



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาเปรียบเทียบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายทางด้านเทคนิคและด้าน
เศรษฐศาสตร์

Techno-economic Study of Potential Biodiesel Production from Algae

ดร. ธนวรรณ พิณรัตน์

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

การศึกษาเปรียบเทียบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายทางด้านเทคนิคและด้าน
เศรษฐศาสตร์ -

Techno-economic Study of Potential Biodiesel Production from Algae

ดร. ชนวรรณ พิณรัตน์

ได้รับทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556

คณะวิศวกรรมศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ชื่อโครงการ (ภาษาไทย)

การศึกษาเปรียบเทียบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายทางด้านเทคนิคและด้านเศรษฐศาสตร์

ชื่อโครงการ(ภาษาอังกฤษ) Techno-economic study of potential biodiesel production from algae

แหล่งเงินงบประมาณรายได้

ประจำปีงบประมาณ 2556 จำนวนเงินที่ได้รับการสนับสนุน 80,000 บาท

ระยะเวลาทำการวิจัย 1 ปี ตั้งแต่ ตุลาคม 2555 ถึง กันยายน 2556

ชื่อ-สกุล หัวหน้าโครงการ และผู้ร่วมโครงการวิจัย พร้อมระบุ หน่วยงานต้นสังกัด

ดร.ชนวรรณ พิณรัตน์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ (วิศวกรรมเคมี)

บทคัดย่อ

เนื่องจากไบโอดีเซลมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และสามารถย่อยสลายได้เองไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม ประเทศไทยจึงให้ความสนใจในการนำไบโอดีเซลมาใช้แทนน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม ไบโอดีเซลมีกระบวนการผลิตหลากหลายวิธี โดยวิธีที่มีความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายคือกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวและกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน(ไฮโดรไลซิสและทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน)โดยโครงการนี้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินการของทั้งสองกระบวนการโดยใช้ซอฟต์แวร์จำลองกระบวนการ ASPEN PLUS โดยกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวนั้นได้ศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในช่วง 50 ถึง 120°C และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันในช่วง 3:1 ถึง 90:1 โดยผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินการของกระบวนการทรานส์ เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวคือที่อุณหภูมิ/80°C และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 30:1 ซึ่งให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซล 99% และกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน เราศึกษาเฉพาะขั้นตอนที่สองคือทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยศึกษาถึงผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในช่วง 260 ถึง 340°C (ความดัน 8 ถึง 20 MPa)และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันในช่วง 1:1 ถึง 9:1 โดยผลที่ได้จากการจำลองกระบวนการพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินการคือที่อุณหภูมิ 300°C ความดัน 13 MPa และอัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 3:1 จะให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซล 85%

คำสำคัญ : ปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน การจำลองกระบวนการด้วย ASPEN ไบโอดีเซล

Researcher: Dr.Tanawan Pinnarat

Faculty: Faculty of Engineering Department: Chemical Engineering

ABSTRACT

In this study, the potential algae-biodiesel production processes have been reported. Biodiesel can be replaced the use of diesel with environmental benefit. An ASPEN PLUS software was used to find the proper biodiesel production conditions. We chose two potential simulate processes to study. The first method is in situ trans/esterification process. The second method is the two-step process (Hydrolysis and Trans/esterification). In the first process, temperature and molar ratio of methanol to oil were investigated. The range of temperature study was 50 to 120 °C, while molar ratio of methanol to oil was at 3:1 to 90:1. The optimum conditions for the in situ trans/esterification process in this range was found to be at 80 °C and molar ratio of methanol to oil of 30:1, which yield biodiesel of 99%. For the second process, the two-step process, we only studied the second step (Trans/esterification). The range of temperature study was 260 to 340 °C (Pressure of 8 to 20 MPa), molar ratio of methanol to oil was at 1:1 to 1:9. The yield biodiesel of 85% was obtained at 300 °C under 13MPa and 3:1 of molar ratio.

Keyword: Trans/esterification Reaction, ASPEN Simulation, Biodiesel

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี ขอขอบคุณความร่วมมือในการจำลองแบบทางคณิตศาสตร์ด้วยโปรแกรม ASPEN PLUS ของ นางสาวนุชนาฏ โหมคตาด และนางสาวปัทม์ ศรีเบญจลักษณ์ และการวิจัยครั้งนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง จากแหล่งทุนสนับสนุนงานวิจัยจากเงินงบประมาณรายได้ ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2556 คณะวิศวกรรมศาสตร์ ผู้จัดทำการวิจัยขอขอบคุณการจัดสรรทุนอุดหนุนการวิจัยในครั้งนี้ -

ดร.ธนวรรณ พิณรัตน์

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	I
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	II
กิตติกรรมประกาศ.....	III
สารบัญ.....	IV
สารบัญตาราง.....	VI
สารบัญรูป.....	VIII
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการ.....	i
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ.....	2
1.3 ขอบเขตของโครงการ.....	2
1.4 วิธีการดำเนินการวิจัย.....	2
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	3
2.1 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่าย.....	6
2.1.1 กระบวนการดั้งเดิม.....	7
2.1.2 กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว.....	9
2.1.3 กระบวนการอื่นๆ.....	12
2.1.3.1 การใช้คลื่นอัลตราโซนิก.....	12
2.1.3.2 กระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน.....	13
บทที่ 3 การดำเนินงาน.....	15
ตอนที่ 1 กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว.....	15
1.1 จำลองกระบวนการโดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS.....	15
1.2 การตรวจสอบความแม่นยำของกระบวนการ.....	17
1.3 การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซล.....	18
ตอนที่ 2 กระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน.....	18
2.1 จำลองกระบวนการโดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS.....	19

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.2 การตรวจสอบความแม่นยำของกระบวนการ.....	21
2.3 การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของ ไบโอดีเซล	22
ตอนที่ 3 เปรียบเทียบข้อดี ข้อเสียของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายสองกระบวนการ.....	23
บทที่ 4 ผลการดำเนินงานและวิเคราะห์ผล.....	25
ตอนที่ 1 กระบวนการ ทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว.....	25
1.1 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน.....	25
1.2 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	27
1.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	28
ตอนที่ 2 กระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน.....	29
2.1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	29
2.2 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน.....	30
ตอนที่ 3 เปรียบเทียบข้อดี ข้อเสียของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายสองกระบวนการ.....	31
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ.....	33
5.1 สรุปผลการดำเนินงาน.....	33
ตอนที่ 1 กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว.....	33
ตอนที่ 2 กระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน.....	34
ตอนที่ 3 เปรียบเทียบข้อดี ข้อเสียของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายสอง กระบวนการ.....	35
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	36
เอกสารอ้างอิง.....	37
ภาคผนวก.....	40
ภาคผนวก ก วิธีการคำนวณ.....	41
ภาคผนวก ข เอกสารหลักฐานอ้างอิงผลผลิต.....	49
ภาคผนวก ค สรุปการใช้จ่ายเงิน.....	53
ประวัติผู้เขียน.....	56

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ปริมาณน้ำมันที่ได้จากพืชชนิดต่างๆ.....	4
2.2 องค์ประกอบภายในเซลล์สำหรับชนิดต่างๆ.....	4
2.3 ปริมาณน้ำมันที่ได้จากจุลสาหร่ายชนิดต่างๆ.....	5
2.4 องค์ประกอบหลักในไขมันของจุลสาหร่ายชนิดต่างๆ.....	5
2.5 สภาพะในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวและปริมาณไบโอดีเซลที่ได้.....	10
3.1 สภาพะของสายป้อนที่ใช้ในกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว.....	16
3.2 สภาพะการดำเนินงานในหน่วยปฏิบัติการ.....	16
3.3 ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	17
3.4 ค่าการเปลี่ยนรูปของ ไตรกลีเซอไรด์จากการทดลองและจากการจำลองกระบวนการ โดยใช้ ASPEN PLUS.....	18
3.5 สภาพะของตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ในการศึกษา.....	18
3.6 สายป้อนที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส.....	19
3.7 สายป้อนที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	20
3.8 สภาพะการดำเนินงานในหน่วยปฏิบัติการ.....	20
3.9 ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	21
3.10 ค่าผลผลิตของกรดไขมันอิสระโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจากการทดลองและ จากการจำลองกระบวนการ โดยใช้ ASPEN PLUS.....	22
3.11 ค่าผลผลิตของไบโอดีเซล(FAME)โดยปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันจาก การทดลองและจากการจำลองกระบวนการโดยใช้ ASPEN PLUS.....	22
3.12 สภาพะของตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ในการศึกษา.....	22
4.1 สภาพะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว และกระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน.....	31
ก.1 รายชื่อผู้ผลิตไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน(B100)ที่ได้รับความ เห็นชอบการจำหน่ายหรือมีไว้เพื่อจำหน่ายไบโอดีเซลจากกรมธุรกิจพลังงาน.....	41
ก.2 คุณสมบัติของสารต่างๆในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	42

สารบัญตาราง(ต่อ)

ตารางที่	หน้า
ก.3 ปริมาณเมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 1:1 ถึง 90:1.....	44
ก.4 คุณสมบัติของสารต่างๆในปฏิกิริยาสะเทิน.....	45
ก.5 ข้อมูลที่ใช้ในการจำลองหอกลิ้นแบบ Tray column.....	46

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	6
2.2 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	7
2.3 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายแบบดั้งเดิม.....	7
2.4 ปฏิกริยาการเกิดสบู่.....	8
2.5 กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว.....	9
2.6 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์.....	14
3.1 กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว.....	23
3.2 กระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน(ไฮโดรไลซิสและทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน).....	24
4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลกับอัตราส่วนโดยโมล ของเมทานอลต่อน้ำมันในการทำปฏิกริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60°C ระยะเวลาในการทำปฏิกริยา 1 ชั่วโมง.....	26
4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลกับเวลาที่ใช้ในการทำ ปฏิกริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60°C อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล ต่อน้ำมัน 30:1.....	27
4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลกับอุณหภูมิในการทำ ปฏิกริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 30:1 ระยะเวลาในการทำปฏิกริยา 5 ชั่วโมง.....	28
4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลกับสภาวะของอุณหภูมิ และความดันที่ในการทำปฏิกริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	29
4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลกับอัตราส่วนโดยโมล ของเมทานอลต่อน้ำมันที่ในการทำปฏิกริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	30
ก.1 กราฟ T-xy ของ Fatty acid methyl ester และกลีเซอรอล.....	46
ก.2 กราฟสมดุลของ Fatty acid methyl ester และกลีเซอรอล.....	47
ก.3 Step diagram จำนวนชั้นของหอกลิ้น.....	48

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของโครงการ

ปัจจุบันความต้องการพลังงานมีเพิ่มมากขึ้น จากการใช้พลังงานทั้งหมดเทียบเท่าน้ำมันดิบเพียง 2,760 ล้านลิตร ในปี 2504 เพิ่มมาเป็น 17,960 ล้านลิตรในปี 2524 ภายในเวลา 20 ปี ปริมาณพลังงานเพิ่มขึ้น 7 เท่า [1] ซึ่งเป็นปัญหาสำคัญที่หลายประเทศทั่วโลกตระหนักถึง จึงมีการศึกษาและคิดค้นพลังงานใหม่ๆ ขึ้นมาทดแทนพลังงานหลัก (จากปิโตรเลียม) ที่มีอยู่อย่างจำกัด เพื่อให้เพียงพอต่อความต้องการใช้พลังงานของมนุษย์ที่เพิ่มมากขึ้นทุกวัน ซึ่งพลังงานทดแทนทางเลือกที่ดีทางเลือกหนึ่ง คือพลังงานชีวมวลหรือพลังงานสะอาดนั่นเอง โดยที่ผ่านมามีผู้ทำการศึกษา วิจัยทางด้านพลังงานชีวมวลมากมาย แต่ที่กำลังเป็นที่สนใจและเข้ามามีบทบาทสำคัญในการแก้ปัญหาพลังงานของประเทศไทยในขณะนี้คือ ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกของน้ำมันดีเซล ผลิตได้จากธรรมชาติ สะอาด ย่อยสลายได้เอง ไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม และที่สำคัญเป็นเชื้อเพลิงที่ปราศจากซัลเฟอร์ ไม่สร้างสารพิษแก่มนุษย์อีกด้วย [2]

วัตถุดิบที่นำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลนั้น เริ่มแรกมีการนำพืชที่สามารถประกอบอาหารได้เป็นวัตถุดิบ เช่น ปาล์ม มะพร้าว ถั่วเหลืองและทานตะวัน [3] โดยประเทศไทยจะใช้ปาล์มน้ำมันเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิต ดังนั้นจึงมีความเสี่ยงด้านความมั่นคงทางด้านอาหาร อาจทำให้เกิดการขาดแคลนอาหารและราคาอาหารสูงขึ้น จึงหลีกเลี่ยงการใช้พืชอาหาร และหันมาใช้พืชชนิดอื่นแทนคือพืชที่ไม่สามารถนำมาเป็นอาหารได้ เช่น สนุ่นดำ [3] ซึ่งเมล็ดสนุ่นดำมีปริมาณน้ำมันร้อยละ 35 - 40 โดยน้ำหนัก แต่สนุ่นดำมีข้อเสียคือใช้ระยะเวลาในการเพาะปลูกนานก่อนเก็บเกี่ยวผลผลิตจึงทำให้ได้น้ำมันในปริมาณที่ไม่เพียงพอต่อการผลิตไบโอดีเซลให้ได้ในปริมาณที่ต้องการ ดังนั้นวัตถุดิบที่เป็นไปได้อีกทางเลือกหนึ่ง คือ การเพาะเลี้ยงสาหร่ายขนาดเล็กหรือจุลสาหร่าย (Microalgae) เพื่อผลิตน้ำมัน เนื่องจากสาหร่ายมีอัตราการเจริญเติบโตสูงเพาะปลูกได้ง่าย ใช้พื้นที่ในการเพาะปลูกน้อยและให้ปริมาณน้ำมันต่อพื้นที่เพาะปลูกมากถึง 1,309.09 ลิตรต่อไร่ต่อปี เมื่อเปรียบเทียบกับพืชน้ำมันชนิดอื่นๆ เช่น เมล็ดเรพ (rapeseed) ถั่วเหลือง และสนุ่นดำที่ให้ปริมาณน้ำมันเพียง 254.55, 87.27 และ 436.36 ลิตรต่อไร่ต่อปี ตามลำดับ [4] นอกจากนี้สาหร่ายยังสามารถดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จาก โรงไฟฟ้าและ โรงงานอุตสาหกรรมที่ปลดปล่อยก๊าซชนิดนี้ออกสู่ชั้นบรรยากาศเพื่อนำมาใช้ในการสังเคราะห์แสง [5] ปัจจัยเหล่านี้จึงทำให้ "สาหร่าย" สามารถช่วยลดโลกร้อนทั่วโลกจึงหันมาสนใจการทำน้ำมันไบโอดีเซลจากสาหร่ายนั่นเอง

ในด้านอุตสาหกรรมมีการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจาก ปาล์มน้ำมัน ถั่วเหลือง และพืชน้ำมันมากมาย [4] แต่ยังไม่มีการบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากสาหร่ายที่เหมาะสมที่ทำในระดับอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ มีแค่การทดลองในห้องปฏิบัติการขนาดเล็กเท่านั้น ในการตัดสินใจก่อนการลงทุนต้องทำการประเมิน

ความคุ้มค่าทั้งทางด้านเทคนิคและเศรษฐศาสตร์ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญ ในโครงการนี้จึงเลือกทำการศึกษการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายในเชิงเทคนิคโดยใช้โปรแกรมแบบจำลอง ASPEN PLUS เวอร์ชัน 7.3 และ 10.1 ช่วยในการศึกษา

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. เพื่อศึกษาขั้นตอนกระบวนการในการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่าย
2. เพื่อศึกษาความแตกต่าง เปรียบเทียบข้อดี ข้อเสียของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายสองกระบวนการโดยใช้โปรแกรมแบบจำลอง ASPEN PLUS เวอร์ชัน 7.3 และ 10.1

1.3 ขอบเขตของโครงการ

1. ศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่าย ตั้งแต่การนำสาหร่ายมาใช้เป็นวัตถุดิบ จนกระทั่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซล (ไม่รวมการเพาะปลูก)
2. ศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่าย 2 กระบวนการ คือ
 - 2.1 กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวโดยใช้กรด (In situ acid trans/esterification)
 - 2.2 กระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน คือ ไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ตามด้วย ทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน (In situ trans/esterification)

1.4 วิธีดำเนินการวิจัย

การศึกษาครั้งนี้เป็นการจำลองกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้โปรแกรมแบบจำลอง ASPEN PLUS เวอร์ชัน 7.3 และ 10.1

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. แสดงทางเลือกใหม่ของการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายโดยคำนึงถึงการประหยัดพลังงานและต้นทุน
2. ทราบสถานะที่เหมาะสมที่จะใช้ในการดำเนินกระบวนการเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพทางด้านกำลังการผลิตและคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์สูงสุด
3. สามารถศึกษากระบวนการที่มีความเหมาะสมได้โดยใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์เป็นการประหยัดต้นทุนและเป็นข้อมูลเบื้องต้นสำหรับผู้สนใจลงทุนทำการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่าย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

วิวัฒนาการของการใช้น้ำมันไบโอดีเซลนั้นเริ่มจาก การใช้น้ำมันพืชโดยตรง เช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง หรือน้ำมันสัตว์ เช่น น้ำมันหมู [3] มาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่ผสมหรือเติมสารเคมีใดๆ [3] แต่น้ำมันดังกล่าวยังมีคุณสมบัติไม่เหมาะสมกับการใช้งานกับเครื่องยนต์ โดยที่น้ำมันเหล่านี้มีความหนืดมากซึ่งก่อให้เกิดปัญหาภายในเครื่องยนต์ เช่น เกิดการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ การเดินเครื่องที่ไม่ต่อเนื่อง เกิดตะกอนและเขม่าบริเวณหัวฉีดของเครื่องยนต์ เป็นต้น จึงได้มีการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันโดยนำน้ำมันพืช น้ำมันก๊าดหรือน้ำมันดีเซล มาผสมกัน เรียกว่า ไบโอดีเซลแบบลูกผสม เพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่มีความหนืดใกล้เคียงน้ำมันดีเซลมากขึ้น แต่ไบโอดีเซลแบบลูกผสมก็ยังคงต้องใช้น้ำมันดีเซลในการผลิต จึงได้มีการคิดค้นวิธีการผลิตไบโอดีเซลที่ไม่จำเป็นต้องใช้น้ำมันดีเซลขึ้น โดยนำน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันไปผ่านกระบวนการทางเคมีซึ่งสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน เช่น การเจือจาง(Dilution) ไมโครอิมัลชัน(Microemulsion) ไพโรไลซิส(Pyrolysis) การแตกตัวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เป็นต้น แต่วิธีที่นิยมใช้มากที่สุดคือ ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ซึ่งกรดไขมันในน้ำมันพืชจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยมีกรด เช่น กรดไฮโดรคลอริก หรือด่าง เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันพืช ถ้าในน้ำมันพืชมีกรดไขมันอิสระมากไม่ควรใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะด่างจะทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระกลายเป็นสบู่(ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน) ซึ่งยากต่อการแยกและทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์ [6] ไบโอดีเซลที่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันนี้คือ ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ นั่นเอง ซึ่งน้ำมันไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ มีคุณสมบัติคล้ายน้ำมันดีเซลมากที่สุด จึงทำให้แต่ละประเทศทั่วโลก รวมทั้งประเทศไทยนำน้ำมันไบโอดีเซลชนิดนี้ไปใช้แทนน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม โดยใช้วัตถุดิบในการผลิตที่แตกต่างกันออกไป เช่น ในประเทศสหรัฐอเมริกาจะใช้ถั่วเหลืองเป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซล ประเทศเยอรมันนิยมใช้จากเมล็ดเรพ [2] และประเทศไทยนิยมใช้ปาล์มน้ำมัน เป็นต้น [7] ซึ่งพืชแต่ละชนิดที่นำมาผลิตไบโอดีเซลนั้น จะให้น้ำมันในปริมาณที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ปริมาณน้ำมันที่ได้จากพืชชนิดต่างๆ [4]

พืช	ปริมาณน้ำมันที่ได้ (ลิตรต่อไร่ต่อปี)
เมล็ดเรพ	254.55
ถั่วเหลือง	87.27
สบู่ดำ	436.36
จุลสาหร่าย	1,309.09

จากตารางที่ 2.1 จุลสาหร่าย (Microalgae) ให้ปริมาณน้ำมันมากที่สุด มากถึง 1,309.09 ลิตรต่อไร่ต่อปี เมื่อเทียบกับพืชน้ำมันชนิดอื่นๆ เช่น ถั่วเหลืองที่ให้ปริมาณน้ำมันเพียง 87.27 ลิตรต่อไร่ต่อปี โดยปริมาณน้ำมันที่ได้นี้จะนำไปใช้เป็นตัวดูดซับในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ถ้าปริมาณน้ำมันที่ใช้เป็นตัวดูดซับมีมาก ก็จะสามารถผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้มากตามไปด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นว่า ในหนึ่งปีจุลสาหร่ายมีโอกาสผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้มากกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่นๆ จุลสาหร่ายจึงเป็นตัวดูดซับที่น่าสนใจในการนำมาใช้ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

สาหร่ายเป็นพืชน้ำชนิดหนึ่ง มีมากถึง 300,000 ชนิด [4] ใช้แสงแดด น้ำ และคาร์บอนไดออกไซด์ช่วยในการเจริญเติบโต มีทั้งสาหร่ายที่มีขนาดใหญ่ (Macroalgae) และสาหร่ายขนาดเล็กหรือจุลสาหร่าย (Microalgae) สามารถใช้เป็นตัวดูดซับในการผลิตเชื้อเพลิง เช่น น้ำมันไบโอดีเซล ภายในเซลล์ของสาหร่ายมีองค์ประกอบหลัก คือ โปรตีน คาร์โบไฮเดรต และไขมัน [3] โดยสาหร่ายแต่ละชนิดจะมีองค์ประกอบภายในเซลล์ที่แตกต่างกัน แสดงได้ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบภายในเซลล์สาหร่ายชนิดต่างๆ [8, 9]

สายพันธุ์	โปรตีน*	คาร์โบไฮเดรต*	ไขมัน*
Anabaena cylindrica	43–56	25–30	4–7
Botryococcus braunii	40	2	33
Chlorella pyrenoidosa	57	26	2
Chlorella vulgaris	41–58	12–17	10–22
Dunaliella bioculata	49	4	8
Euglena gracilis	39–61	14–18	14–20
Porphyridium cruentum	28–39	40–57	9–14
Prymnesium parvum	28–45	25–33	22–39

*เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแห้ง

โดยปริมาณไขมันที่แตกต่างกันในสาหร่ายแต่ละชนิดนี้ เมื่อนำไปผลิตเป็นน้ำมันไบโอดีเซลก็จะให้ปริมาณน้ำมันที่แตกต่างกันด้วย ในที่นี้จะแสดงตัวอย่างปริมาณน้ำมันที่ได้จากจุลสาหร่าย (Microalgae) และองค์ประกอบหลักของไขมันที่มีอยู่ในจุลสาหร่าย ซึ่งแสดงได้ดังตารางที่ 2.3 และ 2.4

ตารางที่ 2.3 ปริมาณน้ำมันที่ได้จากจุลสาหร่ายชนิดต่างๆ [10]

จุลสาหร่าย	ปริมาณน้ำมัน(เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแห้ง)
<i>Botryococcus braunii</i>	25–75
<i>Chlorella</i> sp.	28–32
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20
<i>Cylindrotheca</i> sp.	16–37
<i>Dunaliella primolecta</i>	23
<i>Isochrysis</i> sp.	25–33
<i>Monallanthus salina</i> N	20
<i>Nannochloris</i> sp.	20–35
<i>Nannochloropsis</i> sp.	31–68
<i>Neochloris oleoabundans</i>	35–54
<i>Nitzschia</i> sp.	45–47
<i>Phaeodactylum tricornutum</i>	20–30
<i>Schizochytrium</i> sp.	50–77
<i>Tetraselmis sueica</i>	15–23

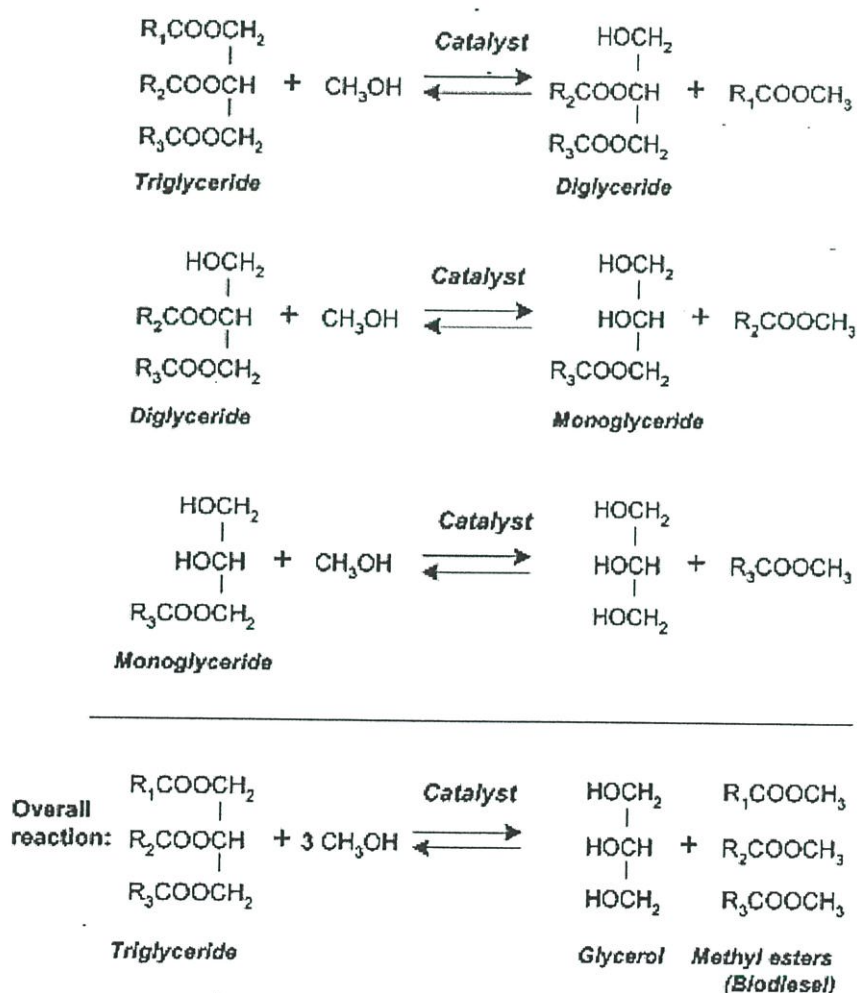
ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบหลักในไขมันของจุลสาหร่ายชนิดต่างๆ [11]

กรดไขมันอิสระ	ปริมาณกรดไขมันอิสระ(เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)		
	<i>Botryococcus</i> sp.	<i>C. vulgaris</i>	<i>Scenedesmus</i> sp.
Plamitoleic (C16:1)	4.8	ไม่ระบุ	ไม่ระบุ
Margaric (C17:0)	0.8	0.1	0.7
Stearic (C18:0)	4.3	3.4	3.0
Oleic (C18:1)	55.7	16.3	57.2
Linoleic (C18:2)	34.2	79.43	6.8
Alpha Linoleic (C18:3)	0.2	0.1	2.2

2.1 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่าย

น้ำมันที่สกัดได้จากสาหร่ายนั้นมีส่วนประกอบหลักคือ ไตรกลีเซอไรด์ (TG) 95% และกรดไขมันอิสระ (FFA) 5% โดยน้ำหนักแห้ง [12] ดังนั้นการที่สาหร่ายทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์จะเกิดปฏิกิริยา 2 ปฏิกิริยาพร้อมกันคือ

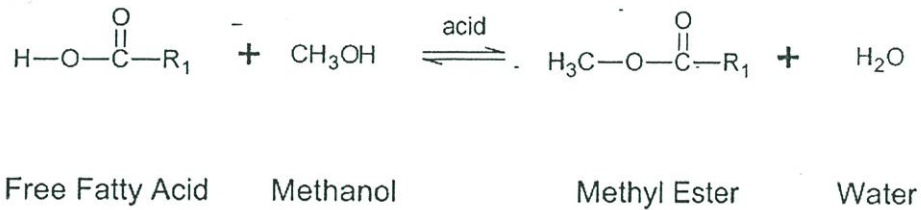
1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ปฏิกิริยานี้จะประกอบไปด้วยปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง 3 ปฏิกิริยา (Series Reaction) คือ ไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้เป็นไดกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้เป็นโมโนกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้เป็นกลีเซอรอลและอัลคิลเอสเทอร์ (Alkyl Ester) หรือไบโอดีเซล ดังแสดงในรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [13]

ในรูปที่ 2.1 นี้ แอลกอฮอล์ที่ใช้ คือ เมทานอล ซึ่งเป็นที่นิยม เราอาจใช้แอลกอฮอล์โซ่สั้นตัวอื่นได้ เช่น เอทานอล และบิวทานอล โดยปฏิกิริยานี้สามารถใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2. ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) กับ แอลกอฮอล์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) และน้ำ โดยปกติใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.2



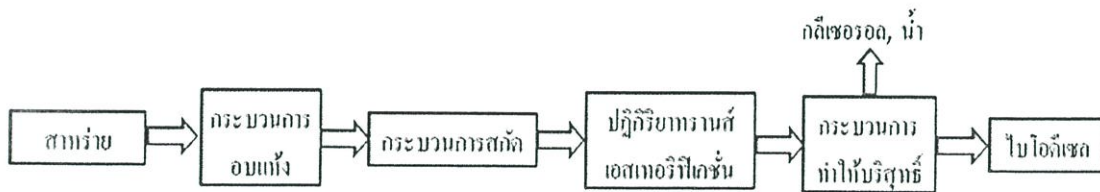
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน [14]

ดังนั้นถ้าต้องการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่าย ในการทำปฏิกิริยาระหว่างสาหร่ายและแอลกอฮอล์ จะเกิดปฏิกิริยา 2 ปฏิกิริยาพร้อมกันเสมอ คือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน จากนี้เราจะแทนการเกิดของสมการทั้งสองพร้อมกันโดยใช้คำว่า “ทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน” และเนื่องจากการใช้เบสในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อมีกรดไขมันอิสระเป็นสารตั้งต้นจะทำให้เกิดสบู่ (Soap) ดังนั้นเราควรใช้กรดในการทำปฏิกิริยาสำหรับสารตั้งต้นที่เป็นสาหร่าย

นักวิจัยได้ค้นคว้าหาวิธีที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายมากมายหลายวิธี ดังนั้นเราจะนำเสนอวิธีที่มีการศึกษาในหัวข้อถัดมา

2.1.1 กระบวนการดั้งเดิม

กระบวนการนี้จะเริ่มจากการนำสาหร่ายมาผ่านกระบวนการทำแห้งและนำไปสกัดน้ำมัน จากนั้นจะทำปฏิกิริยาคั่วด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นไบโอดีเซล ซึ่งกระบวนการจะแสดงได้ดังรูปที่ 2.3

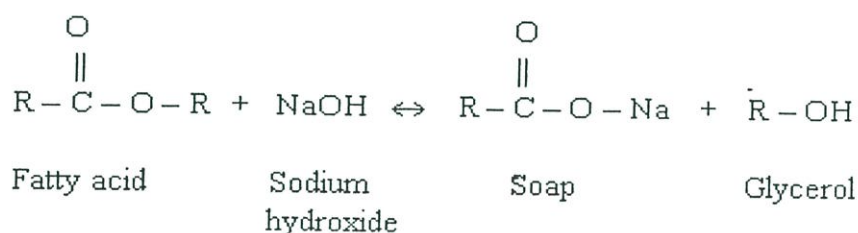


รูปที่ 2.3 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายแบบดั้งเดิม [14]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมสามารถแบ่งประเภทได้ ดังนี้

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ คือ สารละลายจะละลายเป็นเนื้อเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดหรือเบส ซึ่งการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบส มีข้อดีคือปฏิกิริยาเกิดเร็วและใช้อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันโดยโมลต่ำ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบสที่นิยมใช้คือ KOH, NaOH, NaOCH₃ และ KOCH₃ สภาวะที่ใช้

ดำเนินการนั้นจะใช้ที่อุณหภูมิประมาณ 60°C ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันโดยโมลประมาณ 6:1 ซึ่งแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้คือเมทานอล โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาประมาณ 1 ชั่วโมง แต่ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบส คือปฏิกิริยานี้ไวต่อปริมาณกรดไขมันอิสระและน้ำมาก เนื่องจากกรดไขมันอิสระสามารถทำปฏิกิริยากับเบสเกิดเป็นสบู่และน้ำ สามารถไฮโดรไลซ์อัลคิลเอสเทอร์(ไบโอดีเซล)ให้กลายเป็นกรดไขมันอิสระ ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดสบู่ขึ้นและยากต่อการทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ [15]

ดังนั้นจึงไม่ควรมีปริมาณน้ำเกิน 0.06 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และไม่ควรมีปริมาณกรดไขมันอิสระเกิน 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก [13]

ส่วนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดนิยมใช้ในกรณีที่วัตถุดิบที่ใช้มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดสามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระซึ่งเกิดขึ้นได้พร้อมกันเพื่อผลิตเป็นไบโอดีเซล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือ กรดซัลฟิวริก ซึ่งความเข้มข้นที่ใช้ประมาณ 1-5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และจะให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่สูงเมื่อใช้อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันโดยโมลประมาณ 30:1 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาประมาณ 3-20 ชั่วโมง ถ้าเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะส่งผลให้เวลาในการทำปฏิกิริยาลดลง แต่ข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดคือปฏิกิริยานี้ไวต่อปริมาณน้ำมาก เนื่องจากน้ำสามารถทำให้ความสามารถของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดลดลง ซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์คือไบโอดีเซลที่ได้ลดลง ดังนั้น จึงต้องกำจัดปริมาณน้ำในสารตั้งต้นไม่เกิน 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก [13] แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์มีความยุ่งยากในการแยกเนื่องจากต้องผ่านกระบวนการปรับสภาพให้เป็นกลางก่อน จึงทำให้ต้องใช้เวลาและสิ้นเปลืองในส่วนของการปรับสภาพไบโอดีเซลให้เป็นกลาง จึงได้มีการคิดค้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ขึ้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ เป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในการเร่งปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นที่อยู่ในวิภาคแก๊สหรือของเหลว สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์แบบเบส ต้องระวังปริมาณของกรดไขมันอิสระเนื่องจากอาจทำให้เกิดสบู่ได้และปริมาณน้ำที่มากเกินไปก็จะทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับไตรกลีเซอไรด์ได้เป็นกรดไขมันอิสระซึ่งจะก่อให้เกิดปัญหาเดียวกับข้างต้นคือการเกิดสบู่ และผลิตภัณฑ์จะลดลง

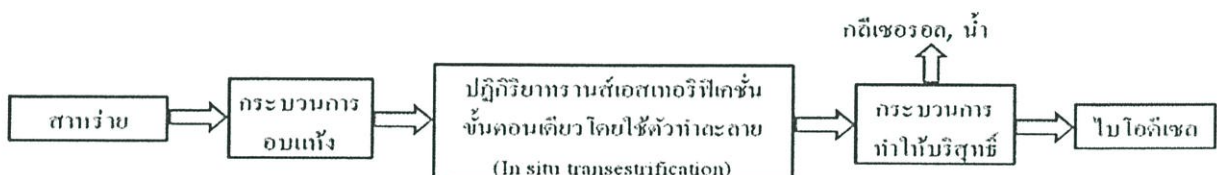
ถ้ามีการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีพ่นชั้นเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจเหมาะสำหรับน้ำมันที่ผ่านการกลั่นมาแล้วแต่ในกรณีที่มีสิ่งเจือปน ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จะไม่เหมาะสมนัก อีกทางเลือกหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์ การใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไลเปส นั้นเป็นที่น่าสนใจในปัจจุบันเนื่องจากสามารถหลีกเลี่ยงปัญหาการเกิดสบู่ได้ นอกจากนี้ปริมาณน้ำและปริมาณกรดไขมันอิสระไม่มีอิทธิพลต่อปฏิกิริยาสำหรับตัวเร่งชนิดเอนไซม์และที่สำคัญให้ผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ในปริมาณที่สูงและการแยกของสารผลิตภัณฑ์จากตัวเร่งปฏิกิริยาทำได้ง่าย แต่ข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้คือราคาของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงมากจึงทำให้ไม่เหมาะสมทางด้านเศรษฐศาสตร์

กระบวนการดั้งเดิมที่ได้กล่าวมานั้น มีการใช้พลังงานค่อนข้างสูง โดยหน่วยของการสกัดและหน่วยของการอบแห้งจะใช้พลังงานมากถึง 85% [15] จึงได้มีการปรับปรุงกระบวนการโดยใช้กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน ในขั้นตอนเดียวถือเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากช่วยลดพลังงานและค่าใช้จ่ายในการดำเนินการในขั้นตอนการสกัด

2.1.2 กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว

เป็นการนำสาหร่ายเข้ามาในกระบวนการ โดยผ่านการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว และได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นไบโอดีเซล โดยที่ไม่มีการผ่านหน่วยของการสกัด กระบวนการแสดงดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว [14]

สถานะของการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว มักดำเนินการที่อุณหภูมิประมาณ 60-90°C สามารถใช้หรือไม่ใช้ตัวทำละลายช่วยในการทำปฏิกิริยาโดยอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อไขมันที่ใช้ขึ้นอยู่กับชนิดของสาหร่าย ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาและสถานะอื่นๆ โดยที่สามารถสรุปดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 สภาวะในการทำปฏิกิริยาพารานส์/เอสเทอร์พีเคชันในขั้นตอนเดียวและปริมาณไบโอดีเซลที่ได้

ผู้เขียน	ชนิดสาหร่าย	อุณหภูมิ (°C)	ใช้สารละลาย	ปริมาณเมทานอล	ชนิดตัวเร่ง	ปริมาณตัวเร่ง	Yield (%)
Ehimen และคณะ [6]	Chlorella	60	-	3:15:1(methanol:oil)	H ₂ SO ₄	0.04 mol	70.00
Jonhson และคณะ [16]	Schizochytrium limacinum	90	-	3:15:1(methanol:oil)	H ₂ SO ₄	0.04 mol	92.00
Li และคณะ [17]	Chlorella pyrenoidosa	90	Chloroform 4 ml	3.4 ml	H ₂ SO ₄	0.6 ml	63.47
Xu และคณะ [18]	Spirulina	24	N-hexane 6 ml	4 ml	H ₂ SO ₄	0.5 M	95.00
Orta และคณะ [14]	Chlorella vulgaris	60	Toluene 15 ml	1ml	KOH	0.0485 g	42.60
Li และคณะ [19]	Nannochloropsis sp.	65	-	600:1 (methanol:oil)	NaOH	0.15:1 (cat:oil)	77.60
			Methylene dichloride	3:1 (methanol:methylene dichloride)	Mg-Zr	10%wt	28.00

การทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวนิยมใช้แอลกอฮอล์ คือ เมทานอล โดยถ้าการทำปฏิกิริยาตามอัตราส่วนของสมการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันจะใช้ปริมาณเมทานอลต่อไขมันในอัตราส่วน 3:1 แต่ในการทดลองจะใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่มากเกินไปเพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยาไปทางด้านผลิตภัณฑ์มากขึ้น และในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้มีสอง ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เช่น กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส เช่น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ได้เปอร์เซ็นต์ Yield อยู่ในช่วง 40-95 % โดยสภาวะต่างๆที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว เช่น อุณหภูมิ เวลา อัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์ต่อไขมัน ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาและ ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์ Yield ที่ได้ ดังนี้

อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เมื่อทำการเปรียบเทียบอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันจากงานวิจัยของ นักวิจัย Ehimen และคณะ [6] ที่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา $60^{\circ}C$ และ $90^{\circ}C$ พบว่าที่อุณหภูมิ $90^{\circ}C$ ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตหรือ Yield ประมาณ 92% ซึ่งมากกว่าที่อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ ที่ให้เปอร์เซ็นต์ Yield เพียง 70% จึงกล่าวได้ว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีผลต่อเปอร์เซ็นต์ Yield และอัตราการเกิดปฏิกิริยา ถ้าใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้น จะส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ทำให้ได้ไบโอดีเซล(ผลิตภัณฑ์)ที่ต้องการเพิ่มขึ้นด้วยซึ่งสอดคล้องกับการที่ปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน [20]

เวลา ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันจะสัมพันธ์กับอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ถ้าใช้อุณหภูมิสูง ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะสั้น แต่ถ้าใช้อุณหภูมิต่ำ ระยะเวลาที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์จะนานขึ้น โดยระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต้องควบคุมไม่ให้นานจนเกินไป เพราะจะไปเร่งให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับส่งผลให้เกิดเป็นไบโอดีเซล(ผลิตภัณฑ์)ลดลง

ชนิดและอัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์ต่อไขมัน ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันนั้น แอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีหลายชนิด เช่น เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และบิวทานอล โดยแอลกอฮอล์ที่นิยมนำไปใช้อย่างแพร่หลาย คือ เมทานอลเนื่องจากเมทานอลมีราคาถูกและมีโครงสร้างโมเลกุลขนาดเล็กจึงง่ายต่อการทำปฏิกิริยากับไขมัน ซึ่งในทางทฤษฎีนั้นจะใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ต่อไขมันในอัตราส่วน 3:1 แต่ในทางปฏิบัติจะนิยมใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่มากเกินไป เพื่อให้ปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็วและสมบูรณ์

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ได้แก่ กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ซึ่งความเข้มข้นของกรดที่เหมาะสมจะอยู่ในช่วง 1-5%wt [21] และ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส ได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมเมทอกไซด์ ($NaOCH_3$) โพแทสเซียมเมทอกไซด์ ($KOCH_3$) และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$) ซึ่งความเข้มข้นของเบสที่เหมาะสมจะอยู่ที่ประมาณ 1%wt [21] ในปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เท่ากัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

น้อยและให้ผลดีที่อุณหภูมิต่ำกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด แต่การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีข้อจำกัด คือ สารตั้งต้นที่นำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาต้องมีปริมาณกรดไขมันอิสระไม่เกิน 0.5% เนื่องจากถ้ามีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสจะไปทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระเกิดเป็นสบู่ขึ้นในกระบวนการ ซึ่งสบู่จะทำให้ไบโอดีเซลที่ได้มีความบริสุทธิ์น้อยลง

จากที่ได้กล่าวมาข้างต้น กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวนั้น ไม่ได้ผ่านหน่วยของการสกัด อาจส่งผลให้ปริมาณน้ำมันที่มาทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันนั้นน้อยลง และทำให้ปริมาณไบโอดีเซลที่ได้น้อยลงด้วย แต่เนื่องจากวิธีนี้ช่วยประหยัดพลังงานและค่าใช้จ่ายในการดำเนินการในส่วนของการสกัดจึงถือเป็นทางเลือกที่น่าสนใจ

2.1.3 กระบวนการอื่นๆ

เราจะยกตัวอย่างกระบวนการอื่นๆ เช่น การใช้คลื่นอัลตราโซนิก [22] และกระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน(ไฮโดรไลซิสและทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน) โดยแต่ละกระบวนการมีรายละเอียดดังนี้

2.1.3.1 การใช้คลื่นอัลตราโซนิก

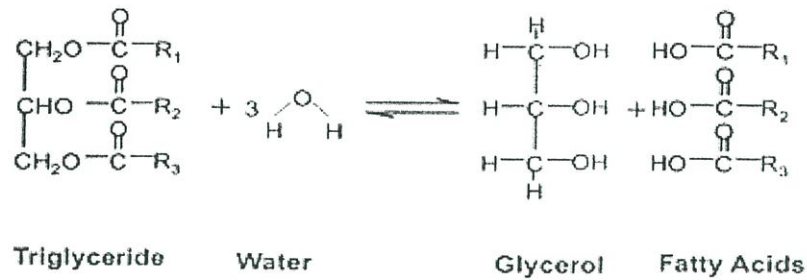
เป็นการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิกช่วยในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันให้เกิดเร็วขึ้นเพื่อลดระยะเวลาในการผลิตไบโอดีเซลให้น้อยลงและได้ไบโอดีเซลมากขึ้น โดยที่ Ehimen และคณะ [22] ได้ทำการทดลองเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันโดยนำคลื่นอัลตราโซนิกความถี่สูง (20-40 กิโลเฮิร์ต) มาช่วยในการปั่นกวนปฏิกิริยา โดยใช้ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิก 24 กิโลเฮิร์ต กำลังงาน 200 วัตต์ (ความถี่และกำลังงานที่ใช้สามารถเลือกได้ตามความเหมาะสมของแต่ละการทดลอง) โดยเครื่องที่ใช้ในการกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกความถี่สูงนี้ ประกอบด้วยแหล่งจ่ายไฟฟ้า (โซนิไฟเออร์) ทำหน้าที่แปลงสัญญาณไฟฟ้าความถี่มาตรฐาน 50 เฮิร์ต ให้มีสัญญาณความถี่อยู่ในระดับที่ต้องการ (24 กิโลเฮิร์ต) แล้วส่งผ่านไปยังทรานสดิวเซอร์เพื่อแปลงพลังงานไฟฟ้าให้เป็นพลังงานกล แล้วส่งออกมาในรูปของการสั่นสะเทือนเชิงกล ซึ่งมีความถี่เท่ากับสัญญาณไฟฟ้าที่ส่งเข้ามา (24 กิโลเฮิร์ต) การสั่นสะเทือนที่เกิดขึ้นจะถูกส่งผ่านไปยังปลายของหัวนำเสียง(ฮอร์น) เพื่อส่งผ่านคลื่นความถี่สูงไปใช้งาน โดยนำไปจุ่มในเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน การสั่นสะเทือนที่เกิดขึ้นจะเข้าไปปั่นกวนในปฏิกิริยา เกิดเป็นฟองอากาศในชั้นของน้ำมันและแอลกอฮอล์ ทำให้เกิดการถ่ายเทมวลระหว่างชั้นของน้ำมันและแอลกอฮอล์ขึ้น โดยที่บริเวณรอยต่อของชั้นน้ำมันกับแอลกอฮอล์มีการเกิดและหายไปของฟองอากาศมากมาย ซึ่งฟองอากาศที่เกิดขึ้นนี้ช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยาเป็นอัลคิลเอสเทอร์(ไบโอดีเซล)มากขึ้น อ้างอิงได้จากผลการทดลองของ Ehimen และคณะ ที่พบว่าเมื่อนำคลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 24 กิโลเฮิร์ตมาช่วยปั่นกวนในปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้สาหร่ายเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60°C

ได้เปอร์เซ็นต์ไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นเป็น 99% โดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 2 ชั่วโมง ในขณะที่การปั่นกวณกรรมดาได้เปอร์เซ็นต์ไบโอดีเซลเพียง 80% ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากถึง 8 ชั่วโมง

2.1.3.2 กระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน

กระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1: การทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสแล้วตามด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิและความดันสูง โดยไม่ใช่ตัวเร่งปฏิกิริยา ในส่วนของขั้นตอนแรก คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสนั้น สาหร่ายเปียก (ความชื้น 80% โดยน้ำหนัก) จะถูกนำมาให้ความร้อน โดยไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบของไขมันในสาหร่าย จะทำปฏิกิริยากับน้ำกลายเป็นกรดไขมันอิสระและทำให้เกิดการหลุดตัวเป็นก้อนของสาหร่ายทำให้กรองออกจากน้ำได้ง่าย อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 250-270°C ในส่วนของขั้นตอนแรกนี้ ช่วยกำจัดน้ำออกจากสาหร่ายก่อนนำเข้าทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน สาเหตุที่ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันไม่ควรมีน้ำอยู่ในปริมาณมากๆ เนื่องจากน้ำจะไปไฮโดรไลซ์อัลคิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) ให้กลับมาเป็นกรดไขมันอิสระ ส่งผลให้ได้ไบโอดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์น้อยลง ขั้นตอนที่ 2: การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจะใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 270-325°C โดยนำสาหร่ายที่ผ่านการไฮโดรไลซ์แล้วไปทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในสถานะใกล้หรือเหนือวิกฤต ใช้แอลกอฮอล์อยู่ในช่วง 2-8 wt% [12] ซึ่งปัจจัยที่ทำให้กระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอนนี้ น่าสนใจ คือ

1. ไม่ต้องทำการสกัดและอบสาหร่ายให้แห้งก่อนจึงไม่สิ้นเปลืองพลังงานในหน่วยของการสกัดและการอบแห้ง
2. ในกระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอนเมื่อสาหร่ายผ่านการไฮโดรไลซิสด้วยน้ำแล้ว จะส่งผลให้ในกระบวนการมีกรดไขมันอิสระอยู่ในปริมาณมาก เนื่องจากไตรกลีเซอไรด์จะถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำกลายเป็นกรดไขมันอิสระบางส่วน ดังรูปที่ 2.6 ในกระบวนการจึงมีโอกาสดเกิดปฏิกิริยาทั้งเอสเทอริฟิเคชันและทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน มีข้อดี คือ สามารถดำเนินการที่อุณหภูมิต่ำ ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์น้อยและให้เปอร์เซ็นต์คอนเวอร์ชัน (Conversion) ที่สูงกว่าเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ดังนั้นถ้ามีส่วนระหว่างกรดไขมันกับไตรกลีเซอไรด์เพิ่มมากขึ้น จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้รวดเร็วมากขึ้น โดยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ [23]

3. กระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนอาจช่วยลดพลังงานและค่าใช้จ่ายในการดำเนินการผลิตไบโอดีเซลให้น้อยลงกว่ากระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมได้ แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอนต้องทำปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิและความดันสูง ในการควบคุมกระบวนการต้องใช้ความระมัดระวังมากยิ่งขึ้น

ในโครงการนี้จึงเลือกที่จะศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของ 2 กระบวนการที่มีความเป็นไปได้ในการนำมาใช้เป็นวิธีการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่าย คือ กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว (In situ acid trans/esterification) และกระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอนคือ ไฮโดรไลซิสตามด้วยทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน (Hydrolysis and Trans/esterification) โดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS ช่วยในการวิเคราะห์

บทที่ 3

การดำเนินงาน

โครงการนี้จะทำการศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่าย 2 กระบวน คือ กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว และ กระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน (ไฮโดรไลซิสตามด้วยทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน) พร้อมกับศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลของทั้งสองกระบวนการ โดยใช้โปรแกรมแบบซอฟต์แวร์สำเร็จรูป ASPEN PLUS เวอร์ชัน 7.3 และ 10.1 และในการศึกษารุ่นนี้ได้ทำการเลือก Triolein และ Oleic acid เป็นตัวแทนของไตรกลีเซอไรด์และไขมันอิสระเนื่องจากสาหร่ายมีองค์ประกอบนี้อยู่เป็นจำนวนมากดังแสดงในตารางที่ 2.4 ซึ่งในความเป็นจริงถ้าต้องการผลที่แม่นยำอาจต้องใช้ส่วนประกอบตามสาหร่ายที่นำมาศึกษา

ตอนที่ 1 กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว

ทำการจำลองกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวโดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS เวอร์ชัน 7.3 และ ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซล

1.1 จำลองกระบวนการโดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS

ในการจำลองกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวจะใช้สมการทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Equation of State) แบบ UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical) เนื่องจากในกระบวนการมีสารเคมีที่มีขั้วสูงเช่น เมทานอล และกลีเซอรอล แต่ในหน่วยของการกำจัดเกลือจะใช้สมการทางเทอร์โมไดนามิกส์แบบ ELECNRTL (Electrolyte Non Random Two Liquid) เนื่องจากในกระบวนการนี้มีสารที่ทำให้เกิดสารอิเล็กโทรไลต์ [24] ซึ่งจะได้แบบจำลองกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวดังรูปที่ 3.1 โดยอัตราส่วนของไตรกลีเซอไรด์ต่อกรดไขมันอิสระคือ 0.95:0.05 ซึ่งเป็นสัดส่วนที่พบในสาหร่ายหลังการอบแห้ง [12] และสถานะต่างๆที่ใช้ในการจำลองกระบวนการแสดงดังตารางที่ 3.1, 3.2 โดยปริมาณ Triolein และ oleic acid ที่ใช้อ้างอิงมาจากปริมาณการผลิตไบโอดีเซล (B100) ในประเทศของผู้ผลิตไบโอดีเซลที่ได้รับความเห็นชอบการจำหน่าย โดยจะเลือกกำลังการผลิตไบโอดีเซลที่ 50,000 ลิตรต่อวัน หรือ 44,000 กิโลกรัมต่อวัน (โรงงานขนาดกลาง) [25] โดยการคำนวณหาค่าปริมาณสารตั้งต้นต่างๆที่ใช้ในการจำลองกระบวนการสามารถดูได้จากภาคผนวก ก

ตารางที่ 3.1 สภาวะของสายป้อนที่ใช้ในกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนนี้

สายป้อน	kg/hr	%wt
สำหรับ		
-Triolein	1,729.95*	95
-Oleic acid	91.05*	5
กรดซัลฟิวริก (1% โดยน้ำหนักของน้ำมัน)		

* วิธีการคำนวณสามารถดูได้จากภาคผนวก ก

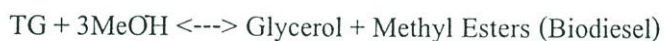
ตารางที่ 3.2 สภาวะการดำเนินงานในหน่วยปฏิบัติการ

หน่วย	ASPEN block	หน้าที่	สภาวะการดำเนินการ
B1	Mixer	ผสมเมทานอลบริสุทธิ์กับเมทานอล ที่นำกลับมาใช้ใหม่	25°C
B2	Mixer	ผสมเมทานอลและกรดซัลฟิวริก	25°C
B3	Heater	แลกเปลี่ยนความร้อนให้เมทานอลและกรด ซัลฟิวริกมีอุณหภูมิที่เหมาะสมก่อนทำ ปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน	
B4	Heater	แลกเปลี่ยนความร้อนให้น้ำมันมีอุณหภูมิที่ เหมาะสมก่อนทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน	
B5	RCSTR	ทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน ตัวแปรที่ใช้ในหน่วยปฏิบัติการนี้ - อุณหภูมิ = 50°C ถึง 120°C, ความดัน 0.101 MPa - ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา = 1-15 ชั่วโมง - อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน = 3:1 ถึง 90:1 - กรดซัลฟิวริก 1% โดยน้ำหนักของน้ำมันจากสำหรับ ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน : Triolein + 3Methanol ---> 3Biodiesel + Glycerol เอสเทอร์ฟิเคชัน : Oleic acid + Methanol ---> Biodiesel + Water	
B6	Flash2	แยกเมทานอลเพื่อนำกลับไปใช้ใหม่	120°C
B8	RStoic	ทำสารละลายให้เป็นกลางโดยใช้แคลเซียมออกไซด์	65°C

หน่วย	ASPEN block	หน้าที่	สภาวะการดำเนินการ
B9	Sep	แยกเกลือที่เกิดขึ้นจากกระบวนการทำให้เป็นกลาง	
B10	RadFrac	กลั่นแยกกลีเซอรอลและ FAME ตัวแปรที่ใช้ในหน่วยปฏิบัติการนี้	
		-จำนวนชั้น	7 ชั้น**
		-Reflux ratio	6

** การคำนวณหาจำนวนชั้นของหอกลั่นสามารถดูได้จากภาคผนวก ก

ในการผลิตไบโอดีเซลโดยการทำปฏิกิริยาของสาหร่าย (ไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระ) กับ แอลกอฮอล์ (เมทานอล) นั้นจะเกิดปฏิกิริยาขึ้นพร้อมกัน 2 ปฏิกิริยา คือทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยในการจำลองกระบวนการครั้งนี้เราสมมติให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นตามสมการดังรูป 2.1 แบบปฏิกิริยารวมคือ



และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน



โดยที่ปฏิกิริยาทั้งสองไม่เกิดปฏิกิริยาในทางย้อนกลับเนื่องจากเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์แล้วปฏิกิริยาย้อนกลับจะเกิดขึ้นช้ามากที่สภาวะที่ทำการศึกษา ซึ่งมีค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาแสดงได้ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและเอสเทอร์ฟิเคชัน

$k = Ae^{-Ea/RT}$	A	Ea
Transesterification [26]	9.03×10^{11}	87.80
Esterification [27]	5.89×10^4	23.14

A = pre-exponential factor (l/(kmol·hr) , Ea = activation energy(kJ/mol)

1.2 การตรวจสอบความแม่นยำของการจำลองกระบวนการ

ในการตรวจสอบความแม่นยำของกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน ในขั้นตอนเดียวที่ทำการจำลองด้วยโปรแกรม ASPEN PLUS จะนำสภาวะต่างๆที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่าย เช่น ปริมาณน้ำมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน เวลาและอุณหภูมิที่ใช้ใน

การทำปฏิกิริยาจากการทดลองจริงมาจำลองในกระบวนการผลิตที่ใช้จากโปรแกรม ASPEN PLUS แล้วนำค่าการเปลี่ยนรูป(Conversion) ที่ได้มาเปรียบเทียบกับผลการทดลองจริง ซึ่งแสดงได้ดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ค่าการเปลี่ยนรูปของไตรกลีเซอไรด์จากการทดลองและจากการจำลองกระบวนการโดยใช้ ASPEN PLUS

สภาวะที่ใช้	ค่าการเปลี่ยนรูปของไตรกลีเซอไรด์	
	แบบจำลอง ASPEN	E:A. Ehimen และคณะ[6]
60°C 0.101 MPa 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 125:1	0.88	0.87
90°C 0.101 MPa 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 125:1	0.91	0.91

จากตารางที่ 3.4 ค่า Conversion ของไตรกลีเซอไรด์ที่ได้จากการจำลองกระบวนการโดยใช้ ASPEN PLUS และจากการทดลองของ E.A. Ehimen และคณะ มีค่าใกล้เคียงกันแสดงว่า แบบจำลองจากโปรแกรมสามารถนำไปใช้ทำนายสภาวะในการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายได้

1.3 การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซล

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้วิธีการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันนั้นจะมีตัวแปรที่มีความสำคัญในการปรับเปลี่ยนหรือมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณไบโอดีเซลที่เราทำการศึกษาในที่นี้คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน แสดงดังตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 สภาวะของตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ในการศึกษา

สภาวะที่ใช้	
อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	3:1, 6:1, 15:1, 30:1, 60:1, 90:1
เวลาในการทำปฏิกิริยา(ชั่วโมง)	1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15
อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา(°C)	50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120

ตอนที่ 2 กระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน

ทำการจำลองกระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน (ไฮโดรไลซิสและทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน) โดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS เวอร์ชัน 10.1 และ ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซล

2.1 จำลองกระบวนการโดยใช้โปรแกรม ASPEN PLUS

ในการจำลองกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน (ไฮโดรไลซิสและทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน) จะใช้สมการทางเทอร์โมไดนามิกส์แบบ UNIQUAC (UNIversal QUAsiChemical) เนื่องจากในกระบวนการมีสารเคมีที่มีขั้วสูงเช่น เมทานอล และกลีเซอรอล โดยอัตราส่วนของไตรกลีเซอไรด์ต่อกรดไขมันอิสระต่อน้ำคือ 0.19:0.01:0.80 ซึ่งเป็นสัดส่วนที่พบในสาหร่ายเปียก [12]

สำหรับการเกิดปฏิกิริยาที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนนั้น ขั้นตอนแรกคือการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งในขั้นตอนนี้จะนำสาหร่ายเปียกซึ่งมีสัดส่วนตามตารางที่ 3.6 มาให้ความร้อนโดยสามารถทำให้เกิดการแยกแหว่งก้อนสาหร่ายที่มีปริมาณไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระอยู่กับน้ำออกได้โดยง่ายซึ่งจะทำให้ประหยัดโดยไม่ต้องผ่านกระบวนการทำแห้ง เราเลือกดำเนินการที่สภาวะอุณหภูมิ 250°C ที่ความดัน 11 MPa ซึ่งจากการศึกษาพบว่าอุณหภูมิและความดันในช่วงนี้เป็นช่วงสภาวะการดำเนินการที่เหมาะสม [12] จากนั้นก้อนสาหร่ายซึ่งมีสัดส่วนตามตารางที่ 3.7 จะเข้าทำปฏิกิริยากับเมทานอล โดยมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นพร้อมกันคือ ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและเอสเทอริฟิเคชันแต่ในที่นี้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจะไม่มีปฏิกิริยาย้อนกลับแต่ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันมีปฏิกิริยาย้อนกลับเนื่องจากสามารถเกิดได้ดีในสภาวะนี้ และสภาวะต่างๆที่ใช้ในการจำลองกระบวนการแสดงได้ดังตารางที่ 3.8 และ 3.9 และกระบวนการจำลองดังรูปที่ 3.2

ตารางที่ 3.6 สายป้อนที่ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

สายป้อน	kg/hr	%wt
สาหร่าย		
-Triolein	1,729.95	19
-Oleic acid	91.05	1
-Water	7,284.00	80

ตารางที่ 3.7 สายป้อนที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ิเฟเคชัน

สายป้อน	kg/hr	%wt
สำหรับ		
-Triolein	592.39	7
-Oleic acid	1,179.71	13
-Water	7,214.56	79
-Glycerol	118.31	1
อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	1:1, 3:1 6:1, 9:1	

ตารางที่ 3.8 สภาวะการดำเนินงานในหน่วยปฏิบัติการ

หน่วย	ASPEN block	หน้าที่	สภาวะการดำเนินการ
B1, B2	Pump, Heater	เพิ่มอุณหภูมิและความดันให้เหมาะสม ก่อนทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส	250°C 11Mpa
B3	RPlug	ทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ตัวแปรที่ใช้ในหน่วยปฏิบัติการนี้ - อุณหภูมิ = 250°C, ความดัน 11 MPa ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส: Triolein + water ---> Oleic acid + Glycerol	
B5	Mixer	ผสมเมทานอลและผลิตภัณฑ์ที่ได้จาก การทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (ไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระที่เหลือ)	
B6	Heater	เพิ่มอุณหภูมิให้เหมาะสมก่อนการทำ ปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ิเฟเคชัน	
B7	RPlug	ทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ิเฟเคชัน ตัวแปรที่ใช้ในหน่วยปฏิบัติการนี้ - อุณหภูมิ = 260 ถึง 340°C, ความดัน 8-20 MPa - อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน = 1:1 ถึง 9:1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิเฟเคชัน: Triolein + 3Methanol ---> 3Biodiesel + Glycerol ปฏิกิริยาเอสเทอร์ิเฟเคชัน : Oleic acid + Methanol <---> Biodiesel + Water	

ตารางที่ 3.8 (ต่อ) สภาวะการดำเนินงานในหน่วยปฏิบัติการ

หน่วย	ASPEN block	หน้าที่	สภาวะการดำเนินการ
B8, B9	Valve, Cooler	ลดอุณหภูมิและความดันให้เหมาะสม ก่อนเข้าสู่การแยกเมทานอล	110°C
B10	Flash2	แยกเมทานอลและน้ำออกจากผลิตภัณฑ์	110°C
B11	RadFrac	กลั่นแยกกลีเซอรอลและไบโอดีเซล ตัวแปรที่ใช้ในหน่วยปฏิบัติการนี้	
		- จำนวนชั้น	11 ชั้น
		- Reflux ratio	2

ตารางที่ 3.9 ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและเอสเทอร์ฟิเคชัน

$k = Ae^{-Ea/RT}$	A	Ea
Hydrolysis [28]	11	38
Transesterification [29]	3.33	38.4 ^a
	145	47.1 ^b
Esterification [30]	5.0×10^5	72
Esterification(reversible) [30]	7.9	23.2

A = pre-exponential factor ($\text{min}^{-1}[\text{mol/mol of oil}]^{-1}$), Ea = activation energy (kJ/mol)

(a) สำหรับอุณหภูมิในช่วง 200-270°C, (b) สำหรับอุณหภูมิในช่วง 300-487°C

2.2 การตรวจสอบความแม่นยำของการจำลองกระบวนการ

ในการตรวจสอบความแม่นยำของกระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอนที่ทำกรจำลองด้วยโปรแกรม ASPEN PLUS จะนำสภาวะต่างๆที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายจากการทดลองจริงมาจำลองในกระบวนการผลิตที่ใ้จากโปรแกรม ASPEN PLUS แล้วนำค่า Yield ที่ได้มาเปรียบเทียบกับผลการทดลองจริง ซึ่งแสดงได้ดังตารางที่ 3.10 และ 3.11

ตารางที่ 3.10 ค่าผลผลิตของกรดไขมันอิสระโดยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจากการทดลองและจากการจำลองกระบวนการโดยใช้ ASPEN PLUS

สภาวะที่ใช้	ค่าผลผลิตของกรดไขมันอิสระ	
	แบบจำลอง ASPEN	Eiji Minami และคณะ [31]
270°C 20 MPa 60 นาที	0.94	0.90
300°C 20 MPa 40 นาที	0.95	0.90

ตารางที่ 3.11 ค่าผลผลิตของไบโอดีเซล(FAME)โดยปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันจากการทดลองและจากการจำลองกระบวนการโดยใช้ ASPEN PLUS

สภาวะที่ใช้	ค่าผลผลิตของไบโอดีเซล	
	แบบจำลอง ASPEN	H.He และคณะ [32]
310°C, 35MPa และ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 40:1	0.81	0.77

จากตารางที่ 3.10 และ 3.11 ค่าผลผลิตของกรดไขมันอิสระที่ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและไบโอดีเซลที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันจากการจำลองกระบวนการโดยใช้ ASPEN PLUS และจากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกันแสดงว่า แบบจำลองจากโปรแกรมสามารถนำไปใช้ทำนายสภาวะในการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายได้

2.3 การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซล

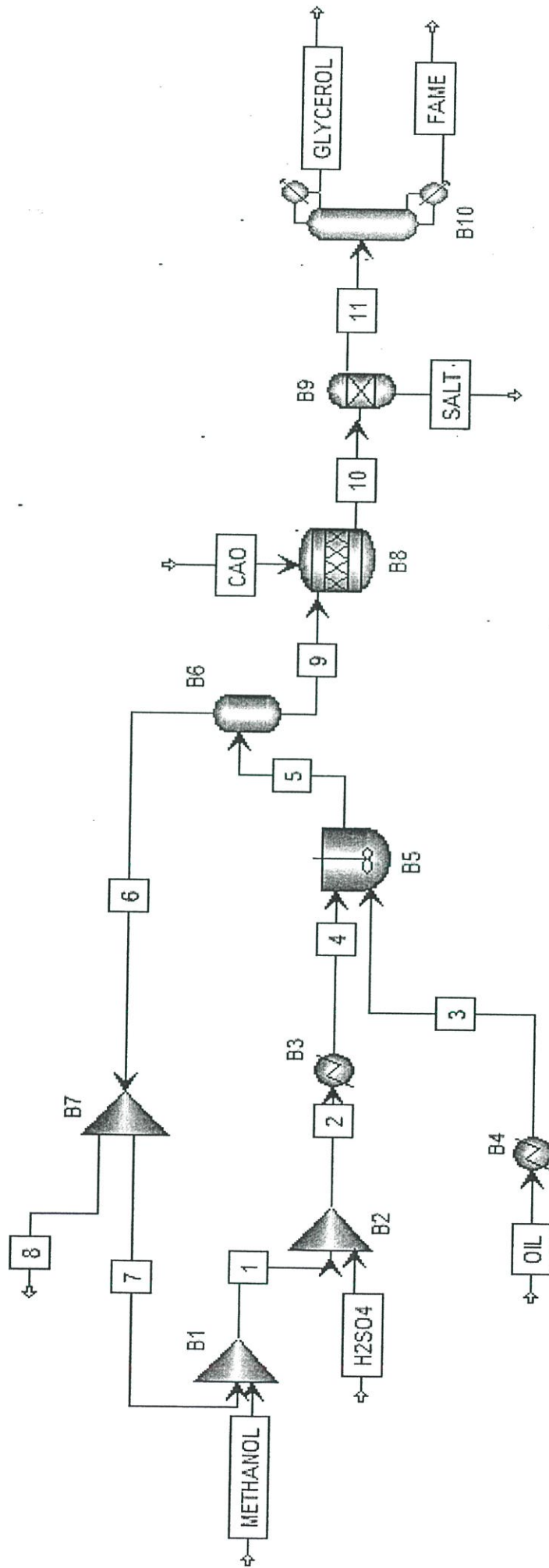
การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้วิธีการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนที่สองหลังจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส นั้นจะมีตัวแปรที่มีความสำคัญในการปรับเปลี่ยนหรือมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของปริมาณไบโอดีเซลที่เราทำการศึกษาในที่นี้คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน แสดงดังตารางที่ 3.12

ตารางที่ 3.12 สภาวะของตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ในการศึกษา

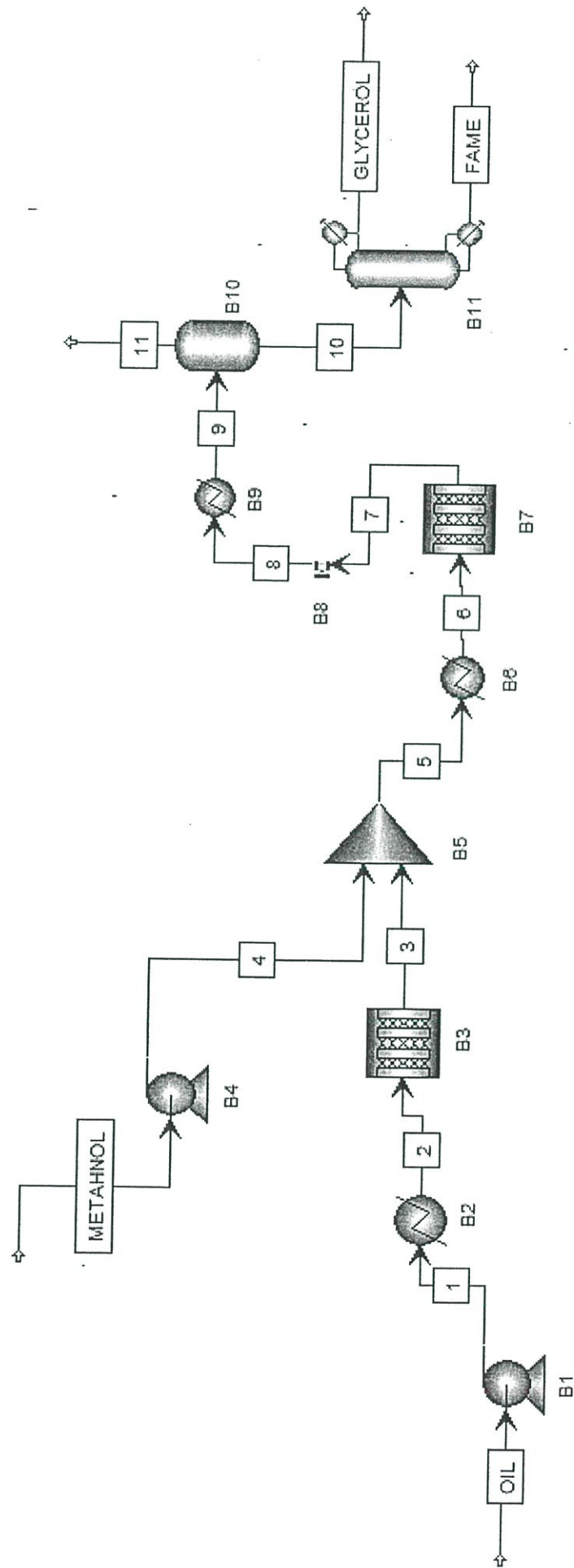
สภาวะที่ใช้	
อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	1:1, 3:1, 6:1, 9:1
อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา(°C)	260 ถึง 340

ตอนที่ 3 เปรียบเทียบข้อดี ข้อเสียของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายสองกระบวนการ

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ิฟิเคชันในขั้นตอนเดียว และกระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน (ไฮโดรไลซิสและทรานส์/เอสเทอร์ิฟิเคชัน) แล้ว จะ ทำการศึกษาความแตกต่างของทั้งสองกระบวนการ พร้อมทั้งเปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของกระบวนการด้วย



รูปที่ 3.1 กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว



รูปที่ 3.2 กระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน (ไฮโดรไลซิสและทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน)

บทที่ 4

ผลการดำเนินงานและวิเคราะห์ผล

จากการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซล(FAME) โดยการจำลองสองกระบวนการคือกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว และกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน ซึ่งในกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวได้ศึกษาสามปัจจัยหลักคือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน เวลาในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน และในกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน(ไฮโดรไลซิสและทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน) โดยที่ขั้นตอนแรกเราเลือกสภาวะที่เหมาะสมจากงานวิจัยที่ผ่านมา [12] ดังนั้นการศึกษาค้นนี้จะสนใจเฉพาะในส่วนของขั้นตอนที่ 2: การทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันเท่านั้น โดยศึกษาสองตัวแปรคือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในสภาวะใกล้วิกฤต (Subcritical) หรือ สภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical) ของเมทานอลและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ผลการศึกษาและอภิปรายจึงแบ่งเป็น 2 ตอนดังนี้

ตอนที่ 1 กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว

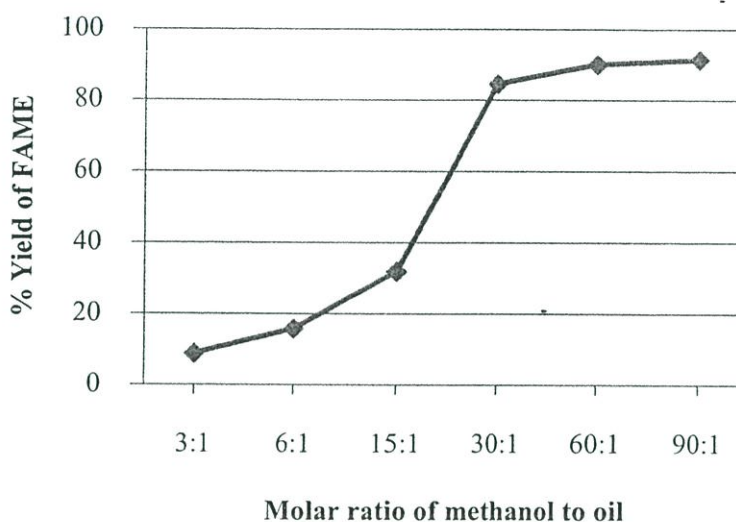
เนื่องจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิม ต้องผ่านการอบแห้งและการสกัดก่อนเข้าทำปฏิกิริยา ซึ่งใน 2 ส่วนนี้ใช้พลังงานค่อนข้างสูงประมาณ 85% ของการใช้พลังงานทั้งหมด [15] จึงได้มีการศึกษากระบวนการทางเลือกเพื่อช่วยลดพลังงานในส่วนนี้ลง โดยกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว เป็นทางเลือกหนึ่งช่วยลดพลังงานในหน่วยของการสกัดได้ เพราะการสกัดน้ำมันและการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นในหน่วยเดียวกัน เราจึงได้จำลองกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวพร้อมกับศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลที่ได้จากกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวด้วย

ไบโอดีเซลปริมาณมากและมีคุณภาพสูงเป็นเป้าหมายหลักในกระบวนการผลิต ดังนั้นสำหรับกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวนี้เราจะศึกษาปัจจัยหลักที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซล คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งจากการศึกษาผลของตัวแปรดังกล่าว แสดงผลได้ดังนี้

1.1 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน

ปัจจัยเบื้องต้นในการทำปฏิกิริยา คือ ปริมาณสารตั้งต้น ในที่นี้ คือ น้ำมันสาหร่ายและเมทานอล เนื่องจากปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันจึงนิยมใช้เมทานอลที่มีปริมาณมากเกินพอ เพื่อให้ปฏิกิริยามีแนวโน้มทิศทางไปทางการผลิตผลิตภัณฑ์ แต่เรายัง

ไม่ทราบว่าสำหรับสารตั้งต้นที่เป็นสาหร่ายและปฏิกิริยาแบบขั้นตอนเดียวนี้จะต้องใช้ปริมาณเมทานอลเท่าไรจึงเหมาะสม เราจึงทำการศึกษาปรับค่าอัตราส่วนดังกล่าวนี้ห้าระดับด้วยกันคือ 3:1, 6:1, 15:1, 30:1, 60:1 และ 90:1 โดยทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ 60°C และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง โดยอ้างอิงอุณหภูมิและเวลาที่นิยมใช้ในการทำปฏิกิริยาประเภทนี้ [6] ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลกับอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60°C ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง

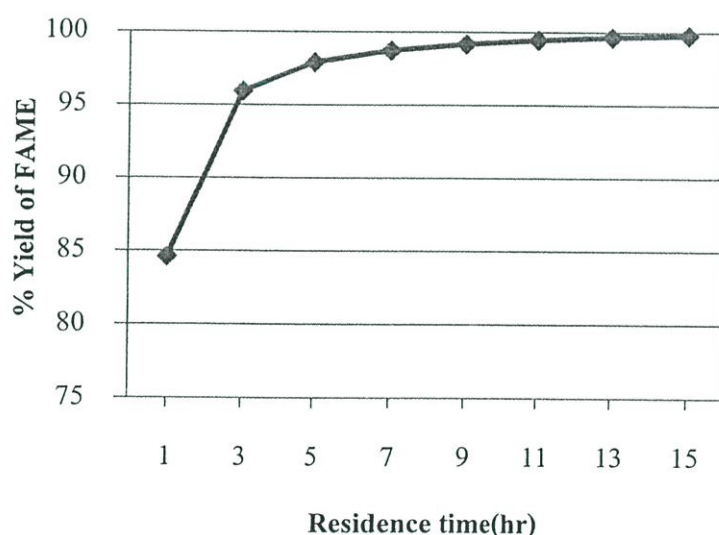
จากรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเพิ่มขึ้นเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลจะเพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญด้วย โดยในกระบวนการจะเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันขึ้นพร้อมกัน ซึ่งตาม Stoichiometric number ของปฏิกิริยานั้น ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันใช้อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน 1:1 ก็เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยา แต่ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต้องใช้อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน 3:1 ก็เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยา แต่ปกติแล้วในการทำปฏิกิริยามักใช้ปริมาณเมทานอลที่มากเกินไปเพื่อเพิ่มโอกาสในการทำปฏิกิริยาของเมทานอลกับน้ำมัน โดยที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 3:1 มีปริมาณเมทานอลมากเกินไปสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแต่ยังมีปริมาณไม่เพียงพอสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จึงได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลเพียง 10% และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 6:1 และ 15:1 เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลที่ได้เพิ่มมากขึ้นแต่ยังไม่สูงมากนัก เราจึงเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันจาก 15:1 เป็น 30:1 ทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นจาก 30% เป็น 85% แต่เราอยากทราบว่าถ้าเพิ่มอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันมากขึ้นเป็นสองถึงสามเท่าจะทำให้ได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลสูงถึง 100% หรือไม่ เราจึงเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันจาก 30:1 เป็น 60:1 และ 90:1 ซึ่งที่อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน 60:1 จะทำให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลที่ได้เพิ่มขึ้นจาก 85% เป็น

90% ซึ่งเพิ่มขึ้นเพียง 5 เปอร์เซ็นต์และต้องใช้ปริมาณเมทานอลที่มากเป็นสองเท่าของการใช้อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน 30:1 และจะสังเกตได้ว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 90:1 ค่าเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับที่อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน 60:1 และค่าเปอร์เซ็นต์ก็จะไม่เปลี่ยนแปลง เนื่องจากถึงจุดสมดุลของการเกิดปฏิกิริยาแล้ว ในการศึกษาเราจึงเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1 เนื่องจากมีปริมาณเมทานอลที่เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยาทั้งสองและยังให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลสูงถึง 85 %

เมื่อได้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสมแล้ว จะทำการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันที่ 60°C ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมเช่นเดิม และใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 30:1 ที่ได้จากการศึกษาข้างต้น

1.2 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน

การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน จะใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1 ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน 60°C อ้างอิงจากผลข้างต้น โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ถึง 15 ชั่วโมง ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 60°C อัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 30:1

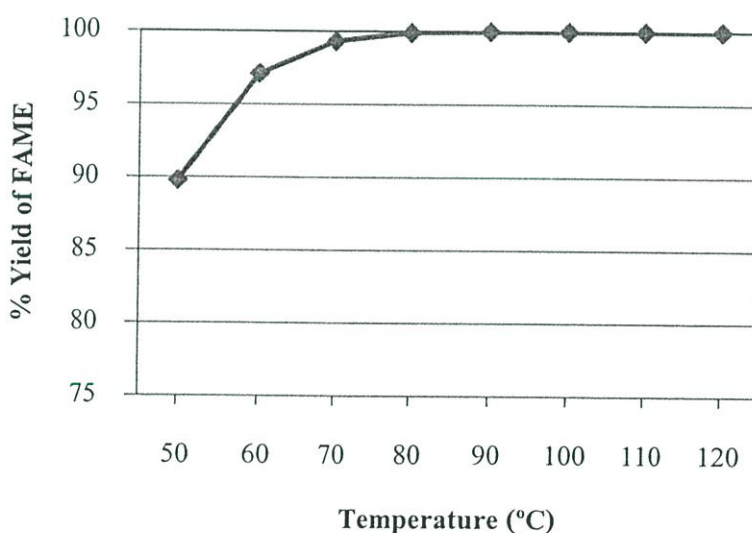
จากรูปที่ 4.2 เมื่อเพิ่มเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจาก 1 ชั่วโมง เป็น 3 ชั่วโมง เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นจากประมาณ 85% เป็น 96% เนื่องจากเมทานอลมีโอกาสดในการทำปฏิกิริยากับน้ำมันมากขึ้นและเมื่อเพิ่มเวลาขึ้นเรื่อยๆจนถึง 15 ชั่วโมง เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลที่ได้จะเริ่มคงที่

เนื่องจากน้ำมันและเมทานอลทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้อย่างสมบูรณ์ โดยระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสม ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60°C อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 30:1 ที่เราเลือกใช้คือ 5 ชั่วโมง เนื่องจากที่ 5 ชั่วโมง เมทานอลสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำมันได้เป็นไบโอดีเซลสูง ให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลสูงถึง 98% และเป็นระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ไม่นานจนเกินไป

เมื่อได้เวลาในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสม ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60°C อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 30:1 แล้ว จะทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันต่อในหัวข้อถัดไป

1.3 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน

การศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน จะใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง สภาพที่ใช้ใช้อ้างอิงจากผลข้างต้น โดยใช้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 50°C ถึง 120°C ซึ่งแสดงได้ดังรูปที่ 4.3



รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลกับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 30:1 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.3 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลที่ได้จะมีแนวโน้มที่สูงขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน [20] โดยเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจาก 50°C เป็น 60°C เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจาก 89% เป็น

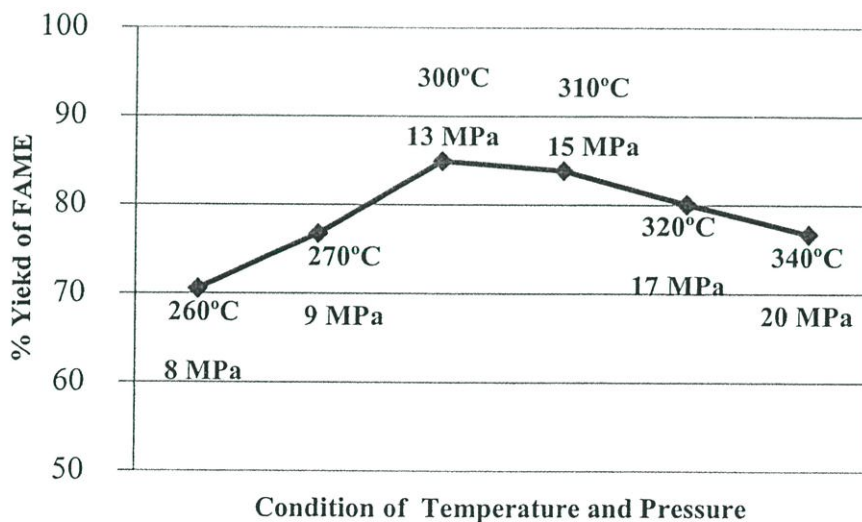
97% และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นเรื่อยๆจนถึง 80°C เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลที่ได้จะเริ่มคงที่ เนื่องจากน้ำมันและเมทานอลทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้อย่างสมบูรณ์ ในการศึกษาเราจึงเลือกใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 80°C เพราะให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลสูงถึง 99%

ตอนที่ 2 กระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน

กระบวนการนี้เริ่มจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและตามด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งกระบวนการนี้มีข้อดีคือช่วยลดพลังงานเมื่อเทียบกับกระบวนการ ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวจากในส่วนของหน่วยกำจัดน้ำออกจากสาหร่ายและหน่วยกำจัดเกลือ โดยในขั้นตอนแรกคือการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เราเลือกสภาวะในการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสคือที่อุณหภูมิ 250 °C ที่ความดัน 11 MPa เนื่องจากอยู่ในช่วงสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา และในขั้นตอนที่สองการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งเป็นขั้นตอนที่เราทำการศึกษา โดยจากการศึกษาผลของอัตราส่วน โดยโมลของเมทานอล ต่อน้ำมันและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ผลดังนี้

2.1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในช่วง 260 ถึง 340 °C แสดงได้ดังรูปที่ 4.5



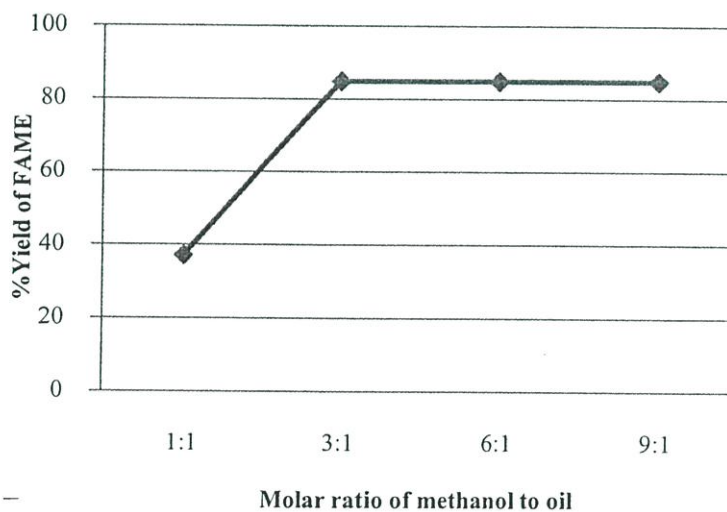
รูปที่ 4.5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลกับสภาวะของอุณหภูมิและความดัน ที่ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิ เรามีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหลายระดับจาก 260 ถึง 340°C แต่เนื่องจากระบบของเราเป็นระบบปิดและตัวแปรอื่นๆ ได้กำหนดไว้หมดแล้ว เพราะฉะนั้นความดันของระบบ

จะเปลี่ยนแปลงไปตามอุณหภูมิซึ่งแสดงค่าดังรูป 4.5 ซึ่งได้จากการจำลองผลจาก ASPEN จากกราฟจะเห็นว่าช่วงแรกที่อุณหภูมิสูงขึ้นในช่วง 260 ถึง 300°C จะทำให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลสูงขึ้น โดยที่อุณหภูมิ 300°C นั้นให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลสูงถึง 85% เนื่องจากสมบัติทางกายภาพของเมทานอลมีคุณสมบัติความเป็นขั้วสูงเพราะมีพันธะไฮโดรเจนแต่ไตรกลีเซอไรด์นั้นไม่มีขั้วจึงทำให้ไม่สามารถละลายเข้าด้วยกันเพื่อทำปฏิกิริยาได้แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ความเป็นขั้วของเมทานอลนั้นลดลงสามารถละลายเข้ากับไตรกลีเซอไรด์และมีโอกาสในการทำปฏิกิริยากันมากขึ้นจึงส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลมากขึ้น จากสมมุติฐานข้างต้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นแต่จากกราฟจะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นในช่วง 300 ถึง 340°C จะเริ่มส่งผลให้ค่าเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลนั้นค่อยๆลดลงเนื่องจากเมื่ออุณหภูมิสูงมากเกินไปจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้นเช่น พอลิเมอไรเซชัน(polymerization) และ โอลิโกเมอไรเซชัน(oligomerization) [33] และเกิดการสลายตัวของกรดไขมันซึ่งการสลายตัวของกรดไขมันนี้จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 300°C ขึ้นไป [33]

2.2 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ิฟิเคชัน ในช่วง 1:1 ถึง 9:1 แสดงได้ดังรูปที่ 4.6



รูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลกับอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ิฟิเคชัน

ในลักษณะเดียวกันกับกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ิฟิเคชันในขั้นตอนเดียวเมทานอลที่นำมาใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นต้องมีมากเกินไป จากรูปที่ 4.6 แสดงให้เห็นว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันให้สูงขึ้นจาก 1:1 เป็น 3:1 เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากที่

อัตราส่วน 1:1 นั้นเมทานอลยังมีไม่เพียงพอในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน ดังนั้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนเป็น 3:1 เมทานอลจะมากเกินไปเมื่อเทียบกับกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวต้องใช้อัตราส่วนถึง 30:1 (อัตราส่วนของไตรกลีเซอไรด์ต่อกรดไขมันอิสระคือ 0.95:0.05) แต่ในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันของกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนนั้นมีอัตราส่วนของไตรกลีเซอไรด์ต่อกรดไขมันอิสระคือ 0.07:0.13 เนื่องจากในขั้นตอนไฮโดรไลซิสนั้นไตรกลีเซอไรด์ได้เปลี่ยนเป็นกรดไขมันมากขึ้นและมีไตรกลีเซอไรด์เหลืออยู่น้อยลง จึงส่งผลให้ในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เมทานอลในอัตราส่วน 3:1 นั้นมากเกินไปเนื่องจากตาม Stoichiometric number ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันใช้อัตราส่วนเมทานอลต่อกรดไขมันเพียง 1:1 เท่านั้นและส่งผลให้ค่าเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลในปริมาณที่สูงถึง 85% แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันมากขึ้นจะสังเกตได้ว่า เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลจะคงที่ไม่เพิ่มขึ้นจากเดิมเนื่องจากถึงจุดสมดุลของการเกิดปฏิกิริยา

ตอนที่ 3 เปรียบเทียบข้อดี ข้อเสียของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายสองกระบวนการ

สถานะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวและกระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน (ไฮโดรไลซิสและทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน) ที่ได้จากการศึกษาข้างต้นสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สถานะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวและกระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน

	กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว	กระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน
สาหร่าย	สาหร่ายแห้ง	สาหร่ายเปียก
ตัวเร่งปฏิกิริยา	กรดซัลฟิวริก	-
อัตราส่วน โดย โมลของเมทานอลต่อน้ำมัน	30:1	3:1
อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (°C)	80	300
ความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (MPa)	0.101	13
เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซล	99 %	85%

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นได้ว่าข้อดีของกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน (ไฮโดรไลซิสและทรานส์/เอสเทอริฟิเคชัน) คือสำหรับที่นำมาใช้ในกระบวนการเป็นสารช่วยเปียกซึ่งไม่ต้องผ่านการอบแห้งและการสกัดน้ำมันก่อนจึงทำให้ลดพลังงานทั้งสองส่วนนี้ลงได้และในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอริฟิเคชันนั้นไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงทำให้ลดค่าใช้จ่ายในส่วนของการทำผลิตภัณฑ์ให้เป็นกลาง นอกจากนี้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นใช้เพียง 3:1 ก็เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยาเมื่อเทียบกับกระบวนการทรานส์/เอสเทอริฟิเคชันในขั้นตอนเดียวที่ต้องใช้มากถึง 30:1 แต่ข้อเสียของกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนคือต้องดำเนินการที่สภาวะอุณหภูมิและความดันสูง เปร็เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลที่ได้มีค่าน้อยกว่ากระบวนการทรานส์/เอสเทอริฟิเคชันในขั้นตอนเดียวเนื่องจากในขั้นตอนที่ 2 ของกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน (การทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอริฟิเคชัน) เราไม่ได้แยกน้ำออกก่อนจึงทำให้น้ำไปเป็นตัวยับยั้งในการเกิดปฏิกิริยา จากที่กล่าวมาข้างต้นนั้นเราอาจจะต้องศึกษาปัจจัยในด้านอื่นเพิ่มเติมเช่น พลังงานที่ใช้ในแต่ละกระบวนการหรือความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกกระบวนการที่เหมาะสมที่สุดไปใช้ในการผลิตไบโอดีเซลจากสารช่วยต่อไป

บทที่ 5

สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

โครงการนี้ได้ศึกษากระบวนการในการผลิตไบโอดีเซล 2 กระบวนการคือกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวและกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน (ไฮโดรไลซิสและทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน) ซึ่งถือเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากช่วยลดพลังงานและค่าใช้จ่ายในการดำเนินงาน ดังนั้นเราจึงศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการทั้งสองซึ่งสามารถสรุปผลการดำเนินงานได้ดังนี้

ตอนที่ 1 กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว

กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว ไม่ต้องผ่านหน่วยของการสกัด เพราะการสกัดน้ำมันและการทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นในหน่วยเดียวกัน กระบวนการนี้จึงช่วยลดพลังงานในหน่วยของการสกัดได้ ดังนั้นเราจึงศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดไบโอดีเซลโดยตัวแปรที่ศึกษาคือ อัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

จากการศึกษาผลของอัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันจะทำให้ค่าเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น เมื่อปริมาณเมทานอลเพิ่มขึ้นถึงระดับหนึ่งจะไม่ส่งผลกระทบต่อการทำปฏิกิริยาเนื่องจากปฏิกิริยาอิ่มตัวไปด้วยเมทานอลและเข้าสู่สมดุลที่เท่ากัน โดยที่อัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ 30:1 จะให้ค่าผลผลิตของไบโอดีเซลสูงสุด จากขอบเขตที่ศึกษาคือ อัตราส่วน โดยโมล 1:1 ถึง 90:1 ซึ่งจะทำให้มีปริมาณเมทานอลที่เพียงพอต่อการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ในส่วนของการศึกษาเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับสภาวะที่เราเลือกใช้ ในที่นี้เราได้ทำการจำลองผลที่อุณหภูมิ 60°C จากการอ้างอิงผลการทดลองของทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในงานวิจัยอื่น [6] และใช้อัตราส่วน โดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 30:1 จากผลการจำลองที่เราได้ทำการศึกษา ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานานขึ้น เปอร์เซ็นต์ผลผลิตไบโอดีเซลที่ได้เพิ่มสูงขึ้นด้วย โดยเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลจะเข้าสู่สมดุลที่ผลิตภัณฑ์มากที่สุดที่เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 5 ชั่วโมง เมื่อได้เวลาในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันที่เหมาะสมที่สภาวะที่ศึกษาแล้ว เราได้ทำการศึกษาปัจจัยสำคัญที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นก็คืออุณหภูมิของระบบ

เมื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากปฏิกิริยาทั้งสองเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน [20] เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น โดยเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลจะค่อนข้างสูงเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามากกว่า 80°C

ดังนั้นในการศึกษาสถานะการดำเนินการในกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียว เราจึงเลือกดำเนินการที่อุณหภูมิ 80°C อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ 30:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง ซึ่งสามารถให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลได้ถึง 99%

ตอนที่ 2 กระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน

กระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนนั้นประกอบด้วยขั้นตอนการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสโดยสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คืออุณหภูมิ 250°C ที่ความดัน 11 MPa และการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งกระบวนการนี้ช่วยลดพลังงานในส่วนการอบแห้งและการกำจัดเกลือ โดยในการศึกษาครั้งนี้เราเลือกศึกษาในขั้นตอนที่ 2 คือการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยเราจะศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดไบโอดีเซลโดยตัวแปรที่ศึกษา คืออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าในช่วงแรกเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลจะค่อยๆสูงขึ้นด้วยจนกระทั่งมากที่สุดที่อุณหภูมิประมาณ 300°C ที่ความดัน 13 MPa และจากนั้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นอีกจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลค่อยๆลดลงซึ่งอาจเกิดจากปฏิกิริยาข้างเคียงและจากการศึกษาของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันจะสังเกตได้ว่าเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลจะค่อนข้างสูงเมื่อใช้ เมทานอลอัตราส่วน 3:1 ในการทำปฏิกิริยาเนื่องจากปริมาณเมทานอลมีมากเกินไป

ดังนั้นในการศึกษาสถานะการดำเนินการในกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันจะเลือกสภาวะการดำเนินการที่อุณหภูมิ 300°C ที่ความดัน 13 MPa และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ 3:1 ซึ่งสามารถให้ เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลได้ถึง 85% และจากการศึกษาในเรื่องของวัสดุสำหรับถังปฏิกรณ์ที่ทนความดันสูงนั้นพบว่า ถ้าความดันที่ใช้ในการดำเนินการอยู่ในช่วง 7 ถึง 15 MPa จะสามารถใช้วัสดุที่เป็นสแตนเลสสตีล (Stainless steel) ได้ แต่ถ้าความดันที่ใช้มีค่าสูงกว่านี้อาจจะต้องใช้วัสดุเป็นอัลลอยด์แบบพิเศษ เช่น อินโคเนล (Inconel) หรือแฮสเทลลอย (Hastelloy) ซึ่งมีราคาแพงกว่าสแตนเลสสตีล [34] ดังนั้นเราจึงเลือกดำเนินการที่สภาวะความดัน 13 MPa ซึ่งยังอยู่ในช่วงที่สามารถใช้สแตนเลสสตีลเป็นวัสดุในการทำถังปฏิกรณ์ได้

ตอนที่ 3 เปรียบเทียบข้อดี ข้อเสียของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายสอง กระบวนการ

จากการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน ในขั้นตอนเดียวและกระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน (ไฮโดรไลซิสและทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน) เมื่อนำกระบวนการทั้งสองมาเปรียบเทียบข้อดีข้อเสีย จะพบว่าในแต่ละกระบวนการมีข้อดีข้อเสียที่แตกต่างกัน โดยกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนช่วยลดพลังงานในส่วนของการอบแห้ง เนื่องจากสาหร่ายที่นำมาใช้ในกระบวนการเป็นสาหร่ายเปียกและช่วยลดค่าใช้จ่ายในส่วนของการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาได้ (ในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันนั้นไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา) นอกจากนี้ยังใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันในการทำปฏิกิริยาเพียง 3:1 ซึ่งน้อยกว่าในกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวที่ต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันในการทำปฏิกิริยามากถึง 30:1 ถึงจะเพียงพอต่อการทำปฏิกิริยา แต่กระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนนั้นก็ยังมีข้อเสียคือต้องดำเนินการที่สภาวะอุณหภูมิ 300°C ความดัน 13 MPa ซึ่งสูงกว่ากระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวที่ใช้อุณหภูมิเพียง 80°C ความดัน 0.101 MPa และกระบวนการที่ประกอบด้วย 2 ขั้นตอนให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลเพียง 85% ในขณะที่กระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวนั้นให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลสูงถึง 99% จากที่กล่าวมาข้างต้นนั้นเราอาจจะต้องศึกษาปัจจัยในด้านอื่นเพิ่มเติมเช่น พลังงานที่ใช้ในแต่ละกระบวนการหรือความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกกระบวนการที่เหมาะสมที่สุดไปใช้ในการผลิตไบโอดีเซลจากสาหร่ายต่อไป

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ข้อมูลดิบที่ใช้ในการจำลองกระบวนการเช่น ค่าไคนetikของปฏิกิริยานั้นในช่วงอุณหภูมิที่ศึกษานั้นมีค่อนข้างหลายค่าซึ่งมาจากหลายบทความวิจัยและมีค่าที่ไม่เท่ากัน เราจึงยากต่อการตัดสินใจในการเลือกค่าไคนetikสำหรับจำลองในกระบวนการ

2. ในการจำลองกระบวนการนั้นเราเลือก Triolein แทนไตรกลีเซอไรด์และ oleic acid แทนกรดไขมันอิสระซึ่งในความเป็นจริงแล้วในสาหร่ายมีองค์ประกอบอย่างอื่นอีกเช่น stearic acid, Linoleic acid เป็นต้น ถ้าเราต้องการผลที่แม่นยำกว่านี้อาจจะต้องใส่องค์ประกอบที่มีในสาหร่ายทั้งหมดในการจำลองกระบวนการ

3. ในการจำลองกระบวนการทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนเดียวนั้น เราศึกษาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80°C ความดัน 1 บรรยากาศ ซึ่งในการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะอุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของเมทานอล(64°C)นั้น เมทานอลจะอยู่ในสถานะแก๊สซึ่งอยู่คนละสถานะกับไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นของเหลว ทำให้เมทานอลละลายเข้ากับไตรกลีเซอไรด์ได้ไม่ดีนักและส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลน้อยลงด้วย เราอาจจะแก้ไขโดยการปั่นกววนปฏิกิริยาเข้าไปขณะทำปฏิกิริยาเพื่อให้เมทานอลมีโอกาสได้สัมผัสและทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้มากขึ้นหรืออาจจะเพิ่มความดันในเครื่องปฏิกรณ์เพื่อให้เมทานอลอยู่ในสถานะเดียวกับไตรกลีเซอไรด์และละลายเข้ากันได้ดีขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลสูงขึ้นด้วย

4. เนื่องจากสาหร่ายที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของกระบวนการที่ประกอบไปด้วย 2 ขั้นตอน (ไฮโดรไลซิสมและทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน) นั้นเป็นสาหร่ายเปียกซึ่งมีปริมาณน้ำในจำนวนมากจึงส่งผลให้ค่าเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลที่ได้นั้นมีค่าเพียง 85% ถ้าต้องการเปอร์เซ็นต์ผลผลิตของไบโอดีเซลที่มากกว่านี้อาจจะต้องมีหน่วยในการอบแห้งเพื่อกำจัดน้ำออกก่อนที่จะทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชัน

เอกสารอ้างอิง

- [1] แผนการปรับโครงสร้างการผลิตและการใช้พลังงาน. “สรุปสถานการณ์พลังงานของประเทศไทยที่ผ่านมา” [online].เข้าถึงได้จาก: www.nesdb.go.th/portals/0/news/plan/p5/M3_6.doc. 2013.
- [2] Daming, H. et al. 2012. “Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel.” *Energy Procedia*. 16 : 1874-1885.
- [3] Giuliano, D. et al. 2010. “Third generation biofuels from microalgae” *Formatex*: 1 : 1355-1366.
- [4] Stuart, A.S. et al. 2010. “Biodiesel from algae: challenges and prospects.” *Biotechnology*. 21 : 277-286.
- [5] Wagner, L. 2007. “Biodiesel from Algae oil.” *Mora Associates*.
- [6] Ehimen, E.A. et al. 2010. “Variables affecting the in situ transesterification of microalgae lipids” *Fuel*. 89 : 677-684.
- [7] สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย(วว.). “การผลิตและการตรวจสอบมาตรฐานไบโอดีเซลเบื้องต้น” [online].เข้าถึงได้จาก: <http://www.istr.or.th>. 2013.
- [8] Um, B.H. et al. 2009. “Review: A chance for Korea to advance algae biodiesel technology.” *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 15 : 1-7.
- [9] Sydney, E.B. et al. 2010. “Potential carbon dioxide fixation by industrially important microalgae” *Bioresource Technology*. 101 : 5892-5896.
- [10] Yusuf, C. et al. 2007. “Biodiesel from microalgae” *Biotechnology Advances*. 25 : 294-306.
- [11] Yon Lee, J. et al. 2010. “Comparison of several methods for effective lipid extraction from microalgae.” *Bioresource Technology*. 101 : S75-S77.
- [12] Levine, B.R. et al. 2010. “Biodiesel Production from Wet Algal Biomass through in Situ Lipid Hydrolysis and Supercritical Transesterification.” *Energy Fuels*. 24: 5235-5243.
- [13] Lotero, E. et al. 2005. “Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis” *Ind. Eng. Chem. Res.* 44 : 5353-5363.
- [14] Velasquez-Orta, S.B. et al. 2012. “Alkaline in situ transesterification of *Chlorella vulgaris*” *Fuel*. 94 : 544-550.

- [15] Khoo, H.H. et al. 2011. "Life cycle energy and CO₂ analysis of microalgae-to-biodiesel: Preliminary results and comparisons." *Bioresource Technology*. 102 : 5800–5807.
- [16] Johnson, B.M. et al. 2009. "Production of Biodiesel Fuel from the Microalga *Schizochytrium limacinum* by Direct Transesterification of Algal Biomass." *Energy Fuels*. 23 : 5179–5183.
- [17] Li, P. et al. 2010. "In Situ Biodiesel Production from Fast-Growing and High Oil Content *Chlorella pyrenoidosa* in Rice Straw Hydrolysate." *Journal of Biomedicine and Biotechnology*. 2011 : 1-8.
- [18] Xu, R. et al. 2011. "Simplifying the Process of Microalgal Biodiesel Production Through In Situ Transesterification Technology." *J Am Oil Chem Soc*. 88 : 91–99.
- [19] Li, Y. et al. 2011. "One-step production of biodiesel from *Nannochloropsis* sp. on solid base Mg–Zr catalyst." *Applied Energy*. 88 : 3313–3317.
- [20] Tiwari, P. et al. "Transesterification, Modeling and Simulation of Batch Kinetics of Non-Edible Vegetable Oils for Biodiesel Production" IIT Kanpur. 1 : 1-20.
- [21] Pinnarat, T. et al. 2008. "Assessment of Noncatalytic Biodiesel Synthesis Using Supercritical Reaction Conditions." *Ind. Eng. Chem. Res*. 47 : 6801–6808.
- [22] Ehiازه, A. et al. 2012. "Use of ultrasound and co-solvents to improve the in-situ transesterification of microalgae biomass." *Procedia Environmental Sciences*. 47 : 47-55.
- [23] Savage Group. "Two-Stage Non-Catalytic Biodiesel Production" [online]. available: <http://www.engin.umich.edu/dept/che/research/savage/energy.html>. 2013.
- [24] Carlson, E.C. et al. 1996. "Don't Gamble With Physical Properties For Simulations." *Succeeding at Simulation*. 1 : 35-46.
- [25] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน. "รายชื่อผู้ผลิตไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน(บี100)ที่ได้รับความเห็นชอบการจำหน่ายหรือมีไว้เพื่อจำหน่ายไบโอดีเซลจากกรมธุรกิจพลังงาน" [online]. เข้าถึงได้จาก: <http://www.dede.go.th/dede/images/stories/Biodiesel/SaleB100.pdf>.
- [26] Jain, S. et al. 2010. "Kinetics of acid base catalyzed transesterification of *Jatropha curcas* oil." *Bioresource Technology*. 101 : 7701–7706.

- [27] Marchetti, A.M. et al. "Production of biodiesel from acid oil using sulfuric acid as catalyst: kinetics study" *International Journal of Low-Carbon Technologies Advance Access* published. 2110 : 1-6.
- [28] Alenezi, R. et al. 2009. "Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions" *chemical engineering research and design*. 87 : 867-873.
- [29] Permsuwan, A. et al. 2011. "Reaction Kinetics of Transesterification Between Palm Oil and Methanol under Subcritical Conditions." *Energy Science and Technology*. 2 : 35-42.
- [30] Alenezi, R. et al. 2010. "Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production." *Energy Conversion and Management*. 51 : 1055–1059.
- [31] Eiji, M. et al. 2006. "Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process." *Fuel*. 85 : 2479–2483.
- [32] He, H. et al. 2007. "Continuous production of biodiesel from vegetable oil using supercritical methanol process." *Fuel*. 86 : 442–447.
- [33] Pilar, O. et al. 2012. "Thermal decomposition of fatty acid chains during the supercritical methanol transesterification of soybean oil to biodiesel." *J. of Supercritical Fluids*. 72 : 52– 58.
- [34] Shiro, S. et al. 2006. "Non-catalytic biodiesel fuel production with supercritical methanol technologies." *Journal of Scientific & Industrial Research*. 65 : 420-425.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก.

วิธีการคำนวณ

1. การคำนวณหาปริมาณน้ำมันจากสาหร่ายที่ใช้ในการจำลองกระบวนการ

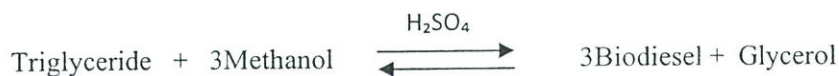
กำหนดจากปริมาณการผลิตไบโอดีเซล(B100) ในประเทศ ของผู้ผลิตไบโอดีเซลที่ได้รับความเห็นชอบการจำหน่ายหรือมีไว้เพื่อจำหน่ายไบโอดีเซลจากกรมธุรกิจพลังงาน โดยจะเลือกกำลังการผลิตไบโอดีเซลที่ 50,000 ลิตรต่อวัน หรือ 44,000 กิโลกรัมต่อวัน (โรงงานขนาดกลาง) ซึ่งมีรายละเอียด ดังตารางที่ ก.1

ตารางที่ ก.1 รายชื่อผู้ผลิตไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน(B100)ที่ได้รับความเห็นชอบการจำหน่ายหรือมีไว้เพื่อจำหน่ายไบโอดีเซลจากกรมธุรกิจพลังงาน

ลำดับ	บริษัท	กำลังการผลิต (ลิตร/วัน)
1	บมจ. บางจากปิโตรเลียม	50,000
2	บจ. ไบโอดีเซลเนอียพลัส	100,000
3	บมจ. พลังงานบริสุทธิ์	800,000
4	บจ. น้ำมันพืชปทุม	1,400,000
5	บจ. บี.กริม กรีน เพาเวอร์	200,000
6	บจ. เอ ไอ เอนเนอร์จี	400,000
7	บจ. วีระสุวรรณ	200,000
8	บจ. ไทยโอลิโอเคมี	685,800
9	บจ. นิเว ไบโอดีเซล	220,000
10	บจ. เพียวไบโอดีเซล	300,000
11	บจ. บางจากไบโอฟูเอล	300,000
12	บจ. ไบโอดีเซลเนอียพลัส 2	250,000
13	บมจ. กรุงเทพโปรคิ้วส์	4,000
14	บจ. แอ็บโซลูท พาวเวอร์ พี	300,000

ในการคำนวณหาปริมาณน้ำมันจากสาหร่ายนั้น จะคำนวณจากการทำสมดุลมวลปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ดังสมการ

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน



ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน



ในน้ำมันจากสาหร่ายที่นำมาผลิตไบโอดีเซลมีปริมาณของไตรกลีเซอไรด์ 95% และกรดไขมันอิสระ 5% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ซึ่งคุณสมบัติของสารต่างๆที่ใช้ในการคำนวณ แสดงดังตารางที่ ก.2

ตารางที่ ก.2 คุณสมบัติของสารต่างๆในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและเอสเทอร์ฟิเคชัน

สาร	มวลโมเลกุล	ความหนาแน่น (กิโลกรัมต่อลิตร)	สูตรทางเคมี	โครงสร้างทางเคมี
ไตรกลีเซอไรด์	885.46	0.900	RCOO-CH ₂ CH (-OOCR')CH ₂ - OOCR	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 - \text{OCOR}_1 \\ \\ \text{CH} - \text{OCOR}_2 \\ \\ \text{CH}_2 - \text{OCOR}_3 \end{array}$
กรดไขมันอิสระ	282.47	0.886	CHO ₂ R ₁	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ \text{H} - \text{O} - \text{C} - \text{R}_1 \end{array}$
เมทานอล	32.04	0.796	CH ₄ O	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H} - \text{C} - \text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
ไบโอดีเซล	296.48	0.880	CH ₃ O ₂ R	$\begin{array}{c} \text{O} - \text{CH}_3 \\ // \\ \text{R} - \text{C} \\ \backslash \\ \text{O} \end{array}$
กลีเซอรอล	92.09	1.261	C ₃ H ₈ O ₃	$\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{HO} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{OH} \end{array}$

ตารางที่ ก.3 ปริมาณเมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 1:1 ถึง 90:1

สาร		จำนวนโมล (กิโลโมลต่อชั่วโมง)	ปริมาณของสาร (กิโลกรัมต่อชั่วโมง)
น้ำมันจากสาหร่าย		2.27	1,821
1. ไตรกลีเซอไรด์		1.95	1,730
2. กรดไขมันอิสระ		0.32	91
เมทานอล	อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน		
	1:1	2.27	73
	3:1	6.81	218
	6:1	13.62	436
	9:1	20.43	655
	15:1	34.05	1,091
	30:1	68.10	2,182
	60:1	136.20	4,364
	90:1	204.30	6,546

จากตารางที่ ก.3 จำนวนโมลของน้ำมันจากสาหร่ายหาได้จากการนำปริมาณรวมของน้ำมัน 1,821 กิโลกรัมต่อชั่วโมงไปคูณกับอัตราส่วนของไตรกลีเซอไรด์ (95%wt) และกรดไขมันอิสระ (5%wt) ที่มีอยู่ในน้ำมันสาหร่าย แล้วนำปริมาณของไตรกลีเซอไรด์ 1,730 กิโลกรัมต่อชั่วโมง และกรดไขมันอิสระ 91 กิโลกรัมต่อชั่วโมง ที่คำนวณได้ไปหารด้วยมวลโมเลกุลของทั้งสอง (มวลโมเลกุลจากตารางที่ ก.2) จะได้จำนวนโมลของไตรกลีเซอไรด์ 1.95 กิโลโมลต่อชั่วโมงและกรดไขมันอิสระ 0.32 กิโลโมลต่อชั่วโมง รวมจำนวนโมลของน้ำมันจากสาหร่ายเท่ากับ 2.27 กิโลโมลต่อชั่วโมง และในการหาจำนวนโมลของเมทานอลกับปริมาณของเมทานอลสามารถคำนวณได้จากการนำจำนวนโมลของน้ำมันจากสาหร่ายคูณกับอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลที่ต้องการ ตัวอย่างเช่น ต้องการเมทานอลทำปฏิกิริยากับน้ำมันในอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 จำนวนโมลของเมทานอลที่ต้องใช้เท่ากับ 13.62 กิโลโมลต่อชั่วโมง ปริมาณเมทานอลที่ต้องการใช้เท่ากับ 436 กิโลกรัมต่อชั่วโมง แต่ในการจำลองกระบวนการนั้นจะใช้เมทานอลในปริมาณที่น้อยกว่าค่าที่ได้จากการคำนวณ เนื่องจากมีการดึงเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาทรานส์/เอสเทอร์ฟิเคชันกลับมาใช้ในกระบวนการใหม่ด้วย

3. การคำนวณหาปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้ในการจำลองกระบวนการ

ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะใช้ปริมาณ 1 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน ซึ่งมีค่าเท่ากับ 18.21 กิโลกรัมต่อชั่วโมง

4. การคำนวณหาปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่ใช้ในการจำลองกระบวนการ

ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่ใช้ในหน่วยกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยา คำนวณได้จากปฏิกิริยาการสะเทิน



ตารางที่ ก.4 คุณสมบัติของสารต่างๆในปฏิกิริยาสะเทิน

สาร	มวลโมเลกุล	สูตรทางเคมี
แคลเซียมออกไซด์	56.08	CaO
กรดซัลฟิวริก	98.08	H ₂ SO ₄
แคลเซียมซัลเฟต	136.14	CaSO ₄
น้ำ	18.00	H ₂ O



$$x / (1 \times 56.08) = 18.21 / (1 \times 98.08)$$

$$x = 10.41 \text{ kg/hr}$$

เพราะฉะนั้น ในการจำลองกระบวนการจะใช้ปริมาณแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 11 กิโลกรัมต่อชั่วโมง

5. การคำนวณหาจำนวนชั้นของหอกถันที่ใช้ในการแยกกลีเซอรอลออกจากไบโอดีเซล

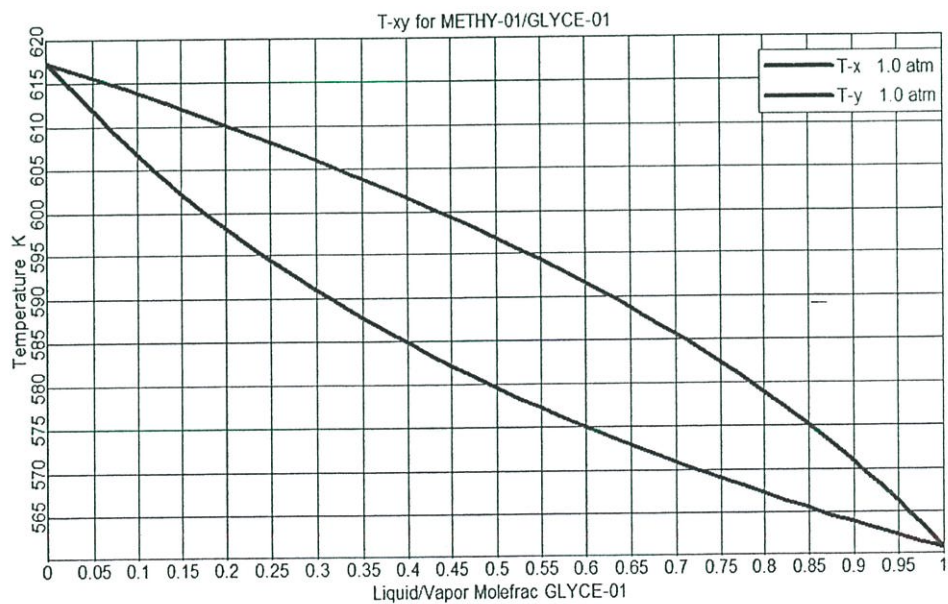
ผลิตภัณฑ์หลังแยกเกลี้ออกแล้วจะเป็นของผสมระหว่างไบโอดีเซลและกลีเซอรอล เพื่อให้ได้ไบโอดีเซลตามมาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงานพ.ศ.2550 ที่กำหนดให้ไบโอดีเซลต้องมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 96.5 ดังนั้นจึงต้องกลั่นแยกกลีเซอรอลออกจากไบโอดีเซลเพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่บริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น โดยในการจำลองกระบวนการเราได้เลือกใช้หอกถันแบบ Tray column ซึ่งมีข้อมูลดังตารางที่ ก.5

ตารางที่ ก.5 ข้อมูลที่ใช้ในการจำลองหอกกลั่นแบบ Tray column

Number of stages	7
Condenser	Total
Reboiler	Kettle
Valid phases	Vapor-Liquid
Distillate rate	250 kg/hr
Reflux ratio	6
Feed streams	5 (Above-Stage)
Product streams	
- Glycerol	1
- Fatty acid methyl ester (FAME)	7

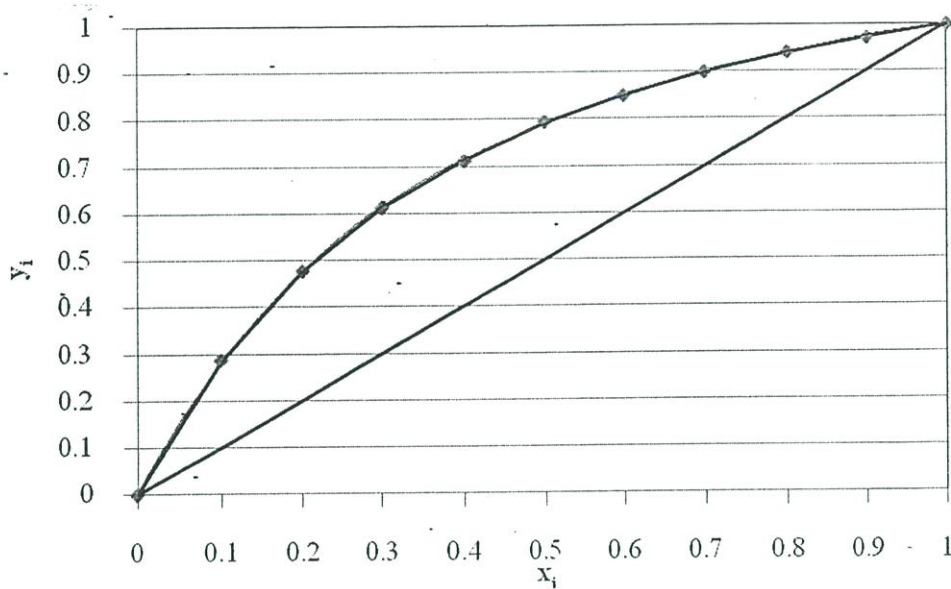
การกำหนดจำนวนชั้นของหอกกลั่นสามารถคำนวณได้จากการทำ Step diagram โดยใช้วิธีของ McCabe ดังนี้

ขั้นตอนที่ 1 สร้าง T-xy ของ Fatty acid methyl ester และกลีเซอรอล ดังรูปที่ ก.1



รูปที่ ก.1 กราฟ T-xy ของ Fatty acid methyl ester และกลีเซอรอล

ขั้นตอนที่ 2 อ่านกราฟหาอัตราส่วนไอ (Vapor fraction: y_i) และอัตราส่วนของเหลว (Liquid fraction: x_i) ที่อุณหภูมิเดียวกันเพื่อนำไปสร้างกราฟสมดุลของ Fatty acid methyl ester และกลีเซอรอล ได้ดังรูปที่ ก.2



รูปที่ ก.2 กราฟสมดุลของ Fatty acid methyl ester และกลีเซอรอล

ขั้นตอนที่ 3 กำหนดอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลในสาย Distillate เท่ากับ 0.95 และในสาย Bottom เท่ากับ 0.05 (เป็นการประมาณเบื้องต้นเพื่อหาชั้นของหอกถัน)

ขั้นตอนที่ 4 นำค่าอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลในสายป้อนที่เข้าสู่หอกถันที่ได้จากการจำลองกระบวนการ ซึ่งมีค่าเท่ากับ 0.16 ไปลากเส้นบนกราฟสมดุลเพื่อใช้เป็นจุดแบ่งระหว่าง Enriching Operating line กับ Stripping Operating line

ขั้นตอนที่ 5 คำนวณ Minimum reflux ratio จาก

$$y_{n+1} = \frac{R}{R+1} x_n + \frac{x_D}{R+1}$$

เมื่อ y_{n+1} คือ จุดตัดแกน y

R คือ Reflux ratio

x_n คือ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลในสายป้อน

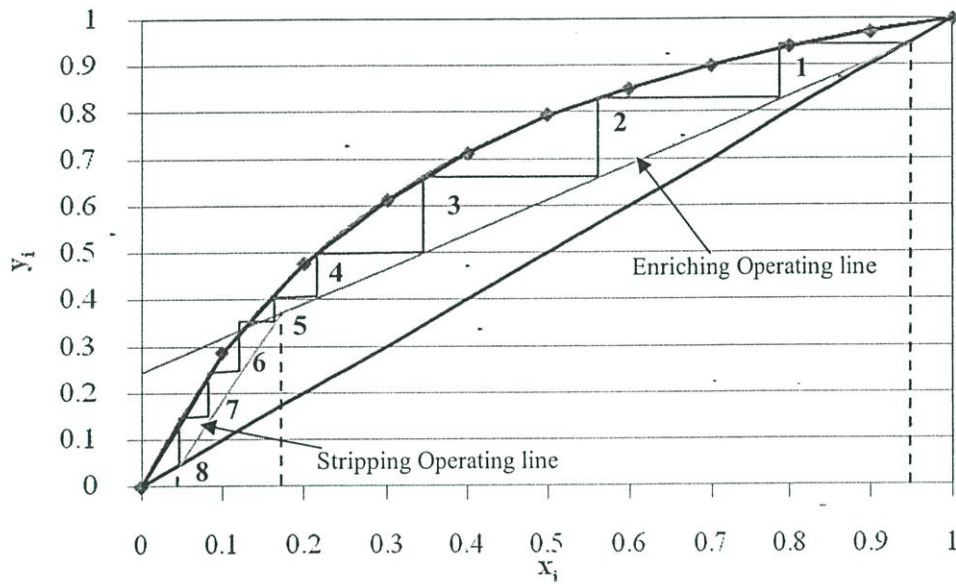
x_D คือ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลในสาย Distillate

แทนค่า

$$y_{n+1} = \frac{6}{6+1} 0.16 + \frac{0.95}{6+1} = 0.27$$

จะได้จุดตัดแกน y เท่ากับ 0.27 นำไปเขียนบนกราฟเพื่อหา Enriching Operating line

ขั้นตอนที่ 6 Step diagram โดยเริ่มจาก Enriching section พบว่าได้จำนวนชั้นเท่ากับ 8 ชั้น นำมาลบ Reboiler ออกหนึ่งชั้น จะได้จำนวนชั้นของหอกลั่นเท่ากับ 7 ชั้น ดังรูปที่ ก.3



รูปที่ ก.3 Step diagram จำนวนชั้นของหอกลั่น

ภาคผนวก ข.

เอกสารหลักฐานอ้างอิงผลผลิต

Optimization of Algae Biodiesel Production by acid transesterification using ASPEN

Nuchchanat Mordtad, Patt Sribenjaluk, Tanawan Pinnarat

School of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang, Bangkok 10520, Thailand

kptanawa@kmitl.ac.th

Abstract—Biodiesel production from algae via acid catalysis transesterification was studied and simulated by ASPEN. The objective of this work is to show the possibility of high yield biodiesel production from algae. The temperature range study is 55-85°C and molar ratio of methanol to oil in the range of 1:1 to 9:1. The simulation suggested that yield of methyl ester or biodiesel increases as temperature or molar ratio increases. However, the increase in yield with these parameter change the composition of the reaction products which are the main parameter that should be consider in the separation step.

Keywords—Algae, Biodiesel, Transesterification, Esterification, Sulfuric Acid

I. INTRODUCTION

The energy demand is increasing continuously as increases in industrialization and population. The basic sources of energy are petroleum, natural gas, coal, hydro and nuclear. The major disadvantage of using petroleum-based fuels is pollution. Petroleum diesel combustion is a major source of greenhouse gas (GHG). Apart from these emissions, petroleum diesel is also a major source of other air contaminants including NO_x, SO_x, CO, particulate matter and volatile organic compounds. Biodiesel is one of an alternative fuel for diesel. The use of biodiesel can reduce environmental emission [1,2] with similar efficiency compared to petroleum-based diesel [3,4].

Biodiesel is usually made from vegetable oils such as rapeseed, soybean, palm or other oil crops. Triglyceride is the main component in these crops, when react with alcohol (usually methanol) via transesterification reaction will produce fatty acid alkyl ester or known as biodiesel. The transesterification can be catalyzed by either alkali or acid [5, 6]. It has been known that impurities such as water and free fatty acids (FFAs) inhibit the reaction. Water less than 0.06 wt% and free fatty acid below 0.5 wt% are recommended [7].

Recently, microalgae are one of the interesting sources for biodiesel production. The advantages of using this feedstock are higher yield of oil per cultivation area, higher biomass production and faster growth compared to other oil crops. Microalgae can be used as CO₂ sequester of flue gases emitted sources, resulting in reduction of a major greenhouse gas emission.

There are many researchers conducted on algae biodiesel production. However, these studies are still in the laboratory scale or pilot plant scale not yet applied in the industrial scale. Therefore, we need to study the optimal condition for algae-biodiesel production before invest in an industrial scale. In this study we focus on two main variables, temperature and molar ratio of methanol to oil (triglyceride/FFAs) using sulfuric acid to catalyze in transesterification reaction.

II. METHODOLOGY

We used the following concept to perform the analysis in this study.

- Gathering the related information of algae biodiesel production
- Chose the appropriate condition range
- Design the process model using ASPEN PLUS 11.1
- Determine the optimum conversion by adjusting inlet condition (temperature and molar ratio of methanol to oil)

Our raw material algae, has two main components, triglyceride and free fatty acids (FFAs), to produce biodiesel. Therefore we chose triolein (C₅₇H₁₀₄O₆) to represent triglyceride and oleic acid (C₁₈H₃₄O₂) to represent FFAs in algae by the ratio of 95% triolein and 5% FFAs on dry weight basis. [8] We used the "ELECTRTL" as thermodynamic property model in ASPEN.

Two reactions will occur simultaneously when algae react with alcohol (methanol) namely transesterification and esterification as shown in equation (1) and (2).



Remark: Triglyceride = Triolein, FFAs = Oleic acid, FAME = Methyl Oleate

We simulate the algae-biodiesel production process as shown in Figure 1. The conditions used in the simulation are listed in Table 1. The kinetics of both transesterification and esterification were obtained from Marchetti's work [9] and are shown in Table 2

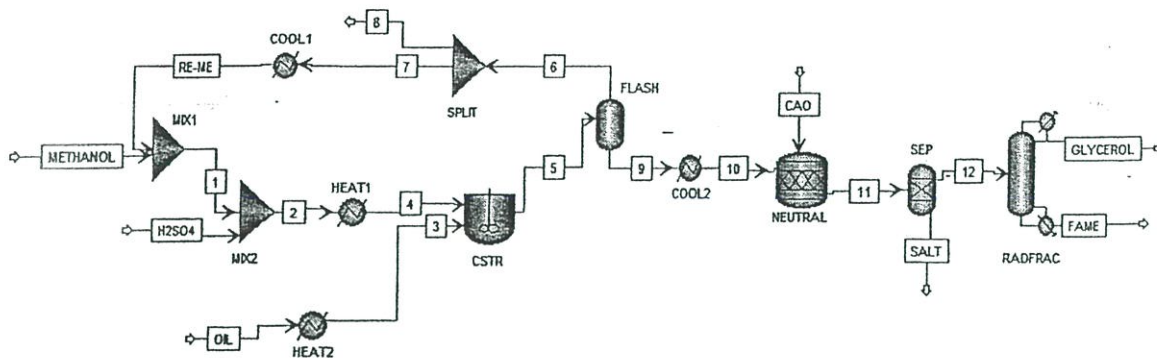


Figure 2. Glycerol supercritical water reforming process

TABLE I. UNIT OPERATION AND CONDITION IN ALGAE BIODIESEL PRODUCTION

Unit	Description	Condition
Mix 1	mix fresh methanol and recovered methanol	25°C
Mix 2	mix methanol and sulfuric acid	25°C
Heat 1	preheat mixture of methanol and sulfuric before trans/esterification reaction	60°C
Heat 2	preheat oil before trans/esterification reaction	60°C
Cool 1	Reduce temperature of recovered methanol before mix with fresh methanol	65°C
Cool 2	Reduce temperature from flash drum before neutralization	25°C
CSTR	Trans/esterification reaction	

Parameters used in this unit
 Temperature = 40°C to 100°C, Pressure 1 atm
 Residence time = 8 hours
 Methanol to oil ratio = 1:1 to 9:1
 Sulfuric acid 1 %wt of dry algae

Flash	Recover methanol from others component	127°C
Neutral	Neutralize acid solution using CaO	65°C
Sep	Separate salt produced from the neutralization unit	65°C
Split	Separate water from recovered methanol	
Radfrac	Distillate glycerol and FAME	

Parameters used in this unit
 -Number of stages 7 stages
 -Reflux ratio 6

TABLE II. KINETICS PARAMETERS OF TRANSESTERIFICATION AND ESTERIFICATION REACTION [9]

$k = Ae^{-Ea/RT}$	A (l/(mol s))	Ea(KJ/mol)
Transesterification	1.59	38.70
Esterification	9.50	37.99

III. RESULT AND DISCUSSION

We studied the effect of temperature in the range of 40-100°C in algae-biodiesel production using sulfuric acid of 1%wt. This temperature range covers the boiling point of methanol (64°C). As we expect, the yield of FAME or biodiesel increases as the temperature increases (Fig. 2) because transesterification and esterification reaction are endothermic reaction. However, the results show that as the temperature increases, more glycerol also produced (Table 3) and this may lead to difficult separation at the end. When operate at 60°C, we got high yield of 98 % and low glycerol content in product stream as shown in Table 3.

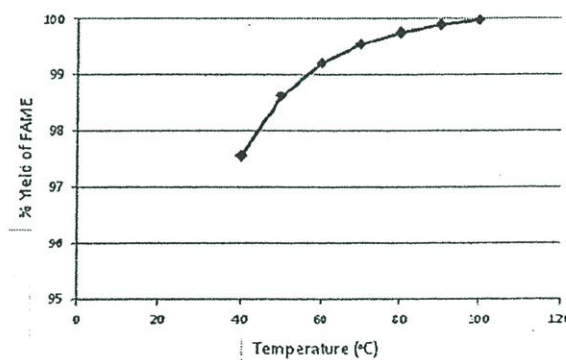


Figure 2. Effect of temperature on trans/esterification reaction in algae-biodiesel production

TABLE III. COMPOSITION OF PRODUCTION STREAM AT DIFFERENT CONDITION IN ALGAE-BIODIESEL PRODUCTION

Temperature (°C)	Mass fraction in FAME stream		
	Triglyceride	Methyl-ester	Glycerol
40	0.0255	0.9646	0.0098
50	0.0149	0.9744	0.0105
60	0.0093	0.9797	0.0109
70	0.0061	0.9827	0.0111
80	0.0041	0.9846	0.0113
90	0.0029	0.9857	0.0114
100	0.0020	0.9865	0.0114
110	0.0015	0.9870	0.0115
120	0.0011	0.9874	0.0115
130	0.0008	0.9877	0.0115
140	0.0006	0.9878	0.0115
150	0.0005	0.9880	0.0115

Another important parameter that we studied is molar ratio of methanol to oil (triglyceride and FFAs). We varied the value from 1:1 to 9:1. Figure 3 shows that as the molar ratio increases from one to three, the yield is sharply increased. This is because in the process has two main reaction occur at the same time. Transesterification reaction required molar ratio of methanol to triglyceride of 3:1 but esterification reaction required only molar ratio of methanol to FFAs of 1:1. Therefore, the increase of methanol from molar ratio of methanol to oil of 1:1 to 3:1 will accelerate the reaction in esterification because it use excess methanol and enough methanol for transesterification in this case. When we further increase the molar ratio from 3:1 to 6:1, the yield is slightly increases. In this case of molar ratio of methanol to oil of 6:1 methanol are in excess for both reactions. However, additional methanol in the process beyond 6:1 does not improve the yield because it already reaches it equilibrium point. This results show that only small amount of methanol is needed in the molar ratio of 6:1. The results we obtained here is lower than the one found experimentally for acid transesterification [2], which use high amount of methanol to oil of 30:1. This might be because in our case we have two reactions, transesterification and esterification. The esterification is faster reaction than transesterification and required less methanol to produce the biodiesel. In addition, the FFAs in the reaction might act as acid catalyst that promote the reaction resulting in faster/easier production of biodiesel [10].

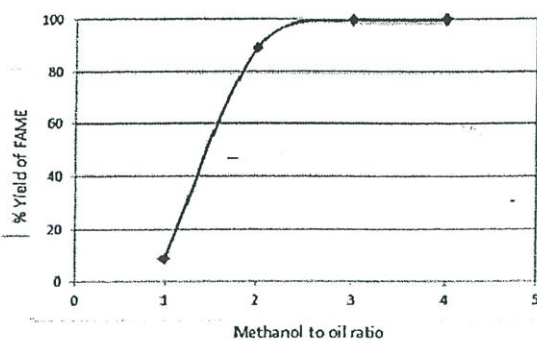


Figure 3. Effect of methanol to oil molar ratio on trans/esterification reaction in algae-biodiesel production

IV. CONCLUSION

We showed the potential of biodiesel production from algae with reasonable operating condition compared to the traditional one exists for other oil crops. High yield can be obtained at mild condition of 60°C and molar ratio of 6:1. The ASPEN simulation can help give us an idea on the feasibility of trans/esterification using sulfuric acid in algae-biodiesel production.

REFERENCES

- [1] Rakopoulos, C.D.; Antonopoulos, K.A.; Rakopoulos, D. C.; Hountalas, D. T.; Giakoumis, E. G. Comparative performance and emissions study of a direct injection diesel engine using blends of Diesel fuel with vegetable oils or bio-diesels of various origins. *Energy Convers. Manage.* 2006, 47, 3272–3287.
- [2] Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G., Jr. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 5353–5363.
- [3] Usta, N. Use of tobacco seed oil methyl ester in a turbocharged indirect injection diesel engine. *Biomass Bioenergy* 2005, 28, 77–86.
- [4] Encinar, J. M.; Gonzalez, J. F.; Rodriguez-Reinares, A. Biodiesel from used frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the biodiesel. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2005, 44, 5491–5499
- [5] Singh, A.; He, B.; Thompson, J.; Genpen, J. V. Process optimization of biodiesel production using alkaline catalysts. *Appl. Eng. Agric.* 2006, 22 (4), 597–600
- [6] Zheng, S.; Kates, M.; Dube, M. A.; McLean, D. D. Acid-catalyzed production of biodiesel from waste frying oil. *Biomass Bioenergy* 2006, 30, 267–272
- [7] Ma, F.; Clements, L. D.; Hanna, M. A. The effects of catalyst, FFAs and water on transesterification of beef tallow. *Trans. ASAE* 1998, 41(5), 1261–1264
- [8] Levine R.B, Pinnarat T., and Savage, P.E., Biodiesel production from wet algae biomass through in situ lipid hydrolysis and supercritical transesterification. *Energy Fuels*, 2010, 24, 5235–5243
- [9] Marchetti, J.M., Pedernera, M.N. and Schbib, N.S., Production of biodiesel from acid oil using sulfuric acid as catalyst: kinetics study, *International Journal of Low-Carbon Technologies Advance Access published October 15, 2010*
- [10] Chang, S., Pinnarat T., and Savage, P.E., Modeling hydrolysis and esterification kinetics for biofuel processes, *Ind.Eng.Chem.Res.*, 2011, 50(6), p 3206–3211

ภาคผนวก ก.
สรุปการใช้จ่ายเงิน

สรุปค่าใช้จ่ายการดำเนินงานโครงการวิจัย

การรายงานค่าใช้จ่ายงบประมาณ

การเบิกจ่ายงบประมาณ

งวดที่ 1 80,000 บาท 100 % วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ว/ด/ป) 23/11/2555

งวดที่ 2 บาท %วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ว/ด/ป)

งวดที่ 3 บาท %วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ว/ด/ป)

งวดที่ 4 บาท %วันที่ได้รับอนุมัติให้เบิกจ่ายเงิน (ว/ด/ป)

งบประมาณที่เบิกจ่ายไปแล้วรวมทั้งสิ้น 80,000 บาท

สรุปงบประมาณค่าใช้จ่ายที่ใช้ นับตั้งแต่เริ่มการทำวิจัยถึงปัจจุบัน (จำแนกตามหมวดค่าใช้จ่าย)

หมวดค่าใช้จ่าย	ค่าใช้จ่าย (บาท)
งบบุคลากร: ค่าจ้างชั่วคราว	-
งบดำเนินงาน	
ค่าตอบแทน	-
ค่าใช้สอย	20,000
ค่าวัสดุ	45,000
ค่าสาธารณูปโภค	15,000
งบลงทุน: ค่าครุภัณฑ์	-

งบประมาณที่จ่ายไปแล้ว รวมทั้งสิ้น 80,000 บาท

รายงานการใช้จ่ายเงิน

ลำดับที่	ชื่อบริษัท ห้างหุ้นส่วน ร้านค้า	ใบเสร็จรับเงิน เล่มที่ / เลขที่	จำนวนเงิน		หมายเหตุ
1	ศูนย์หนังสือจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย	11123023805	5,319	00	
2	บริษัท บีทูเอส จำกัด สาขาคริสตัลพาร์ค	00016254	1,110	40	
3	บริษัท เอ็ม.เจ. บางกอกควาล์วและฟิตติ้ง จำกัด	2156/107775	4,619	08	
4	บริษัท เอสเอ็นพี ไซแอนติฟิก จำกัด	IV5601564	5,018	30	
5	บริษัท สยามแม็คโคร จำกัด (มหาชน)	05501448005	1,152	00	
6	บริษัท เอสเอ็นพี ไซแอนติฟิก จำกัด	IV5601565	9,951	00	
7	บริษัท วิทยาธรรม จำกัด	1-1303465	2,541	46	
8	บริษัท แฟนแทสติก ไทรอัม จำกัด	RE1308342	5,992	00	
9	หจก. สวนหลวง เอ็นจิเนียริง	SR56/4554	7,522	10	
10	บริษัท แฟนแทสติก ไทรอัม จำกัด	RE1308343	128	40	
11	บริษัท ศรีวิศาล เกษรา จำกัด	IV560800092	3,103	00	
12	บริษัท ทีทีเค ซายเอนซ์ จำกัด	IV5605324	14,475	86	
13	บริษัท ฟอ์จูน ไซแอนติฟิก จำกัด	IV13-08-1300	19,067	40	
รวมเป็นเงิน			80,000	00	

ข้อมูลประวัติผู้วิจัย

ประวัติส่วนตัว

ชื่อ-สกุล ดร.ธนวรรณ พิณรัตน์

ตำแหน่งปัจจุบัน อาจารย์

ประวัติการศึกษา

ชื่อย่อปริญญา	สาขา	สถาบันที่จบ	ปีที่จบ
PhD. (Chemical Engineering)	วิศวกรรมเคมี	University of Michigan	2011
วศ.ม (วิศวกรรมเคมี)	วิศวกรรมเคมี	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	2547
วศ.บ (วิศวกรรมเคมี)	วิศวกรรมเคมี	มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์	2544

สาขาวิจัยที่มีความชำนาญพิเศษ (แตกต่างจากวุฒิการศึกษา) พลังงานทางเลือก จลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาเคมี

ทุนการศึกษาและทุนวิจัยที่เคยได้รับ

ปี พ.ศ.	ทุนการศึกษาและทุนวิจัย	สถาบันที่ให้
2549-2554	ทุนรัฐบาลไทย ทุนกระทรวงวิทยาศาสตร์	กระทรวงวิทยาศาสตร์ ในความต้องการของสถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์

ผลงานวิจัย/งานสร้างสรรค์ที่ตีพิมพ์เผยแพร่ (ระดับชาติและนานาชาติ)

1. **T.Pinnarat**, "Modeling for Conversion of Two-phase Esterification for Biodiesel Production", KMITL Science and Technology Journal, Vol. 13, No.1 January-June 2013, pp.33-37
2. **T. Pinnarat** and P.E. Savage, Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions, Industrial & Engineering Chemistry Research 2008, 47 (18), 6801-6808
3. **T. Pinnarat** and P.E. Savage, Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol, Journal of Supercritical Fluids 2010, 53 (1-3), 53-59

4. R.B. Levine, **T.Pinnarat**, and P.E. Savage, Biodiesel production from wet algae biomass through in situ lipid hydrolysis and supercritical transesterification, *Energy Fuels* 2010, 24 (9), 5235-5243
5. S. Changi, **T. Pinnarat**, and P.E. Savage, Modeling hydrolysis and esterification kinetics for biofuel processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50 (6), 3206-3211
6. S. Changi, **T. Pinnarat**, and P.E. Savage, Mechanistic modeling of hydrolysis and esterification for biofuel processes, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2011, 50 (22), 12471-12478

การเสนอผลงานวิชาการ

1. N.Mordtad, P.Sribenjaluk, and **T.Pinnarat**, "Optimization of Algae Biodiesel Production by Acid Transesterification using ASPEN", The 5th AUN/SEED-Net Regional Conference on Chemical Engineering, February 2013, pp.15

ผลงานสิทธิบัตร/สิ่งประดิษฐ์/งานสร้างสรรค์ (ศิลปะ หรือ อื่นๆ)

U.S. patent number 13/224872, Biodiesel synthesis from wet algal biomass, University of Michigan

อื่นๆ

พ.ศ. 2547-2549 วิศวกรกระบวนการผลิต บริษัทสยาม มิตรชุย พีทีเอ จำกัด ในเครือปูนซีเมนต์ไทย