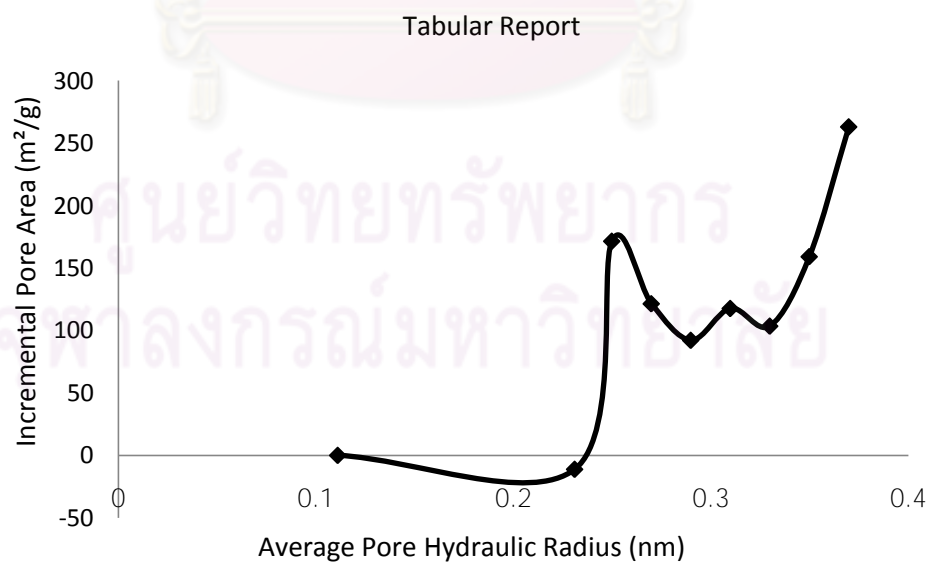
รูปที่ ข-12 Horvath-Kawazoe Differential Pore Volume report พลั้ดระหว่าง Pore Width (nm) ที่เป็็นฟังก์ชันกับ dV/dw (cm<sup>3</sup>/g.nm)



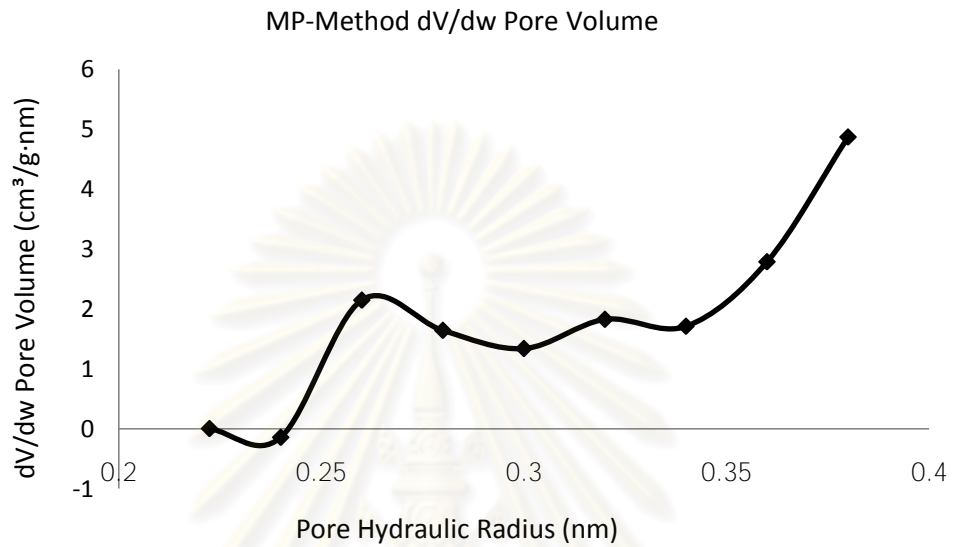
รูปที่ ข-13 Tabular Report พลั๊อตรงหว่าง Average Pore Hydraulic Radius (nm) ที่เป็็น ฟั๊งกัซันกับ Differential Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{nm}$ )



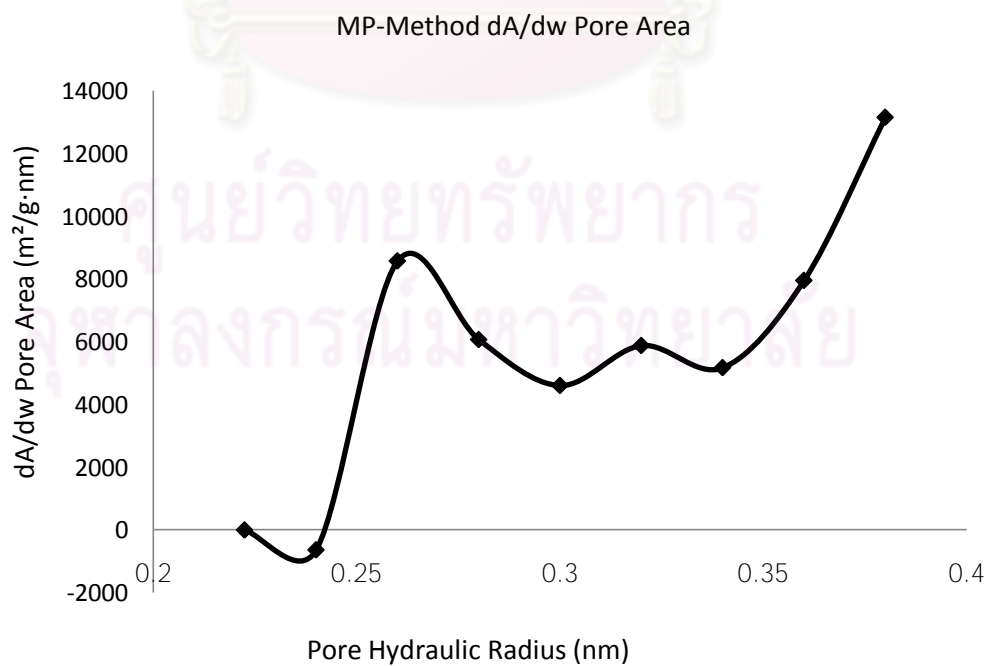
รูปที่ ข-14 Tabular Report พลั๊อตรงหว่าง Average Pore Hydraulic Radius (nm) ที่เป็็น ฟั๊งกัซันกับ Incremental Pore Area ( $\text{m}^2/\text{g}$ )



รูปที่ ข-15 MP-Method  $dV/dw$  Pore Volume พลัสอัตราหว่าน Pore Hydraulic Radius (nm)  
ที่เป็นฟังก์ชันกับ  $dV/dw$  Pore Volume ( $\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{nm}$ )



รูปที่ ข-16 MP-Method  $dA/dw$  Pore Area พลัสอัตราหว่าน Pore Hydraulic Radius (nm)  
ที่เป็นฟังก์ชันกับ  $dA/dw$  Pore Area ( $\text{m}^2/\text{g}\cdot\text{nm}$ )





ภาคผนวก ค

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการวิเคราะห์ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ ค่าพลังงาน  
กระตุ้น และอัตราการเกิดปฏิกิริยา

## ค-1 วิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (acid value) ในน้ำมัน

- 1) เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1%w/v หรือ ประมาณ 0.0178 mol/L
- 2) เติมสารตัวอย่างที่ต้องการวัดลงในขวดรูปชมพู่ และชั่งน้ำหนักเก็บค่าของสารตัวอย่างไว้ จากนั้นเติมสารโพรพานอลปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงไป
- 3) เติมสารอินดิเคเตอร์ (สารละลายฟีนอล์ฟทาลีน) ลงไป 5 หยด
- 4) ค่อยๆหยดสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ลงไปโดยต้องเขย่าขวดรูปชมพู่ไปพลางๆด้วยเพื่อให้เกิดการผสมกันอย่างทั่วถึง เมื่อสารละลายเริ่มกลายเป็นสีชมพูคงค้างไว้ 30 วินาที ก็ให้จดปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ เพื่อนำไปคำนวณ

สูตรการคำนวณหาค่าความเป็นกรด (acid value)

$$\text{Acid value} = \frac{V \times 1000 \times M_w \times C}{W}$$

ซึ่ง ค่าความเป็นกรด (acid value) มีหน่วยเป็น mL KOH/g; V คือ ปริมาตรของสารละลาย KOH ที่ใช้ในการไตเตรท ในหน่วย mL;  $M_w$  คือ น้ำหนักโมเลกุลของ KOH ในหน่วย g/mol; C คือความเข้มข้นของสารละลาย KOH ในหน่วย mol/L

### 3.6.2 การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA)

ค่า conversion FFA สามารถคำนวณได้จากสูตร

$$\text{conversion FFA} = \frac{\text{Initial acid value} - \text{acid value at t time}}{\text{Initial acid value}}$$

ซึ่ง t คือ เวลาในการเก็บสารตัวอย่าง ในหน่วยชั่วโมง

ค-2 การคำนวณหาค่าการกระตุ้น ( $E_a$ ) ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเอทานอล [38]

$$-r_{\text{FFA}} = \frac{[\text{FFA}]}{a_{\text{t}}} = k_0 e^{-E/RT} [\text{FFA}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$$

เมื่อคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยที่ 5 ชั่วโมง จะได้

$$\frac{[\text{FFA}]_0 - [\text{FFA}]_{5\text{hr}}}{5 - 0} = k e^{-E/RT}$$

โดยที่  $k = k_0 [\text{FFA}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$  (มีค่าคงที่)

$$\% \text{Conversion} = k e^{-E/RT}$$

โดยที่  $k'' = \frac{k' \times 500}{[\text{FFA}]_0}$  (มีค่าคงที่)

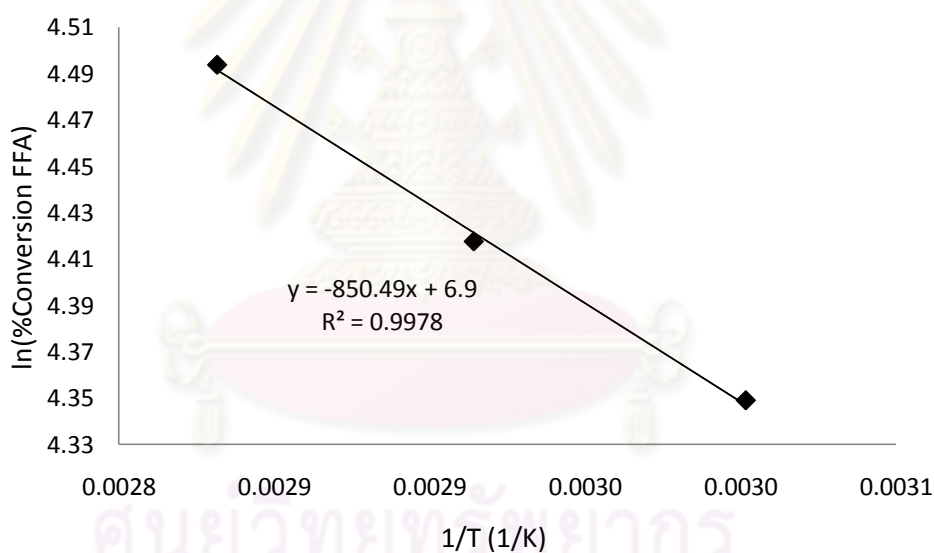
$$\ln(\% \text{Conversion}) = \ln(k'') - \frac{E}{RT}$$

ค่าพลังงานกระตุ้น,  $E_a$  in ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสามารถคำนวณโดยการพล็อตกราฟระหว่าง  $\ln(\% \text{Conversion FFA})$  กับ  $1/T$  (ดังรูป ค-1) ค่าความชันคือ  $(E/R, R=8.314 \text{ J/(K.mol)})$

### ตัวอย่าง

ตาราง ค-1 จำนวนพลังงานกระตุ้นในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ 10% กรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4/AC$  ซึ่งมีความเข้มข้น 20% โดยน้ำหนักของสารละลาย เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง

%Conversion FFA	ln(%Conversion FFA)	T(°C)	T(K)	1/T (1/K)
77.40	4.348987	60	333.15	0.003002
82.89.	4.417514	70	343.15	0.002914
89.45	4.493680	80	353.15	0.002832



รูปที่ ค-1 ln(%Conversion FFA), ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับ  $1/T(1/K)$  สำหรับคำนวณค่า  $E_a$  ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ 10% ของกรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์ม

$$-850.49 = -\frac{E}{8.314}$$

$$E = (-850.49) \times (-8.314)$$

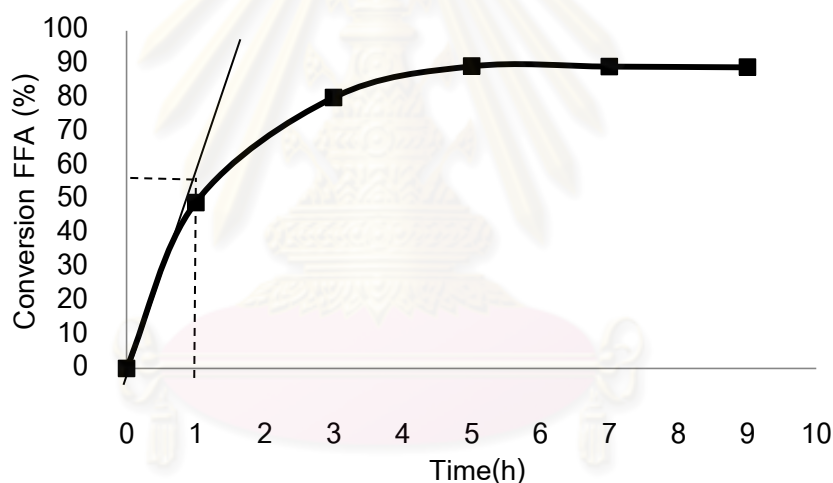
$$= 7070.974 \text{ J/mol}$$

$$= 7.071 \text{ k J/mol}$$

ในท้ายที่สุด ค่าพลังงานกระตุ้นในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ 10% กรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%w/w  $H_2SO_4/AC$  ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมงคือ 7.071 กิโลจูลต่อโมล

### ค-3 การคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา

**ตัวอย่าง** การคำนวณอัตราการทำปฏิกิริยาเริ่มต้นในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4/AC$  ที่มีความเข้มข้นของสารละลายกรด 20%w/w ของสารละลายกรด



รูปที่ ค-2 %Conversion FFA ที่เป็นฟังก์ชันกับเวลา (h) สำหรับการคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

การคำนวณค่าอัตราการทำปฏิกิริยาเริ่มต้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันใน 10% กรดโอเลอิกที่ผสมในน้ำมันปาล์ม (ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 10 wt% กรดโอเลอิกที่ผสมในน้ำมันปาล์ม 60มล. (53.43 กรัม) เอทานอล  $\approx$ 35 มล.) โดยใช้  $H_2SO_4/AC$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีความเข้มข้นของสารละลายกรด 20%w/w ของสารละลายกรด น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของกรดไขมันอิสระ = 282 กรัมต่อโมล

$$\text{Slope} = \frac{55 - 0}{1 - 0}$$

$$= 55 \text{ \%}/\text{hr}$$

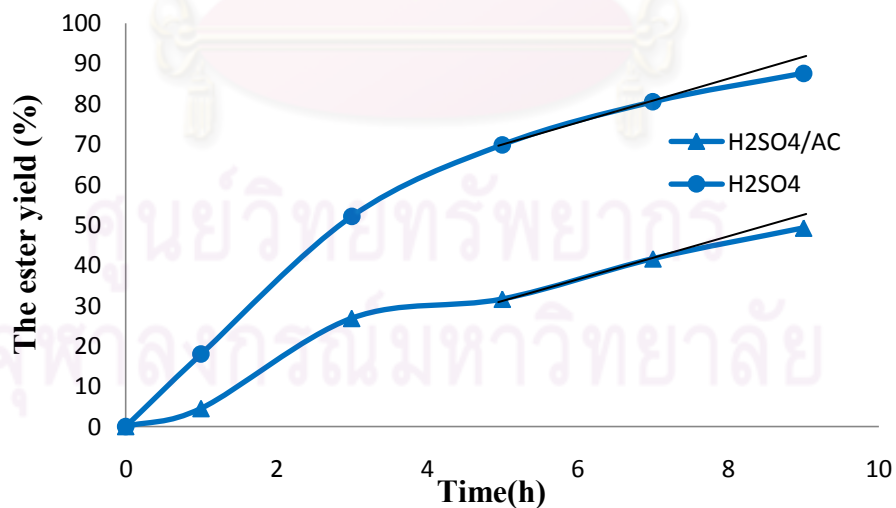
อัตราการสลายตัวเริ่มต้นของ FFA

$$\begin{aligned} &= \frac{55}{100} \times 0.10000 \times 53.43 \\ &= 2.94 \frac{\text{g}}{\text{hr}} \\ &= 2.94 \frac{\text{g}}{\text{hr}} \times \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ mol}}{282 \text{ g}} \\ &= 2.896 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \end{aligned}$$

อัตราการทำปฏิกิริยาเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาตรของสารละลาย

$$\begin{aligned} &= 2.896 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \times \frac{1}{88.43 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \\ &= 3.27 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{s.l}} \end{aligned}$$

ค-4 การคำนวณค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์



รูปที่ ค-3 %the ester yield ที่เป็นฟังก์ชันกับเวลา (h) สำหรับการคำนวณค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

การคำนวณค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ ณ ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยา 5-9 ชั่วโมง ของการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ 10% กรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์ม (ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 10 wt% กรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์ม 60 มล. (53.43 กรัม) เอทานอล  $\approx$ 35 มล. โดยใช้  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีความเข้มข้นของสารละลายกรด 20%w/w น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมัน = 282 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned}\text{Slope} &= \frac{55 - 31.6}{9 - 5} \\ &= 5.85 \text{ \%/hr}\end{aligned}$$

อัตราการสลายตัวของน้ำมัน

$$\begin{aligned}&= \frac{5.85}{100} \times 0.10000 \times 53.43 \\ &= 0.31 \frac{\text{g}}{\text{hr}} \\ &= 0.31 \frac{\text{g}}{\text{hr}} \times \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ mol}}{282 \text{ g}} \\ &= 3.04 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s}}\end{aligned}$$

อัตราการเกิดเอสเทอร์เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาตรของสารละลาย

$$\begin{aligned}&= 3.04 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \times \frac{1}{88.43 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \\ &= 3.44 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{s.l}}\end{aligned}$$

การคำนวณค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ ณ ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยา 5-9 ชั่วโมง ของการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ 10% กรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์ม (ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 10 wt% กรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์ม 60 มล. (53.43 กรัม) เอทานอล  $\approx$ 35 มล. โดยใช้  $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{liq.})$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ปริมาณเดียวกับที่ใช้ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$  ที่มีความเข้มข้นของสารละลายกรด 20%w/w น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมัน = 282 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned}\text{Slope} &= \frac{92 - 68}{9 - 5} \\ &= 6.25 \text{ \%/hr}\end{aligned}$$

อัตราการสลายตัวของน้ำมัน

$$\begin{aligned}&= \frac{6.25}{100} \times 0.10 \times 53.43 \\ &= 0.33 \frac{\text{g}}{\text{hr}} \\ &= 0.33 \frac{\text{g}}{\text{hr}} \times \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ mol}}{282 \text{ g}} \\ &= 3.24 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s}}\end{aligned}$$

อัตราการทำปฏิกิริยาเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาตรของสารละลาย

$$\begin{aligned}&= 3.241 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \times \frac{1}{88.43 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \\ &= 3.66 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{s.l}}\end{aligned}$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

- ชื่อ : นางสาวนภาพรรณ นีปะกะกุล
- ชื่อวิทยานิพนธ์ : กรดซัลฟิวริกบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง สำหรับกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันน้ำมันปาล์มโดยเอทานอลภายใต้สภาวะแบบกะ
- สาขาวิชา : วิศวกรรมเคมี
- วัน เดือน ปี เกิด : 28 กุมภาพันธ์ 2528
- ประวัติการศึกษา : พ.ศ. 2546-2549 ปริญญาตรี วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เริ่มศึกษาปริญญาโท วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ในปี พ.ศ. 2552
- ประวัติผลงาน : Napawan Nipakakul, Kitchai Karnjanaprapakul and Muenduen Phisalaphong. Sulfuric acid supported on activated carbon as solid catalyst for esterification palm oil by ethanol under batch condition. The 3rd BMB International Conference 2011 "From Basic to Translational Researches for a Better Life"

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย