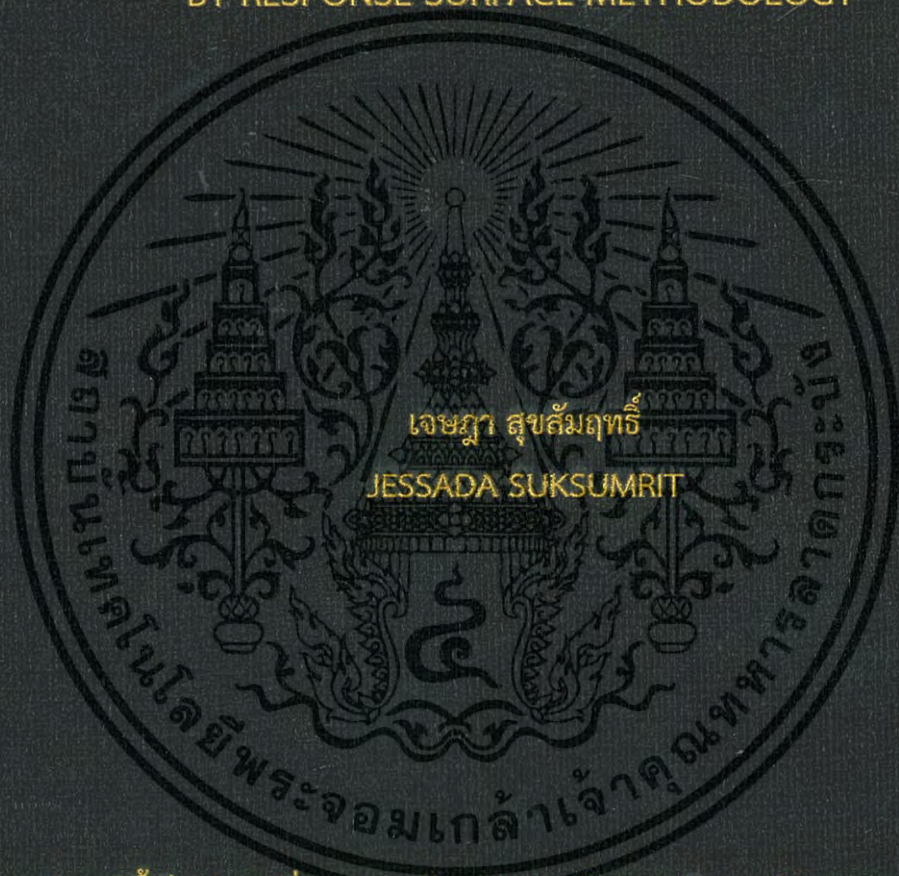


กระบวนการที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วย  
กระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลโดยวิธีการทดลองแบบ  
พื้นที่ผิวตอบสนอง

OPTIMIZATION OF BIODIESEL PRODUCTION FROM PALM FATTY  
ACID DISTILLATE USING SUPERCRITICAL METHANOL PROCESS  
BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2559

KMITL-2016-SC-M-030-005

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

กระบวนการที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วย  
กระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลโดยวิธีการทดลองแบบ  
พื้นที่ผิวตอบสนอง

OPTIMIZATION OF BIODIESEL PRODUCTION FROM PALM FATTY  
ACID DISTILLATE USING SUPERCRITICAL METHANOL PROCESS  
BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY



T144003

เจษฎา สุขสัมพันธ์  
JESSADA SUKSUMRIT

ด.00869025  
.....  
.....

เลขหมู่.....  
เลขทะเบียน 144003  
ในเดือนปี 10 มี.ค. 2559

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์

คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

พ.ศ. 2559

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานภายในห้องสมุดเท่านั้น มิอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

OPTIMIZATION OF BIODIESEL PRODUCTION FROM PALM FATTY  
ACID DISTILLATE USING SUPERCRITICAL METHANOL PROCESS  
BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY



A THESIS SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF THE REQUIREMENT FOR THE  
DEGREE OF MASTER OF SCIENCE IN APPLIED PHYSICS

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

2016

KMITL-2016-SC-M-030-005

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



COPYRIGHT 2016

FACULTY OF SCIENCE

KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

คณะวิทยาศาสตร์  
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง  
ใบรับรองวิทยานิพนธ์

หัวข้อวิทยานิพนธ์ “กระบวนการที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยกระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลโดยวิธีการทดลองแบบพื้นที่ผิวตอบสนอง”  
“OPTIMIZATION OF BIODIESEL PRODUCTION FROM PALM FATTY ACID DISTILLATE USING SUPERCRITICAL METHANOL PROCESS BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY”

ชื่อนักศึกษา นายเจษฎา สุขสัมฤทธิ์  
รหัสประจำตัว 56605090  
ปริญญา วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต (สาขาวิชาฟิสิกส์ประยุกต์)  
ภาควิชา ฟิสิกส์  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.อาภาภรณ์ สุกุลาระเวก  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ดร.ชนากานต์ เพิ่มฉลาด  
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รศ.ดร.วิทยา บัณสุวรรณ

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์	ลายมือชื่อ
รศ.วิจิต ศิริโชติ ประธานกรรมการ ดร.วรการ นียากร อาจารย์บัณฑิตประจำ (ในสาขาวิชาที่เกี่ยวข้อง) ผศ.ดร.จิตรา เกตุแก้ว ผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอกสถาบันฯ ดร.อาภาภรณ์ สุกุลาระเวก อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.ชนากานต์ เพิ่มฉลาด อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม รศ.ดร.วิทยา บัณสุวรรณ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	

วัน/เดือน/ปี ที่สอบ 7 เมษายน พ.ศ. 2559 เวลา 09.00-12.00 น.  
สถานที่สอบ ณ ห้อง 307 อาคารจุฬาภรณ์วัลย์ลักษณ์ ชั้น 1

คณะวิทยาศาสตร์รับรองแล้ว

(รองศาสตราจารย์ ดร.ดุษณี ธนบุรีพัฒน์)  
คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

วันที่ 25 เดือน เมษายน พ.ศ. 59

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

หัวข้อวิทยานิพนธ์	กระบวนการที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์ม ด้วยกระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลโดยวิธีการทดลองแบบพื้นที่ผิวตอบสนอง
ชื่อนักศึกษา	เจษฎา สุขสัมพันธ์
รหัสประจำตัว	56605090
ปริญญา	วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
ภาควิชา	ฟิสิกส์ประยุกต์
พ.ศ.	2559
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์	ดร.อาภาภรณ์ สกฤตการะเวก
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.ชนากานต์ เพิ่มฉลาด รศ.ดร.วิทยา ปั่นสุวรรณ

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เกิดขึ้นเนื่องจากการมองหาวัตถุดิบที่จะนำมาใช้ผลิตไบโอดีเซลในอนาคต ในกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มจะมีผลิตภัณฑ์ที่เป็นผลพลอยได้ออกมา จึงต้องการนำเอาผลิตภัณฑ์ที่ได้มาใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด โดยการนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซล ดังนั้นวัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้คือ หาวิธีการผลิตไบโอดีเซลที่ให้ผลดีที่สุดโดยใช้สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตในการทำปฏิกิริยาและหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซลโดยวิธีการทดลองแบบพื้นที่ผิวผลตอบสนอง กรดไขมันปาล์มถูกใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับทำปฏิกิริยา โดยมีค่ากรดไขมันอิสระและค่าความเป็นกรดเริ่มต้นอยู่ที่ 93% และ 191.05 mgKOH/g ตามลำดับ งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลทั้งหมดสามกระบวนการคือ การผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการเอสเทอร์ิฟิเคชันร่วมกับสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต, การผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต, การผลิตแบบผ่านสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำสองครั้ง

การผลิตแบบผ่านสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำสองครั้งให้ผลการทดลองที่ดีที่สุด วิธีการทดลองแบบพื้นที่ผิวผลตอบสนองถูกนำมาประยุกต์ใช้กับการผลิตไบโอดีเซลเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุด วิธีการ Central Composite Design (CCD) ของพื้นที่ผิวผลตอบสนองถูกนำมาใช้ออกแบบการทดลองและวิเคราะห์ตัวแปรต่างๆที่ส่งผลกระทบต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรด เงื่อนไขของสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตที่ถูกใช้ในการทำปฏิกิริยารั้งที่ 1 คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม (3:1-15:1) ระยะเวลาทำปฏิกิริยา (30-90 นาที) และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (300-350 °C) เงื่อนไขที่ดีที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยารั้งที่ 1 ที่ได้จากการทดลองแบบพื้นที่ผิวผลตอบสนองคือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 12:1 ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 40 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 °C เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรดที่ได้คือ 87.178 % และ 6.1250 mgKOH/g ตามลำดับ ต่อมาเงื่อนไขของสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตที่ถูกใช้ในการทำปฏิกิริยารั้งที่ 2 คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม (1:1-12:1) ระยะเวลาทำปฏิกิริยา (10-30 นาที) และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (240-300 °C) เงื่อนไขที่ดีที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 2 ที่ได้จากวิธีการทดลองแบบพื้นที่ผิวผลตอบสนองคือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9.617:1 ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 287.51 °C เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ และค่าความเป็นกรดที่ได้คือ 89.333% และ 0.528 mgKOH/g ตามลำดับ คุณสมบัติของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ถูกกำหนดด้วยมาตรฐานคุณภาพไบโอดีเซลจากกรมธุรกิจพลังงาน

**คำสำคัญ :** กรดไขมันปาล์ม, ไบโอดีเซล, สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต, กรดไขมันของเมทิลเอสเทอร์, ค่าความเป็นกรด, วิธีการทดลองแบบพื้นที่ผิวผลตอบสนอง, Central Composite Design



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Thesis Title	Optimization of biodiesel production from palm fatty acid distillate using supercritical methanol process by response surface methodology
Student Name	JESSADA SUKSUMRIT
Student ID	56605090
Degree	Master of Science
Department	Applied Physics
Year	2016
Thesis Advisor	Dr. Aparpon Sakulkalavek
Thesis Co-advisor	Dr. Chanakan Puemchalad Dr. Vittaya Punsuvon, Associate Professor

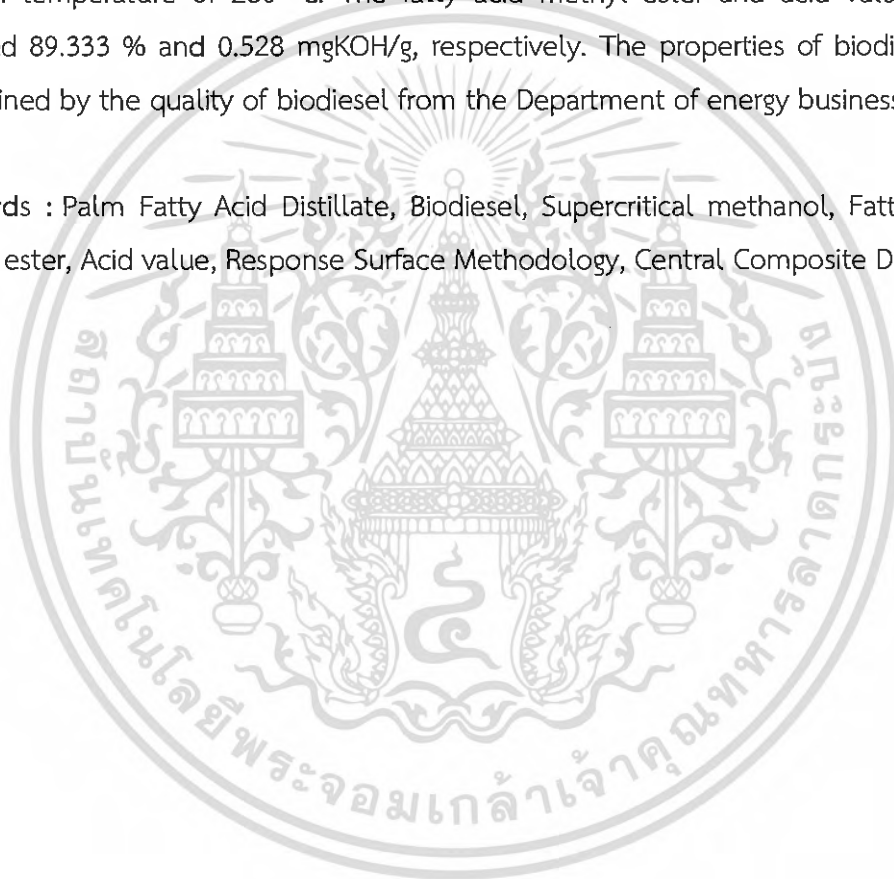
### Abstract

This research occurs due to looking for a raw material used to produce biodiesel in the future. In the process of refined palm oil are released as a by-product. Therefore, we need to bring by-product that come the most utilization by produce the biodiesel. The objective of this research was finding a way to produce biodiesel gives the best result using supercritical methanol in the reaction and the optimum condition for biodiesel production get by response surface methodology. Palm fatty acid distillate is used as raw material for reaction. The initial free fatty acids and acid values were 93% and 191.05 mgKOH/g, respectively. This research divided biodiesel production into 3 processes i.e. Biodiesel production using Esterification with Supercritical methanol, Biodiesel production using Supercritical methanol, Biodiesel production using Supercritical methanol twice.

Biodiesel production using Supercritical methanol twice give a best results for biodiesel production. Response surface methodology is applied to the production of biodiesel to find optimum conditions. Central Composite Design (CCD) of response surface methodology is used for design experimental and analysis of variables that affect to the fatty acid methyl ester and acid value. The conditions of supercritical methanol was used in the first reaction which the molar ratio of methanol to palm fatty acid distillate from 3:1 to 15:1, the reaction time from 30 to 90 minutes and the

reaction temperature from 300 to 350 °C. It was found that, the optimum condition for the first reaction was the molar ratio of 12:1, the reaction time of 40 minute and the reaction temperature of 300 °C. The fatty acid methyl ester and acid value was obtained 87.178 % and 6.125 mgKOH/g. And the next step, The conditions for the second reaction which the molar ratio of methanol to palm fatty acid distillate from 1:1 to 12:1, the reaction time from 10 to 30 minutes and the reaction temperature from 300 to 350 °C. It was found that, the optimum condition for the second reaction was the molar ratio of 9.617:1, the reaction time of 20 minute and the reaction temperature of 280 °C. The fatty acid methyl ester and acid value was obtained 89.333 % and 0.528 mgKOH/g, respectively. The properties of biodiesel is determined by the quality of biodiesel from the Department of energy business.

Keywords : Palm Fatty Acid Distillate, Biodiesel, Supercritical methanol, Fatty acid methyl ester, Acid value, Response Surface Methodology, Central Composite Design



## กิตติกรรมประกาศ

การที่วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี เนื่องจากการสนับสนุนและความช่วยเหลือจากผู้มีพระคุณหลายท่าน ข้าพเจ้าขอกราบขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้ โดยมีบุคคลที่ดั่งต่อไปนี้ ดร. อภาภรณ์ สุกุลภาวะเวท ที่กรุณามาเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ดร.ชนากานต์ เพิ่มฉลาด ที่คอยให้ความดูแลเอาใจใส่ ให้คำปรึกษา และคำแนะนำเกี่ยวกับวิทยานิพนธ์ รศ.ดร.วิทยา บัณสุวรรณ ที่คอยเป็นที่ปรึกษาและให้คำแนะนำในสิ่งใหม่ๆที่ข้าพเจ้าไม่เคยรู้มาก่อน ดร.วรการ นียากร รศ.วิชิต ศิริโชติ และผศ.ดร.จิตรา เกตุแก้ว ที่กรุณาสละเวลาเพื่อเป็นคณะกรรมการในการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงให้คำแนะนำและแนวคิดที่เป็นประโยชน์ต่อผู้จัดทำ และสุดท้ายดร.กาจปัญญา สุวรรณสุข ที่เป็นแรงบันดาลใจ ผู้เป็นต้นประกายแสงคอยนำทางและผู้ให้คำแนะนำแนวทางดำเนินชีวิตแก่ข้าพเจ้า มาโดยตลอด

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ ภาควิชาฟิสิกส์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ที่เป็นแหล่งบ่มเพาะความคิด ความฝันและความรู้มาโดยตลอด ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) ที่กรุณารับข้าพเจ้าเข้าร่วมโครงการสร้างภาคีในการผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท-เอก ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่คอยให้ความช่วยเหลือในเรื่องการวิเคราะห์ตัวอย่างและคำแนะนำการงานวิทยานิพนธ์

ขอขอบพระคุณพี่ๆนักวิจัยที่สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) โดยเฉพาะ คุณณัฐวี ตรีณานนท์ คุณปิยนันท์ ศรีศิริ ที่คอยให้คำแนะนำในเรื่องเครื่องมือวิเคราะห์และงานวิทยานิพนธ์ ถ้าไม่มีพวกพี่ๆงานวิทยานิพนธ์คงยากที่จะสำเร็จด้วยดี และเพื่อนๆทุกคนที่คอยให้กำลังใจทุกคน

สุดท้ายนี้ สำหรับความงามความดีอันใดที่เกิดจากวิทยานิพนธ์เล่มนี้ข้าพเจ้าขอมอบให้บิดามารดา อาจารย์ที่เคารพ และพี่น้อง ผู้ที่ให้การสนับสนุนทางการศึกษาเป็นอย่างยิ่ง ถ้าหากวิทยานิพนธ์เล่มนี้มีข้อบกพร่องประการใด ข้าพเจ้าขอภัยมา ณ ที่นี้

นายเจษฎา สุขสัมฤทธิ์

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	ค
กิตติกรรมประกาศ.....	จ
สารบัญ.....	ฉ
สารบัญตาราง.....	ณ
สารบัญรูป.....	ญ
<b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
<b>บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>	<b>4</b>
2.1 ไขมันและน้ำมัน.....	5
2.1.1 โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์.....	5
2.1.2 ไตรกลีเซอไรด์.....	5
2.2 กรดไขมัน (Fatty acid).....	6
2.3 การนำน้ำมันพืชมาใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล.....	7
2.3.1 การใช้ไขมันพืชโดยตรง (Direct use).....	7
2.3.2 การใช้ผสมกับน้ำมันดีเซล (Blending).....	7
2.3.3 ไบโอดีเซล (Biodiesel).....	7
2.4 การควบคุมคุณภาพไบโอดีเซล.....	8
2.5 กรดไขมันปาล์ม (Palm Fatty Acid distillate, PFAD).....	10
2.6 การผลิตไบโอดีเซล.....	14
2.6.1 การใช้โดยตรงและผสมตามสัดส่วน (Direct use and blending).....	14
2.6.2 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion).....	15
2.6.3 กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Thermal cracking and Pyrolysis).....	15
2.6.4 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification).....	16
2.7 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซล.....	25
2.7.1 ชนิดของแอลกอฮอล์.....	25
2.7.2 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	25
2.7.3 ความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	26
2.7.4 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์.....	26

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
2.7.5 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	27
2.7.6 ปริมาณน้ำในน้ำมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา .....	27
2.7.7 ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา .....	28
2.8 การวางแผนการทดลอง (Design of Experiment).....	29
2.8.1 พื้นผิวผลตอบสนอง (Response Surface Methodology).....	29
2.8.2 การวางแผนการทดลองสำหรับ RSM.....	30
2.8.3 การวิเคราะห์ทางสถิติ .....	38
<b>บทที่ 3 อุปกรณ์และการดำเนินงานวิจัย.....</b>	<b>41</b>
3.1 วัตถุประสงค์.....	41
3.2 อุปกรณ์.....	41
3.3 สารเคมี.....	42
3.4 วิธีการทดลอง .....	43
3.4.1 การวิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันตัวอย่าง.....	43
3.4.2 ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มที่สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต .....	43
3.4.3 การออกแบบการทดลองและการวิเคราะห์ทางสถิติ.....	46
3.5 การวิเคราะห์คุณภาพไบโอดีเซลที่ได้จากการผลิต.....	47
3.5.1 การวิเคราะห์หาเมทิลเอสเทอร์, ไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระด้วยเครื่อง .....	47
แก๊สโครมาโทกราฟี.....	47
3.5.2 การวิเคราะห์หาค่าความเป็นกรด.....	48
<b>บทที่ 4 ผลการวิจัยและการอภิปรายผล .....</b>	<b>49</b>
4.1 คุณสมบัติของกรดไขมันปาล์ม.....	49
4.2 ผลการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต .....	50
4.2.1 การผลิตไบโอดีเซลโดยการลดค่าความเป็นกรดด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแล้ว .....	50
ทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต .....	50
4.2.2 การผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต .....	54
4.2.3 การผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำสองครั้ง .....	57
4.3 การหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาโดยวิธีพื้นที่ผิวตอบสนอง.....	65
4.3.1 การหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาโดยวิธีพื้นที่ผิวตอบสนอง .....	65
ครั้งที่ 1.....	65

## สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.3.2 ผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ในการทำปฏิกิริยาด้วยสถานะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1 .....	69
4.3.3 ผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงต่อค่าความเป็นกรดในการทำปฏิกิริยาด้วยสถานะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1 .....	71
4.3.4 เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการทำนายโดยวิธีการพื้นที่ผิวตอบสนองและการตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองของการทำปฏิกิริยาด้วยสถานะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลแบบซ้ำครั้งที่ 1 .....	73
4.3.5 การหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาโดยวิธีพื้นที่ผิวตอบสนองครั้งที่ 2.....	75
4.3.6 ผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ในการทำปฏิกิริยาด้วยสถานะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2.....	79
4.3.7 ผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงต่อค่าความเป็นกรดในการทำปฏิกิริยาด้วยสถานะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2.....	81
4.3.8 เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการทำนายโดยวิธีการพื้นที่ผิวตอบสนองและการตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองของการทำปฏิกิริยาด้วยสถานะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลแบบซ้ำครั้งที่ 2.....	82
4.4 ค่าคุณสมบัติของไบโอดีเซล .....	83
<b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ .....</b>	<b>85</b>
5.1 สรุปผลงานวิจัย.....	82
5.1.1 คุณสมบัติของกรดไขมันปาล์ม.....	85
5.1.2 การผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มที่สถานะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต ..	85
5.1.3 สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซลและคุณสมบัติของไบโอดีเซล	86
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	87
เอกสารอ้างอิง .....	88
ภาคผนวก.....	95
ประวัติผู้เขียน.....	132

## สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 โครงสร้างทางเคมีของกรดไขมันทั่วไป.....	6
2.2 กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน.....	9
2.3 คุณสมบัติของกรดไขมันปาล์ม.....	11
2.4 อุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารบริสุทธิ์ต่างๆ.....	22
2.5 เปรียบเทียบการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีต่างๆ.....	24
2.6 เปรียบเทียบผลการศึกษาระหว่างการใช้เมทานอลและเอทานอล.....	25
2.7 ค่าของ coded level ใน rotatable design (2 ปัจจัย).....	32
2.8 ค่าของ code level ใน Central composite design (2 ปัจจัย) $\alpha = 1.414$ .....	33
2.9 ค่าของ Code level ใน Central composite design (3 ปัจจัย) $\alpha = 1.68$ .....	34
2.10 Box-Bohnken design 3 ปัจจัย.....	35
2.11 Box-Bohnken design 4 ปัจจัย.....	36
2.12 ค่า Coded value ของ simplex centroid design (3,2).....	37
2.13 ค่า Coded value ของ simplex-lattice design (3,3).....	37
3.1 แสดงองค์ประกอบของการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดของปฏิกิริยาสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต.....	47
3.2 แสดงสัดส่วนการเตรียมวัตถุดิบความเป็นกรด.....	48
4.1 แสดงปริมาณและชนิดของกรดไขมันในกรดไขมันปาล์ม.....	49
4.2 ตัวแปรอิสระและระดับสำหรับออกแบบองค์ประกอบส่วนกลาง.....	65
4.3 ผลการทดลองที่ได้จากการทำปฏิกิริยากับค่าที่ได้จากการทำนายสำหรับการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1.....	66
4.4 Analysis of variance (ANOVA) สำหรับเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ของการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1.....	67
4.5 Analysis of variance (ANOVA) สำหรับค่าความเป็นกรดของการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1.....	68
4.6 แสดงสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการพื้นที่ผิวตอบสนอง.....	74
4.7 แสดงเงื่อนไขปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดและการทดสอบการตรวจสอบแบบจำลอง.....	75
4.8 ผลการทดลองที่ได้จากการทำปฏิกิริยากับค่าที่ได้จากการทำนายสำหรับการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2.....	76
4.9 Analysis of variance (ANOVA) สำหรับเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ของการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2.....	77
4.10 Analysis of variance (ANOVA) สำหรับค่าความเป็นกรดของการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2.....	77
4.11 แสดงสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการพื้นที่ผิวตอบสนอง.....	83

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญตาราง(ต่อ)

ตารางที่	หน้า
4.12 แสดงเงื่อนไขปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดและการทดสอบการตรวจสอบแบบจำลอง .....	83
4.13 แสดงคุณสมบัติไอโอดีเซลของน้ำมันตัวอย่าง .....	84



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 โครงสร้างโมเลกุลของโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์.....	5
2.2 โครงสร้างตัวอย่างโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์.....	6
2.3 แผนภาพการกลั่นน้ำมันปาล์ม.....	10
2.4 ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์.....	16
2.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์.....	16
2.6 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ.....	17
2.7 ปฏิกริยาสปอนิฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ.....	18
2.8 กลไกของปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกริยา.....	18
2.9 กลไกของปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกริยา.....	20
2.10 แสดงสถานะของของไหลที่อุณหภูมิและความดันใดๆ.....	22
2.11 แสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์กับอุณหภูมิต่างๆในการทำปฏิกริยา.....	25
2.12 แสดงผลกระทบของความดันต่อเมทิลเอสเทอร์.....	26
2.13 แสดงผลกระทบอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันกับปริมาณเมทิลเอสเทอร์.....	27
2.14 แสดงผลกระทบของระยะเวลากับปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ณ อุณหภูมิต่างๆ.....	27
2.15 แสดงผลกระทบของน้ำต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์.....	28
2.16 เพอเซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ต่อปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ทำปฏิกริยาที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต.....	28
2.17 (ซ้าย) พื้นผิวผลตอบสนองแบบ 3 มิติ (ขวา) กราฟเส้นโครงสร้างของพื้นผิวผลตอบสนอง.....	30
2.18 แสดงไดอะแกรมขั้นตอนการวางแผนการทดลอง.....	31
2.19 การวางแผนแบบ rotatable design 2 ปัจจัย.....	32
2.20 Central composite design ใน 2 ปัจจัย (k=2) โดยที่ $\alpha = (2^2)^{1/4} = 1.414$ และ 3 ปัจจัย (k=3) โดยที่ $\alpha = (2^3)^{1/4} = 1.68$ .....	33
2.21 Face-centered central composite design ใน 3 ปัจจัย.....	35
2.22 Three factor Box-Bohnken design (Code factor levels).....	35
2.23 Simplex design.....	37
3.1 กรดไขมันปาล์ม.....	41
3.2 เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันและอุณหภูมิสูงขนาด 250 mL รุ่น 4848.....	41
3.3 เครื่องกลั่นสุญญากาศ รุ่น R 205.....	42
3.4 แผนภาพอุปกรณ์การทำปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน.....	44
4.1 แสดงโครมาโทแกรมของกรดไขมันปาล์ม.....	49
4.2 ผลการทดลองของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มต่อค่าความเป็นกรดที่อุณหภูมิ = 300 °C, เวลา 60 นาที.....	51

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.3 ผลการทดลองของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มต่อองค์ประกอบน้ำมันที่อุณหภูมิ = 300 °C, เวลา 60 นาที.....	51
4.4 ผลการทดลองของระยะเวลาทำปฏิกิริยาต่อค่าความเป็นกรดที่อุณหภูมิ = 300 °C, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1.....	52
4.5 ผลการทดลองของระยะเวลาทำปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบน้ำมัน ที่อุณหภูมิ = 300 °C, อัตราส่วนโดยโมล 9:1.....	52
4.6 ผลการทดลองของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อค่าความเป็นกรด ที่อัตราส่วนโดยโมล 9:1, เวลา 60 นาที .....	53
4.7 ผลการทดลองของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบน้ำมัน ที่อัตราส่วนโดยโมล 9:1, เวลา 60 นาที.....	53
4.8 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์.....	54
4.9 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อค่าความเป็นกรด....	55
4.10 ผลของระยะเวลาที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์.....	55
4.11 ผลของระยะเวลาที่มีผลต่อค่าความเป็นกรด .....	56
4.12 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์.....	57
4.13 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าความเป็นกรด .....	57
4.14 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์.....	58
4.15 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อกรดไขมันอิสระ ...	58
4.16 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์ .....	59
4.17 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อกรดไขมันอิสระ .....	60
4.18 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์ .....	60
4.19 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อกรดไขมันอิสระ.....	60
4.20 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์.....	62
4.21 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อค่าความเป็นกรด .	62
4.22 ผลของระยะเวลาที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์.....	62
4.23 ผลของระยะเวลาที่มีผลต่อค่าความเป็นกรด .....	63
4.24 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์.....	63
4.25 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าความเป็นกรด .....	63
4.26 กราฟแสดงค่าที่ได้จากการทำนายเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1 .....	69
4.27 กราฟแสดงค่าที่ได้จากการทำนายเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองของค่าความเป็นกรดในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1 .....	69

## สารบัญรูป(ต่อ)

รูปที่	หน้า
4.28 กราฟพื้นที่ผิวที่แสดงผลกระทบของ (a) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม และระยะเวลาทำปฏิกิริยา (b) ระยะเวลาและอุณหภูมิทำปฏิกิริยา (c) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและอุณหภูมิทำปฏิกิริยาส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์.....	71
4.29 กราฟพื้นที่ผิวที่แสดงผลกระทบของ (a) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม และระยะเวลาทำปฏิกิริยา (b) ระยะเวลาและอุณหภูมิทำปฏิกิริยา (c) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและอุณหภูมิทำปฏิกิริยาส่งผลต่อค่าความเป็นกรด.....	73
4.30 กราฟแสดงค่าที่ได้จากการทำนายเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2 .....	78
4.31 กราฟแสดงค่าที่ได้จากการทำนายเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองของค่าความเป็นกรดในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2 .....	78
4.32 กราฟพื้นที่ผิวที่แสดงผลกระทบของ (a) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม และระยะเวลาทำปฏิกิริยา (b) ระยะเวลาและอุณหภูมิทำปฏิกิริยา (c) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและอุณหภูมิทำปฏิกิริยาส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์.....	80
4.33 กราฟพื้นที่ผิวที่แสดงผลกระทบของ (a) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม และระยะเวลาทำปฏิกิริยา (b) ระยะเวลาและอุณหภูมิทำปฏิกิริยา (c) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและอุณหภูมิทำปฏิกิริยาส่งผลต่อค่าความเป็นกรด.....	82

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

ในสภาวะปัจจุบันน้ำมันปิโตรเลียมได้ปรับราคาเพิ่มสูงขึ้น ขณะที่เชื้อเพลิงฟอสซิลนับวันจะลดน้อยลงส่งผลกระทบต่อประเทศไทยที่จำเป็นต้องพึ่งพาการนำเข้าน้ำมันปิโตรเลียมจากต่างประเทศ เพื่อมาใช้เป็นแหล่งพลังงานหลักของประเทศมากขึ้นเรื่อยๆ นำมาซึ่งปัญหาด้านความมั่นคง เศรษฐกิจ และพลังงานของประเทศ รัฐบาลโดยกระทรวงพลังงานได้ตระหนักถึงปัญหาดังกล่าวเป็นอย่างดีจึงได้มีนโยบายที่จะส่งเสริมการใช้พลังงานจากแหล่งต่างๆภายในประเทศ โดยเฉพาะพลังงานทดแทนซึ่งได้กำหนดเป้าหมายในการเพิ่มสัดส่วนของการใช้พลังงานทดแทนในเชิงพาณิชย์เป็นร้อยละ 20.3 ในปี 2565 ตามแผนพัฒนาพลังงานทดแทน 15 ปี [1] โดยเมื่อปีพ.ศ. 2548 ภาครัฐได้ดำเนินการสนับสนุนการผลิตและการใช้เชื้อเพลิงชีวภาพซึ่งได้แก่ ไบโอดีเซลและแก๊สโซฮอล์อย่างจริงจัง เพื่อใช้ทดแทนในภาคขนส่งที่มีสัดส่วนการใช้พลังงานร้อยละ 36 ของการใช้พลังงานทั้งหมด ปัจจุบันประเทศไทยได้มีการใช้น้ำมันแก๊สโซฮอล์และน้ำมันไบโอดีเซลกันอย่างแพร่หลาย [2]

ไบโอดีเซล หรือ Fatty acid methyl ester เป็นพลังงานทดแทนที่ได้รับความนิยมเนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถหาได้ในประเทศ และผลิตได้จากแหล่งพลังงานที่ไม่มีวันหมด เช่น น้ำมันพืช น้ำมันจากเมล็ดพืชและไขมันสัตว์ นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังมีคุณสมบัติย่อยสลายได้เองตามกระบวนการทางชีวภาพ ไม่มีพิษ ไม่มีสารประกอบซัลเฟตซึ่งแสดงถึงความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [3] และมีการลดมลภาวะที่เป็นพิษทางอากาศ เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และสารจำพวกไฮโดรคาร์บอนที่เผาไหม้ไม่สมบูรณ์จากเครื่องยนต์ดีเซล [4,5] นอกจากนี้เครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลยังมีสมรรถนะและความทนทานของเครื่องยนต์เทียบเท่ากับเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมและยังมีคุณสมบัติการไหล (ค่าความหนืดและความหนาแน่น) คล้ายกับน้ำมันดีเซล [6] ทำให้ไบโอดีเซลได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในหลายประเทศทั่วโลก รวมทั้งประเทศไทยด้วย

การผลิตไบโอดีเซลเป็นแหล่งพลังงานทางเลือก แม้จะได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน แต่ยังพบปัญหาการผลิตไบโอดีเซลในเรื่องของต้นทุนของน้ำมันที่ใช้ในการผลิต แต่เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีพืชน้ำมันหลายชนิดเป็นผลผลิตสำคัญของประเทศ เช่น ถั่วเหลือง ปาล์มน้ำมัน มะพร้าว ถั่วลิสง งา สบู่ดำ และละหุ่ง [7] โดยจากรายงานพบว่าน้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบที่มีศักยภาพสำหรับการผลิตไบโอดีเซลมากที่สุด โดยประเทศไทยมีความสามารถในการผลิตปาล์มน้ำมันเพื่อใช้สำหรับกลั่นเป็นน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์ตั้งแต่ปี 2553-2557 ประมาณ 11,154,384 ตันต่อปี [8] โดยในกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มดิบทางกายภาพเพื่อให้ได้น้ำมันสำหรับบริโภค ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการการผลิตน้ำมันคือ น้ำมันที่มีสีเหลืองและผลพลอยได้คือของแข็งที่มีสีเหลือง ซึ่งของแข็งสีเหลืองมีส่วนประกอบของกรดไขมันอิสระ โดยเรียกว่า กรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate) กรดไขมันอิสระมีปริมาณร้อยละ 5-7 ของปริมาณน้ำมันปาล์ม

ดิบที่เข้าสู่กระบวนการ [9] จากการสำรวจข้อมูลผู้ประกอบการในอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ [10] พบว่ากรดไขมันปาล์มจะมีราคาต่ำกว่าราคาน้ำมันปาล์มดิบ ดังนั้นกรดไขมันปาล์มจึงมีความน่าสนใจที่จะนำมาเป็นวัตถุดิบสำหรับแหล่งพลังงานทางเลือกอีกทางหนึ่ง

ไบโอดีเซลถูกผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยการทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืชหรือกรดไขมันสัตว์ ซึ่งในกระบวนการปฏิกิริยาไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย โดยผลิตน้ำมันในรูปของเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลออกมา การผลิตแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกได้เป็นการใช้สารเร่งปฏิกิริยาแบบเบส กรด และเอนไซม์ สารเร่งปฏิกิริยาแบบเบสสามารถทำปฏิกิริยาเร็วกว่าการใช้สารเร่งปฏิกิริยาแบบกรดและเป็นสารเร่งปฏิกิริยาที่มีความนิยมมากในระบบอุตสาหกรรม [11] แต่สารเร่งปฏิกิริยาแบบเบสมีความเหมาะสมกับน้ำมันที่มีค่ากรดไขมันอิสระต่ำกว่า 1 % มากกว่าน้ำมันที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูง [12] เนื่องจากถ้ามีการทำปฏิกิริยาระหว่างสารเร่งปฏิกิริยาเบสกับน้ำมันที่มีค่ากรดไขมันอิสระที่สูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะกลายเป็นสบู่มากกว่าที่จะเป็นไบโอดีเซล สารเร่งปฏิกิริยาแบบกรดเหมาะสำหรับการผลิตไบโอดีเซลกับน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระที่สูง แต่มีข้อเสีย คือ ต้องการเวลาในการทำปฏิกิริยานานและเกิดน้ำเสียในการล้างสารเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ ส่วนเอนไซม์มีการทำปฏิกิริยาที่ดีกับน้ำมันทุกชนิดและยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แต่ค่าใช้จ่ายของสารเร่งปฏิกิริยาแบบเอนไซม์มีราคาสูงจึงไม่เหมาะกับการนำไปใช้กับอุตสาหกรรม

ฉะนั้นจึงได้มีการคิดค้นการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา โดยเป็นการใช้น้ำมันทำปฏิกิริยากับเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต การทำปฏิกิริยาที่สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตเป็นการเพิ่มอุณหภูมิและความดันให้กับเมทานอลเพื่อให้มีพลังงานที่สูงมากพอจะเข้าไปแทรกกระหว่างโมเลกุลของน้ำมันแล้วทำให้เกิดปฏิกิริยา โดยมีข้อดีหลายประการ เช่น เหมาะสำหรับวัตถุดิบที่มีกรดไขมันอิสระที่สูงเพราะไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงแบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยา วิธีการเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเพราะใช้แค่อุณหภูมิกับความดันเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาและสามารถทำปฏิกิริยาได้กับน้ำมันทุกชนิด อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาของสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตยังต้องการอุณหภูมิที่สูงตั้งแต่ 240-400 °C และความดัน 8.09 MPa ขึ้นไป ด้วยการที่ใช้อุณหภูมิและความดันที่สูงจึงนำไปสู่การใช้พลังงานและค่าใช้จ่ายในการผลิตที่สูงตามไปด้วย ดังนั้นจึงได้มีการหาวิธีที่จะลดค่าใช้จ่ายในการทดลองลงมาโดยใช้เทคนิคทางสถิติเพื่อออกแบบการทดลองและหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการพื้นที่ผิวผลตอบสนอง (Response Surface Methodology) ในการหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในกระบวนการผลิตนี้

Response Surface Methodology(RSM) เป็นเทคนิคทางสถิติที่มีประโยชน์ที่ได้มีการนำไปใช้ในงานวิจัย แนวคิดหลักของ RSM คือการเปลี่ยนฟังก์ชันการตอบสนองที่มีความซับซ้อนโดยใช้ฟังก์ชันประมาณโดยศึกษาความสัมพันธ์ของอิทธิพลของตัวแปรที่มีความสำคัญในหลายๆตัวแปร และสุดท้ายจะทำให้ได้ค่าของอิทธิพลของตัวแปรที่มีความเหมาะสมนำไปใช้ในงานวิจัยได้ The Central Composite Design(CCD) ของ Response Surface Methodology ถูกประยุกต์ใช้ในการหาค่าเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุด โดย Meei Mei Gui และคณะ [13] ได้มีการนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้สภาวะเอทานอลเหนือจุดวิกฤตเป็นผลสำเร็จ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จุดมุ่งหมายของงานวิจัยนี้เพื่อศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มโดยใช้สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตในการทำปฏิกิริยา โดยวิธีพื้นที่ผิวตอบสนอง (RSM) ถูกใช้เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาและเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้ และหาเงื่อนไขที่ทำให้ได้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดกับการทำปฏิกิริยา

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. เพื่อศึกษาวิธีการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต
2. เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซล โดยมีปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ อุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม และใช้วิธีการทดลองแบบพื้นที่ผิวตอบสนอง (response surface methodology) เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมที่สุด
3. ทดสอบคุณสมบัติของไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากสภาวะที่เหมาะสมที่สุด

## 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

งานวิจัยนี้แบ่งออกเป็นสองส่วน คือ ส่วนแรกศึกษาเงื่อนไขการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต โดยแบ่งการทดลองทั้งหมดออกเป็น 3 วิธี คือ 1. การศึกษาการผลิตโดยวิธีลดค่ากรดไขมันอิสระให้ต่ำกว่า 5% ตามด้วยการใช้สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต 2. การศึกษาการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต 3. การศึกษาการผลิตแบบผ่านสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำสองครั้ง

ส่วนสุดท้ายนำกระบวนการทดลองที่ได้ผลลัพธ์ที่ดีที่สุด โดยมาตรฐานคุณภาพน้ำมันไบโอดีเซลที่ใช้ชีวิต คือ เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรด มาใช้ร่วมกับโปรแกรม Design Expert 9 และใช้พื้นที่ผิวตอบสนองเพื่อหาค่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดจากการทดลอง และสร้างสมการสำหรับทำนายผลการทดลอง

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. มีความเข้าใจถึงกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต
2. เข้าใจถึงความสัมพันธ์ของเงื่อนไขการทำปฏิกิริยากับไบโอดีเซลที่ได้
3. เข้าใจถึงการใช่วิธีพื้นที่ผิวตอบสนอง (RSM) ซึ่งเป็นเทคนิคทางสถิติ เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสมการสำหรับการทำนายผลการทดลอง
4. ได้ไบโอดีเซลที่ถูกผลิตด้วยสภาวะที่ดีที่สุด

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวทรงมีพระราชดำรินำพืชผลทางการเกษตรมาผลิตเป็นพลังงานทดแทนเพื่อให้คนไทยพึ่งพาตัวเองได้ในด้านพลังงาน รวมทั้งรองรับปัญหาการเกษตรตกต่ำที่อาจเกิดขึ้น ทั้งนี้ได้มีการพัฒนาพลังงานทดแทนทั้งแก๊สโซฮอลล์ และไบโอดีเซล รวมถึงพลังงานทดแทนอื่นๆ ตามแนวพระราชดำรินโยบายส่วนพระองค์สวนจิตรลดา ความเดือดร้อนจากวิกฤตด้านพลังงานเชื้อเพลิงที่ประเทศไทยประสบนี้ พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวได้ทรงเล็งเห็นและมีพระราชดำริให้เตรียมรับมือกับปัญหานี้มากกว่า 40 ปี โครงการไบโอดีเซลเพื่อนำน้ำมันพืชมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลก็เริ่มพร้อมๆ กับการพัฒนาแก๊สโซฮอลล์ โดยในปีพุทธศักราช 2528 พระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวทรงมีพระราชดำริให้มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์สร้างโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มขนาดเล็กที่สหกรณ์นิคมอ่าวลึก จ.กระบี่ และทรงพระกรุณาโปรดเกล้าให้สร้างโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ขนาดเล็กที่ศูนย์การพัฒนาพิภพทอง อันเนื่องมาจากพระราชดำริใน จ. นราธิวาส พระปรีชาสามารถในการประดิษฐ์คิดค้นโครงการพัฒนาไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มเพื่อใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลนี้ จึงทรงได้รับการทูลเกล้าฯ ถวายรางวัลเหรียญทองในโครงการไบโอดีเซลสูตรสกัดน้ำมันปาล์ม ได้นำไปจัดแสดงในงาน Brussels Eureka 2001 ซึ่งเป็นนิทรรศการสิ่งประดิษฐ์นานาชาติประจำปีพุทธศักราช 2544 ณ กรุงบรัสเซลส์ ประเทศเบลเยียม อีกทั้งโครงการดังกล่าวยังได้รับสิทธิบัตรในพระปรมาภิไธยจากกระทรวงพาณิชย์ในปีเดียวกันด้วย [14] แสดงให้เห็นสายพระเนตรอันยาวไกลเพื่อรองรับปัญหาที่จะเกิดขึ้นจากการพึ่งพาพลังงานนำเข้า ชาวไทยทุกคนควรร่วมรำลึกถึงพระเมตตาและน้อมนำไปสู่การปฏิบัติที่ได้ผลจริง ดังที่ทรงแสดงให้เห็นที่ประจักษ์ ทั้งนี้เพื่อการพัฒนาให้พึ่งพาตัวเองได้ตามแนวพระราชดำริเรื่องความพอเพียง นอกจากนี้ กระทรวงพลังงาน [15] ได้กำหนดเป้าหมายการใช้ไบโอดีเซลร้อยละ 3 ของการใช้น้ำมันดีเซลในปีพุทธศักราช 2554 หรือประมาณวันละ 2.4 ล้านลิตร รวมถึงการกำหนดแผนการผลิตวัตถุดิบให้เพียงพอกับการนำมาผลิต ไบโอดีเซลโดยแบ่งกลุ่มเป้าหมายออกเป็น 2 กลุ่ม คือ ผสมร้อยละ 2 ในน้ำมันดีเซล (วันละ 1.6 ล้านลิตร) และร้อยละ 1 (วันละ 0.8 ล้านลิตร) ใช้ผสมในสัดส่วนอื่นๆ เพื่อใช้ในวัตถุประสงค์เฉพาะ เช่นการผลิตเพื่อใช้ในเครื่องจักรกลสำหรับไบโอดีเซลชุมชน และได้กำหนดแผนการพัฒนาและส่งเสริมไบโอดีเซลแบ่งเป็น 2 ระยะ คือระยะที่ 1 บังคับใช้เฉพาะพื้นที่เป้าหมายภายในปีพุทธศักราช 2549 -2553 และระยะที่ 2 บังคับใช้ทั่วประเทศตั้งแต่ปี 2553 เป็นต้นไป

ส่วนประวัติความเป็นมาของน้ำมันดีเซลสืบเนื่องมาจาก ดร.รูดอล์ฟ ดีเซล ชาวเยอรมันเป็นผู้คิดค้นเครื่องยนต์ดีเซลได้สำเร็จในปีพุทธศักราช 2425 ซึ่งในตอนแรกใช้น้ำมันจากถั่วลิสงเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงในการทดสอบเครื่องยนต์ของเขาจนประสบผลสำเร็จ และเป็นต้นแบบของเครื่องยนต์ดีเซล

จนปัจจุบัน เครื่องยนต์ดีเซลทำงานโดยการอัดอากาศให้เกิดความร้อนสูง เมื่อฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงเข้าไป ก็จะเกิดการลุกไหม้ขึ้น ทำให้แก๊สร้อนมีการขยายตัวดันลูกสูบให้เคลื่อนที่ส่งกำลังงานออกมา

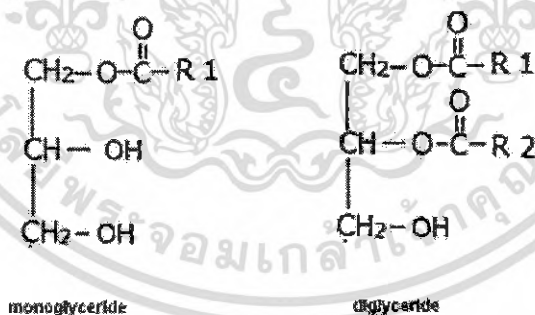
น้ำมันดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์ตัวหนึ่งที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบ มีการนำมาใช้งานอย่างแพร่หลายในเครื่องยนต์ดีเซล ประมาณการว่าน้ำมันดิบกำลังจะเริ่มหมดลงในอีก 50 ข้างหน้า ดังนั้นประเทศต่างๆ ทั่วโลกจึงได้ทำการศึกษาค้นหาแนวทางรองรับปัญหาที่จะเกิดขึ้นในอนาคตอันใกล้ และประเทศไทยก็เป็นประเทศหนึ่งที่ได้ศึกษาค้นหาแนวทางเพื่อรองรับปัญหาดังกล่าว

## 2.1 ไขมันและน้ำมัน

ไขมันและน้ำมันที่พบทั่วไปในพืชและสัตว์เป็นสารประกอบที่ไม่ละลายน้ำ ซึ่งประกอบด้วย ไตรกลีเซอไรด์ (Triglycerides) 90-98 เปอร์เซ็นต์ ที่เหลือจะเป็นไดกลีเซอไรด์ (Diglycerides) โมโนกลีเซอไรด์ (Monoglycerides) กรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) ฟอสโฟลิปิด (Phospholipids) ซัลเฟอร์ (Sulphur) โทโคฟีรอล (Tocopherols) ฟอสโฟไธด์ (Phosphatides) คาร์โรทีน (Carotenes) และน้ำอีกเล็กน้อย [16]

### 2.1.1 โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์

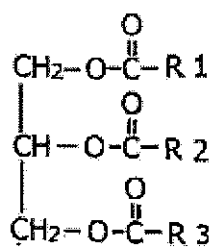
โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์เป็นเอสเทอร์ของกลีเซอรอลกับกรดไขมันหนึ่งและสอง โมเลกุล ตามลำดับ และมีหมู่ไฮดรอกซิลอิสระเหลืออยู่ แสดงดังรูปที่ 2.1 โดยโมโนกลีเซอไรด์จะมีหมู่ไฮดรอกซิลเหลืออยู่ 2 หมู่ กลีเซอไรด์ทั้งสองชนิดนี้ไม่ค่อยพบในธรรมชาติแต่จะพบในไขมันที่เกิดการไฮโดรไลซิสที่ไม่สมบูรณ์



รูปที่ 2.1 โครงสร้างโมเลกุลของโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์

### 2.1.2 ไตรกลีเซอไรด์

ไตรกลีเซอไรด์หรือไตรเอซิลกลีเซอรอลเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน 3 โมเลกุล และกลีเซอรอล 1 โมเลกุล โครงสร้างทั่วไปของไตรกลีเซอไรด์และตัวอย่างโครงสร้างโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ แสดงดังรูปที่ 2.2 ในน้ำมันพืชจะมีไตรกลีเซอไรด์ตามธรรมชาติที่ประกอบด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูง มีสถานะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ส่วนไขมันจากสัตว์จะประกอบด้วยกรดไขมันอิ่มตัวสูง จะมีสถานะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง [17]



triglyceride

รูปที่ 2.2 โครงสร้างตัวอย่างโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์

## 2.2 กรดไขมัน (Fatty acid)

กรดไขมันเป็นกรดอินทรีย์ ปลายข้างหนึ่งของโมเลกุลเป็นหมู่คาร์บอกซิล ปลายอีกข้างหนึ่งมีลักษณะเป็นสายโซ่ยาวของไฮโดรคาร์บอนที่ไม่มีขั้ว ทำให้กรดไขมันไม่ละลายในน้ำ ในธรรมชาติกรดไขมันมีจำนวนคาร์บอนเป็นเลขคู่และเป็นสายโซ่ยาวที่อิ่มตัวหรือไม่อิ่มตัว กรดไขมันที่พบในพืชหรือสัตว์จะมีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นเลขคู่อยู่ระหว่าง 14-22 อะตอม โดยเฉพาะจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 16 และ 18 อะตอม สามารถพบได้มากที่สุด [18] โครงสร้างทางเคมีของกรดไขมันทั่วไปแสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 โครงสร้างทางเคมีของกรดไขมันทั่วไป [16]

กรดไขมัน	ชื่อทางเคมีของกรดไขมัน	โครงสร้าง	สูตรโครงสร้าง
Lauric	Dedecanoic	12:0	$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$
Myristic	Tetradecanoic	14:0	$\text{C}_{14}\text{H}_{28}\text{O}_2$
Palmitic	Hexadecanoic	16:0	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$
Stearic	Octadecanoic	18:0	$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$
Arachidic	Elcosanoic	20:0	$\text{C}_{20}\text{H}_{40}\text{O}_2$
Behenic	Decosanoic	22:0	$\text{C}_{22}\text{H}_{44}\text{O}_2$
lignoceric	Tetracosanoic	24:0	$\text{C}_{24}\text{H}_{48}\text{O}_2$
oleic	Cis-9-Octadecenoic	18:1	$\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$
Linoleic	Cis-9,cis-12- Octadecadienoic	18:2	$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$
Linolenic	Cis-9,cis-12,cis-15- Octadecadienoic	18:3	$\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$
erueic	Cis-13- Octadecadienoic	22:1	$\text{C}_{22}\text{H}_{42}\text{O}_2$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.3 การนำน้ำมันพืชมาใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล

มนุษย์ได้มีการนำน้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลมานานแล้ว โดยสามารถแบ่งการใช้งานได้เป็น 3 ลักษณะ คือ การใช้น้ำมันพืชโดยตรง (Direct use) ใช้ผสมกับน้ำมันดีเซล (Blending) และไบโอดีเซล (biodiesel)

### 2.3.1 การใช้น้ำมันพืชโดยตรง (Direct use)

น้ำมันพืช 100 เปอร์เซ็นต์สามารถนำมาใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลได้ แต่เนื่องจากน้ำมันพืชมีความหนืดสูงมาก จึงเหมาะสำหรับเครื่องยนต์รอบต่ำมากกว่า เช่น เครื่องยนต์สำหรับงานเกษตรกรรมและการประมง ทั้งนี้ น้ำมันที่ใช่แล้วก็สามารถนำมาใช้ได้ แต่ต้องนำไปกรองก่อนใช้งาน เมื่อนำไปใช้กับยานพาหนะก็สามารถนำมาใช้ได้เช่นกัน แต่เพราะความหนืดของน้ำมันพืชทำให้หัวฉีดฉีดน้ำมันเป็นฝอยได้ยาก ก่อให้เกิดปัญหาต่อการป้อนน้ำมันเข้าห้องเผาไหม้ และเกิดการสันดาปที่ไม่สมบูรณ์ ดังนั้นจำเป็นต้องทำการดัดแปลงเครื่องยนต์ให้สามารถใช้กับน้ำมันพืชได้โดยไม่ก่อให้เกิดความเสียหายต่อเครื่อง หากไม่เช่นนั้นต้องนำน้ำมันพืชไปปรับคุณสมบัติให้เหมาะสมกับเครื่องยนต์ก่อนการใช้งาน

### 2.3.2 การใช้ผสมกับน้ำมันดีเซล (Blending)

การใช้ผสมกับน้ำมันดีเซลคือน้ำมันที่ได้จากการผสมน้ำมันพืชกับน้ำมันดีเซลโดยตรง (Blending oil fuel) เช่น น้ำมันปาล์มกับน้ำมันดีเซล น้ำมันมะพร้าวกับน้ำมันดีเซล เป็นต้น เนื่องจากมีคุณสมบัติใกล้เคียงกัน ดังนั้น การนำมาผสมกันจึงทำได้ง่าย อีกทั้งต้นทุนในการผลิตก็ต่ำกว่าวิธีอื่นสามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ได้โดยไม่ต้องดัดแปลง (หากผสมได้ในสัดส่วนที่เหมาะสม) จากงานวิจัยการใช้น้ำมันดีเซลผสมน้ำมันปาล์มดิบเพื่อใช้ในเครื่องยนต์การเกษตรโดยโครงการส่วนพระองค์สวนจิตรลดา พบว่า น้ำมันดีเซลผสมน้ำมันปาล์มดิบ 85 ต่อ 15 สามารถใช้ในเครื่องยนต์คูโบต้าแบบโตเร็กอินเจ็กชัน ได้อย่างน้อย 1000 ชั่วโมง โดยไม่มีผลกระทบที่แตกต่างจากน้ำมันดีเซลมากนัก ทั้งนี้ น้ำมันปาล์มดิบจะต้องเป็นน้ำมันที่ไม่เก็บไว้นาน โดยต้องกรองเอาส่วนที่เป็นไขออกเสียก่อน และต้องไม่ใช้ส่วนที่ข้นมากเพื่อไม่ให้ไส้กรองน้ำมันเชื้อเพลิงอุดตัน น้ำมันที่ผสมแล้วควรจะนำไปใช้งานทันที เนื่องจากจะเกิดการรวมตัวกันของเส้นใยพืชเป็นก้อน ทำให้เกิดการอุดตันที่ไส้กรองน้ำมันเชื้อเพลิงได้ง่าย

แต่ข้อจำกัดในการส่งเสริมน้ำมันพืชและน้ำมันพืชดัดแปลงให้ถูกนำไปใช้งานอย่างแพร่หลายคือ การที่น้ำมันกลุ่มนี้ไม่ได้คุณภาพตรงตามข้อกำหนดคุณภาพน้ำมันดีเซลของกระทรวงพาณิชย์ จึงไม่ถือว่าเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงตามพระราชบัญญัติน้ำมันเชื้อเพลิงและไม่มีมารับประกัน หากเครื่องชำรุดเสียหายจากการใช้น้ำมันพืชดัดแปลงทางบริษัทผู้จำหน่ายรถยนต์จะไม่มีการรับผิดชอบต่อเครื่องยนต์

### 2.3.3 ไบโอดีเซล (Biodiesel)

เป็นชื่อเรียกเชื้อเพลิงเหลวที่เปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของน้ำมันพืชเป็นสารเอสเทอร์ (ester) ที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงน้ำมันดีเซล ซึ่งผลิตได้จากกระบวนการที่เรียกว่า “ทรานเอสเทอร์ิฟิเคชัน (Transesterification)” ของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ทั้งที่เป็นน้ำมันดิบและยังใช้งานแล้ว กับเมทา

นอล (Methanol) หรือ เอทานอล (Ethanol) โดยมีโซเดียมหรือโปแตสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (Catalyst) เปลี่ยนไขมันให้เป็น เมทิลเอสเทอร์ (Methyl Esters) หรือ เอทิลเอสเทอร์ (Ethyl ester) หรือ “เชื้อเพลิงไบโอดีเซล” และกลีเซอรอล (Glycerol) ซึ่งเป็นผลพลอยได้ที่มีค่าทางอุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอาง [19]

น้ำมันไบโอดีเซลนี้มีลักษณะคล้ายน้ำมันดีเซล สามารถใช้แทนดีเซลได้เลยหรือเติมเป็นส่วนผสมในดีเซล นำมาใช้กับเครื่องยนต์ได้โดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์แต่อย่างใด และให้พลังงานเฉกเช่นเดียวกันกับน้ำมันดีเซลปกติ ไบโอดีเซลได้รับการจดทะเบียนเป็นเชื้อเพลิงบริสุทธิ์หรือสารเติมเชื้อเพลิงโดย EPA และจัดอยู่ในเชื้อเพลิงที่ถูกต้องตามกฎหมายการค้า

ไบโอดีเซลมีคุณสมบัติทางกายภาพคล้ายกับดีเซลปกติมาก แต่ให้การเผาไหม้ที่สะอาดกว่า ไอเสียมีคุณภาพที่ดีกว่า ทั้งนี้เพราะออกซิเจนในไบโอดีเซลให้การสันดาปที่สมบูรณ์กว่าดีเซลปกติจึงมีคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่าและเนื่องจากไม่มีกำมะถันในไบโอดีเซลจึงไม่มีปัญหาเกี่ยวกับสารซัลเฟต นอกจากนี้ยังมีเขม่าคาร์บอนน้อยจึงไม่ทำให้เกิดการอุดตันของระบบไอเสียได้ง่าย ช่วยยืดอายุการทำงานของเครื่องยนต์เป็นอย่างดี

## 2.4 การควบคุมคุณภาพไบโอดีเซล

ในปีคริสต์ศักราช 1994 ประเทศเยอรมันได้มีการร่างมาตรฐานไบโอดีเซลเป็นครั้งแรก (DIN V 51606) สำหรับพืชไขมันเพื่อให้ผู้ผลิตรถยนต์ยอมรับการใช้ไบโอดีเซลและในปีคริสต์ศักราช 1997 เยอรมันได้ปรับปรุงมาตรฐานไบโอดีเซลใหม่เป็น DIN E 51606 สำหรับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty Acid Methyl Ester : FAME) เพื่อให้ผู้ผลิตรถยนต์ยอมรับและผู้ใช้เกิดความมั่นใจมากขึ้น ต่อมาผู้ร้องเรียนเกี่ยวกับการใช้ไบโอดีเซลแล้วทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์ เนื่องจากสถานีบริการบางแห่งจำหน่ายไบโอดีเซลคุณภาพต่ำ ทำให้ผู้ใช้ไบโอดีเซลขาดความเชื่อถือ ต่อมาปีคริสต์ศักราช 1999 ผู้ผลิตและผู้จำหน่ายไบโอดีเซลจึงได้ก่อตั้งกลุ่มปฏิบัติการควบคุมคุณภาพไบโอดีเซล (Working Group on Quality Management Biodiesel) Arbeitsgemeinschaft Qualitätsmanagement Biodiesel e.V.” (AGQM) เพื่อตรวจสอบติดตามผู้ผลิตและผู้จำหน่ายไบโอดีเซลให้มีคุณภาพดีสม่ำเสมอ โดยมีป้ายสัญลักษณ์ปิดตามสถานีบริการ เพื่อแสดงให้เห็นถึงความมั่นใจในคุณภาพไบโอดีเซล และสำหรับการค้าในกลุ่มประชาคมยุโรปมีมาตรฐานไบโอดีเซล (DIN EN 14214) ขึ้นในปีคริสต์ศักราช 2002 [20] โดยข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน

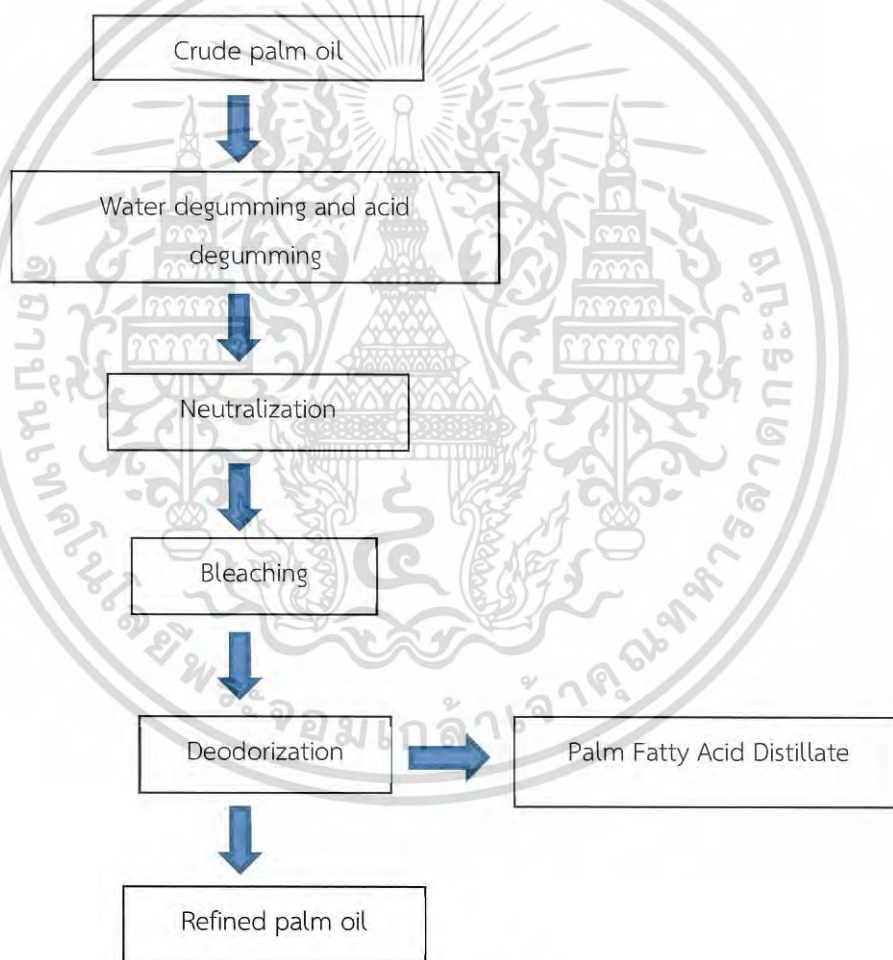
รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงสุด	วิธีทดสอบ
1	เมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่ต่ำกว่า 96.5 EN 14103
2	ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15°C	กิโลกรัมต่อ ลูกบาศก์เมตร	ไม่ต่ำกว่าและไม่ สูงกว่า 860-900 ASTM D 1298
3	ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40°C	เซนติสโตกส์	ไม่ต่ำกว่าและไม่ สูงกว่า 3.5-5.0 ASTM D 445
4	จุดวาบไฟ	องศาเซลเซียส	ไม่ต่ำกว่า 120 ASTM D 93
5	กำมะถัน	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.0010 ASTM D 2622
6	กากถ่าน(ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการ กลั่น )	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.3 ASTM D 4530
7	จำนวนซีเทน	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่ต่ำกว่า 51 ASTM D 613
8	เถ้าซิลิเกต	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.02 ASTM D 874
9	น้ำ	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.05 ASTM D 2709
10	สิ่งปนเปื้อน	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.0024 ASTM D 5452
11	การกัดกร่อนแผ่น ทองแดง		ไม่สูงกว่า หมายเลข 1 ASTM D 130
12	เสถียรภาพจากการ เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 °C	ชั่วโมง	ไม่ต่ำกว่า 6 EN 14112
13	ค่าความเป็นกรด	mgKOH/g	ไม่สูงกว่า 0.50 ASTM D 664
14	ค่าไอโอดีน	g Iodine/100g	ไม่สูงกว่า 120 EN 14111
15	กรดลิโนเลนิก เมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 12.0 EN 14103
16	เมทานอล	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.20 EN 14110
17	โมโนกลีเซอไรด์	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.80 EN 14105
18	ไดกลีเซอไรด์	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.20 EN14105
19	ไตรกลีเซอไรด์	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.20 EN14105
20	กลีเซอรอลอิสระ	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.02 EN14105
21	กลีเซอรอลทั้งหมด	ร้อยละโดย น้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.25 EN14105

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.2 กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (ต่อ)

22	โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียม และโพแทสเซียม)	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ไม่สูงกว่า	5.0	EN 14109
	โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียม และแมกนีเซียม)	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม		5.0	EN 14538
23	ฟอสฟอรัส	ร้อยละโดยน้ำหนัก		0.0010	ASTM D 4951
24	สารเติมแต่ง(ถ้ามี)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับเห็นชอบจากอธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน			

## 2.5 กรดไขมันปาล์ม (Palm Fatty Acid distillate, PFAD)



รูปที่ 2.3 แผนภาพการกลั่นน้ำมันปาล์ม [21]

การกลั่นน้ำมันปาล์มดิบในโรงงานจะได้ผลิตผลพลอยได้ที่สำคัญคือ กรดไขมันปาล์ม หรือ Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) โดยกระบวนการกำจัดกรดไขมันอิสระโดยใช้สารเคมีที่นิยมคือ การใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโซเดียมคาร์บอเนตทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระในน้ำมัน เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ให้เกิดเป็นสบู่ จากนั้นแยกสบู่ออกโดยวิธีการหมุนเหวี่ยง สำหรับความเข้มข้นของด่างที่ใช้มาน้อย แปรผันตามปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์ม การกลั่นน้ำมันปาล์มด้วยสารละลายต่าง เริ่มด้วยการให้ความร้อนแก่น้ำมันปาล์มดิบที่อุณหภูมิ 80 – 90 °C แล้วเติมกรดฟอสฟอริกความเข้มข้น 80 – 85 % ในปริมาณ 0.05 – 0.2 % จากนั้นเติมสารละลายต่างซึ่งจะทำให้เกิดสบู่ แยกสบู่ด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง และล้างโซสบู่ด้วยน้ำ จากนั้นให้ความร้อนแก่น้ำมันเพื่อไล่น้ำให้ระเหยออก นำน้ำมันมาฟอกสี และกำจัดกลิ่นด้วยไอน้ำ จะได้น้ำมันปาล์มที่เรียกว่า Neutralized Bleached and Deodorized Palm Oil โดยกระบวนการเหล่านี้จะกำจัดกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid), aldehydes, ketones และสารประกอบสายสั้นต่างๆจากปฏิกิริยา oxidation, tocopherols (vitamin E), sterols, carotenes, ผลิตภัณฑ์ย่อยสลาย (degradation product), nitrosamines, residual extraction solvents, organo-chlorine pesticides และ volatile sulfur compounds น้ำมันปาล์มที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์แล้ว จะแยกเป็นสองส่วนคือ ส่วนบนเป็นน้ำมันมีสีเหลืองอ่อนถึงเข้ม และส่วนล่างมีลักษณะเป็นไข เรียกว่า กรดไขมันปาล์ม หรือ Palm Fatty Acid Distillate โดยมักมีลักษณะเป็นของแข็งสีน้ำตาลอ่อนที่อุณหภูมิต่ำและจะถูกละลายเป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้มเมื่อให้ความร้อน คุณสมบัติของกรดไขมันปาล์มจะถูกแสดงในตารางที่ 4 โดยส่วนมากกรดไขมันปาล์มจะนิยมนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการทำสบู่ อาหารสัตว์ ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสกัดกรดไขมันชนิดต่าง ๆ หรือการสกัดวิตามินอีในอุตสาหกรรมออริโอเคมีคอล

ตารางที่ 2.3 คุณสมบัติของกรดไขมันปาล์ม [22]

คุณสมบัติ	Value
Iodine value(g I <sub>2</sub> /100g of sample)	55.3
Free fatty acid(%) (as palmitic acid)	75-89
Moisture content(%)	0.08
Saponification value (mg KOH/g of sample)	198
Unsaponification matter (%)	2.5
Vitamin E (%)	0.5
Squalene (%)	0.8
Sterols (%)	0.4
Fatty acid composition (%)	
Palmitic acid (C16:0)	47.1
Steric acid (C18:0)	4.5
Oleic acid (C18:1)	36.6
Linoleic acid (C18:2)	9.6
Linolenic acid (C18:3)	0.47

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

Hyun Jun และคณะ [23] ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบขั้นตอนเดียวสำหรับกรดไขมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา ในวิธีการนี้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันได้ถูกทำให้สำเร็จในขั้นตอนเดียว และค่าความเป็นกรดลดต่ำกว่า  $<0.5$  mgKOH/g ภายในเวลา 180 นาที ที่อุณหภูมิสูง ( $>250$  °C) และความดันปานกลาง (0.85-1.20 MPa) โดยไม่มีสารเร่งปฏิกิริยา ได้มีการพิสูจน์ผลกระทบของอุณหภูมิ อัตราการฉีดเมทานอลและความดัน ได้เงื่อนไขที่ดีที่สุดคือ อุณหภูมิ 290 °C ความดัน 0.85 MPa อัตราการฉีด 2.4 g/min ค่าความเป็นกรดลดลงจาก 191.4 เป็น 0.36 mgKOH/g แคในเวลา 180 นาที และศึกษาพลังงานจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันแบบไม่ใส่สารเร่งปฏิกิริยากับ PFAD พบว่าใช้พลังงานในการกระตุ้นคือ 17.74 kJ/mol

S. chongkhong และคณะ [25] ได้ทำการพิสูจน์ผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันจากกรดไขมันปาล์มที่มีค่ากรดไขมันสูงในปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน และศึกษาอุทกพลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 70-100°C อัตราโดยโมลระหว่างเมทานอลกับกรดไขมันปาล์ม 0.4:1-12:1 ปริมาณสารเร่งปฏิกิริยา 0-5.502% (น้ำหนักของกรดซัลเฟอร์ต่อน้ำหนักของกรดไขมันปาล์ม) และเวลาทำปฏิกิริยา 15-240 นาที เงื่อนไขที่ดีที่สุดสำหรับปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่องคือ อัตราโดยโมลระหว่างเมทานอลกับกรดไขมันปาล์มอยู่ที่ 8:1 กับ  $H_2SO_4$  โดยน้ำหนัก 1.834 ที่อุณหภูมิ 70 °C ภายใต้ความดันที่เวลา 60 นาที ค่าความเป็นกรดลดลงจาก 93% ให้เหลือน้อยกว่า 2% เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันถูกทำให้บริสุทธิ์โดยปฏิกิริยาการสะเทินด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3 M ละลายในน้ำที่อุณหภูมิ 80 °C เวลา 15 นาทีตามด้วยปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชันด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.396 M ในสารละลายเมทานอลที่อุณหภูมิ 65 °C เวลา 15 นาที

S. Chongkhong และคณะ [24] ทำการพัฒนาระบบผลิตน้ำมันไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่องของกรดไขมันปาล์มแบบประหยัดโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดกวนแบบต่อเนื่อง การผลิตแบบต่อเนื่องถูกเปรียบเทียบกับกรผลิตแบบแบทช์โดยใช้เงื่อนไขการทำปฏิกิริยาเหมือนกันและมีความบริสุทธิ์สูง เงื่อนไขที่ดีที่สุดของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันคือ อัตราโดยโมลระหว่างเมทานอลกับกรดไขมันปาล์มและสารเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟูริก 8.8:1:0.05 เวลา 60 นาที อุณหภูมิ 75 °C กรดไขมันอิสระจาก 93% ลดลงต่ำกว่า 1.5% ผลิตภัณฑ์ของเอสเทอร์ถูกปฏิกิริยาการสะเทินด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3 M ที่ 10.24% โดยน้ำหนักในสารละลายน้ำที่อุณหภูมิ 80 % เวลา 20 นาที

Duankamol Yujaroen และคณะ [27] ได้พิสูจน์ศักยภาพของการใช้กรดไขมันปาล์มส่วนท้องถิ่นเป็นแหล่งพลังงานทางเลือกสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและความเป็นไปได้ที่จะแทนที่ขั้นตอนการผลิตแบบเอสเตอริฟิเคชัน(ด้วย  $H_2SO_4$ ) ด้วย ขั้นตอนแบบไม่ใส่สารเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอล ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 °C อัตราโดยโมลระหว่างเมทานอลกับกรดไขมันปาล์ม 6:1 เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที ผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันกับกรดไขมันปาล์มที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเมทานอล ได้ผลลัพท์เป็น 95% เปรียบเทียบกับผลผลิตของปฏิกิริยาทรานเอ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สเตอริไฟเคชันกับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเมทานอลได้ผลลัพธ์สูงสุดแค่ 80 % ที่อุณหภูมิ 300 °C ซึ่งต้องใช้เมทานอลที่มาก (อัตราโดยโมลระหว่างกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล 1:45) เทียบกับผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเตอริไฟเคชันโดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ได้ผลผลิตเพียง 75 % ใช้เวลา 5 ชั่วโมง ทำการฉีดน้ำเข้าไปผสม (0-30% โดยน้ำหนักน้ำมัน) พบว่าผลผลิตที่ได้น้อยลง

Ameya vilas Malvade และคณะ [27] เชื้อเพลิงฟอสซิลเป็นเชื้อเพลิงสำหรับรถยนต์ซึ่งมีการปล่อยแก๊สเสียออกมาทำให้เป็นปัญหา จึงมีความต้องการพลังงานทางเลือกที่เป็นมิตร ไปโอดีเซลจึงเป็นพลังงานทางเลือกที่ผลิตมาจากน้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์ด้วยวิธีเอสเตอริไฟเคชัน ปฏิกิริยาเอสเตอริไฟเคชันจะเปลี่ยนกรดไขมันอิสระไปเป็นไตรกลีเซอไรด์ด้วยสารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และใช้ทรานเอสเตอริไฟเคชันเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นโมโนอัลคิลเอสเตอไรด์ด้วยสารเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส ปัญหาของไปโอดีเซลคือมีค่าใช้จ่ายที่สูงซึ่งสามารถที่จะลดค่าใช้จ่ายลงได้โดยการใช้น้ำมัน (palm fatty acid) กรดไขมันเป็นของเสียจากน้ำมันปาล์มซึ่งใช้สำหรับผลิตไปโอดีเซล ค่าความร้อน (calorific value) ของไปโอดีเซลจากกรดไขมัน คือ 38600 MJ/kg ความหนาแน่น 879 kg/m<sup>3</sup> จุดวาบไฟ 147 °C ค่าความหนืด 3.96 mm<sup>2</sup>/s ค่าซีเทน 49 เครื่องยนต์ดีเซลกระบอกเดียว 4 สูทโรคของเครื่องยนต์ Kirlosker ใช้สำหรับประเมินผลประสิทธิภาพของน้ำมันไปโอดีเซลผสมที่ได้จากกรดไขมัน

M.A. Olutoye และคณะ [28] ได้ทำการศึกษากรดไขมันทำปฏิกิริยาเอสเตอริไฟเคชันกับเมทานอลด้วยสารเร่งปฏิกิริยา ZrFeTiO, ZrFeO และ FeTiO ที่อุณหภูมิ 100-200 °C สารเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดแสดงให้เห็นว่าเป็นสารเร่งปฏิกิริยาที่ทำงานได้ดีในปฏิกิริยาเอสเตอริไฟเคชันกับกรดไขมันด้วยเมทานอล สามารถผลิตเมทิลเอสเตอไรด์ที่ดีที่สุดคือ 96.54 % โดยได้จาก ZrFeTiO ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 170 °C เวลา 5 ชั่วโมง ใช้สารเร่งปฏิกิริยาจำนวน 3 % โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนเมทานอลกับน้ำมัน 3:1 สารเร่งปฏิกิริยาถูกแยกออกมาได้ง่ายจากสารที่ผสมกันอยู่ และยังสามารถนำมาสร้างใหม่และกลับมาใช้ได้อีกรอบ

L.H Chin และคณะ [29] ได้ศึกษาขานอ้อย (sugar cane bagasse) เพื่อใช้เป็นสารเร่งปฏิกิริยาของแข็ง ซึ่งถูกเตรียมโดยปฏิกิริยาการแทนที่ด้วยกรดซัลฟิวริก สมบัติทางเนื้อสัมผัสของสารเร่งปฏิกิริยาถูกพิสูจน์โดยความหลากหลายของเทคนิคและปฏิกิริยาเอสเตอริไฟเคชันภายใต้เงื่อนไขที่ถูกวิเคราะห์ สารประกอบเมทิล เอสเตอไรด์สูงสุดที่ได้จากการใช้ขานอ้อยเป็นสารเร่งปฏิกิริยาของแข็งคือ 80% ที่อุณหภูมิ 170 °C เวลาทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนน้ำหนักของเมทานอลสารเร่งปฏิกิริยา คือ 20 และ 15 โดยน้ำหนักกรดไขมัน ข้อดีของสารเร่งปฏิกิริยานี้คือยังมีความสามารถคงที่หลังจากใช้ทำปฏิกิริยามาหลายครั้ง สารเร่งปฏิกิริยาจากขานอ้อยมีประสิทธิภาพที่ดีสำหรับสังเคราะห์เมทิลเอสเตอไรด์จากกรดไขมัน

## 2.6 การผลิตไบโอดีเซล

วิธีการผลิตทั่วไปที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลมีอยู่ด้วยกันหลายวิธีได้แก่ การใช้โดยตรงและผสมสัดส่วน (Direct use and blending) ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Thermal cracking or pyrolysis) และทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) โดยรายละเอียดในการผลิตไบโอดีเซลในแต่ละวิธีมีดังนี้

### 2.6.1 การใช้โดยตรงและผสมตามสัดส่วน (Direct use and blending)

การใช้โดยตรงคือ น้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชแท้ๆ เช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันหมู ซึ่งสามารถนำเอามาใช้ได้เลยกับเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่ต้องผสมหรือผสมสารเคมีอื่นหรือไม่ต้องนำมาเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของน้ำมัน ส่วนแบบผสมตามสัดส่วนคือเป็นการผสมระหว่างน้ำมันพืช (หรือไขมันสัตว์) กับน้ำมันก๊าดหรือน้ำมันดีเซลหรืออื่นๆ เพื่อให้ไบโอดีเซลที่ได้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลให้มากที่สุด โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

Adams และคณะ [30] ได้ทำการทดลองผสมน้ำมันถั่วเหลืองกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนหนึ่งต่อสองและหนึ่งต่อหนึ่ง แล้วทดสอบประสิทธิภาพของเครื่องยนต์เป็นเวลา 600 ชั่วโมง พบว่าที่อัตราส่วนหนึ่งต่อหนึ่ง ทำให้น้ำมันหล่อลื่นหนืดและเกิดเจลขึ้น แต่ไม่พบปัญหาเกี่ยวกับการผสมที่อัตราส่วนหนึ่งต่อสองจึงสามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ทางการเกษตรได้

Strayer และคณะ [31] พบว่าเมื่อผสมน้ำมันคาโนลา (Canola oil) เข้ากับเอทานอลร้อยละ 10 ความหนืดของน้ำมันที่อุณหภูมิ 37 °C จะลดลงเหลือ 21.15 เซ็นติพอยส์ จากเดิมน้ำมันคาโนลาที่มีความหนืดเท่ากับ 37.82 เซ็นติพอยส์ นอกจากนี้ได้ทำการผสมน้ำมันดีเซลเข้ากับน้ำมันคาโนลาในสัดส่วนต่างๆกัน ซึ่งผลปรากฏว่าความหนืดของน้ำมันคาโนลาลดลงจากเดิมคือ 100 เซนติสโตกส์ ที่อุณหภูมิ 10 °C เป็น 40 และ 19 เซนติสโตกส์ เมื่อผสมเข้ากับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนที่น้ำมันคาโนลาต่อน้ำมันดีเซล 75 ต่อ 25 และ 50 ต่อ 50 ตามลำดับ

Ziejewski และคณะ [32] ผสมน้ำมันเมล็ดทานตะวันร้อยละ 25 กับน้ำมันดีเซล พบว่าความหนืดที่อุณหภูมิ 40 °C เท่ากับ 4.88 เซนติสโตกส์ ซึ่งตามมาตรฐาน ASTM กำหนดไว้ว่าความหนืดจะต้องไม่เกิน 4 เซนติสโตกส์ ดังนั้นผลิตภัณฑ์จึงมีคุณภาพทางเชื้อเพลิงไม่เหมาะสมสำหรับการใช้เป็นเชื้อเพลิงกับเครื่องยนต์ดีเซล ตัวอย่างเช่น มีความหนืดสูง มีองค์ประกอบของอนุภาคที่เป็นกรด ในขณะเดียวกันก็เกิดปัญหาในการก่อตัวสะสมของยางเหนียวจากกระบวนการพอลิเมอร์ไรเซชัน (polymerization) เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันและได้รับความร้อนสูงในระหว่างการกักเก็บ ขนส่ง และกระบวนการเผาไหม้ภายในเครื่องยนต์เป็นสาเหตุต่อเนื่องทำให้เกิดคราบแข็ง และตะกรันคาร์บอน ดังนั้นถึงแม้ว่าจะมีการทดลองแล้วว่าสามารถใช้กับเครื่องยนต์ได้ แต่ก็ไม่ได้รับความนิยมและสนใจมากในขณะนั้น น้ำมันที่ได้จากพืชจะถูกนำมาใช้ก็ต่อเมื่อมีเหตุจำเป็นหรือสถานการณ์ฉุกเฉินเท่านั้น

## 2.6.2 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

เนื่องจากน้ำมันพืชมีความหนืดสูง ดังนั้นจะใช้วิธีการไมโครอิมัลชันเพื่อลดความหนืดของน้ำมัน โดยทำให้ของเหลวสองชนิดที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ของเหลวไมโครอิมัลชัน หมายถึง การที่คอลลอยด์กระจายตัวอยู่ในสภาวะสมดุลของระบบสองวัฏภาคระหว่างน้ำมันและน้ำ [33] ซึ่งไมโครอิมัลชันที่เกิดขึ้นจะมีขนาดทั่วไปเท่ากับ 1-150 นาโนเมตรสามารถเตรียมได้จากการผสมน้ำมันพืชกับเอสเทอร์ โดยมีการใช้ตัวทำละลายร่วม หรือเตรียมจากน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์โดยมีการใช้สารลดแรงตึงผิวในสัดส่วนที่เหมาะสมซึ่งทำให้ระบบมีเสถียรภาพอาจจะผสมหรือไม่ผสมน้ำมันดีเซลลงไปในของเหลวไมโครอิมัลชันก็ได้ โดยปริมาณแอลกอฮอล์ที่ผสมในของเหลวไมโครอิมัลชันทำให้ค่าความร้อนจำเพาะในของเหลวนี้มีค่าน้อยกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้ระบบการเผาไหม้ของเครื่องยนต์มีอุณหภูมิต่ำ จึงพบปัญหาเกี่ยวกับการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์

## 2.6.3 กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Thermal cracking and Pyrolysis)

เป็นกระบวนการเปลี่ยนจากสารประกอบหนึ่งชนิดไปเป็นสารประกอบอื่น ๆ มากกว่าหนึ่งชนิด โดยใช้ความร้อนหรือใช้ความร้อนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้จะต้องจำกัดปริมาณอากาศหรือออกซิเจนที่ใช้ในกระบวนการด้วยเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการประมาณ 450-600 °C สารประกอบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะถูกทำให้มีขนาดโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งกระบวนการนี้ยากที่จะกำหนดหรือควบคุมการผลิตให้ได้ตามที่ต้องการเนื่องด้วย ความหลากหลายทางปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ วัตถุดิบที่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสได้แก่ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติ (Natural Fatty Acid) และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน มีการทำไพโรไลซิสครั้งแรกตอนสงครามโลกครั้งที่ 1 โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

Nino Laksmono และคณะ [34] ได้ทำการวิจัยในการที่จะผลิตไบโอดีเซล จากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขบวนการแก๊สซิไฟเออร์ (Gasifier) ด้วยกระบวนการสลายตัวด้วยความร้อนและสารเร่งปฏิกิริยา โดยใช้น้ำมันดินเป็นวัตถุดิบ(Tar) การทดลองแบ่งเป็น 4 การทดลอง โดยการแยกสลายตัวด้วยความร้อน, การใช้สารเร่งปฏิกิริยาในการแยกสลายตัว โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาจำนวน 3 ตัว คือ Zeorite, Magnesium oxide and Aluminum oxide ได้ผลลัพธ์ของไบโอดีเซลเป็น 73.60%, 62.75%, 55.66%, 67.71% ตามลำดับ ขบวนการแยกสลายตัวด้วยความร้อนจะได้ผลลัพธ์มากที่สุด โดยมีเงื่อนไขการดำเนินการคือ ใช้อุณหภูมิในการทดลองระหว่าง 400-420 °C และยังพัฒนาสมบัติของไบโอดีเซล ในด้านค่าความหนืด ค่าความเป็นกรด และค่าความร้อน

Yan Luo และคณะ [35] ได้ทำการวิจัยโดยใช้ Soybean/Canola oils และกลุ่ม Methyl esters มาผ่านกระบวนการแยกสลายด้วยความร้อน เพื่อพัฒนาสมบัติจุดน้ำมันเป็นฝ้า (Cloud point) ของไบโอดีเซลเพื่อให้ได้ผลลัพธ์ที่ดีที่สุด จะเกิดการแยกสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิมากกว่า 420 °C โดย Soybean/Canola oils จะได้ผลลัพธ์สูงสุดที่อุณหภูมิ 430 °C ที่ 34% และ 46% ตามลำดับ จุดน้ำมันเป็นฝ้าจะอยู่ที่ -39 °C และ -41 °C ตามลำดับ และ Soybean methyl

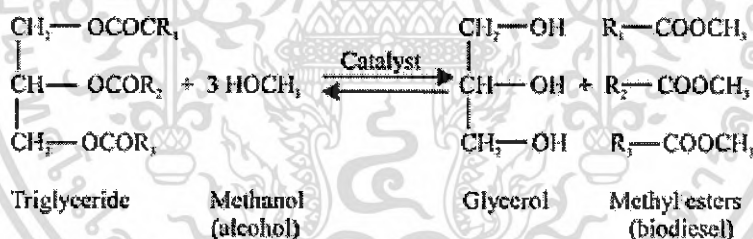
ester และ Canola methyl ester จะได้ผลลัพท์สูงสุดที่อุณหภูมิ 440 °C ที่ 40% และ 57% ตามลำดับ และจุดน้ำมันเป็นฝ้า -43 °C และ -38 °C ตามลำดับ

Wayne Seames และคณะ [36] ได้ทำการวิจัยโดยใช้ Canola และ Soybean methyl esters เพื่อพัฒนาจุดไหลเท (Pour point) ของไบโอดีเซล ทำการทดลองเพื่อเปรียบเทียบถึงผลระหว่าง Canola methyl esters และ Soybean methyl esters โดยใช้ Canola methyl esters มาทำการทดลองเพื่อหาเงื่อนไขการดำเนินการที่ดีที่สุด คือ ที่อุณหภูมิ 440 °C ความดันเริ่มต้น 3 kPa อัตราการกวน 6.6 Hz นำเงื่อนไขมาทดลองใน Soybean methyl esters จะได้ผลลัพท์สูงสุดอยู่ที่ 88%

V.R. Wiggers และคณะ [37] ทำการวิจัยโดยใช้ Waste cooking oil แปลงไปเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ ปรับค่าอุณหภูมิและเวลาทดลองแล้วนำมาวิเคราะห์หาผลกระทบของค่าความเป็นกรดและองค์ประกอบทางเคมี ที่อุณหภูมิ 525 °C เมื่อนำค่าต่างๆมาเปรียบเทียบ คือ ค่าความเป็นกรด สารประกอบ Olefin, Isoparaffin, Aromatics จะได้ค่าที่ได้ผลลัพท์ดีที่สุด

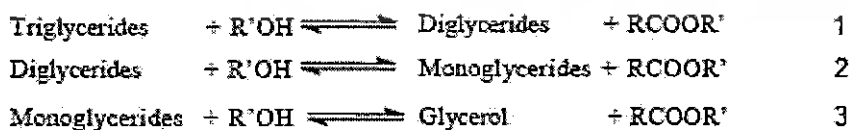
2.6.4 ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification)

ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันหรือแอลกอฮอล์ไลซิส หมายถึง ปฏิกริยาที่ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ทำปฏิกริยากับแอลกอฮอล์เกิดผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) และมีผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอล ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันแสดงได้ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์

ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันมีด้วยกัน 3 ขั้นตอนเกิดขึ้นต่อเนื่องกัน แสดงดังรูปที่ 2.5



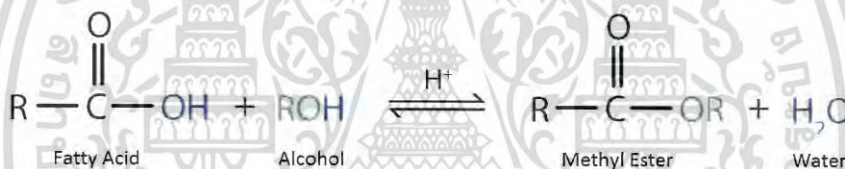
รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการเกิดปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์

เริ่มจากไตรกลีเซอไรด์ถูกเปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์จากนั้นไดกลีเซอไรด์จะถูกเปลี่ยนต่อเป็นโมโนกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์จะถูกเปลี่ยนเป็นกลีเซอรอล ซึ่งในแต่ละขั้นตอนได้ผลิตภัณฑ์

เป็นอัลคิลเอสเทอร์หนึ่งโมเลกุล [38] ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกริยาผันกลับได้ ดังนั้นเพื่อให้ปฏิกริยาดำเนินไปข้างหน้าจนผลิตภัณฑ์เกิดมากขึ้น จึงจำเป็นต้องใช้แอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากเกิดพอในการทำปฏิกริยา แอลกอฮอล์ที่นิยมใช้ได้แก่ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และเอมิลแอลกอฮอล์ โดยที่เมทานอลและเอทานอลจะนิยมใช้มากที่สุด ข้อดีของการใช้เอทานอลคือ เอทานอลสามารถผลิตได้จากผลผลิตทางการเกษตร มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย ส่วนเหตุจูงใจที่นิยมใช้เมทานอลเป็นเพราะว่า เมทานอลมีราคาถูกกว่าและมีข้อได้เปรียบทางโครงสร้างโมเลกุล เนื่องจากเป็นแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่สั้นที่สุดและมีช่วงผลให้อัตราการเกิดปฏิกริยาสูงกว่าเมื่อเทียบกับการใช้เอทานอล โดยปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันสามารถจำแนกได้เป็นหัวข้อต่างได้อีกดังนี้

2.6.4.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification)

กรดไขมันอิสระสามารถถูกใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซลได้ โดยเรียกว่าปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน กรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์ไม่สามารถทำปฏิกริยากับตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นเบสได้ เพราะจะผลิตสบู่มากกว่าผลิตไบโอดีเซล เพราะฉะนั้นตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นกรดจึงถูกใช้ในปฏิกริยานี้ หรือทำปฏิกริยาภายใต้เงื่อนไขของสภาวะเหนือจุดวิกฤต [39]



รูปที่ 2.6 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

2.6.4.2 วิธีการผลิตไบโอดีเซลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกริยา

1. การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกริยา

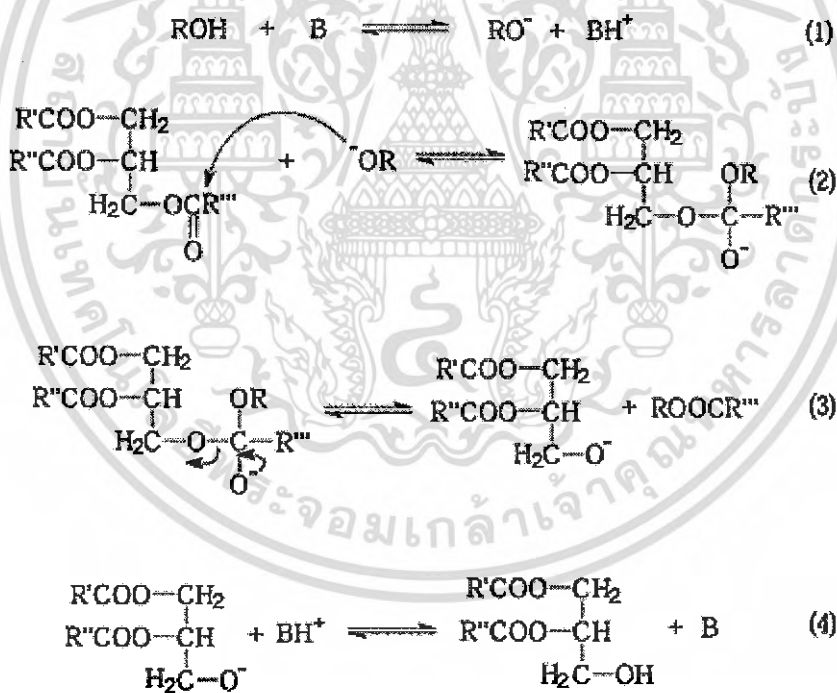
การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกริยาเป็นที่นิยมมากในการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากมีราคาถูกและเป็นตัวเร่งปฏิกริยาที่ให้อัตราการเกิดปฏิกริยาที่สูง แต่ข้อจำกัดที่สำคัญในการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกริยา คือ ปฏิกริยาจะมีความไวต่อน้ำและกรดไขมันอิสระ โดยน้ำจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกริยาตกลง ขณะที่กรดไขมันอิสระจะทำปฏิกริยากับตัวเร่งปฏิกริยาที่เป็นเบสโดยให้ความร้อนในปฏิกริยา หรือเกิดจากเอสเทอร์กับสารละลายเบสโดยมีน้ำร่วมในปฏิกริยา จะเกิดเป็นสบู่จากปฏิกริยาสะปอนิฟิเคชัน (Saponification) ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 ปฏิกริยาสะปอนิฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การเกิดสบู่ไม่เพียงแต่ทำให้สิ้นเปลืองตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น แต่สบู่จะทำให้เกิดคอลลอยด์ (ของผสมสองชนิดที่ไม่ละลายเข้ากัน) ซึ่งเป็นผลทำให้ไบโอดีเซลมีความบริสุทธิ์ลดลง ดังนั้นก่อนที่จะนำน้ำมันและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสมาใช้ ต้องทำการไล่น้ำออกจากวัตถุดิบก่อน และควรที่จะกำจัดกรดไขมันอิสระออกด้วย กลไกของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงในรูปที่ 2.8 โดยกลไกการเกิดปฏิกิริยาจะเริ่มจากแอลกอฮอล์สูญเสียโปรตอนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาเบสดังสมการ (1) หลังจากนั้นแอลกอฮอล์ที่สูญเสียโปรตอนจะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ตามสมการ (2) ได้อัลคิลเอสเทอร์และแอนไอออน (Anion) ของไตรกลีเซอไรด์ดังสมการ (3) ต่อจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับโปรตอนจากสมการ (1) จะให้โปรตอนกับแอนไอออนของไตรกลีเซอไรด์ตามสมการ (4) ซึ่งจะทำให้เกิดไตรกลีเซอไรด์ขึ้น หลังจากนั้นจะกลับเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์อีกครั้งตามสมการ (1) จนสุดท้ายจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอรอลและอัลคิลเอสเทอร์ เบสที่นิยมใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเบสสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรดถึง 4000 เท่า เมื่อใช้ในปริมาณที่เท่ากัน (Fukuda) โดยงานวิจัยที่เกี่ยวข้องมีดังนี้



รูปที่ 2.8 กลไกของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Turck และคณะ [40] พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสกับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง จะเกิดผลิตภัณฑ์คือสบู่จำนวนมาก นอกจากนี้การเกิดปฏิกิริยาเมทาโนไลซิส (Methanolysis) ของไขมันเร็วเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์จะมีประสิทธิภาพมากกว่าการใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้โซเดียมเมทอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นเกลือ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

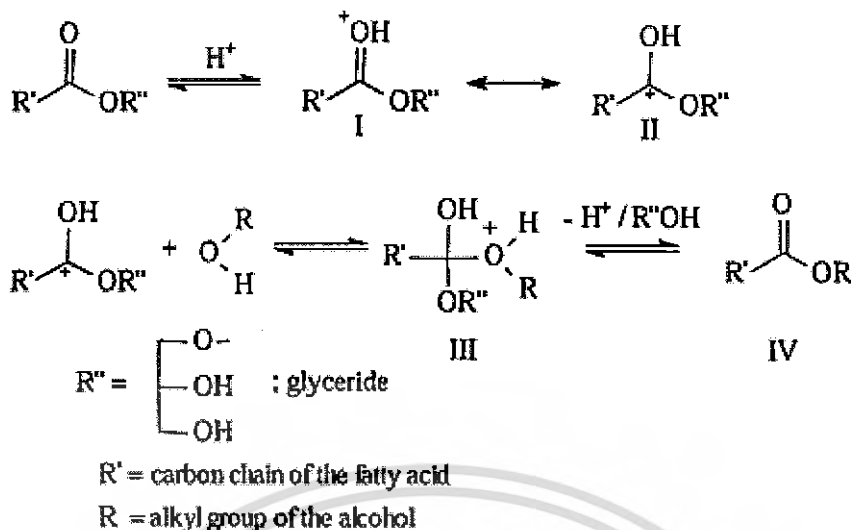
ซึ่งยุ่งยากต่อการแยกออกจากผลิตภัณฑ์ที่ต้องการอีกด้วย ดังนั้นวิธีการนี้จึงเหมาะสมกับการใช้วัตถุดิบเป็นน้ำมันคุณภาพดีเท่านั้น ส่วนความเข้มข้นของเบสควรใช้ประมาณ 0.4-2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Tomasevic and Siler-Marinkovic และคณะ [41] ได้ทำการทดลองนำน้ำมันเมล็ดทานตะวันที่ใช้แล้วซึ่งมีค่าความเป็นกรดประมาณ 0.4 mgKOH/g ทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันกับเมทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 4.5:1, 6:1 และ 9:1 ทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ประกอบด้วย คุณภาพน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ทำให้ได้ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ที่ต่างกัน เมื่อนำเมทิลเอสเทอร์ไปวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆ พบว่าที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดทานตะวันให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ คืออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันเท่ากับ 6:1 โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 1 ที่อุณหภูมิ 25 °C ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที จากการศึกษาพบว่าคุณภาพของน้ำมันที่ใช้แล้วไม่มีผลต่อคุณภาพไบโอดีเซลที่ได้

## 2. การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลมีข้อดีคือ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูก และสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน เปลี่ยนกรดไขมันอิสระที่มีมากในน้ำมันให้กลายเป็นเอสเทอร์ได้ นอกจากนี้ยังสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันจากการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย ดังแสดงในรูปที่ 2.9

โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยา คือ เริ่มจากหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl Group) ของโมโนกลีเซอไรด์รับโปรตอนจากตัวเร่งปฏิกิริยากรดตามรูปในขั้นตอนที่ (1) หลังจากเสร็จสิ้นขั้นตอนที่ (1) แล้วจะทำให้โมเลกุลเกิดการจับตัว ดังขั้นตอนที่ (2) ส่วนในขั้นตอนที่ (3) แอลกอฮอล์จะเข้ามาทำปฏิกิริยากับโมเลกุลแล้วจะกำจัดกลีเซอรอลและโปรตอนออก ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ในขั้นตอนที่ (4) ส่วนกรดที่นิยมใช้ได้แก่ กรดซัลฟูริก กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริก และกรดซัลโฟนิก โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้



รูปที่ 2.9 กลไกของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Guan และคณะ [42] ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันข้าวโพดโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ในการศึกษาใช้กรด 3 ชนิด คือ P-toluenesulfonic (PTSA), Benzenesulfonic และ  $\text{H}_2\text{SO}_4$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากผลการศึกษาพบว่า P-toluenesulfonic ที่ความเข้มข้น 4 % สามารถให้เปอร์เซ็นต์ไบโอดีเซลสูงสุด 97.1% ที่อุณหภูมิ 80 °C ในเวลา 2 ชั่วโมง

Freedman และคณะ [43] ได้ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟูริกความเข้มข้น 1 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชเท่ากับ 30:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 65 °C พบว่ามีค่าร้อยละการแปรผันเป็นไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 99 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 50 ชั่วโมง แต่เมื่อใช้ชีวทานอลเป็นแอลกอฮอล์ เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 117 °C จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 3 ชั่วโมง และเมื่อใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 78 °C จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง

### 3. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst)

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เบสและกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะมีข้อยุ่งยากในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ และเกิดมลพิษจากน้ำเสียจากการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์จึงถูกพัฒนาขึ้นมา โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังต่อไปนี้

Dossin และคณะ [44] พบว่าข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์คือประหยัดต้นทุน ง่ายต่อการแยกออกจากของผสมโดยไม่ต้องใช้ตัวทำละลาย สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ มีการกัดกร่อนน้อยและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

ปัจจุบันนักวิจัยได้หันมาสนใจศึกษาเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เป็นของแข็งกับน้ำมันที่มีคุณภาพต่ำ เนื่องจากมีข้อจำกัด คือ เหมาะกับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงสามารถทำหน้าที่

เป็นตัวเร่งได้ดีทั้งกับปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน นอกจากนี้สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายอีกด้วย

#### 4. การใช้เอนไซม์ไลเปส

จากความต้องการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดหรือการเกิดสบู่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสกับน้ำมันที่คุณภาพไม่ดี ยุ่งยากต่อการแยกกลีเซอรอลและตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากระบบ นอกจากนี้ยังสิ้นเปลืองพลังงานในส่วนของความร้อน การใช้อุณหภูมิที่สูง ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือเอนไซม์จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่มีความเหมาะสมต่อการใช้วัตถุดิบที่สามารถหาได้โดยทั่วไป

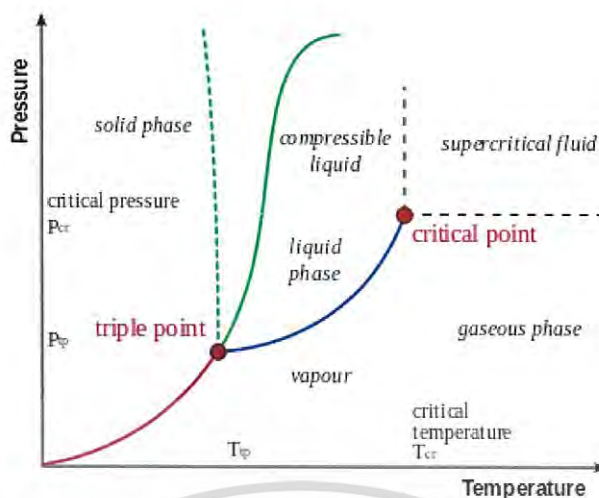
เอนไซม์ไลเปสจัดเป็นเอสไซม์ประเภท Triacylglycerol Acylhydrolases ตาม The International Union of Biochemistry (IUB) System ไลเปสที่แท้จริง (True Lipase) จะทำหน้าที่เร่งการย่อยสลายของโมเลกุลน้ำมันและไขมัน (Triacylglycerol) ได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นกรดไขมันอิสระ กลีเซอรอล โมโนกลีเซอรอล และกลีเซอรอล ไลเปสสามารถพบได้ทั่วไปทั้งใน พืช สัตว์ และจุลินทรีย์ โดยจุลินทรีย์เป็นแหล่งเอนไซม์ไลเปสที่สำคัญ เนื่องจากผลิตได้ง่าย การที่ไลเปสมีคุณสมบัติที่มีความคงทนต่อความเป็นกรด เบส อุณหภูมิสูง และมีความจำเพาะต่อสารตั้งต้น (Substrate) หลายชนิด จึงมีการนำเอนไซม์ชนิดนี้ไปใช้ในอุตสาหกรรมหลายชนิดได้แก่อุตสาหกรรมยาฆ่าแมลง น้ำยาซักล้าง เชื้อเพลิงชีวภาพ อาหาร เครื่องสำอาง และยา [45] ไลเปสได้รับความสนใจในการศึกษาเพื่อนำมาประยุกต์ใช้ในเทคโนโลยีชีวภาพ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสิ่งมีชีวิตตามธรรมชาติ มีความสามารถในการย่อยสลายไขมันที่มีโครงสร้างทางเคมีจำเพาะเจาะจงแล้วเอนไซม์ไลเปสยังสามารถสังเคราะห์เอสเทอร์ได้หลายชนิดขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ [46] จากรายงานในงานวิจัยหลายฉบับ พบว่าเอนไซม์ไลเปสสามารถให้ร้อยละการแปรผันเป็นไบโอดีเซลที่สูง โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

Nelson และคณะ [47] ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันกับแอลกอฮอล์สายโซ่สั้นโดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าประสิทธิภาพที่ดี โดยพบว่ามีร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่ได้สูงสุดเท่ากับร้อยละ 94.8 กับ 98.5

Dessat และคณะ [48] ได้ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดทานตะวันโดยใช้เอนไซม์ตรึงรูปในสารละลายอินทรีย์ n-Hexane พบว่าเมื่อใช้สารตั้งต้นในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอล เป็น 1:3 จะให้ปริมาณเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 65 %

#### 5. วิธีการผลิตแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

เนื่องจากปัญหาและข้อจำกัดหลายอย่างที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ดังนั้นจึงมีการคิดค้นวิธีการใหม่ที่ไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นมา วิธีการนี้คือ การใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต คือ ของไหลที่ ณ ขณะนั้นมีอุณหภูมิและความดันที่สูงกว่าจุดวิกฤต (Critical point) ของของไหลนั้น



รูปที่ 2.10 แสดงสถานะของของไหลที่อุณหภูมิและความดันใดๆ

ตารางที่ 2.4 อุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารบริสุทธิ์ต่างๆ

Chemical	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$P_c$ (MPa)
Water	374	22.05
$\text{CO}_2$	31	7.38
Methanol	240	8.09
Ethanol	241	6.3
1-Propanol	264	5.06
2-Propanol	235	4.76
Allyl Alcohol	267	5.62
Acetone	235	4.7
Hexane	234	3.02
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	235	6.35
toluene	320	4.22

ในกระบวนการที่ใช้ของไหลที่สถานะเหนือจุดวิกฤตจะต้องใช้ความดันและอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์สูง โดยมีค่าขึ้นอยู่กับคุณสมบัติทางเทอร์โมฟิสิกอล (thermophysical) ของของไหลนั้น เช่น อุณหภูมิและความดันวิกฤต ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (Dielectric) ความหนืด ความถ่วงจำเพาะ และความเป็นขั้ว ดังนั้นของไหลที่สถานะเหนือจุดวิกฤตที่จะนำมาใช้ควรมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เนื่องจากจะมีผลต่อจุดวิกฤตของของไหล ถ้าจุดวิกฤตของของไหลมีค่าต่ำจะสามารถถูกนำไปใช้ในกระบวนการที่มีอุณหภูมิและความดันไม่สูงมากนักได้ เพื่อประหยัดต้นทุนในการผลิต โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

Meei Mei Gui และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยสถานะแอลกอฮอล์เหนือจุดวิกฤต โดยใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ ได้ศึกษาเงื่อนไขในการทำปฏิกิริยาดังนี้ อุณหภูมิ 300-400  $^{\circ}\text{C}$  ที่เวลา 2-30 นาที และ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นอนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

น้ำมันปาล์ม 5-50:1 โดยได้เงื่อนไขที่ดีที่สุดสำหรับผลิตไบโอดีเซล คือ ที่อุณหภูมิ 349 °C ใช้เวลา 30 นาที และอัตราส่วนโดยโมลคือ 33 ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ 79.2 %

Kok Tat Tan และคณะ [49] ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลด้วยน้ำมันปาล์มโดยใช้สภาวะแอลกอฮอล์เหนือจุดวิกฤต ได้ทำการศึกษาเปรียบเทียบการผลิตด้วยแอลกอฮอล์ต่างชนิดกัน คือ เมทานอลและเอทานอล โดยใช้เงื่อนไขในการทำปฏิกิริยาดังนี้ ที่อุณหภูมิ 300-420 °C เวลาในการทำปฏิกิริยา 5-25 นาที และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลและน้ำมันปาล์ม 20-60 เป็นเงื่อนไขของเมทานอลและเอทานอลใช้เงื่อนไขดังนี้ อุณหภูมิ 300-400°C ที่เวลา 2-30 นาที และ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำมันปาล์ม 5-50:1 โดยได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ 81.5 และ 79.2 % ตามลำดับ

Hee-Yong Shin และคณะ [50] ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันหมูใช้แล้วด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต โดยศึกษาเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาดังนี้ ที่อุณหภูมิ 320-350 °C เวลา 5-20 นาที ความดัน 15-25 MPa อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลและน้ำมัน 30-60:1 และความเร็วใบกวน 0-1000 rpm โดยเมทิลเอสเทอร์ที่ได้สูงที่สุดจากน้ำมันหมูใช้แล้วคือ 89.91 % โดยใช้เงื่อนไขที่อุณหภูมิ 335 °C อัตราส่วนโดยโมล 45 ความดัน 20 MPa ที่เวลา 15 นาทีและความเร็วใบกวน 500 rpm

Amonrat Samnang และคณะ [51] ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต โดยเปรียบเทียบระหว่างน้ำมันที่มีค่าความเป็นกรดสูงสองชนิด คือ น้ำมันสบู่ดำกับน้ำมัน krating โดยพบว่าเงื่อนไขที่ดีที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยามีความสัมพันธ์กับปริมาณกรดไขมันอิสระ จากผลการทดลองน้ำมัน krating ซึ่งมีค่ากรดไขมันอิสระที่สูงได้ให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ 90.4 % ที่เงื่อนไข อุณหภูมิ 260 °C ความดัน 16 MPa ที่เวลา 10 นาที ในทางตรงกันข้ามไบโอดีเซลที่ได้จาก น้ำมันสบู่ดำ ให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ 84.6 % ที่อุณหภูมิ 320 °C ความดัน 15 MPa ที่เวลา 5 นาที โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเท่ากัน คือ 40:1

Kok Tat Tan และคณะ [52] ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากไตรกลีเซอไรด์และเมทิลอะซิเตตด้วยสภาวะเหนือจุดวิกฤต พบว่าเงื่อนไขที่ดีที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาคือ ที่อุณหภูมิ 399 °C อัตราส่วนเมทิลอะซิเตตกับน้ำมัน 30 mol/mol และเวลาทำปฏิกิริยา 59 นาที ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 97.6 %

Kunchana Bunyakit และคณะ [53] ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องจากน้ำมันมะพร้าวและน้ำมันจากแก่นปาล์มด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต เงื่อนไขที่ใช้ศึกษาคือ อุณหภูมิ 270, 300, 350 °C ความดัน 10 และ 19 MPa และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมัน 6-42 ซึ่งพบว่าเงื่อนไขที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลคือ ที่อุณหภูมิ 350 °C อัตราส่วนโดยโมล 42 และ เวลาในการทำปฏิกิริยา 400 วินาที เปอร์เซ็นเมทิลเอสเทอร์ที่ได้คือ 95 และ 96 %

S.M Ghoreishi และคณะ [54] ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้วโดยวิธีการใช้สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต โดยกำหนดเงื่อนไขในการทำปฏิกิริยาดังนี้ อุณหภูมิ 240-280 °C

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เวลาทำปฏิกิริยา 5-25 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน 10-50:1 พบว่าค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับทำปฏิกิริยาคือที่อุณหภูมิ 271.1 °C ความดัน 23.1 MPa ที่เวลา 20.4 นาที และอัตราส่วนโดยโมลคือ 33.8:1 ได้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงสุดที่ 95.27 %

สรุปได้ว่าการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤตและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จะต้องการอุณหภูมิและความดันที่สูงในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยการใช้แอลกอฮอล์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤตจะมี 2 ปฏิกิริยาเกิดขึ้นพร้อมกัน คือ ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันกับไตรกลีเซอไรด์ และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับกรดไขมันอิสระ โดยวิธีการนี้มีข้อดีกว่าวิธีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสั้นกว่า ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์มากกว่า กระบวนการแยกและเพิ่มความบริสุทธิ์ให้ไบโอดีเซลทำได้ง่าย และไม่มีข้อจำกัดในเรื่องของน้ำและกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมัน นอกจากนี้พบว่ากรรมวิธีในระบบกลับช่วยให้ไบโอดีเซลและกลีเซอรอลแยกออกจากกันได้ง่ายขึ้น จากการศึกษาของไหลเหล่านี้มีคุณสมบัติในการแพร่และการถ่ายเทมวลดีกว่าของเหลว ส่วนคุณสมบัติในการทำละลายเทียบเท่ากับของเหลวทำให้มีปริมาณผลิตภัณฑ์สูง แต่เนื่องจากความต้องการใช้สถานะในการทำปฏิกิริยาที่ความดันและอุณหภูมิที่สูง จึงทำให้สิ้นเปลืองพลังงานและต้นทุนในการผลิต

ตารางที่ 2.5 เปรียบเทียบการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีต่างๆ [38]

ปัจจัย	กระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบส	กระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด	กระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ	กระบวนการของไหลที่สถานะเหนือจุดวิกฤต
อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา	60 ถึง 70	60 ถึง 90	30 ถึง 40	ขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้
กรดไขมันอิสระในวัตถุดิบ	ทำให้เกิดสบู่และจะทำให้ร้อยละการแปลงผันลดลง	สามารถเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้	สามารถเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้	สามารถเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้
น้ำในวัตถุดิบ	รบกวนปฏิกิริยา	รบกวนปฏิกิริยา	ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา	ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา
ปริมาณไบโอดีเซลการแยกกลีเซอรอล	ปานกลาง ยาก	ปานกลาง ยาก	สูง ง่าย	สูง ง่าย
การเพิ่มความบริสุทธิ์ให้ไบโอดีเซล	ใช้กระบวนการล้างด้วยน้ำร้อนหรือใช้กระบวนการล้างด้วยรีเวิร์สออสโมซิสซ้ำ	ใช้กระบวนการล้างด้วยรีเวิร์สออสโมซิสซ้ำ	ไม่ต้องมี	ไม่จำเป็น แต่อาจต้องกลั่นเอาแอลกอฮอล์ที่หลงเหลือออก
ต้นทุนในการผลิต	ถูก	ถูก	แพงเนื่องจากโลหะราคาสูง	แพงเนื่องจากต้องควบคุมกระบวนการที่ความดันและอุณหภูมิที่สูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.7 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซล

เนื่องจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากสภาวะเหนือจุดวิกฤต จะมีปัจจัยที่เกี่ยวข้องดังนี้

### 2.7.1 ชนิดของแอลกอฮอล์

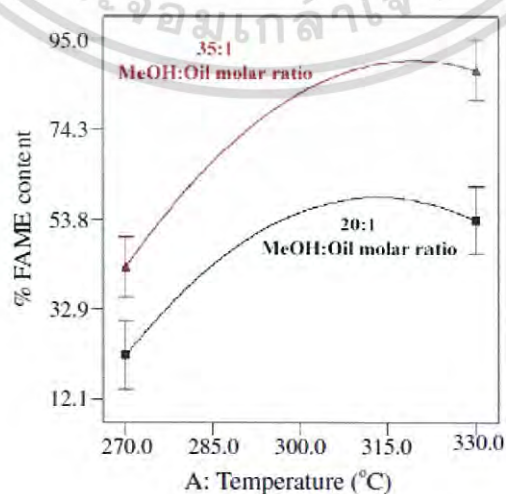
ชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเหนือจุดวิกฤต โดยชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้นั้นจะส่งผลต่อปริมาณของไบโอดีเซลที่ได้ โดย Kok Tat Tan และคณะ [55] ได้ทำการทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยสภาวะแอลกอฮอล์เหนือจุดวิกฤตโดยใช้เมทานอลและเอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ ซึ่งผลจากการศึกษาพบว่าการใช้เมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตจะทำให้ได้ไบโอดีเซลที่มากกว่าการใช้เอทานอล โดยจะแสดงเงื่อนไขในการผลิตดังตารางข้างล่างนี้

ตารางที่ 2.6 เปรียบเทียบผลการศึกษาระหว่างการใช้เมทานอลและเอทานอล

	Supercritical methanol	Supercritical ethanol
Reaction time (min)	16	29
Reaction temperature (°C)	379	349
Molar ratio	40	33
FAME (%)	81.5	79.2

### 2.7.2 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

อุณหภูมิเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลในปฏิกิริยาที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต โดย Sawangkeaw และคณะ [56] ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากเมล็ดปาล์มกับเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ที่อุณหภูมิ 270-350 °C ผลการศึกษาพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจากอุณหภูมิ 270 °C จนถึง 315 °C ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เพิ่มสูงสุด และลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 325 °C เป็น 350 °C

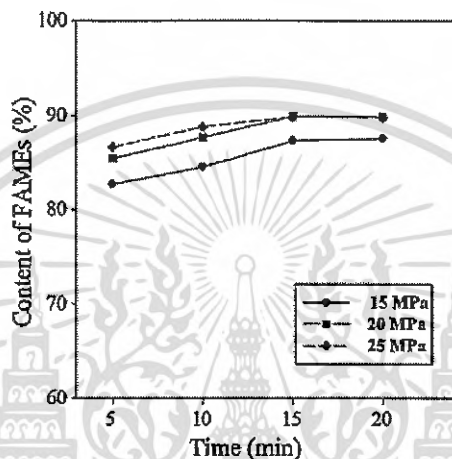


รูปที่ 2.11 แสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์กับอุณหภูมิต่างๆในการทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์โดยสำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ มีอยู่ภายใต้เงื่อนไขข้อยกเว้นด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.7.3 ความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

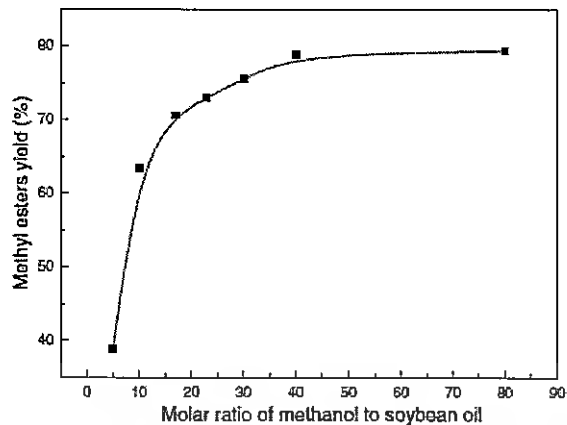
Hee และคณะ [50] ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันหมู่อัดด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต จากผลการทดลองความดันมีผลเป็นบวกกับเมทิลเอสเทอร์เมื่อเพิ่มขึ้น แต่ก็มีผลกระทบเพียงเล็กน้อยต่อการเพิ่มขึ้นของเมทิลเอสเทอร์ จากรูปที่ 2.12 แสดงให้เห็นว่าที่ความดัน 20 และ 25 MPa เมื่อทำปฏิกิริยาได้ 15 นาที ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ไม่มีความแตกต่างกันแล้ว



รูปที่ 2.12 แสดงผลกระทบของความดันต่อเมทิลเอสเทอร์

### 2.7.4 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์

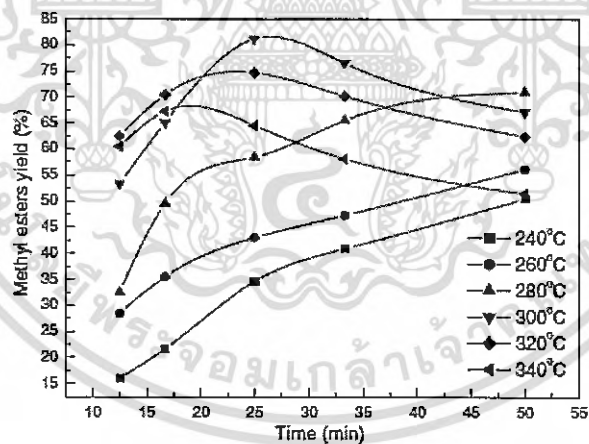
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำมัน เป็นตัวแปรหนึ่งที่สำคัญที่สุดที่มีผลต่อการผลิต ไบโอดีเซล โดยในกระบวนการผลิตโดยใช้สภาวะเหนือจุดวิกฤต เมื่อใช้อัตราส่วนแอลกอฮอล์กับน้ำมันที่ต่ำจะทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์ที่น้อย แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนแอลกอฮอล์กับน้ำมันเพิ่มมากขึ้น เมทิลเอสเทอร์จะเพิ่มขึ้นตาม แต่เมื่อถึงจุดๆหนึ่งต่อให้อัตราส่วนแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น เมทิลเอสเทอร์ก็จะคงที่ดังที่ He และคณะ [57] ได้ทำการทดลอง แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 แสดงผลกระทบบอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันกับปริมาณเมทิลเอสเทอร์

### 2.7.5 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานั้นมีผลต่อการผลิตไบโอดีเซล โดย he และคณะ [57] ได้ทำการทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต ได้ศึกษาผลกระทบระหว่างระยะเวลาในการทำปฏิกิริยากับปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ที่เวลา 10-55 นาที ที่อุณหภูมิ 240-340 °C พบว่าที่เวลา 25 นาที อุณหภูมิ 300 ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดที่ 82 % แต่เมื่อทำปฏิกิริยาต่อหน้าที่ที่ 25-50 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ลดลงตามลำดับ



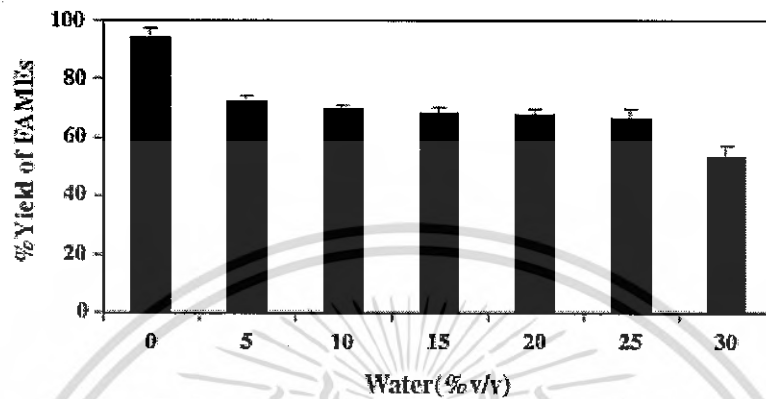
รูปที่ 2.14 แสดงผลกระทบของระยะเวลากับปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ณ อุณหภูมิต่างๆ

### 2.7.6 ปริมาณน้ำในน้ำมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ปริมาณน้ำในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยามีผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ได้ โดยการมีน้ำในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยานั้นจะส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์ของผลผลิตสูงสุดที่ได้ในการผลิตไบโอดีเซลทุกชนิด ยกเว้นการผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต โดย Duangkamol และคณะ [26] ได้ทำการศึกษามลของปริมาณน้ำในน้ำมันที่นำมาผลิตไบโอดีเซล โดยในการศึกษาได้ทำการเปรียบเทียบการผลิตไบโอดีเซลแบบทรานเอสเทอร์ฟิเคชันสองขั้นตอนและปฏิกิริยาที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ซึ่งการศึกษาในครั้งนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

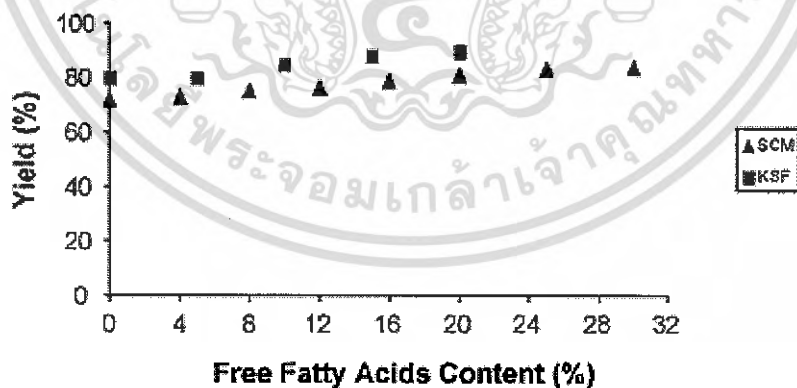
สามารถอธิบายได้ว่าปริมาณน้ำในน้ำมันที่นำมาผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตนี้มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลโดยได้ศึกษาปริมาณน้ำในปฏิกิริยาตั้งแต่ 0-30% จากผลการทดลองพบว่า เมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้นเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ลดต่ำลงตามปริมาณที่เพิ่มขึ้น



รูปที่ 2.15 แสดงผลกระทบน้้ำต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์

### 2.7.7 ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยานั้น มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลเช่นเดียวกับปริมาณน้ำในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยา โดย Tan และคณะ [52] ได้ทำการศึกษาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยา พบว่าปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันจะไม่มีผลต่อการผลิตที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ทำให้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ไม่แตกต่างตามปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยา



รูปที่ 2.16 เปอร์เซนต์เมทิลเอสเทอร์ต่อปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยาที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.8 การวางแผนการทดลอง (Design of Experiment)

การออกแบบหรือวางแผนการทดลอง หมายถึงโครงสร้างทั่วไปของการทดลอง ซึ่งประกอบด้วยจำนวนตัวแปรอิสระ จำนวนสภาพการณ์การทดลอง และพิจารณาว่าจะใช้กลุ่มตัวอย่างต่างกันในทุกสถานะการทดลองหรือไม่ โดยแบบการทดลองจะทำหน้าที่ 2 อย่าง หน้าที่ที่ 1 คือ สร้างสถานะการทดลองต่างๆสำหรับเปรียบเทียบกันตามที่ระบุไว้ในสมมติฐานทางการวิจัยหรือสมมติฐานทางการทดลอง หน้าที่อย่างี่ 2 คือ ทำให้สามารถใช้การวิเคราะห์ทางสถิติเพื่อทำให้แปลผลการทดลองได้อย่างมีความหมาย [58] หรือหมายถึงวิธีการจัดหน่วยทดลองให้แก่ทรีทเมนต์ โดยอาศัยวิธีการสุ่ม (Randomization) ควรเลือกแผนการทดลองให้เหมาะสมกับเรื่องที่กำลังศึกษา กล่าวคือต้องพิจารณาว่าในการทดลองสามารถหาหน่วยทดลอง (Experiment unit) ให้มีความสม่ำเสมอกันได้หรือไม่ การใช้แผนทดลองแบบสุ่มตลอด (Completely Randomization Design) ก็เพียงพอแต่ถ้าหาหน่วยทดลองที่มีความสม่ำเสมอไม่ได้ ก็จะต้องพิจารณาต่อไปว่าลักษณะของหน่วยทดลองที่แตกต่างกันนั้นก็มีลักษณะ เช่นมีเพียงหนึ่งลักษณะ ก็ใช้ลักษณะนั้นเป็นบล็อก โดยใช้แผนการทดลองแบบสุ่มในบล็อกสมบูรณ์ (Randomized Complete Block Design) ดังนั้นการวางแผนการทดลองจึงไม่จำเป็นที่จะต้องเลือกใช้แผนการทดลองที่มีความยากมากกว่าเสมอไป เพราะนอกจากจะไม่เกิดผลในแง่ของการเพิ่มความเชื่อถือได้ในการทดสอบแล้ว ยังจะทำให้เสียเวลาและค่าใช้จ่ายในการวางแผนการทดลองและวิเคราะห์ข้อมูลเกินความจำเป็นด้วย แผนการทดลองแต่ละชนิดอาจจะถือได้ว่ามีประสิทธิภาพไม่แตกต่างกัน ถ้าเลือกใช้แผนการทดลองนั้นๆให้เหมาะสมกับเรื่องที่จะต้องการศึกษา [59]

### 2.8.1 พื้นผิวผลตอบสนอง (Response Surface Methodology)

วิธีการพื้นผิวผลตอบสนอง (Response Surface Methodology, RSM) เป็นการรวบรวมเอาเทคนิคทั้งทางคณิตศาสตร์ และทางสถิติที่มีประโยชน์ต่อการสร้างแบบจำลองและการวิเคราะห์ปัญหาโดยที่ผลตอบสนองที่เราสนใจขึ้นอยู่กับหลายตัวแปร และเรามีวัตถุประสงค์ที่จะหาค่าที่ดีที่สุดของผลตอบสนองนี้ ตัวอย่างเช่น ในการทดลองเราสมมติตัวแปร  $x_1$  และ  $x_2$  และต้องการหาฟังก์ชันที่สัมพันธ์ระหว่างตัวแปรทั้งสองดังนี้

$$y = f(x_1, x_2) + \varepsilon \quad (2.1)$$

โดยที่  $\varepsilon$  คือค่าความผิดพลาดของผลตอบสนอง  $y$  ที่เป็นผลมาจากการทดลอง ถ้าเรากำหนดว่า  $E(y) = f(x_1, x_2) = \eta$  ดังนั้น เราสามารถเขียนสมการของพื้นผิวผลตอบสนองได้คือ

$$\eta = f(x_1, x_2) \quad (2.2)$$

ซึ่งเราเรียกว่า “พื้นผิวผลตอบสนอง (Response Surface)”

โดยมากเราจะแสดงพื้นผิวผลตอบในรูปแบบของกราฟฟิก ตัวอย่างในรูปที่ 17 (ซ้าย) โดยที่  $\eta$  จะถูกพล็อตกับระดับของ  $x_1$  กับ  $x_2$  เพื่อที่จะช่วยให้เรามองรูปร่างของพื้นผิวผลตอบสนองได้ดียิ่งขึ้น โดยมากแล้วเราจะพล็อตเส้นโครงร่าง (Contour plot) ของพื้นผิวผลตอบสนองดังแสดงในรูป

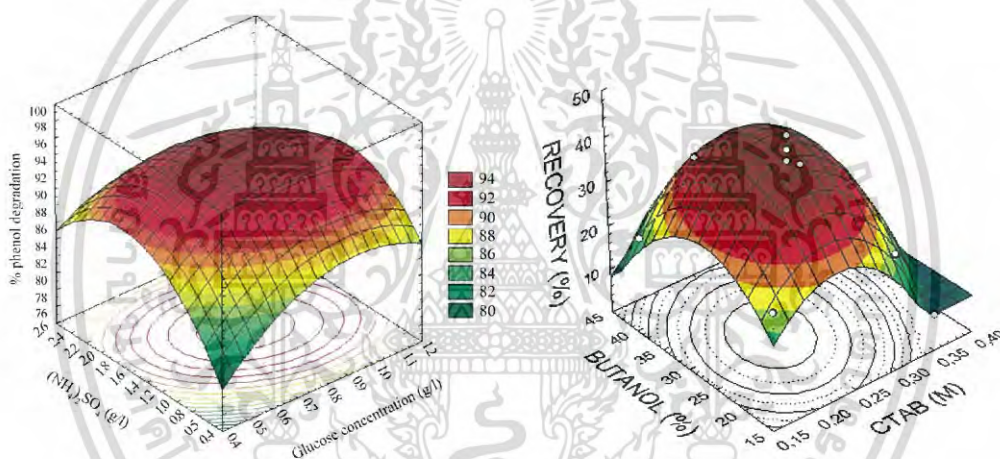
ที่ 17 (ขวา) ในการสร้างเส้นโครงร่างเช่นนี้ เส้นที่มีค่าของผลตอบสนองคงที่จะถูกวาดอยู่บนระนาบ  $x_1$  และ  $x_2$  เส้นโครงร่างแต่ละเส้นจะมีความสูงของพื้นผิวผลตอบสนองที่เท่ากันค่าหนึ่ง

ในปัญหาเกี่ยวกับพื้นผิวผลตอบสนองส่วนมากจะไม่ทราบความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองและตัวแปรอิสระ ดังนั้น ขั้นตอนแรกคือ จะต้องหาตัวประมาณที่เหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวแทนสำหรับแสดงความสัมพันธ์ที่แท้จริงระหว่าง  $y$  และเซตของตัวแปรอิสระ ซึ่งตามปกติแล้วจะใช้ฟังก์ชันพหุนามที่มีกำลังต่ำๆ ที่อยู่ภายใต้อาณาเขตบางส่วนของตัวแปรอิสระ ถ้าแบบจำลองของผลตอบสนองมีความสัมพันธ์เป็นแบบเชิงเส้นกับตัวแปรอิสระ ฟังก์ชันที่จะใช้ในการประมาณความสัมพันธ์นี้ก็คือแบบจำลองกำลังหนึ่ง

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2.3)$$

แต่ถ้ามีส่วนโค้งเข้ามาเกี่ยวข้องกับในระบบ จะใช้ฟังก์ชันพหุนามที่มีกำลังสูงขึ้น เช่น พหุนามกำลังสอง

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_2 x_i^2 + \dots + \sum \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.4)$$



รูปที่ 2.17 (ซ้าย) พื้นผิวผลตอบสนองแบบ 3 มิติ  
(ขวา) กราฟเส้นโครงร่างของพื้นผิวผลตอบสนอง

## 2.8.2 การวางแผนการทดลองสำหรับ RSM

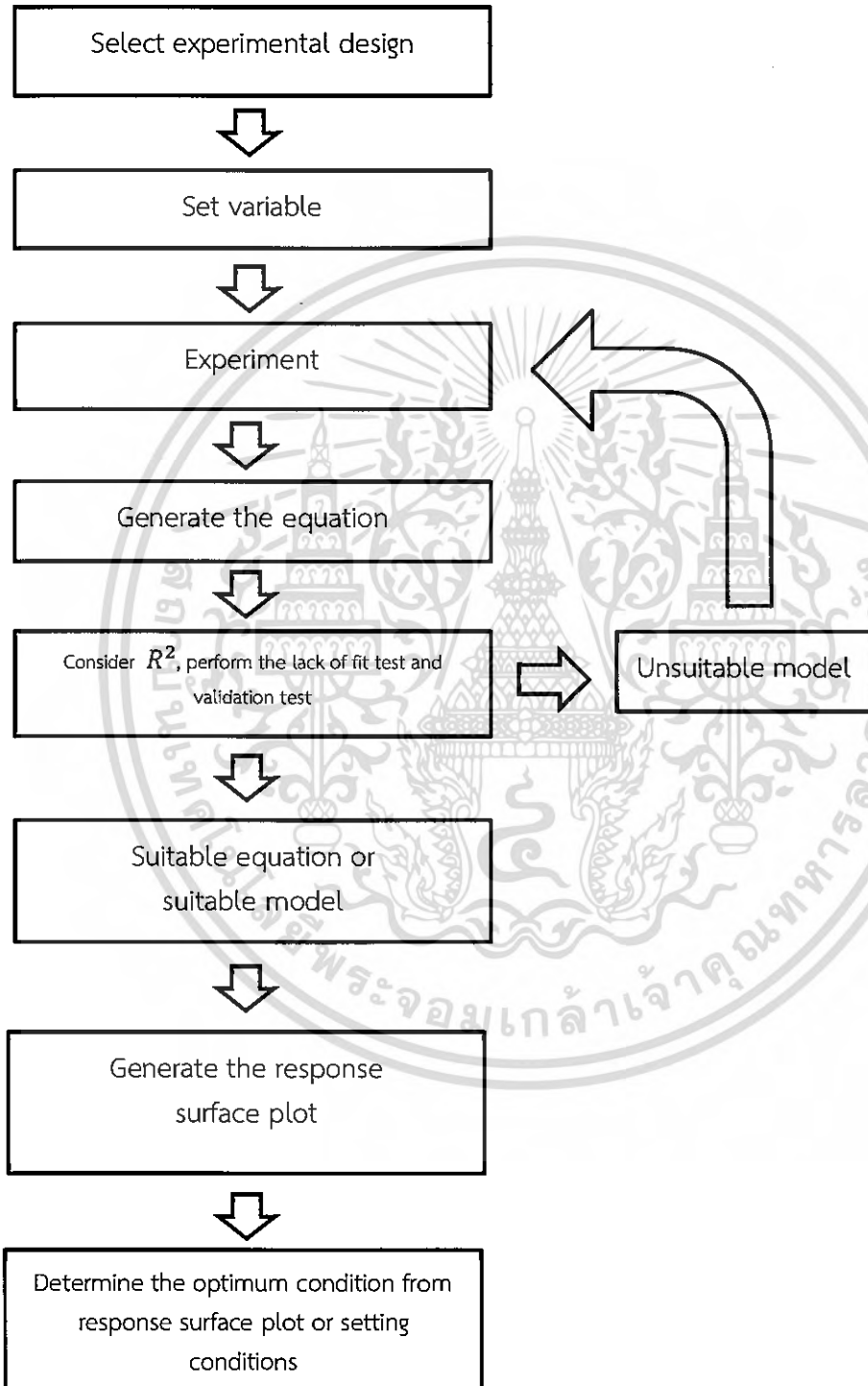
นิยมใช้ในการทดลองแบบแฟคทอเรียล การทดลองแฟคทอเรียลบางส่วน (fractional factorial) การทดลองแบบหมุน (Rotatable design), Central composite design (CCD), Box-bohnken design และการทดลองแบบผสม (Mixture design) ทั้งนี้การใช้การทดลองแบบใดขึ้นอยู่กับข้อจำกัดต่างๆ ชนิดของแบบจำลองที่จะเลือกใช้ และชนิดของตัวแปรต่างๆ ว่าเป็นตัวแปรในขั้นตอนของการพัฒนาสูตรหรือกรรมวิธี

### 2.8.2.1 การทดลองสำหรับใช้แบบจำลองอันดับ 1 (first order model)

1. การทดลองแฟคทอเรียล
2. การทดลองแฟคทอเรียลบางส่วน ซึ่งปัจจัยหลักไม่ aliase ซึ่งกันและกัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3. การใช้แฟคทอเรียล 2 ระดับ (2 level factorial) ต้องระวังในการใช้แบบจำลองอันดับหนึ่ง (first order model) เพราะจะไม่สนใจพจน์ที่เป็นผลคูณระหว่างปัจจัยหลัก (cross product หรือ interaction term) ควรจะแน่ใจว่าปัจจัยที่นำมาศึกษาไม่มีความสัมพันธ์กัน



รูปที่ 2.18 แสดงไดอะแกรมขั้นตอนการวางแผนการทดลอง

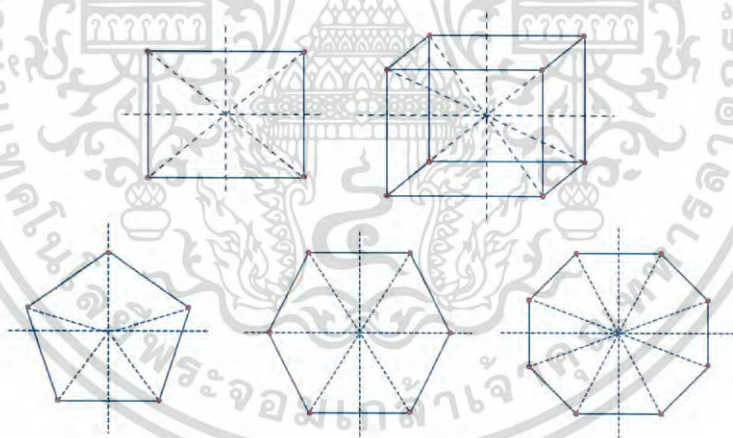
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2.8.2.2 แบบการทดลองสำหรับใช้แบบจำลองอันดับ 2 (second order model)

1. การทดลองแฟคทอเรียล ใน CRD หรือ RBD ซึ่งจะรวมผลคูณระหว่างปัจจัยหลัก (cross product)
2. การทดลองแฟคทอเรียล ใน CRD หรือ RBD
3. การทดลองแฟคทอเรียลบางส่วนใน CRD หรือ RBD
4. Rotatable design
5. Central composite design
6. mixture design

## 2.8.2.3 Rotatable design

เป็นการออกแบบการทดลองที่ทุกๆระดับห่างจากจุดกลางของรูปเรขาคณิตที่ใช้เป็นพื้นฐานในการสร้างสิ่งทดลองเป็นระยะเท่ากัน ซึ่งโดยทั่วไปแล้วการสร้างสิ่งทดลองจะมีพื้นฐานมาจากรูปเรขาคณิตที่สมมาตรกัน เช่น จากทรงกลม, วงกลม, สี่เหลี่ยมจัตุรัส หรือลูกบาศก์โดยที่ค่าพิกัดของที่มุมต่างของรูปทรงเรขาคณิตจะถูกนำมาใช้เป็นค่า code value (+1:สูง, 0:กลาง, -1:ต่ำ) ตามรูปที่ 2.19 และแสดงในตารางที่ 2.7 การทดลองแฟคทอเรียล  $2^k$  ทุกอัน เป็น rotatable แต่การทดลองแฟคทอเรียล  $3^k$  บางชนิดเท่านั้นที่เป็น rotatable design



รูปที่ 2.19 การวางแผนแบบ rotatable design 2 ปัจจัย

ตารางที่ 2.7 ค่าของ coded level ใน rotatable design (2 ปัจจัย)

จำนวน ทดลอง	Square		Pentagon		Hexagon		Octagon	
	$X_1$	$X_2$	$X_1$	$X_2$	$X_1$	$X_2$	$X_1$	$X_2$
1	-1	-1	0	1	1	0	1	0
2	-1	1	0.951	0.309	0.500	0.866	0.707	0.707
3	1	-1	0.588	-0.809	-0.500	0.866	0	1
4	1	-1	-0.588	-0.809	-1	0	-0.707	0.707

เอกสารนี้ 5 เอกสารที่สงวนไว้สำหรับการ -0.951 เพื่อ 0.309 มาหา -0.55 มอนู 0.866 ไปใช้ 1 โยชนด 0 การค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

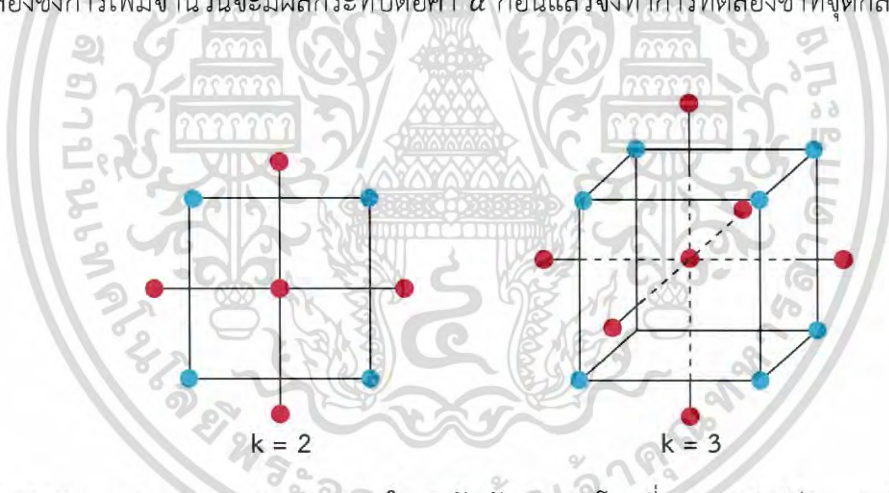
ตารางที่ 2.7 ค่าของ coded level ใน rotatable design (2 ปัจจัย) (ต่อ)

6					0.500	0.866	0.707	-0.707
7							0	-1
8							-0.707	-0.707

#### 2.8.2.4 Central composite design (CCD)

เป็นการทดลองที่เพิ่มสิ่งที่ทดลองระหว่างรับของปัจจัยให้มากขึ้นเพื่อต้องการใช้แบบจำลองอันดับสูงจากเดิมที่ใช้ได้เพียงแค่อันดับหนึ่งเป็นอันดับสองหรือสาม วิธีการสร้างสิ่งทดลองอย่างง่าย ให้เริ่มจากการสร้างสิ่งทดลองจากแฟคทอเรียล  $2^k$  แล้วเพิ่มจุดบนแกน coordinate โดยมีค่า code level  $\pm \alpha$  (รูปที่ 2.20) ตารางที่ 2.8 และ 2.9 หลังจากนั้นเพิ่มจำนวน  $m$  ที่จุดกลาง  $(0,0,0,\dots,0)$  หลังจากนั้นสุ่มแต่ละสิ่งทดลองไปยังแต่ละหน่วยทดลอง จำนวนสิ่งทดลองทั้งหมด ( $n$ ) จะมีค่า =  $2^k + 2k + m$  ซึ่ง  $n < 3^k$  เสมอ และถ้า  $\alpha F^{1/4}$   $F =$  จำนวนของสิ่งทดลองจากแฟคทอเรียลที่ใช้ เช่น แฟคทอเรียล  $2^k$ , ค่า  $F=4$ ) CCD นี้จะเป็น rotatable design ด้วย

การทดลอง CCD นี้นิยมทำซ้ำที่ระดับกลางของปัจจัยเพื่อใช้ประมาณความคลาดเคลื่อนของการทดลองซึ่งการเพิ่มจำนวนจะมีผลกระทบต่อค่า  $\alpha$  ก่อนแล้วจึงทำการทดลองซ้ำที่จุดกลาง



รูปที่ 2.20 Central composite design ใน 2 ปัจจัย ( $k=2$ ) โดยที่  $\alpha = (2^2)^{1/4} = 1.414$  และ 3 ปัจจัย ( $k=3$ ) โดยที่  $\alpha = (2^3)^{1/4} = 1.68$

ตารางที่ 2.8 ค่าของ code level ใน Central composite design (2 ปัจจัย)  $\alpha = 1.414$

จำนวนทดลอง (Run no.)	Code level	
	ปัจจัย X1	ปัจจัย X2
1	+1	+1
2	+1	-1
3	-1	+1
4	-1	-1
5	$+\alpha = +1.414$	0

ตารางที่ 2.8 ค่าของ code level ใน Central composite design (2 ปัจจัย)  $\alpha = 1.414$  (ต่อ)

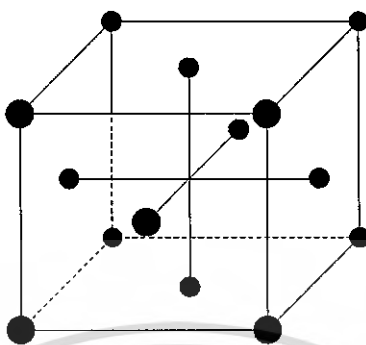
6	0	$+\alpha = +1.414$
7	$-\alpha = -1.414$	0
8	0	$-\alpha = -1.414$
9	0	0
10	0	0
11	0	0
12	0	0
13	0	0

ตารางที่ 2.9 ค่าของ Code level ใน Central composite design (3 ปัจจัย)  $\alpha = 1.68$ 

จำนวนทดลอง (Run no.)	Code level		
	ปัจจัย X1	ปัจจัย X2	ปัจจัย X3
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	+1	+1
5	+1	-1	-1
6	+1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8	+1	+1	+1
9	-1.68	0	0
10	+1.68	0	0
11	0	-1.68	0
12	0	+1.68	0
13	0	0	-1.68
14	0	0	+1.68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0

ในบางกรณีที่มี  $\alpha = 1$  ซึ่งแต่ละจุดของการทดลองที่เพิ่มขึ้นจะอยู่บนแต่ละด้านของลูกบาศก์ของ  $2^3$  แฟคทอเรียล, Design แบบนี้จะเรียกว่า Face-centered central composite design ซึ่งจะเห็นว่าจำนวนระดับในแต่ละปัจจัยจะน้อยลงไป เช่น จากตัวอย่าง ถ้าใช้ central composite design จะมี 5 ระดับ (-1.68, -1, 0, +1, +1.68) แต่ถ้าวางแผนแบบ face-centered central

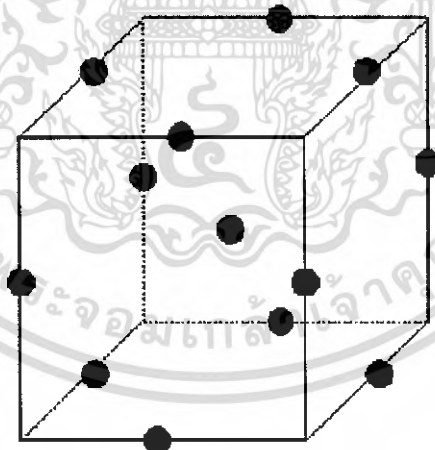
composite design จะลดลงเหลือ 3 ระดับ (-1, 0, +1) ซึ่งจะช่วยลดจำนวนตัวอย่างลงเป็นอย่างมาก ทำให้ประหยัดทั้งเวลาและค่าใช้จ่ายในการทดสอบ



รูปที่ 2.21 Face-centered central composite design ใน 3 ปัจจัย

#### 2.8.2.5 Box-Behnken design

เป็นอีกแผนการทดลองที่เป็นทางเลือกอย่างหนึ่งของ  $3^k$  แฟคทอเรียล การออกแบบการทดลองดังกล่าวได้มาจาก  $2^k$  แฟคทอเรียลและ BIB ผลก็คือ ทำให้ใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น ข้อควรระวังของ Box-bohnken deign ก็คือว่าไม่มีการทดลองที่จะทดสอบที่ระดับสูงสุดหรือต่ำสุดของปัจจัย ตัวอย่างของ Box-Bohnken Design แสดงในตารางที่ 2.10



รูปที่ 2.22 Three factor Box-Bohnken design (Code factor levels)

ตารางที่ 2.10 Box-Bohnken design 3 ปัจจัย

จำนวนทดลอง (Run no.)	Code level		
	X1	X2	X3
1	-1	-1	0
2	-1	+1	0
3	+1	-1	0

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับภายในงานเพื่อลดหรือขจัดความเข้าใจที่ไม่ถูกต้องในเชิงใดก็ได้โดยไม่ยินยอมด้วยประการ  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 2.10 Box-Bohnken design 3 ปัจจัย (ต่อ)

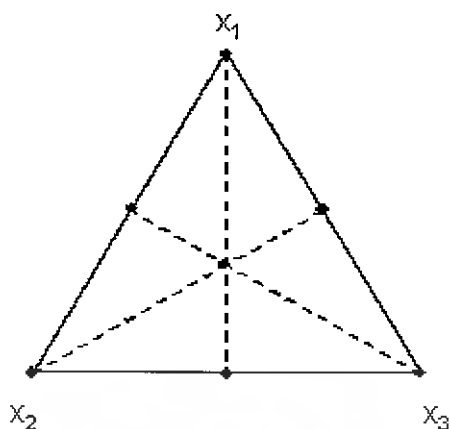
4	+1	+1	0
5	-1	0	-1
6	-1	0	+1
7	+1	0	-1
8	+1	0	+1
9	0	-1	-1
10	0	-1	+1
11	0	+1	-1
12	0	+1	+1
13	0	0	0
14	0	0	0
15	0	0	0

ตารางที่ 2.11 Box-Bohnken design 4 ปัจจัย

จำนวนทดลอง (Run no.)	Code level			
	X1	X2	X3	X4
1-4	$\pm 1$	$\pm 1$	0	0
5-8	$\pm 1$	0	$\pm 1$	0
9-12	$\pm 1$	0	0	$\pm 1$
13-16	0	$\pm 1$	$\pm 1$	0
17-20	0	$\pm 1$	0	$\pm 1$
21-24	0	0	$\pm 1$	$\pm 1$
25-27	0	0	0	0

#### 2.8.2.6 Mixture design

เป็นแผนการทดลองที่ใช้สำหรับการทดลองที่มี 2 ปัจจัยขึ้นไป เหมาะสำหรับในขั้นตอนของการพัฒนาสูตรหรือนิยมใช้ศึกษาทีละ 3 ปัจจัย แบบการทดลองมีพื้นฐานมาจากกรุปสามเหลี่ยมด้านเท่าและมีสเกลที่เรียกว่า Trilinear coordinate system ดังแสดงที่รูปที่ 2.23 โดยที่ฐานของแต่ละแกนของปัจจัยจะมีค่าเท่ากับ 0 ในขณะที่จุดยอดของปัจจัยมีค่าเท่ากับ 1 ตัวอย่างของ



รูปที่ 2.23 Simplex design

ตารางที่ 2.12 ค่า Coded value ของ simplex centroid design (3,2)

จำนวนทดลอง	X1	X2	X3
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	1/2	1/2	0
5	1/2	0	1/2
6	0	1/2	1/2

ตารางที่ 2.13 ค่า Coded value ของ simplex-lattice design (3,3)

จำนวนทดลอง	X1	X2	X3
1	1	0	0
2	0	1	0
3	0	0	1
4	2/3	1/3	0
5	2/3	0	1/3
6	1/3	0	1/3
7	1/3	0	2/3
8	0	2/3	1/3
9	0	1/3	2/3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 2.8.3 การวิเคราะห์ทางสถิติ

#### 2.8.3.1 การวิเคราะห์การถดถอยแบบพื้นผิวตอบสนอง (Response Surface Regression Analysis)

ในการวิเคราะห์การถดถอย จะเรียกตัวแปรที่สนใจจะวิเคราะห์ว่า ตัวแปรตาม (Dependent Variable : Y) ส่วนตัวแปรที่แทนปัจจัยต่างๆที่ทำให้ค่าของตัวแปรตามมีการเปลี่ยนแปลง หรือค่าของตัวแปรตามขึ้นอยู่กับค่าของตัวแปรที่แทนปัจจัยต่างๆจะเรียกตัวแปรที่แทนปัจจัยต่างๆว่า ตัวแปรอิสระ (Independent Variable : X) ตัวแปรอิสระอาจจะมีลักษณะต่างๆกันตามชื่อที่กำหนด เช่น ตัวแปรปัจจัย ตัวแปรตมมี ตัวแปรเวลา ตัวแปรตรีโกณมิติ เป็นต้น [60] โดยมุ่งเน้นที่จะพยากรณ์ตัวแปรตามด้วยค่าความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตามและตัวแปรอิสระ ซึ่งเรียกว่า ค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย (Regression Coefficient) การหาค่าสัมประสิทธิ์การถดถอยจะทำให้หลังจากที่ได้สร้างหรือกำหนดรูปแบบของความสัมพันธ์ (Model) [61] ซึ่งในการออกแบบการทดลองแบบ Response Surface Methodology นั้นมีรูปแบบจำลองอยู่ 4 แบบจำลองคือ Linear model, Linear + interaction model, Linear + square model และ Full quadratic model

#### 2.8.3.2 ค่าวัดลักษณะของข้อมูล

การสรุปลักษณะของข้อมูลหนึ่งจะใช้ค่าสถิติที่สำคัญที่แบ่งได้เป็นกลุ่ม ดังนี้

- ค่าวัดแนวโน้มสู่ส่วนกลาง (Measure of Central Tendency) เช่น ค่าเฉลี่ย (Mean) ค่ามัธยฐาน (Median) ค่าฐานนิยม (Mode)
- ค่าวัดการกระจาย (Measure of Dispersion) เช่น ส่วนเบี่ยงเบนมาตรฐาน (Standard Deviation) ค่าความแปรปรวน (Variance) ค่าสัมประสิทธิ์การกระจาย (Coefficient of Variation) ค่าพิสัย (Range)
- ค่าวัดความเบ้และโด่ง (Measure of Skewness and Kurtosis)
- ค่าวัดตำแหน่ง (Measure of Relative Standing) เช่น ค่าเปอร์เซ็นต์ไทล์ (Percentile) ค่าควอนไทล์ (Quantile) ค่าควาไทล์ (Quartile)

#### 2.8.3.3 วิธีการพิจารณาความเหมาะสมของแบบจำลอง

เนื่องจากแบบจำลองสำหรับการออกแบบ Response Surface methodology ซึ่งใช้อธิบายความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรตามและตัวแปรอิสระมีอยู่ 4 รูปแบบ ดังนั้นการที่จะนำรูปแบบใดมาใช้อธิบายความสัมพันธ์ควรจะต้องมีหลักการในการเลือกแบบจำลองที่มีความเหมาะสม โดยพิจารณาจากค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of determination :  $R^2$ ) และค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (Standard Error : SE) โดยมีหลักการดังต่อไปนี้

- พิจารณาค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination :  $R^2$ )

ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจมีค่าอยู่ระหว่าง 0-1 ตัวแบบจำลองที่ดีควรจะได้ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจสูงๆ นั่นคือ ใกล้เคียง 1 หรือเท่ากับ 1 ซึ่งแสดงว่าตัวแปรอิสระที่อยู่ในตัวแบบจำลองสามารถอธิบายการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรตามได้ดี

-พิจารณาค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐาน (Standard Error : SE)

ค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐานควรมีค่าน้อย แสดงว่าตัวแบบจำลองที่นำมาใช้มีความเหมาะสมค่อนข้างมาก และถ้าในกรณีที่ค่าความคลาดเคลื่อนมาตรฐานมีค่าเท่ากับศูนย์ แสดงว่าตัวแบบจำลองมีความเหมาะสมที่สุด

#### 2.8.3.4 วิธีการทดสอบสมมติฐานเกี่ยวกับค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย

เป็นการตรวจสอบว่าตัวแปรอิสระแต่ละตัว ที่นำมาใช้ในแบบจำลองสามารถนำมาใช้พยากรณ์ตัวแปรตามได้หรือไม่ โดยการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย ( $\beta_i$ ) มีการทดสอบ 2 กรณี ดังนี้

-การทดสอบค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย ( $\beta_i$ ) ของตัวแปรอิสระแต่ละตัวโดยกำหนดสมมติฐาน ดังนี้

$H_0: \beta_i = 0$  หรือตัวแปรอิสระที่  $i$  ไม่มีอิทธิพลต่อตัวแปรตาม

$H_1: \beta_i \neq 0$  หรือตัวแปรอิสระที่  $i$  มีอิทธิพลต่อตัวแปรตาม

ค่าสถิติที่ใช้ทดสอบที่ t-test หรือสามารถพิจารณาค่า p-value ก็ได้ โดยผู้ทดสอบกำหนดระดับนัยสำคัญ ( $\alpha$ ) ถ้า p-value ของตัวแปรที่  $i$  มีค่าสูงกว่าระดับนัยสำคัญดั่งนั้นตัดสินใจยอมรับสมมติฐาน  $H_0$  แสดงว่าตัวแปรอิสระที่  $i$  ไม่มีอิทธิพลต่อตัวแปรตาม แต่ถ้า p-value ของตัวแปรที่  $i$  มีค่าต่ำกว่าระดับนัยสำคัญ ดั่งนั้นตัดสินใจปฏิเสธสมมติฐาน  $H_0$  นั้นแสดงว่าตัวแปรอิสระที่  $i$  มีอิทธิพลต่อตัวแปรตาม

-การทดสอบค่าสัมประสิทธิ์การถดถอย ( $\beta_i$ ) ของตัวแปรอิสระทุกตัวพร้อมๆกันโดยกำหนดสมมติฐานทางสถิติดังนี้

$H_0: \beta_1 = \beta_2 = \dots = \beta_k = 0$  หรือตัวแปรอิสระทุกตัวไม่มีอิทธิพลต่อตัวแปรตาม

$H_1: \beta_i \neq 0$  อย่างน้อย 1 ตัวแปรอิสระที่มีอิทธิพลต่อตัวแปรตาม

ค่าสถิติที่ใช้ทดสอบคือ F-test หรือ p-value โดยผู้ทดสอบจะต้องกำหนดระดับนัยสำคัญ ( $\alpha$ ) ก่อน ถ้า p-value มีค่าสูงกว่าระดับนัยสำคัญ ( $\alpha$ ) จะตัดสินใจยอมรับสมมติฐาน  $H_0$  นั่นคือตัวแปรอิสระทุกตัวในแบบจำลองไม่สามารถใช้พยากรณ์ตัวแปรตามได้ แต่ถ้า p-value มีค่าต่ำกว่าระดับนัยสำคัญ ( $\alpha$ ) จะตัดสินใจปฏิเสธสมมติฐาน  $H_0$  (หรือยอมรับสมมติฐาน  $H_1$ ) นั่นคือ ตัวแปรอิสระในแบบจำลองอย่างน้อย 1 ตัว สามารถใช้พยากรณ์ตัวแปรตามได้

โดยมีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้ Response Surface Methodology กับการหาค่าที่เหมาะสมกับการผลิตไบโอดีเซลดังนี้

Russell V. Lenth และคณะ [62] ได้แสดงให้เห็นว่าการใช้ RSM สามารถจะเพิ่มผลผลิตของไบโอดีเซลให้สูงขึ้นได้ และยังเพิ่มสมบัติและสารประกอบทางเคมีของไบโอดีเซลอีกด้วย

Mojtaba Mansourpoor และคณะ [63] ได้นำ RSM มาร่วมกับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวัน มีเงื่อนไขของตัวแปรอิสระคือ อุณหภูมิการทดลอง อัตราส่วนโมลาของเมทานอล

และความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยา โดยแปลงเป็นโค้ดระดับ และรันโปรแกรม ทำให้ได้ผลลัพธ์ของไบโอดีเซลถึง 98.181 % อัตราส่วนโมลาร์ของเมทานอลเป็น 6.825:1 อุณหภูมิการทดลองเป็น 48 °C และความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.679 %

Myunggu Lee และคณะ [64] ทำการผลิตไบโอดีเซลจาก Canola oil ใช้เงื่อนไขการทดลองเป็น อุณหภูมิการทดลอง ความดัน ความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของสารตั้งต้น และเวลาการทดลอง ทำการรันการทดลองทั้งหมด 32 ครั้ง จนได้เงื่อนไขการทดลอง ซึ่งผลลัพธ์ที่ได้สูงสุดคือ  $99.71 \pm 2.1\%$  (Lab scale 100 mL) และ  $89.80 \pm 3.7\%$  (Semi-pilot scale 7L) โดยเงื่อนไขการทดลองคือ อุณหภูมิ 35.05 °C ความดัน 104.14 bar ความเข้มข้นสารเร่งปฏิกิริยา 15.99% อัตราส่วนของสารตั้งต้น 3.57:1 และเวลาทำการทดลอง 12 h

Tanarkorn Sukjit และคณะ [65] ได้ใช้ crude palm oil ในงานวิจัย โดยแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ขั้นตอน 1.การทำ Esterification โดยใช้กรดซัลฟูริกเป็นสารเร่งปฏิกิริยา 2.การทำ Transterification โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นสารเร่งปฏิกิริยา มีเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาใน ส่วนแรก คือ อัตราส่วนเมทานอลกับน้ำมัน ความเข้มข้นกรดซัลฟูริก และ เวลา เพื่อที่จะหาจุดที่เหมาะสมสำหรับสารประกอบกรดไขมันอิสระ และในส่วนที่สอง ใช้เงื่อนไข คือ อัตราส่วนเมทานอลกับน้ำมัน ความเข้มข้นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และเวลา เพื่อหาอัตราร้อยละของกรดไขมันเมทิลเอสเตอร์ เมื่อทำการรันโปรแกรมจะได้จุดที่เงื่อนไขเหมาะสมที่สุด คือ ส่วนที่หนึ่งได้ อัตราส่วนเมทานอลกับน้ำมัน 2.2:1, 0.5 %wt  $H_2SO_4$  เวลาการทดลอง 60 นาที และอุณหภูมิ 60°C ซึ่งเงื่อนไขเหล่านี้สามารถที่จะลดกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acid) จาก 6.58% จนเหลือ 1.54 % และขั้นตอนที่สอง อัตราส่วนเมทานอลกับน้ำมัน 7:1, 1.2%wt KOH เวลาการทดลอง 70 นาที และอุณหภูมิ 60 °C จากเงื่อนไขจะได้ผลลัพธ์ไบโอดีเซลสูงที่สุดคือ 96.57 %

## บทที่ 3 การดำเนินงานวิจัย

### 3.1 วัสดุดิบ

1. กรดไขมันปาล์ม (บริษัทน้ำมันพืชปทุม จำกัด)



รูปที่ 3.1 กรดไขมันปาล์ม

### 3.2 อุปกรณ์

3.2.1 เครื่องปฏิกรณ์ (บริษัท Parr Instrument Company รุ่น 4848) ในการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันและอุณหภูมิสูง แสดงดังรูปที่ 3.2 โดยเครื่องปฏิกรณ์มีความจุ 250 มิลลิลิตร ทำด้วย สแตนเลสกล้าสามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุด 430 °C และความดัน 300 bar ประกอบด้วยเครื่องควบคุม (Parr รุ่น 4848) ชุดควบคุมความเร็วของใบพัด ชุดควบคุมอุณหภูมิ เครื่องทำความเย็น เครื่องวัดความดัน



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันและอุณหภูมิสูง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้ ขนาด 250 mL รุ่น 4848 มอนูญาติให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.2.2 เครื่องกลั่นระเหยสุญญากาศ (Rotary evaporator บริษัท Buchi Rotavapor รุ่น R 205)



รูปที่ 3.3 เครื่องกลั่นสุญญากาศ รุ่น R 205

- 3.2.3 เครื่องซังทศนิยมให้ความละเอียด 2 ตำแหน่ง
- 3.2.4 กรวยแยก
- 3.2.5 กระดาษกรองเบอร์ 4 (บริษัท Whatman)
- 3.2.6 ขวดก้นกลม (Round Bottom Flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 3.2.7 ปีกเกอร์

### 3.3 สารเคมี

- 3.3.1 การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน
  - 3.3.1.1 กรดซัลฟิวริก (ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท QRec)
  - 3.3.1.2 โซเดียมซัลเฟต (ความบริสุทธิ์ 99% บริษัท UNIVAR)
- 3.3.2 การผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะแอลกอฮอล์เหนือจุดวิกฤต
  - 3.3.2.1 เมทานอล (ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Lab Scan)
- 3.3.3 การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
  - 3.3.3.1 n-Heptane (ความบริสุทธิ์ 99.5% บริษัท Lab Scan)
  - 3.3.3.2 N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (ความบริสุทธิ์ 98.5

บริษัท Fluka)

- 3. Tricaprin
- 3.3.4 การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดและกรดไขมัน
  - 3.3.4.1 Ethyl alcohol
  - 3.3.4.2 Phenolphthalein indicator solution
  - 3.3.4.3 สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 N
- 3.3.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบไขมัน
  - 3.3.5.1 n-Heptane
  - 3.3.5.2  $BF_3$  Methanol reagent
  - 3.3.5.3 0.5 N methanolic sodium hydroxide solution

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ภายใต้การบังคับของกฎหมายห้ามเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาตไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

3.3.5.4 สารละลายอิมิตัว NaCl

3.3.5.5 Internal Standard สาร Methyl Heptadecanoate

### 3.4 วิธีการทดลอง

3.4.1 การวิเคราะห์หองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันตัวอย่าง

3.4.1.1 การเตรียมตัวอย่างด้วยปฏิกิริยา Methylation เพื่อวิเคราะห์หองค์ประกอบของกรดไขมันที่ประกอบอยู่ในน้ำมัน

1. ชั่งตัวอย่างน้ำมัน 40 มิลลิกรัม ลงในขวดสามคอขนาด 50 มิลลิลิตร
2. เติม 0.5 N NaOH ในเมทานอล 5 มิลลิลิตร ลงในตัวอย่างน้ำมันที่เตรียมไว้
3. ต่อขวดสามคอในข้อที่ 1 เข้ากับอุปกรณ์ควบแน่นและทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิประมาณ 95 °C เป็นเวลา 30 นาที
4. เติมสารละลาย BF<sub>3</sub> Methanol reagent 3 มิลลิลิตร แล้วทำการรีฟลักซ์ต่อที่อุณหภูมิประมาณ 95 °C เป็นเวลา 2 นาที ปล่อยทิ้งไว้ให้สารละลายเย็นที่อุณหภูมิห้อง
5. เติมสารละลายอิมิตัวของ NaCl 3 มิลลิลิตร โดยจะเกิดตะกอนสีขาวของเกลือ NaCl
6. เติม n-Heptane 10 มิลลิลิตร จากนั้นปิดจุกขวดสามคอแล้วเขย่า 3 นาที แล้วตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เกิดการแยกชั้น
7. นำสารละลายที่เตรียมด้วยปฏิกิริยา Methylation ที่แยกชั้นในข้อ 6 แล้วมาประมาณ 1 มิลลิลิตร เก็บไว้ในขวดสีชาขนาด 2 มิลลิลิตร
8. ใช้ไมโครปิเปตดูดสารละลาย Internal Standard (Methyl Heptadecanoate) ใส่ในขวดสีชาที่เตรียมไว้ในข้อ 7 จากนั้นเขย่าให้เข้ากัน แล้วจึงนำสารที่เตรียมไว้ไปวิเคราะห์หองค์ประกอบของกรดไขมันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

3.4.2 ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มที่สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต

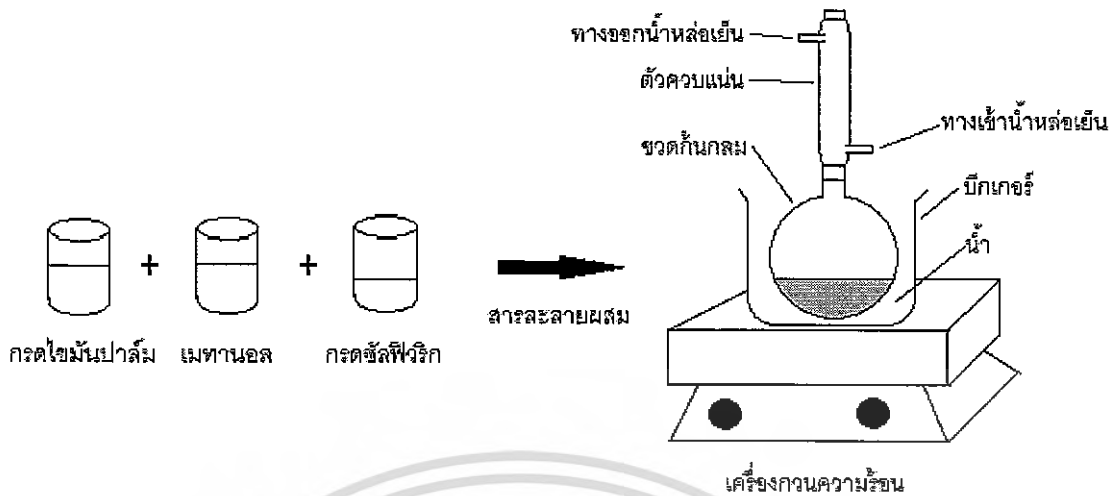
3.4.2.1 การผลิตไบโอดีเซลโดยการลดค่าความเป็นกรดด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแล้วทำสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต

ในขั้นตอนนี้จะทำการแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนแรกทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระให้น้อยกว่า 5% ขั้นตอนนำน้ำมันที่ได้ไปเข้าสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต แล้วทำการศึกษาเงื่อนไขในการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต โดยมีการทดลองดังนี้

1. การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

นำกรดไขมันปาล์มไปอุ่นที่อุณหภูมิ 70 °C เป็นเวลา 30 นาที เพื่อทำการละลายกรดไขมันปาล์มที่แข็งตัวก่อน แล้วเตรียมเมทานอลและกรดซัลฟูริกตามอัตราส่วนโดยโมล โดยเตรียมเมทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 8:1 และกรดซัลฟูริกที่ 1.834 wt% โดยทำปฏิกิริยาที่ 70 °C เป็นเวลา 60 นาทีและใช้อัตราเร็วของใบกวนประมาณ 300 รอบต่อนาที เมื่อทำปฏิกิริยาเสร็จนำกรดไขมันปาล์มที่ทำปฏิกิริยาไประเหยเมทานอลออกด้วยเครื่องกลั่นระเหยสูญญากาศเป็นเวลา 60 นาที แล้วนำไปล้างน้ำเพื่อชำระล้างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดออก หลังจากนั้นนำกรดไขมันปาล์มที่ผ่านปฏิกิริยาไปเก็บรวบรวมเพื่อเตรียมไปทำปฏิกิริยาที่สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต [66]

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 3.4 แผนภาพอุปกรณ์การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

## 2. การทำปฏิกิริยาที่สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต

เตรียมน้ำมันที่ผ่านปฏิกิริยาแล้วกับเมทานอลตามอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน โดยให้ปริมาณเมทานอลกับน้ำมันรวมกันได้ 65% ของเดาปฏิกรณ์ โดยจะศึกษาอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาทั้งหมด 3 ตัวแปร คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน เวลาในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ดังนี้

### - อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม

หาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาโดยการควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่ 300 °C ระยะเวลาทำปฏิกิริยาที่ 60 นาที และทำการปรับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มเป็น 1:1, 3:1, 6:1, 9:1, 12:1 และวิเคราะห์หาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ดีที่สุดแล้วนำไปใช้ในการทดลองต่อไป

### - ระยะเวลาทำปฏิกิริยา

หาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดด้วยการควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ที่ 300 °C และใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่เหมาะสมที่สุดจากข้อ 2.1 และทำการทดลองโดยเปลี่ยนระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 10 ถึง 60 นาที แล้ววิเคราะห์หาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซล

### - อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

หาอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดโดยการกำหนดตัวแปรที่ดีที่สุด คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาที่ได้จากการทดลองในข้อ 2.1 และ 2.2 แล้วทดลองปรับอุณหภูมิในการทดลองเป็น 240 ,260, 280, 300 และ 320 °C และวิเคราะห์หาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับทำปฏิกิริยา

## 3.4.2.2 การผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต

กรดไขมันปาล์มที่ใช้สำหรับการทดลองเมื่ออยู่ในอุณหภูมิห้องจะมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง ดังนั้นจึงทำการละลายกรดไขมันปาล์มที่อุณหภูมิ 70 °C ให้กลายเป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้ม และทำการเตรียมกรดไขมันปาล์มสำหรับการทดลอง โดยปริมาณกรดไขมันปาล์มกับเมทานอลให้

รวมกันได้ 65% ของเครื่องปฏิกรณ์ ก่อนเริ่มทำการทดลองทำการอัดแก๊สไนโตรเจนจนได้ความดันที่ต้องการและเปิดไบกวอน โดยความเร็วของไบกวอนจะคงที่ตลอดการทดลองคือ 500 รอบต่อนาที โดยอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จะเพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา แล้วจึงทำการจับเวลาการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ไบกวอนเริ่มหมุน เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงน้ำเย็นจะถูกใช้เพื่อลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ โดยเครื่องให้ความร้อนจะถูกถอดออกเมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ต่ำกว่า 50 °C ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีเมทานอลอยู่ชั้นบน เมทิลเอสเทอร์อยู่ชั้นกลาง และชั้นล่างคือน้ำ โดยเมทานอลและน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาจะถูกระเหยด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศ เมทิลเอสเทอร์จะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ทำการศึกษาอิทธิพลที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตทั้งหมด 3 ตัวแปร คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม เวลาในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยรายละเอียดในการทดลองมีดังนี้

ขั้นที่ 1 ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ในการทดลองจะควบคุมระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิไว้ที่ 80 นาทีและ 280 °C ตามลำดับ และทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลตั้งแต่ 6:1 ถึง 21:1 ศึกษาผลที่ได้แล้วนำเงื่อนไขที่ดีที่สุดไปใช้ในการทดลองขั้นที่ 2

ขั้นที่ 2 ศึกษาระยะเวลาทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 40 ถึง 120 นาที และควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 280 °C โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ 9:1 นำเอาผลการทดลองที่ดีที่สุดไปทำการทดลองขั้นที่ 3

ขั้นที่ 3 ศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาดังแต่ 240 – 300 °C ควบคุมอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 9:1 และ 80 นาทีตามลำดับ

#### 3.4.2.3 การผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำสองครั้ง

##### 1.การผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1

การทดลองศึกษาอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาของไบโอดีเซลทั้งหมด 3 ตัวแปร คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม เวลาในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา มีรายละเอียดดังนี้

ขั้นที่ 1 ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ในการทดลองจะควบคุมระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิไว้ที่ 60 นาทีและ 300 °C ตามลำดับ และทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลตั้งแต่ 3:1 ถึง 15:1 ศึกษาผลที่ได้แล้วนำเงื่อนไขที่ดีที่สุดไปใช้ในการทดลองขั้นที่ 2

ขั้นที่ 2 ศึกษาระยะเวลาทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 30 ถึง 90 นาที และควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 300 °Cโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ 9:1 นำเอาผลการทดลองที่ดีที่สุดไปทำการทดลองขั้นที่ 3

ขั้นที่ 3 ศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาดังแต่ 300 – 350 °C ควบคุมอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 9:1 และ 60 นาทีตามลำดับ

2.การผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2

นำไบโอดีเซลที่ได้จากการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 1 มาทำการทดลองต่อซ้ำครั้งที่ 2 โดยศึกษาอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาของไบโอดีเซลทั้งหมด 3 ตัวแปร คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม เวลาในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีรายละเอียดดังนี้

ขั้นที่ 1 ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ในการทดลองจะควบคุมระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิไว้ที่ 30 นาที และ 280 °C ตามลำดับ และทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลตั้งแต่ 1:1 ถึง 9:1 ศึกษาผลที่ได้แล้วนำเงื่อนไขที่ดีที่สุดไปใช้ในการทดลองขั้นที่ 2

ขั้นที่ 2 ศึกษาระยะเวลาทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 10 ถึง 30 นาที และควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 280 °C โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ 9:1 นำเอาผลการทดลองที่ดีที่สุดไปทำการทดลองขั้นที่ 3

ขั้นที่ 3 ศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาตั้งแต่ 240 – 300 °C ควบคุมอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 9:1 และ 30 นาทีตามลำดับ

### 3.4.3 การออกแบบการทดลองและการวิเคราะห์ทางสถิติ

Response Surface Methodology ถูกใช้เพื่อหาค่าที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและเพื่อพิสูจน์ถึงอิทธิพลของค่าตัวแปรต่างๆต่อเปอร์เซ็นต์ของเมทิลเอสเทอร์ โดย Central Composite Design (CCD) ถูกประยุกต์ใช้เพื่อศึกษาค่าตัวแปรของการทำปฏิกิริยา โดยศึกษาตัวแปรที่ใช้ในการทดลองดังนี้ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน, ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

ข้อมูลจากการทดลองถูกวิเคราะห์ด้วยวิธีการทาง RSM ซึ่งใช้สมการกำลังสองเพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างค่าตัวแปรกับเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ โดยสมการตามข้างล่างนี้

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \dots + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j \quad (3.1)$$

เมื่อ Y คือ ค่าการตอบสนอง

$\beta_0$  คือ intercept term

$\beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$  คือ linear, quadratic และ interactive coefficient

$x_i, x_j$  คือ independent variables

The analysis of variance (ANOVA) ถูกใช้เพื่อทำการประเมินผลการวิเคราะห์ทางสถิติและโปรแกรม Design – Expert 9 software (State Ease Inc., Minneapolis, Mn, USA) ถูกใช้เพื่อออกแบบการทดลองและทำการวิเคราะห์ผลการทดลองและกราฟฟิกของข้อมูล การทดลองทั้งหมด 20 การทดลองสำหรับการหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาที่สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตโดยใช้ CCD ในการออกแบบ ดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงองค์ประกอบของการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดของปฏิกิริยาสถานะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต

Run	A: Molar ration	B:Time	C: Temperature
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	+1	+1	-1
5	-1	-1	+1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1
9	-1.68	0	0
10	+1.68	0	0
11	0	-1.68	0
12	0	+1.68	0
13	0	0	-1.68
14	0	0	+1.68
15	0	0	0
16	0	0	0
17	0	0	0
18	0	0	0
19	0	0	0
20	0	0	0

### 3.5 การวิเคราะห์คุณภาพไบโอดีเซลที่ได้จากการผลิต

3.6.1.การวิเคราะห์หาเมทิลเอสเทอร์,ไตรกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

การวิเคราะห์หาเมทิลเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีของ shimadzu corporation (Japan) รุ่น GC-2010 คอลัมน์ DH5-HT column (15mx0.32mmx0.10  $\mu$ m) มีแก๊สฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา ที่ความดัน 11.49 psi อัตราการไหลเริ่มต้นและความเร็วเฉลี่ยอยู่ที่ 1.59 mL/s และ 40 cm/s อุณหภูมิคอลัมน์ถูกควบคุมที่ 50  $^{\circ}$ C เป็นเวลา 1นาทิจและจากนั้นเพิ่มขึ้นเป็นครั้งแรกถึง 100  $^{\circ}$ C ที่อัตรา10 $^{\circ}$ C /min แล้วถึง 110 $^{\circ}$ C ที่ 5  $^{\circ}$ C/min , 160  $^{\circ}$ C ที่ 10  $^{\circ}$ C/min , 280  $^{\circ}$ C ที่ 5  $^{\circ}$ C/min , และในที่สุดก็ถึง 380  $^{\circ}$ C ที่ 10  $^{\circ}$ C/min แล้วจึงทำการฉีดสารตัวอย่างในปริมาณ 1 ไมโคร ลิตร โดยผลโครมาโทแกรมที่ได้จะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์,ไตรกลีเซอไรด์และองค์ประกอบไขมันโดยปริมาณเมทิลเอสเทอร์สามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 3.2

$$\%FAME = \frac{(\sum A) - A_{IS}}{A_{IS}} \times \frac{C_{IS} \times V_{IS}}{m} \times 100\% \quad (3.2)$$

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

โดยที่

- %FAME = เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์  
 $\Sigma A$  = พื้นที่ใต้กราฟรวมของเมทิลเอสเทอร์ตั้งแต่  $C_{14}$  ถึง  $C_{24}$   
 $A_{IS}$  = พื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐาน Methyl Heptadecanoate ( $C_{17:0}$ )  
 $C_{IS}$  = ความเข้มข้นของ Internal standard (Methyl heptadecanoate :  $C_{17:0}$ )(mg/ml)  
 $V_{IS}$  = ปริมาตรของ Internal Standard ที่ใช้ (มิลลิลิตร)  
 $M$  = น้ำหนักของตัวอย่างที่ใช้ (มิลลิกรัม)

### 3.6.2 การวิเคราะห์หาค่าความเป็นกรด

เตรียมสารละลายโทลูอีนกับ 2-โพรพานอลความบริสุทธิ์ 99% ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 N ซึ่งสารตัวอย่างตามสัดส่วนของค่าความเป็นกรด ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 แสดงสัดส่วนการเตรียมวัดค่าความเป็นกรด

ค่าความเป็นกรด	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	ความละเอียดในการชั่ง ( $\pm$ กรัม)
0-1	20	0.05
1-4	10	0.02
4-15	2.5	0.01
15-75	0.5	0.001
มากกว่า 75	0.1	0.0002

วัดค่าความเป็นกรดโดยใช้เครื่อง Auto Titrator (อ้างอิงวิธีการทดสอบ EN 14104 ) โดยเตรียมสารตัวอย่างตามปริมาณของค่าความเป็นกรด ผสมสารละลายโทลูอีนกับ 2-โพรพานอล 70 mL นำใส่เครื่อง auto titrator เปิดเครื่องทำงาน โดยวิธีคำนวณที่ใส่ไว้ในเครื่องแสดงสมการที่ 3.3 ดังนี้

$$\text{Acid value (AV)} = \frac{56.1 \times c \times V}{m} \quad (3.3)$$

AV = ค่าความเป็นกรด, mgKOH/g

c = ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์, mol/L

V = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไตเตรด, mg

M = น้ำหนักของสารตัวอย่าง, g

สามารถคำนวณค่ากรดไขมันอิสระได้จากสมการที่ 3.4 %FFA (as palmitic acid) =  $\frac{AV}{2.19}$

$$\%FFA(\text{as palmitic acid}) = \frac{AV}{2.19} \quad (3.4)$$

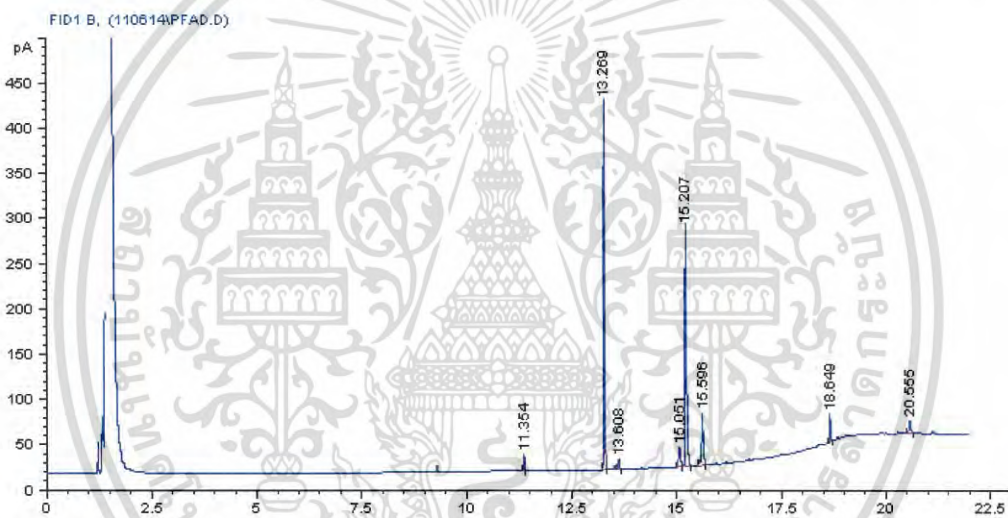
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 4

# ผลการวิจัยและการอภิปรายผล

### 4.1 คุณสมบัติของกรดไขมันปาล์ม

ผลการวิเคราะห์ปริมาณและชนิดขององค์ประกอบกรดไขมันจากกรดไขมันปาล์มด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ พบว่าไขมันจะประกอบด้วยกรดปาล์มมิติก (Palmitic acid) ร้อยละ 45.6 กรดโอเลอิก (Oleic acid) ร้อยละ 33.3 กรดไลโนเลอิก (Linoleic acid) ร้อยละ 7.7 และกรดไขมันอื่นๆ อีกร้อยละ 6.4 ซึ่งจากการวิเคราะห์ที่ได้สามารถนำมาคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของกรดไขมันจากสมการในภาคผนวก ข1 เท่ากับ 274.5697 กรัมต่อโมเลกุล ซึ่งโครมาโทแกรมขององค์ประกอบกรดไขมัน แสดงดังรูปที่ 4.1 โดยชนิดและปริมาณขององค์ประกอบกรดไขมันแสดงดังตารางที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงโครมาโทแกรมของกรดไขมันปาล์ม

ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณและชนิดของกรดไขมันในกรดไขมันปาล์ม

ชนิดของกรดไขมัน	น้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	ปริมาณของกรดไขมัน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
Palmitic	256.42	45.6
Oleic	282.46	33.3
Linoleic	280.46	7.7
Stearic	284.47	3.8
Myristic	228.37	1.0
Tetracosenoic	366.62	0.6
Linolenic	278.43	0.3
Ecosanoic	312.54	0.3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.1 แสดงปริมาณและชนิดของกรดไขมันในกรดไขมันปาล์ม (ต่อ)

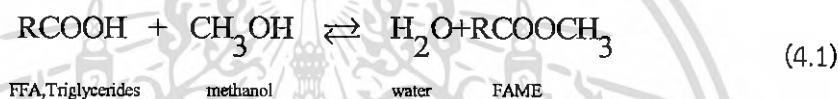
Ecosenoic	310.51	0.2
Palmitoleic	254.41	0.2

## 4.2 ผลการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต

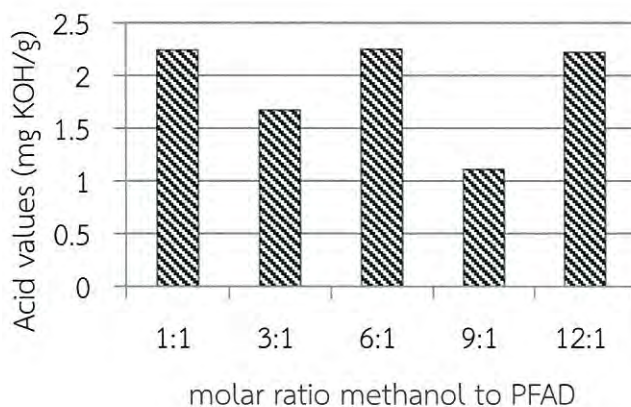
4.2.1 การผลิตไบโอดีเซลโดยการลดค่าความเป็นกรดด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแล้วทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต

### 1. ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม

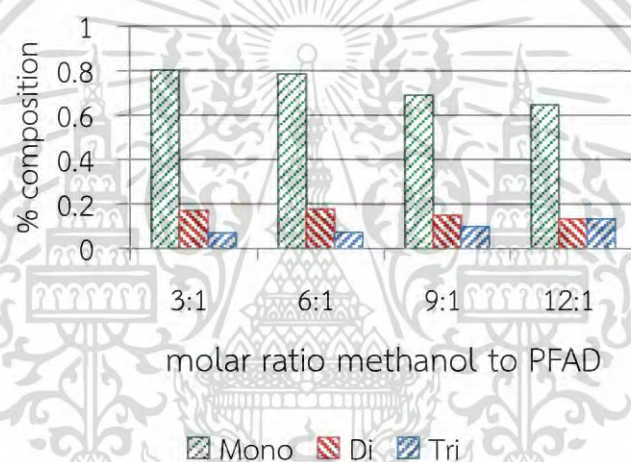
จากการทดลองทำการปรับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มตั้งแต่ 1:1 ถึง 12:1 ควบคุมอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ที่ 300 °C ระยะเวลาทำปฏิกิริยาที่ 60 นาที จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแสดงในสมการที่ 4.1 [67]



ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ การเกิดปฏิกิริยาใช้แอลกอฮอล์ 1 โมลกับกรดไขมันอิสระ 1 โมล เพื่อผลิต 1 โมลสำหรับไบโอดีเซลและน้ำ โดยปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีเมื่อมีจำนวนแอลกอฮอล์เพียงพอต่อการเปลี่ยนองค์ประกอบของกรดไขมันให้กลายเป็นเมทิลเอสเทอร์ โดยจากผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 4.2 และ 4.3 แสดงผลการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบไขมันต่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม และการเปลี่ยนแปลงของค่าความเป็นกรดต่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ตามลำดับ จากผลการทดลองจากรูปที่ 4.2 เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลตั้งแต่ 6:1 ขึ้นไป เมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีค่าโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ผ่านมาตรฐานแล้วตามที่กรมธุรกิจพลังงานเป็นผู้กำหนดด้วยวิธีทดสอบที่ EN 14105 [68] แต่จากรูปที่ 4.3 ที่แสดงถึงค่าความเป็นกรดที่เปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ที่อัตราส่วนโดยโมล 9:1 ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดสามารถลดค่าความเป็นกรดจากกรดไขมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันจากค่าความเป็นกรด 5.85 mg KOH/g ลงมาได้มากที่สุดถึง 1.11 mg KOH/g ซึ่งถ้าทำการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มจะเป็นการสร้างโอกาสให้มีการปนเปื้อนของน้ำ ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงเมทิลเอสเทอร์ให้กลับไปเป็นกรดไขมันอิสระได้ [10] และจากเงื่อนไขที่ได้มาสามารถผลิตไบโอดีเซลได้ 98.08 %



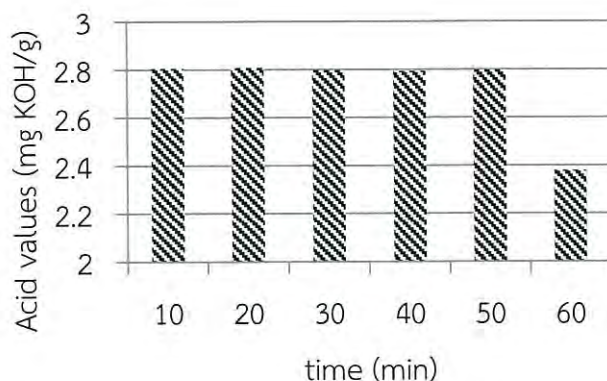
รูปที่ 4.2 ผลการทดลองของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มต่อค่าความเป็นกรด ที่อุณหภูมิ = 300 °C, เวลา 60 นาที



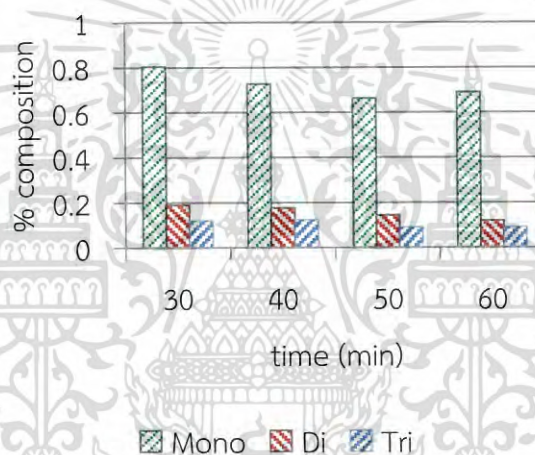
รูปที่ 4.3 ผลการทดลองของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ต่อองค์ประกอบน้ำมันที่อุณหภูมิ = 300 °C, เวลา 60 นาที

## 2. ศึกษาระยะเวลาทำปฏิกิริยา

ทำการทดลองโดยใช้อัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมที่สุดจากการทดลองครั้งที่แล้ว คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 แล้วควบคุมอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่ 300 °C และศึกษาระยะเวลาทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 10 ถึง 60 นาที จากเงื่อนไขระยะเวลาทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดจากการทดลองสามารถได้ค่าเมทิลเอสเทอร์อยู่ที่ 98.08 % ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.4 และ 4.5



รูปที่ 4.4 ผลการทดลองของระยะเวลาทำปฏิกิริยาต่อค่าความเป็นกรด  
ที่อุณหภูมิ = 300 °C, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1



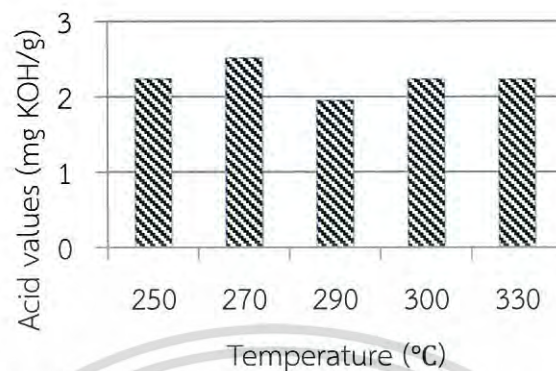
รูปที่ 4.5 ผลการทดลองของระยะเวลาทำปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบน้ำมัน  
ที่อุณหภูมิ = 300 °C, อัตราส่วนโดยโมล 9:1

ไบโอดีเซลที่ผลิตด้วยเงื่อนไขระยะเวลาทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 40 นาทีขึ้นไปสามารถลดค่าโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ให้ผ่านมาตรฐานไบโอดีเซลจากกรมธุรกิจพลังงานได้ แต่ค่าความเป็นกรดจากภาพที่ 4.4 ไม่มีการเปลี่ยนแปลงจนใช้เงื่อนไขการทดลองที่ 60 นาที สามารถลดค่าความเป็นกรดจากกรดไขมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันโดยได้ค่าความเป็นกรด 5.85 mg KOH/g ลงมาอยู่ที่ 2.37 mg KOH/g เนื่องจากการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตต้องการพลังงานที่สูงในการสลายพันธะ ทำให้การทำปฏิกิริยาต้องการระยะเวลาที่เหมาะสมเพื่อทำให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ขึ้นและสามารถเปลี่ยนองค์ประกอบทางกรดไขมันให้กลายเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้มากยิ่งขึ้น [69]

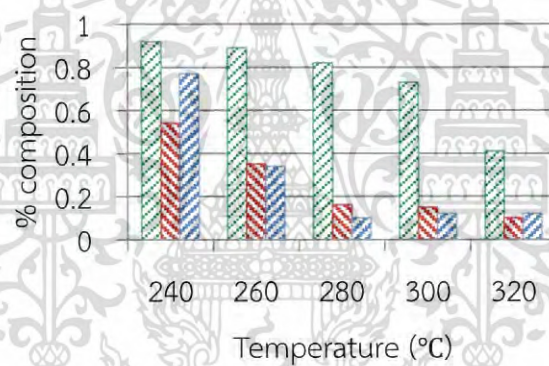
### 3. ศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลและระยะเวลาทำปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

กรดไขมันปาล์ม 9:1 และระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และปรับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 240 °C ถึง 320 °C โดยผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4.6 และ 4.7



รูปที่ 4.6 ผลการทดลองของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อค่าความเป็นกรดที่อัตราส่วนโดยโมล 9:1, เวลา 60 นาที



รูปที่ 4.7 ผลการทดลองของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อองค์ประกอบน้ำมันที่อัตราส่วนโดยโมล 9:1, เวลา 60 นาที

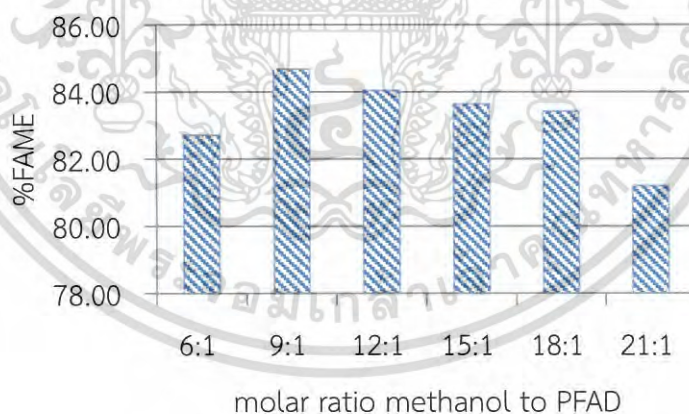
จากรูปที่ 4.6 จากการศึกษาของ D. Yujaroen et al.[66] อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วยกรดไขมันปาล์มจากสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตคือ 300 °C ซึ่งในงานวิจัยชิ้นนี้ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่ 300 และ 320 °C สามารถทำให้โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์สามารถผ่านมาตรฐานไบโอดีเซลจากกรมธุรกิจพลังงาน โดยค่าอุณหภูมิทั้ง 2 ค่าสามารถลดค่าความเป็นกรดลงได้ถึง 2.23, 2.22 mg KOH/g จากค่าความเป็นกรดที่ได้จากกรดไขมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน ค่าความเป็นกรดอยู่ที่ 5.85 mg KOH/g ซึ่งถือว่าค่าความเป็นกรดทั้ง 2 ค่าแทบไม่มีความแตกต่างกัน เนื่องจากพลังงานในระบบเพียงพอต่อการนำไปสลายพันธะ ทำให้ค่าความเป็นกรดไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้น หรือเรียกว่าปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุล [70] จากผลการทดลองข้างต้นจึงใช้อุณหภูมิ 300 °C ซึ่งได้เปอร์เซ็นต์ไบโอดีเซลเท่ากับ 97.94 % เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

#### 4.2.2 การผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต

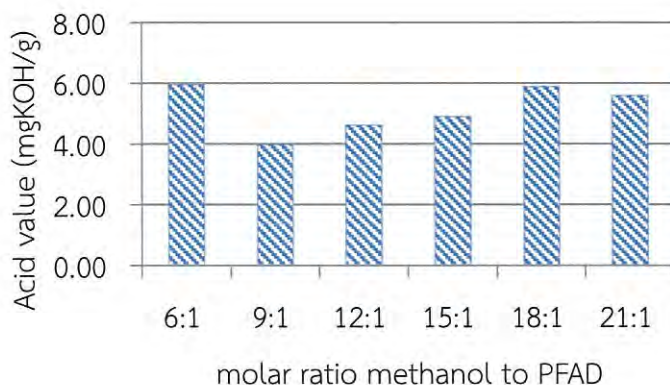
##### 1. ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม

อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มคือตัวแปรสำคัญที่คอยควบคุมการเกิดปฏิกิริยา ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรดถูกกำหนดไว้ระหว่าง 6:1 ถึง 21:1 ที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 80 นาที อุณหภูมิ 280 °C รูปที่ 4.8 และรูปที่ 4.9 แสดงผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรด

อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มบ่งบอกถึงจำนวนโมเลกุลของเมทานอลที่ทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของกรดไขมันปาล์ม เมื่ออัตราส่วนระหว่างเมทานอลและกรดไขมันปาล์มมีปริมาณที่เหมาะสมจะให้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่สูงที่สุด ดังที่แสดงไว้ในรูปที่ 4.8 ที่อัตราส่วนโดยโมล 9:1 อัตราส่วนที่ดีที่สุดที่สามารถเปลี่ยนกรดไขมันปาล์มให้กลายเป็นไบโอดีเซลได้ แต่เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มเพิ่มมากขึ้นตั้งแต่ 12:1 ถึง 21:1 เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์จะลดลงอย่างเห็นได้ชัด เนื่องจากปริมาณเมทานอลที่มากเกินไปทำให้ปฏิกิริยาเกิดการผันกลับ เรียกว่า Reversible reaction การเปลี่ยนแปลงของค่าความเป็นกรดจะแปรผันตามการเกิดปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลที่ดีที่สุดจะทำให้โมเลกุลของเมทานอลกับโมเลกุลของกรดไขมันมีโอกาสทำปฏิกิริยากันมากขึ้น เมื่อกรดไขมันเกิดการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ ค่าความเป็นกรดที่ขึ้นกับปริมาณของกรดไขมันจะลดลงตามการเกิดปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 มีการเกิดปฏิกิริยาที่ดีที่สุด ค่าความเป็นกรดที่ได้คือ 3.98 mgKOH/g



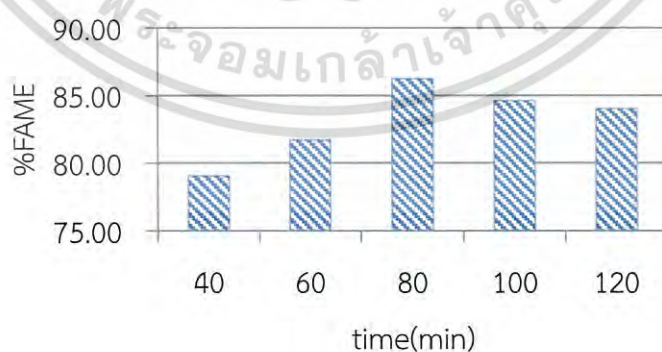
รูปที่ 4.8 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์



รูปที่ 4.9 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อค่าความเป็นกรด

## 2. ศึกษาระยะเวลาทำปฏิกิริยา

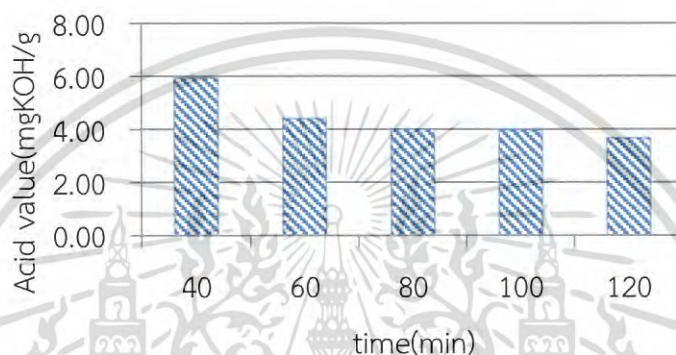
ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ โดยได้ศึกษาผลกระทบของระยะเวลาทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรด ตั้งแต่ 40 ถึง 120 นาที ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 อุณหภูมิ 280 °C จากรูปที่ 4.10 แสดงผลการทดลองของระยะเวลาต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ค่อยๆเพิ่มขึ้นจาก 40 นาที จนสูงที่สุดที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 80 นาที เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้คือ 86.24 % หลังจากเพิ่มระยะเวลามากขึ้นจนถึง 100 และ 120 นาที ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ลดลงจนถึง 84.02 % จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาจะเปลี่ยนกรดไขมันให้ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้มากที่สุดที่เวลา 80 นาที เพราะปฏิกิริยาได้เข้าสู่สมดุล หลังจากนั้นเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์จะลดลงเนื่องจากกรดไขมันถูกเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์เกือบหมดแล้วจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ



รูปที่ 4.10 ผลของระยะเวลาที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์

และจากรูปที่ 4.11 แสดงผลกระทบของระยะเวลาต่อค่าความเป็นกรด ที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 40 นาที ค่าความเป็นกรดยังอยู่ที่ 5.94 mgKOH/g และยังสามารลดลงได้อีกเมื่อเพิ่มเวลาปฏิกิริยา 60 นาที ค่าความเป็นกรดลดลงเหลือ 4.0 mgKOH/g และเมื่อเพิ่มเวลาปฏิกิริยา 80 นาที ค่าความเป็นกรดลดลงเหลือ 4.8 mgKOH/g และเมื่อเพิ่มเวลาปฏิกิริยา 100 นาที ค่าความเป็นกรดลดลงเหลือ 5.0 mgKOH/g และเมื่อเพิ่มเวลาปฏิกิริยา 120 นาที ค่าความเป็นกรดลดลงเหลือ 6.0 mgKOH/g อย่างไรก็ตาม ค่าความเป็นกรดไม่ได้ลดลงอย่างต่อเนื่อง เนื่องจากปฏิกิริยาได้เข้าสู่สมดุลแล้ว จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ

ระยะเวลาทำปฏิกิริยาจนถึง 80 นาที โดยลดลงมาอยู่ที่ 3.99 mgKOH/g เมื่อเพิ่มระยะเวลาจนถึง 100 และ 120 นาที ค่าความเป็นกรดแทบจะไม่มีเปลี่ยนแปลงเนื่องจากปฏิกิริยาได้เข้าสู่สมดุลแล้วที่เวลา 80 นาที จากการสังเกตเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์จากรูปที่ 4.10 เมื่อทำปฏิกิริยาที่ 100 กับ 120 นาที มีการลดลงอย่างต่อเนื่อง แต่ต่างจากค่าความเป็นกรดที่เมื่อเพิ่มเวลาทำปฏิกิริยาเป็น 100 กับ 120 นาที ค่าความเป็นกรดไม่มีการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากเมทิลเอสเทอร์ที่ถูกเปลี่ยนมาจากกรดไขมัน ไม่ได้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ แต่ถูกทำให้สลายกลายเป็นสารประกอบชนิดอื่น ค่าความเป็นกรดจึงไม่มีการเปลี่ยนแปลง

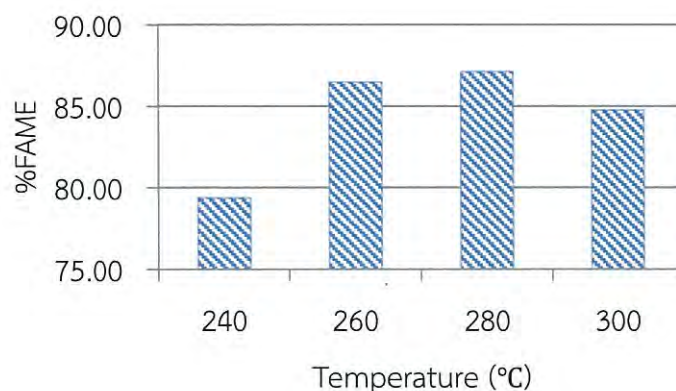


รูปที่ 4.11 ผลของระยะเวลาที่มีผลต่อค่าความเป็นกรด

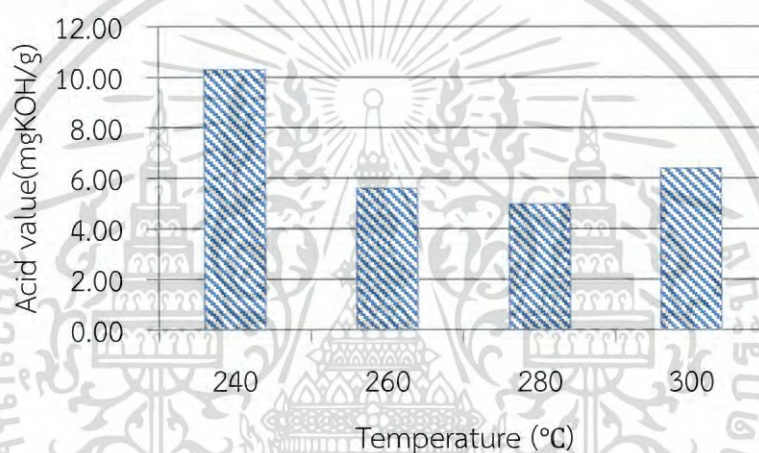
### 3. ศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ พบว่าการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 80 นาที เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 240 °C ไปเป็น 280 °C ส่งผลให้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 79.37 % ไปเป็น 87.11 % ตามลำดับ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทดลองจาก 280 °C เป็น 300 °C พบว่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ลดมาอยู่ที่ 84.75 % ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.12

จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 280 °C เพราะทำให้ได้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงที่สุด แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มลดลงเนื่องจากมีการให้ความร้อนที่สูงเกินไปจึงทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์ จนเกิดการแตกตัวของเมทิลเอสเทอร์กลายเป็นสารประกอบชนิดอื่น ค่าความเป็นกรดมีแนวโน้มเดียวกับเมทิลเอสเทอร์ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 240 °C ไปเป็น 280 °C ค่าความเป็นกรดลดลงจาก 10.30 mgKOH/g ไปเป็น 4.97 mgKOH/g และเพิ่มขึ้นไปที่ 6.40 mgKOH/g เมื่อใช้อุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่ 300 °C



รูปที่ 4.12 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์



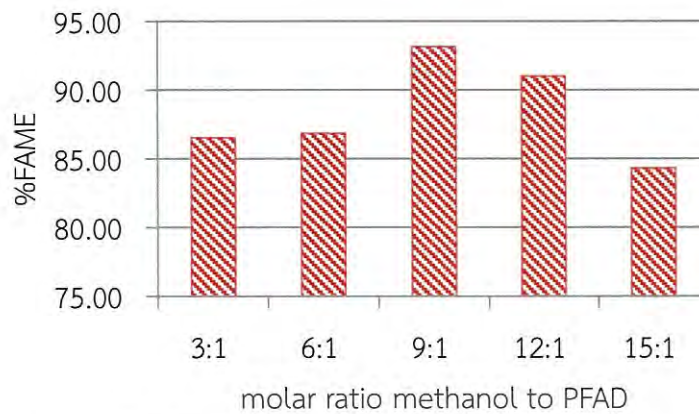
รูปที่ 4.13 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าความเป็นกรด

#### 4.2.3 การผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำสองครั้ง

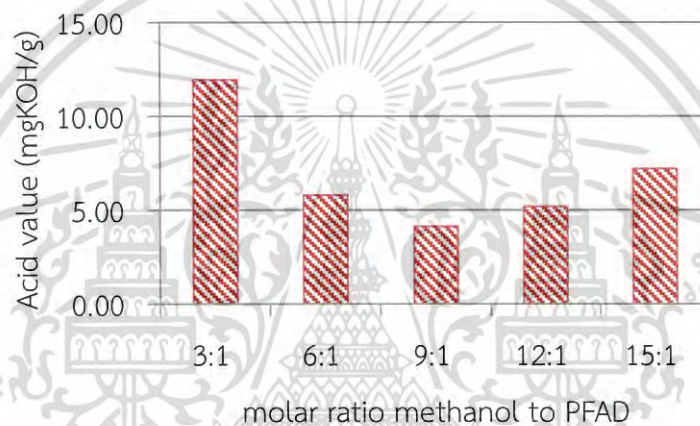
##### 4.2.3.1 การผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1

###### 1. ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ได้ต่อเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันอิสระ พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ 3:1 ถึง 15:1 โดยควบคุมอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 300 °C และ 60 นาที ตามลำดับ ซึ่งได้ผลการทดลอง คือ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มระหว่าง 9:1 ได้เมทิลเอสเทอร์ 93.12 % โดยสามารถลดกรดไขมันอิสระลงมาอยู่ที่ 1.89 % ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.14 และรูปที่ 4.15

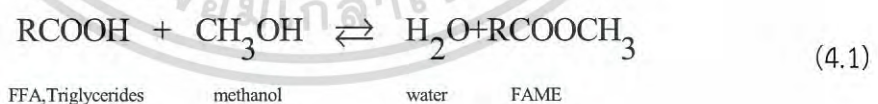


รูปที่ 4.14 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์



รูปที่ 4.15 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อกรดไขมันอิสระ

โดยปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระกับเมทานอลเรียกว่า ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (13)  
แสดงดังสมการที่ 1



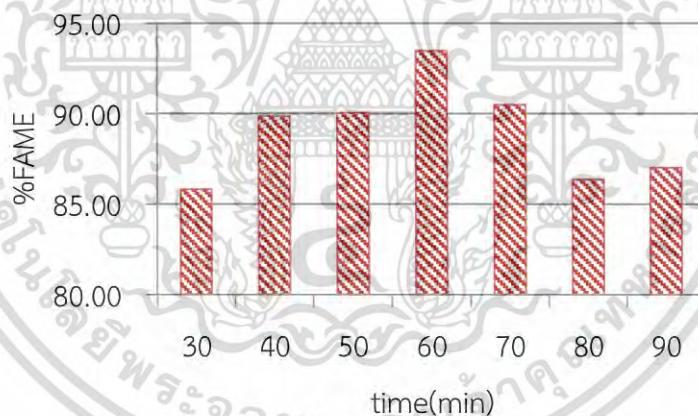
FFA, Triglycerides      methanol      water      FAME

ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ การเกิดปฏิกิริยาใช้แอลกอฮอล์ 1 โมลกับกรดไขมันอิสระ 1 โมล เพื่อผลิต ไบโอดีเซลและน้ำ 1 โมล โดยปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีเมื่อมีจำนวนแอลกอฮอล์เพียงพอต่อการเปลี่ยนแปลงประกอบของกรดไขมันให้กลายเป็นเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งจากผลการทดลองของ Rashid and Anwar [39] พบว่าเมทานอลมีหมู่ไฮดรอกซิลที่ทำหน้าที่เป็นตัวอิมัลซิไฟเออร์ซึ่งมีผลต่อการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระกับเมทานอลที่เพิ่มขึ้น ผลการทดลองที่ได้กล่าวไปข้างต้น ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 กรดไขมันอิสระมีการลดลงมากที่สุด แสดงดังรูปที่ 3 ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าถ้ามีปริมาณกรดไขมันปาล์มกับเมทานอลที่เหมาะสม สามารถเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไมออนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี แต่ถ้าใช้ปริมาณเมทานอลที่มากเกินไปอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ ส่งผลให้กรดไขมันอิสระมีค่าเพิ่มสูงขึ้นหลังจากใช้อัตราส่วนโดยโมลมากกว่า 9:1 ดังนั้นอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ 9:1 จึงเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดและยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sukchinda [71] ที่ได้ทำการวิจัยศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้วด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต โดยทำการศึกษ้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วตั้งแต่ 30:1 ถึง 60:1 ได้เมทิลเอสเทอร์สูงสุดที่ 50:1 และลดลงเมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วที่ 60:1

## 2. ศึกษาระยะเวลาทำปฏิกิริยา

ศึกษาผลกระทบของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันอิสระ โดยได้ทำการศึกษาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 30 ถึง 90 นาที ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 °C เมื่อทำการทดลองที่เวลา 30 นาทีจนถึง 60 นาที เมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีการเพิ่มขึ้นจาก 85.82% ไปเป็น 93.47% ซึ่งที่เวลาทำปฏิกิริยา 60 นาทีเป็นเงื่อนไขที่ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์มากที่สุด แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาไปจนถึง 90 นาที เมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีปริมาณน้อยลงจนถึง 87.02% โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.16 และรูปที่ 4.17

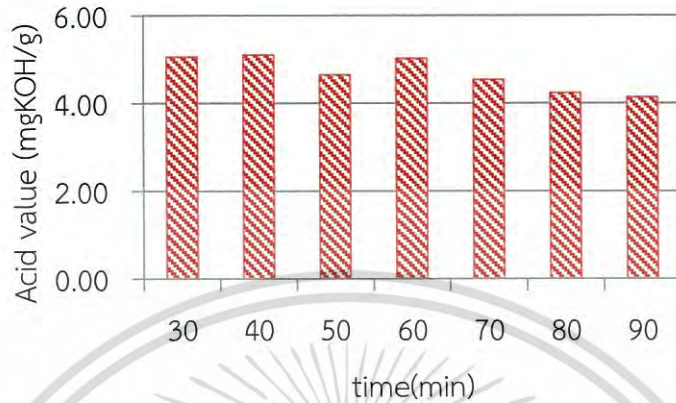


รูปที่ 4.16 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์

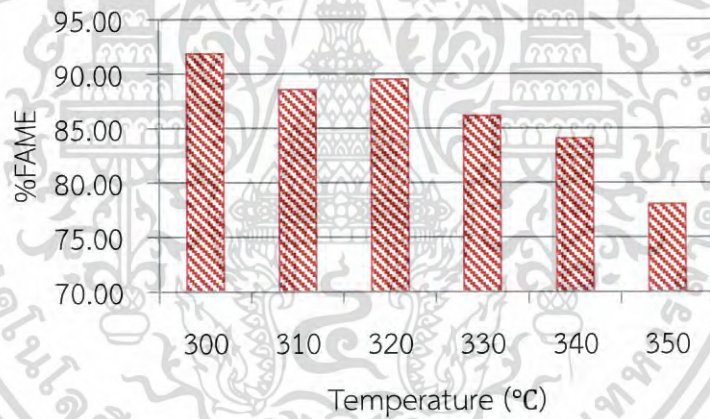
จากผลการทดลองที่แสดงถึงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ He et al. [72] ซึ่งทำการทดลองศึกษาอิทธิพลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตโดยใช้น้ำมันถั่วเหลือง โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 10 ถึง 55 นาที ที่อุณหภูมิ 320 °C ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดที่เวลาทำปฏิกิริยา 25 นาที

แต่เมื่อเพิ่มเวลาทำปฏิกิริยาจาก 25 นาทีเป็นต้นไปเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีปริมาณลดลง ซึ่งการลดลงของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นเป็นเพราะการใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานจนทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สภาวะสมดุล เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจนเกิดโอกาสทำให้เกิดการผันกลับของปฏิกิริยาได้ แต่เมื่อมาสังเกตผลการทดลองของกรดไขมันอิสระในรูปที่ 4.16 พบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระในกรดไขมันปาล์มเพียงเล็กน้อย เพราะเมื่อทำปฏิกิริยาแล้ว กรดไขมันอิสระจะเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

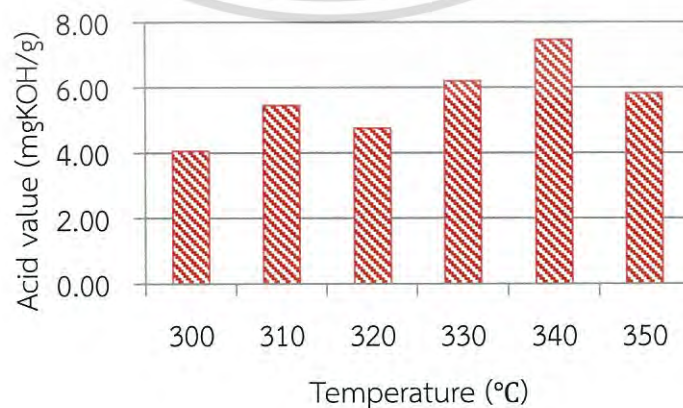
การทดลองตั้งแต่เวลาทำปฏิกิริยาที่ 30 นาที กรดไขมันอิสระสามารถลดลงมาที่ 2.31 % จากกรดไขมันอิสระตั้งต้น 93 % และเมื่อทำการทดลองจนถึง 90 นาที กรดไขมันอิสระสามารถลดลงมาที่ 1.89 % เมื่อเทียบกับ 30 นาที สามารถบอกได้ว่า กรดไขมันอิสระมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อย



รูปที่ 4.17 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อกรดไขมันอิสระ



รูปที่ 4.18 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์



รูปที่ 4.19 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อกรดไขมันอิสระ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ใดเห็นประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### 3. ศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อเมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรด ทำการควบคุมอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มไว้ที่ 9:1 และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 300 จนถึง 350 °C ได้เมทิลเอสเทอร์ที่สูงที่สุดที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 300 °C คือ 91.85% และสามารถลดค่าความเป็นกรด ได้ถึง 1.87 % เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 300 °C ไปเป็น 350 °C พบว่าเมทิลเอสเทอร์ลดลงไปเป็น 78.04% ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.18 และรูปที่ 4.19

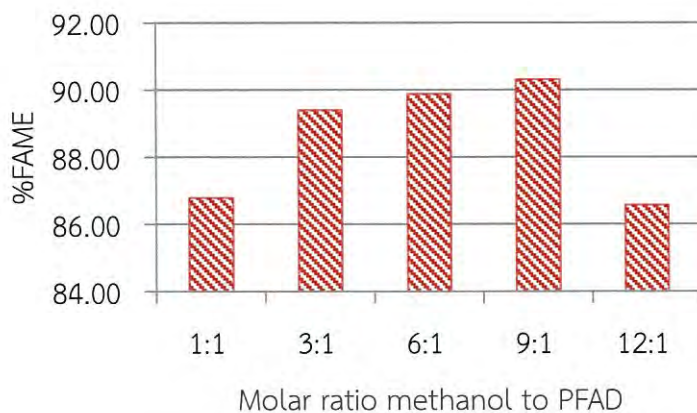
จากผลการทดลองพบว่าการลดลงของเมทิลเอสเทอร์อาจเกิดมาจากการสลายตัวของความร้อนของเมทิลเอสเทอร์ กล่าวคือการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็นการลดความเป็นขี้ของเมทานอลเนื่องจากการการทำลายพันธะของไฮโดรเจน ซึ่งผลที่ได้คือการละลายตัวได้ดีระหว่างกรดไขมันปาล์มกับ เมทานอล แสดงว่าเมทิลเอสเทอร์จะเกิดได้สูงที่สุดเมื่อมีการให้พลังงานแก่ปฏิกิริยาอย่างพอเหมาะ [73] แต่เมื่อมีการให้พลังงานแก่ปฏิกิริยาที่มากเกินไปจนความจำเป็นพลังงานเหล่านั้นจะเข้าไปทำลายพันธะของเมทิลเอสเทอร์ให้สลายหายไปเป็นสารประกอบชนิดอื่น [74]

#### 4.2.3.2 การผลิตไบโอดีเซลด้วยสถานะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2

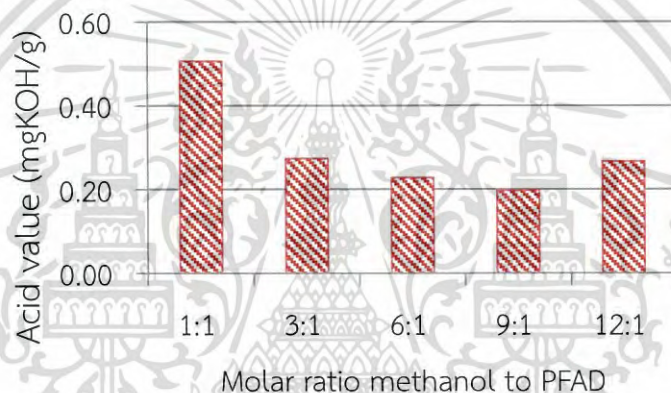
##### 1. ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ได้ต่อเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันอิสระ พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ 1:1 ถึง 12:1 โดยควบคุมอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 280 °C และ 30 นาที ตามลำดับ ซึ่งได้ผลการทดลอง คือ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มระหว่าง 9:1 ได้เมทิลเอสเทอร์ 90.30 % โดยสามารถลดค่าความเป็นกรดลงมาอยู่ที่ 0.43 mgKOH/g ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.20 และรูปที่ 4.21

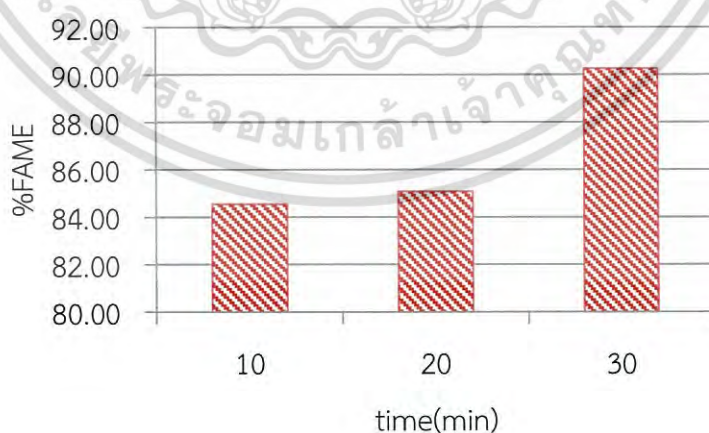
จากรูปที่ 4.20 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มตั้งแต่ 1:1 ถึง 6:1 เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 86.78 ถึง 89.88 % จนเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มมากขึ้นจนถึง 9:1 จึงทำให้โมเลกุลของกรดไขมันปาล์มถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของเมทานอลอย่างเหมาะสม โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลกับกรดไขมันปาล์มมีมากขึ้น สมดุลของปฏิกิริยาจึงเข้าหาด้านผลิตภัณฑ์มากขึ้น และเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ค่อยๆ ลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มจนถึง 12:1 สาเหตุของการลดลงของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เนื่องมาจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ (Reversible reaction) เมื่อใช้เมทานอลมากเกินไปจนเกินความจำเป็นจึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดการผันกลับ ผลการทดลองจากรูปที่ 4.21 ซึ่งแสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มต่อค่าความเป็น ที่อัตราส่วนโดยโมล 9:1 ซึ่งให้ผลเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ดีที่สุด ค่าความเป็นกรดจึงลดลงมาต่ำสุดเช่นกันอยู่ที่ 0.43 mgKOH/g



รูปที่ 4.20 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์



รูปที่ 4.21 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อค่าความเป็นกรด

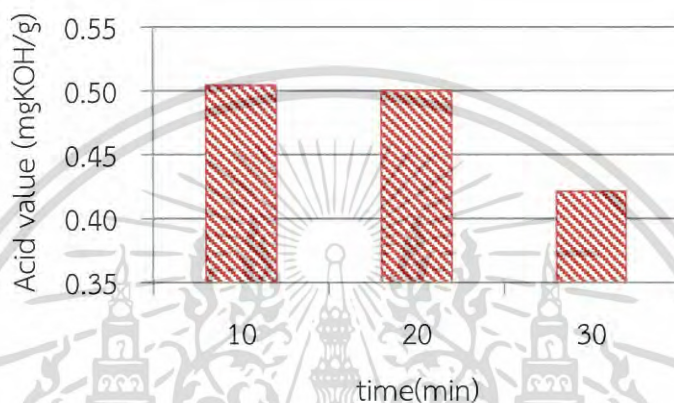


รูปที่ 4.22 ผลของระยะเวลาที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## 2. ศึกษาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

ศึกษาผลกระทบบของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อเมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรด โดยได้ทำการศึกษาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 10 ถึง 30 นาที ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 °C เมื่อทำการทดลองที่เวลา 10 และ 20 นาที เมทิลเอสเทอร์ที่ได้อยู่ประมาณ 84 % แต่เมื่อเพิ่มเวลาทำปฏิกิริยาเป็น 30 นาที ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์มากที่สุดคือ 90.26 % โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.22 และรูปที่ 4.23

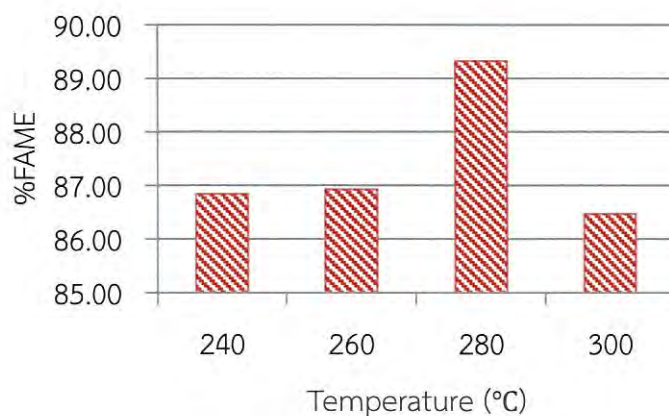


รูปที่ 4.23 ผลของระยะเวลาที่มีผลต่อค่าความเป็นกรด

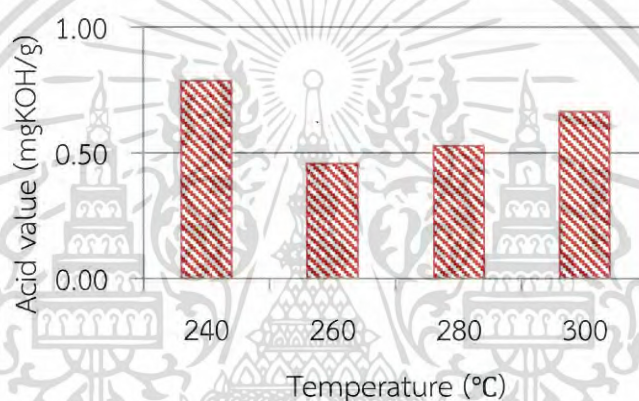
จากรูปที่ 4.23 แสดงผลของระยะเวลาต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรด ที่ระยะเวลา 10 และ 20 นาที ค่าความเป็นกรดลดลงมาอยู่ที่ประมาณ 0.5 mgKOH/g และลดลงไปอีกเมื่อเพิ่มระยะเวลาทำปฏิกิริยาเป็น 30 นาที ซึ่งได้เมทิลเอสเทอร์สูงที่สุดเช่นกัน โดยระยะเวลาเป็นตัวแปรสำคัญ เมื่อโมเลกุลของกรดไขมันปาล์มและโมเลกุลของเมทานอลมีเวลาในการสัมผัสกันเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาที่พอเหมาะ จะทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์มากขึ้น

## 3. ศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อเมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรด ทำการควบคุมอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มไว้ที่ 9:1 และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 240 จนถึง 300 °C ได้เมทิลเอสเทอร์ที่สูงที่สุดที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 280 °C คือ 89.32 % และสามารถลดค่าความเป็นกรด ได้ถึง 0.52 mgKOH/g เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 280 °C ไปเป็น 300 °C พบว่าเมทิลเอสเทอร์ลดลงไปเป็น 86.46 % ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.24 และรูปที่ 4.25



รูปที่ 4.24 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์



รูปที่ 4.25 ผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อค่าความเป็นกรด

จากผลการทดลองทั้ง 3 วิธี วิธีการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตซ้ำสอง ครั้งให้ผลการทดลองที่ดีที่สุด โดยการทดลองครั้งที่ 1 ช่วงที่มีความแตกต่างของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงสุด (อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 6:1 ถึง 12:1, ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 40 ถึง 80 นาที, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 ถึง 340 °C) จะถูกนำมาใช้สำหรับ Central point (0) ใน CCD โดย Central points อยู่ที่อัตราส่วนโดยโมล 9:1, ระยะเวลา 60 นาที, อุณหภูมิ 320 °C และการทดลองครั้งที่ 2 ช่วงที่มีความแตกต่างของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงสุด (อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 6:1 ถึง 12:1, ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 10 ถึง 30 นาที, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 260 ถึง 300 °C) จะถูกนำมาใช้สำหรับ Central point(0) ใน CCD โดย Central points อยู่ที่ อัตราส่วนโดยโมล 9:1, ระยะเวลา 20 นาที, อุณหภูมิ 280 °C ตารางที่ 4.2 แสดงถึงระดับของตัวแปรอิสระที่แปลงในรูปแบบของรหัสและการออกแบบการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.2 ตัวแปรอิสระและระดับสำหรับออกแบบองค์ประกอบส่วนกลาง

Variable	Symbol code	Range and levels				
		-1.68	-1	0	+1	+1.68
<b>1<sup>st</sup> time</b>						
Molar ratio	A	3.95	6	9	12	14.04
Time (min)	B	26.36	40	60	80	93.63
Temperature °C	C	286.36	300	320	340	353.63
<b>2<sup>nd</sup> time</b>						
Molar ratio	A	3.95	6	9	12	14.04
Time (min)	B	3.18	10	20	30	36.81
Temperature °C	C	246.36	260	280	300	313.63

#### 4.3 การหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาโดยวิธีพื้นที่ผิวตอบสนอง

ในการทดลองนี้ความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรดกับตัวแปรทั้งสามตัว (อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม, ระยะเวลา, อุณหภูมิ) ถูกประเมินโดยการใช้พื้นที่ผิวผลตอบสนอง ผลการทดลองของการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำสองครั้งที่ใช้วิธี Central Composite Design ถูกแสดงอยู่ในตารางที่ 4.3

การวิเคราะห์การถดถอยถูกใช้เพื่อให้หาความเหมาะสมกับรูปแบบการทดลองที่มีการตอบสนองต่อข้อมูลของตัวแปรที่สร้างขึ้น ผลการทดลองที่ได้มีความสัมพันธ์กับตัวแปรอิสระทั้งสามตัว โดยใช้สมการพหุนามกำลังสอง (polynomial equation) สมการที่ได้มาถูกใช้สำหรับการทำนายผลการทดลอง ผลจากการทดลองและค่าจากการทำนายของสมการพหุนามกำลังสองของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรดจากเงื่อนไขการทดลองที่ต่าง ๆ กันแสดงอยู่ในตารางที่ 4.3

โปรแกรม Design-Expert 9 ถูกใช้เพื่อศึกษาและหาค่าสัมประสิทธิ์ของสมการถดถอยและนัยสำคัญทางสถิติ สมการพหุนามกำลังสองสำหรับเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรดของทั้งสองขั้นตอนแสดงในสมการที่ 4.2 ถึง 4.5

4.3.1 การหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาโดยวิธีพื้นที่ผิวตอบสนองครั้งที่ 1 จากการวิเคราะห์ด้วยการวิเคราะห์การถดถอยจะได้สมการพหุนามกำลังสองสำหรับการทำนายการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1 ตามสมการข้างล่างนี้

$$\text{FAME} = 85.025 + 1.257A - 0.505B - 1.033C - 0.360AB + 0.042AC - 0.360BC - 0.469A^2 - 0.021B^2 - 0.726C^2 \quad (4.2)$$

$$\text{Acid value} = 5.382 - 1.233A - 0.225B + 0.209C + 0.291AB + 0.168AC + 0.118BC + 0.898A^2 + 0.244B^2 + 0.112C^2 \quad (4.3)$$

เมื่อ Y คือ ค่าการตอบสนองของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ ในทางตรงกันข้าม A, B และ C คือค่าจริง ๆ ของการทำนายผล (อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม, ระยะเวลา, อุณหภูมิ ตามลำดับ)

โดยค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เปลี่ยนแปลงระหว่าง 81.62 % ถึง 86.92 % ที่เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ต่ำสุดได้มาจากเงื่อนไขดังนี้ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 6:1 ระยะเวลา 40 นาที และอุณหภูมิ 340 °C ในขณะที่ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่สูงที่สุดได้จากอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 14.04:1 ระยะเวลา 60 นาที และอุณหภูมิ 320 °C

ตารางที่ 4.3 ผลการทดลองที่ได้จากการทำปฏิกิริยากับค่าที่ได้จากการทำนายสำหรับการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1

Std	Factor 1	Factor 2	Factor 3	actual		predicted		Error FAME (%)	Error Acid value (%)
	A:molar ratio	B:time min	C:temperature celsius	FAME %	acid value mgKOH/g	FAME %	acid value mgKOH/g		
1	6	40	300	82.80	9.22	83.40	8.46	0.72	8.96
2	12	40	300	86.02	5.33	86.56	5.08	0.62	5.09
3	6	80	300	83.66	7.74	83.84	7.19	0.21	7.68
4	12	80	300	84.78	5.51	85.55	4.97	0.89	10.85
5	6	40	340	81.61	8.70	81.97	8.31	0.44	4.76
6	12	40	340	84.35	5.98	85.30	5.59	1.11	6.83
7	6	80	340	80.37	8.19	80.96	7.51	0.73	9.00
8	12	80	340	82.32	6.14	79.99	5.96	2.91	2.96
9	3.95	60	320	82.06	9.03	81.58	9.99	0.60	9.66
10	14.04	60	320	86.91	5.49	85.81	5.85	1.29	6.09
11	9	26.36	320	86.72	5.83	85.81	6.45	1.07	9.56
12	9	93.63	320	84.79	4.98	84.11	5.69	0.81	12.40
13	9	60	286.36	85.40	4.54	84.70	5.34	0.82	15.02
14	9	60	353.63	82.12	5.53	81.23	6.05	1.11	8.57
15	9	60	320	85.76	5.87	85.02	5.38	0.87	9.17
16	9	60	320	85.28	5.38	85.02	5.38	0.30	0.00
17	9	60	320	86.04	5.40	85.02	5.38	1.19	0.48
19	9	60	320	83.57	5.17	85.02	5.38	1.70	3.90
20	9	60	320	84.18	5.30	85.02	5.38	0.98	1.53

หลังจากนั้นข้อมูลที่ได้มาจากการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตครั้งที่ 1 จะถูกวิเคราะห์โดยวิธี Analysis of Variance (ANOVA) สำหรับการกระจายแบบพื้นที่ผิวลำดับที่สอง โดยวิธีกำลังสองและเพื่อประเมินความเข้ากันอย่างพอดี ตารางที่ 4.4 และ 4.5 จะแสดงทอมความสำคัญของแบบจำลองพหุนามกำลังสอง ที่ระดับความเชื่อมั่น 95 % ของการทดลองแบบจำลองที่ถูพบเมื่อคำนวณค่า F กับค่าความน่าจะเป็นที่ต่ำมาก ( $p < 0.05$ ) แสดงให้เห็นนัยยะ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

สำคัญที่สูงของแบบจำลองที่เหมาะสมซึ่งแสดงให้เห็นถึงรูปแบบสมการการถดถอย (regression equation) สำหรับการทำนายเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรด ยิ่งไปกว่านั้นในแต่ละเทอมของแบบจำลองจะพบว่ามีความสำคัญทางสถิติที่ระดับความเชื่อมั่น 95% แบบจำลองทำนายผลจะเป็นตัวทำนายที่ดีที่สุดสำหรับเงื่อนไขที่เหมาะสม เพื่อที่จะตรวจสอบนัยสำคัญของแบบจำลอง การทดสอบค่า F และการทดสอบความน่าจะเป็น (P-test) ถูกนำมาดำเนินการ อัตราส่วน F (F ratio) ถูกกำหนดให้เป็นอัตราส่วนระหว่าง อัตราส่วน F มีการกำหนดเป็นอัตราส่วนระหว่างกลุ่มค่าเฉลี่ยกับค่าเฉลี่ย ค่า P ถูกใช้เพื่อพิสูจน์นัยสำคัญของแต่ละสัมประสิทธิ์ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความแข็งแกร่งของปฏิสัมพันธ์แต่ละตัวแปร ค่าที่น้อยลงของ P แสดงให้เห็นถึงนัยสำคัญที่สูงขึ้นของค่าสัมประสิทธิ์ที่สอดคล้องกัน ซอฟต์แวร์จะตรวจสอบผลของการทดสอบค่า F โดยอัตโนมัติและคำนวณความน่าจะเป็นของเทอมสมการการถดถอยทั้งหมด ถ้าความน่าจะเป็น (p-value) > ค่า F ของแบบจำลองที่วางแผนไว้แล้ว < 0.05 มันคือตัวแปรที่มีนัยสำคัญ ดังที่แสดงให้เห็นในตารางที่ 4.4 ค่า P มากกว่าค่า F ที่ 4.47 เท่ากับ 0.0180 แสดงว่าแบบจำลองนี้เป็นแบบจำลองที่มีนัยสำคัญ ค่า Lack of fit เป็นค่าที่ใช้วัดถึงความเหมาะสมของแบบจำลองจะถูกพบว่ามันไม่มีนัยสำคัญคือ  $p > 0.05$  โดยแสดงว่าจำนวนของการทดลองเพียงพอสำหรับการกำหนดผลกระทบของตัวแปรต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ได้ ความเหมาะสมของแบบจำลองถูกทดสอบโดยใช้สมการการถดถอยและตัวกำหนดสัมประสิทธิ์ ( $R^2$ ) ค่า  $R^2$  ที่สูง เป็นข้อบ่งชี้ว่าสามารถใช้ในการทำนายที่แม่นยำเหมาะสม

จากการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 1 โดยแสดงผลการทดลองที่ตาราง 4.4 และ 4.5 ตัวแปรที่มีนัยสำคัญที่ส่งผลกระทบต่อทั้งเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรดโดยดูจากค่า  $P >$  ค่า  $F < 0.05$  ที่เทอมของสมการเชิงเส้น (linear term) ตัวแปรที่มีนัยสำคัญ คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม (A) ส่วนตัวแปรอุณหภูมิส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เพียงอย่างเดียว และระยะเวลาเป็นตัวแปรที่ไม่ส่งผลกระทบต่อทั้งเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรด

ตารางที่ 4.4 Analysis of variance (ANOVA) สำหรับเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ของการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1

Source	Sum of Squares	Df <sup>1</sup>	Mean Square	F Value	p-value <sup>2</sup> Prob > F	
Model	51.09	9	5.68	4.47	0.0180	significant
A-molar ratio	21.60	1	21.60	17.02	0.0026	significant
B-time	3.49	1	3.49	2.75	0.1315	
C-temperature	14.60	1	14.60	11.50	0.0080	significant
AB	1.04	1	1.04	0.82	0.3885	
AC	0.014	1	0.014	0.011	0.9181	
BC	1.04	1	1.04	0.82	0.3884	
A <sup>2</sup>	3.01	1	3.01	2.37	0.1578	
B <sup>2</sup>	6.233E-003	1	6.233E-003	4.912E-003	0.9457	

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 4.4 Analysis of variance (ANOVA) สำหรับเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ของการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1 (ต่อ)

C <sup>2</sup>	7.21	1	7.21	5.68	0.0410	Significant
Residual	11.42	9	1.27			
Lack of Fit	7.00	5	1.40	1.26	0.4219	not significant
Pure Error	4.43	4	1.11			
Total	62.51	18				

1 df คือ degree of freedom

2 p-value มากกว่า 0.05 ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 5 เปอร์เซ็นต์

ตารางที่ 4.5 Analysis of variance (ANOVA) สำหรับค่าความเป็นกรดของการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1

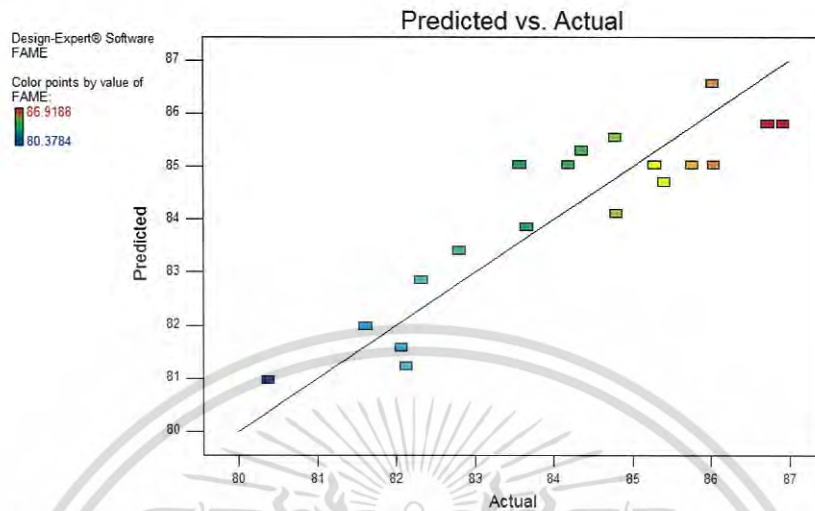
Source	Sum of Squares	Df <sup>1</sup>	Mean Square	F Value	p-value <sup>2</sup> Prob > F	
Model	34.30	9	3.81	6.62	0.0048	significant
A-molar ratio	20.76	1	20.76	36.07	0.0002	significant
B-time	0.69	1	0.69	1.21	0.3007	
C-temperature	0.60	1	0.60	1.04	0.3338	
AB	0.68	1	0.68	1.18	0.3060	
AC	0.23	1	0.23	0.39	0.5467	
BC	0.11	1	0.11	0.20	0.6688	
A <sup>2</sup>	11.03	1	11.03	19.16	0.0018	significant
B <sup>2</sup>	0.82	1	0.82	1.42	0.2643	
C <sup>2</sup>	0.17	1	0.17	0.30	0.5956	
Residual	5.18	9	0.58			
Lack of Fit	4.90	5	0.98	13.74	0.0125	significant
Pure Error	0.29	4	0.071			
Total	39.48	18				

1 df คือ degree of freedom

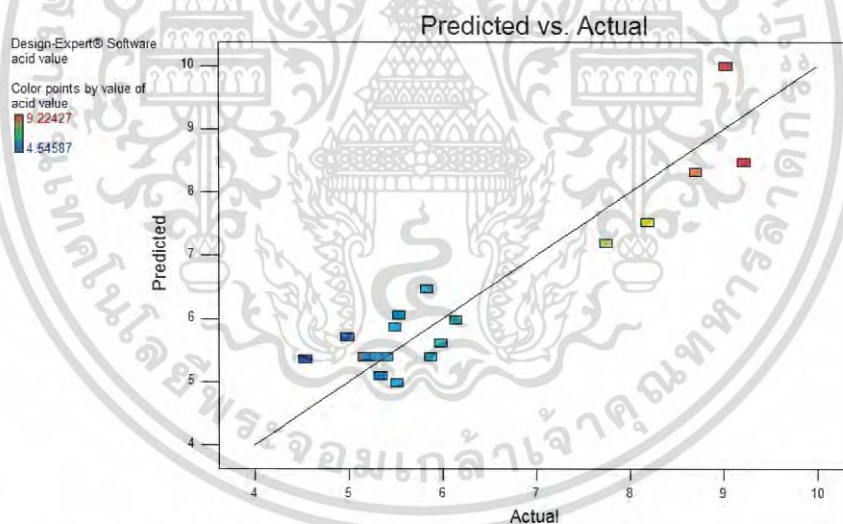
2 p-value มากกว่า 0.05 ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 5 เปอร์เซ็นต์

รูปที่ 4.26 และ 4.27 แสดงผลการเปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทำนายกับค่าที่ได้จากการทดลองของการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1 โดยค่ากำหนดสัมประสิทธิ์ ( $R^2$ ) ของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์อยู่ที่ 0.8173 และค่ากำหนดสัมประสิทธิ์ที่ได้ปรับแล้ว ( $R^2_{adj}$ ) อยู่ที่ 0.6346 ซึ่งค่าทั้งสองควรที่จะใกล้เคียงกันเพราะจะแสดงถึงความแม่นยำของการทำนายของสมการทำนายผล แต่เมื่อมาดูผลการเปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทำนายกับค่าที่ได้จากการทดลองของค่าความเป็นกรดแล้ว ค่ากำหนดสัมประสิทธิ์ ( $R^2$ ) ของค่าความเป็นกรดอยู่ที่ 0.8688

และค่ากำหนดสัมประสิทธิ์ที่ได้ปรับแล้ว ( $R^2_{adj}$ ) อยู่ที่ 0.7375 ซึ่งมีความใกล้เคียงกันจะแสดงให้เห็นถึงความแม่นยำที่สูงสำหรับการนำเอาสมการไปทำนายผล



รูปที่ 4.26 กราฟแสดงค่าที่ได้จากการทำนายเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1



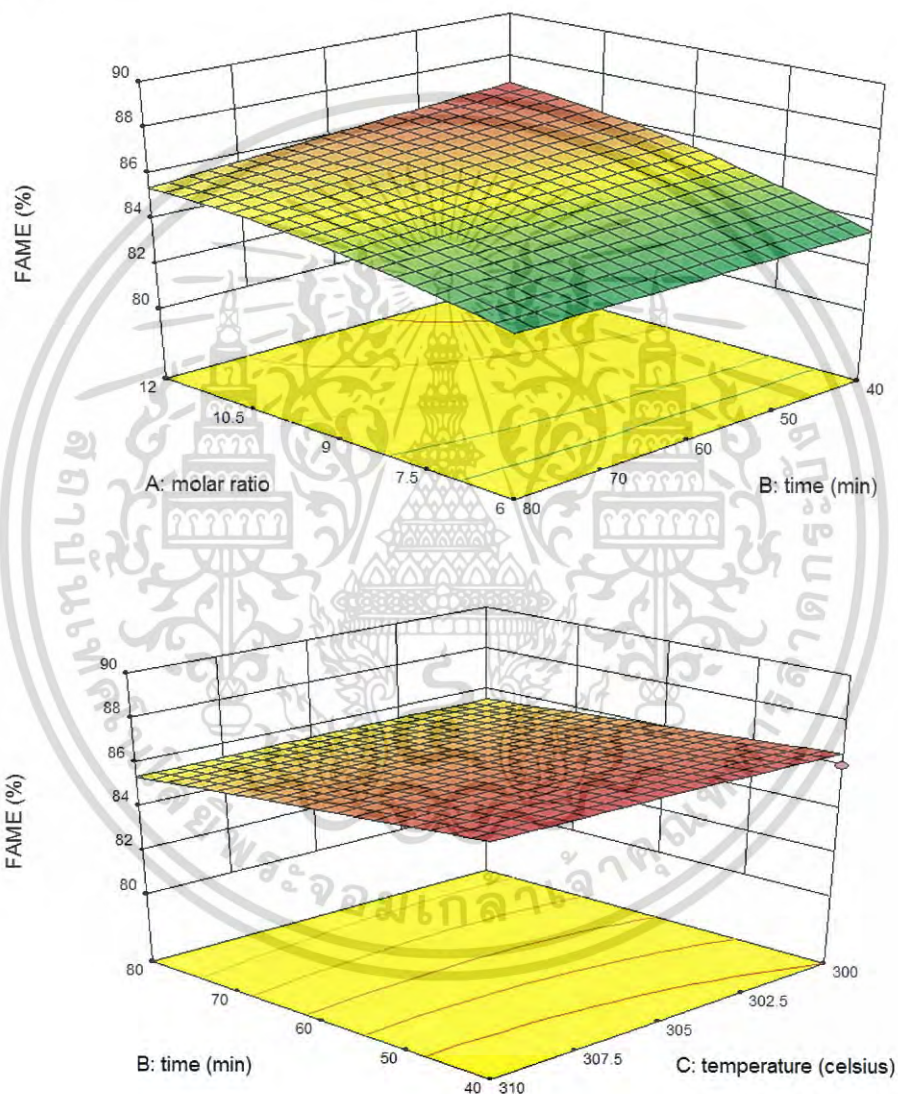
รูปที่ 4.27 กราฟแสดงค่าที่ได้จากการทำนายเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองของค่าความเป็นกรดในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1

#### 4.3.2 ผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ในการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1

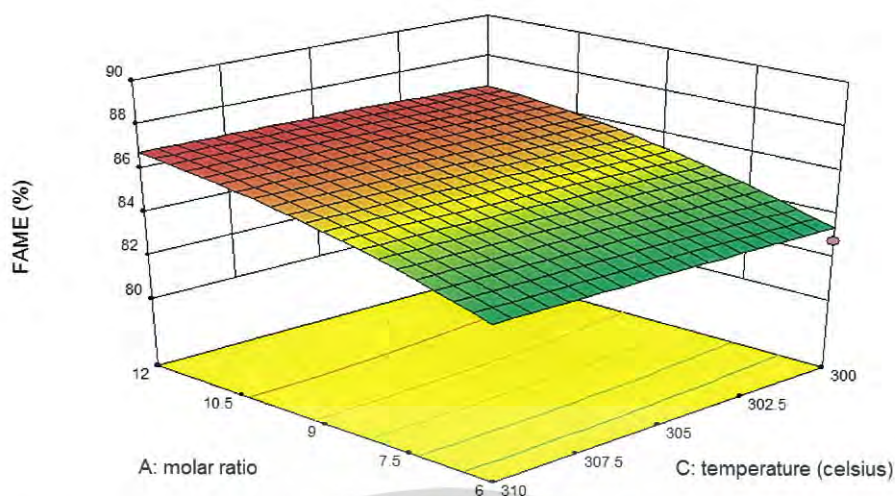
กราฟพื้นที่ผิวของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์จากการรวมตัวแปรต่างๆเข้าด้วยกันของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ระยะเวลาทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะถูกแสดงในรูปที่ 4.28

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

รูปที่ 4.28 แสดงถึงภาพสามมิติของกราฟพื้นที่ผิว โดยรูปที่ 4.28 (a) แสดงผลการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาทำปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์โดยให้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคงที่ เป็นที่ชัดเจนแล้วว่าการเพิ่มขึ้นของเมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นเนื่องมาจากการเพิ่มขึ้นของทั้งสองตัวแปร คือทั้งอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาทำปฏิกิริยา เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่สูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 87% ถูกทำให้สำเร็จที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 12:1 และระยะเวลาทำปฏิกิริยา 40 นาที



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



รูปที่ 4.28 กราฟพื้นที่ผิวที่แสดงผลกระทบของ (a) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาทำปฏิกิริยา (b) ระยะเวลาและอุณหภูมิทำปฏิกิริยา (c) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและอุณหภูมิทำปฏิกิริยาส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์

รูปที่ 4.28 (b) แสดงถึงผลกระทบของระยะเวลาทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มคงที่ มันแสดงให้เห็นว่าทั้งระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาแทบไม่ส่งผลกระทบต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ โดยเมื่อระยะเวลาเพิ่มมากขึ้นเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์จะค่อยๆลดลงอย่างเล็กน้อย ทำให้เห็นว่าระยะเวลาที่เพิ่มมากขึ้นอาจจะทำให้เกิดการย้อนกลับของปฏิกิริยาทางเคมี เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่สูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 86% ที่ระยะเวลา 40 นาทีและอุณหภูมิประมาณ 300 °C

รูปที่ 4.28 (c) อธิบายได้ว่าผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ โดยให้ระยะเวลาทำปฏิกิริยาคงที่ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มค่อนข้างมีผลกระทบต่อการศึกษาเกิดปฏิกิริยามากกว่าอุณหภูมิ เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มเพิ่มมากขึ้น เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้นตามไปด้วย เมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์จะไม่มีเปลี่ยนแปลง สำหรับอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะมีการส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์น้อยกว่าอัตราส่วนโดยโมล เมื่อทำการสังเกตอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์จะมีการเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยดังที่แสดงในรูปที่ 4.28 (c) โดยเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่สูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 86% ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลเหนือจุดวิกฤต 12:1 และอุณหภูมิประมาณ 300 °C

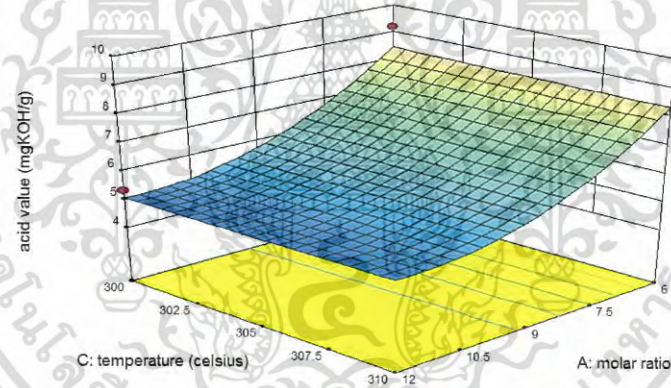
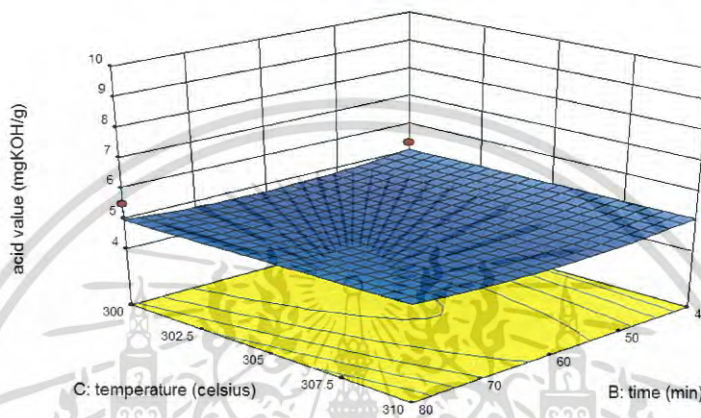
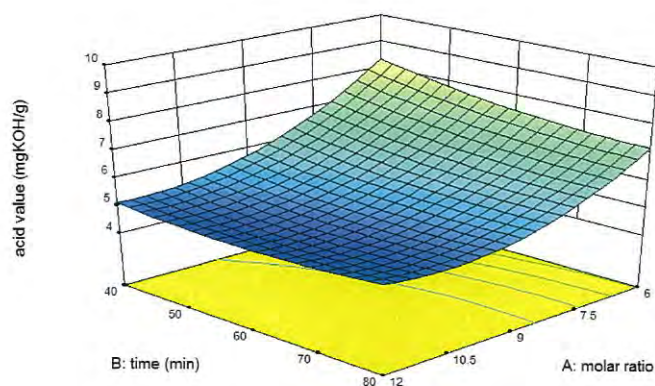
4.3.3 ผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงต่อค่าความเป็นกรดในการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1

กราฟแสดงพื้นที่ผิวของค่าความเป็นกรดจากการรวมตัวแปรต่างๆเข้าด้วยกันของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ระยะเวลาทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จะถูกแสดงในรูปที่ 4.29

รูปที่ 4.29 แสดงถึงภาพสามมิติของกราฟพื้นที่ผิวโดยรูปที่ 4.29 (a) แสดงผลการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาทำปฏิกิริยาต่อค่าความเป็นกรดโดยให้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคงที่ การเปลี่ยนแปลงของค่าความเป็นกรดค่อนข้างจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มมากกว่าระยะเวลาทำปฏิกิริยา เมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลจาก 6:1 ถึง 12:1 มีการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรดอย่างเห็นได้ชัด แต่กับระยะเวลาทำปฏิกิริยามีการส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นกรดที่น้อย ในแต่ละอัตราส่วนโดยโมลเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงเวลาทำปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรดแทบไม่มีการเปลี่ยนแปลงของเส้นกราฟโดยได้ค่าความเป็นกรดต่ำที่สุดประมาณ 5 mgKOH/g โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลประมาณ 12:1 ระยะเวลาประมาณ 40 นาที

ที่ 4.29 (b) แสดงถึงผลกระทบของระยะเวลาทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มคงที่ ตัวแปรทั้งสองตัวคือระยะเวลาและอุณหภูมิเป็นตัวแปรที่มีการส่งผลกระทบต่อค่าความเป็นกรดน้อยมาก เช่นเดียวกับการเปลี่ยนแปลงของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่แสดงในรูปที่ 4.29 (b) ตัวแปรเหล่านี้มีการส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาน้อยมาก โดยสามารถได้ค่าความเป็นกรดอยู่ที่ประมาณ 5 mgKOH/g ใช้ระยะเวลาประมาณ 40 นาที และอุณหภูมิ 300 °C

รูปที่ 4.29 (c) อธิบายถึงผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อค่าความเป็นกรด โดยให้ระยะเวลาทำปฏิกิริยาคงที่ เมื่อเปรียบเทียบการเปลี่ยนแปลงระหว่างอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มกับอุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลมีการส่งผลกระทบต่อค่าความเป็นกรดมากกว่า โดยเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนโดยโมลจาก 6:1 ถึง 12:1 สามารถลดลงจาก 8.5 mgKOH/g ลงมาต่ำสุดอยู่ที่ประมาณ 5 mgKOH/g และเมื่อสังเกตการณ์เปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ ณ อัตราส่วนโดยโมลที่ค่าหนึ่ง จะพบว่ามีผลกระทบต่อค่าความเป็นกรดน้อยมาก โดยสามารถได้ค่าความเป็นกรดต่ำสุดอยู่ที่ประมาณ 5 mgKOH/g ใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 12:1 และอุณหภูมิ 300 °C



รูปที่ 4.29 กราฟพื้นที่ผิวที่แสดงผลกระทบของ (a) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาทำปฏิกิริยา (b) ระยะเวลาและอุณหภูมิทำปฏิกิริยา (c) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและอุณหภูมิทำปฏิกิริยาส่งผลต่อค่าความเป็นกรด

4.3.4 เจือ้นไขที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการทำนายโดยวิธีการพื้นที่ผิวตอบสนองและการตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองของการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลแบบซ้ำครั้งที่ 2

เพื่อหาค่าที่เหมาะสมของไปโอดีเซลมีเทคนิคที่แตกต่างกันเพื่อใช้ทำนายจุดกราฟ โดยเงื่อนไขที่เหมาะสมจะถูกทำนายโดยการประยุกต์ใช้การหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดของโปรแกรม Design Expert ด้วยวิธีการพื้นที่ผิวตอบสนอง ดังแสดงในตารางที่ 4.6 เกณฑ์ของค่าที่เหมาะสมที่สุดได้รับการตั้งค่าสำหรับตัวแปรทั้งหมดทั้งตัวแปรอิสระและผลการทดลอง เป้าหมายของงานวิจัยนี้คือการหาเอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดเพื่อให้ได้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรดที่ดีที่สุดตามมาตรฐานไบโอดีเซลจากกรมธุรกิจพลังงาน

ในการยืนยันความแม่นยำของแบบจำลองการทำนาย การทดลองจะถูกจำลองขึ้นมาเพื่อทำการตรวจสอบความแม่นยำของแบบจำลองการทำนาย มีการทดลองด้วยเงื่อนไขที่ดีที่สุด 5 ครั้ง เพื่อยืนยันการทดลอง โดยแสดงผลการทดลองในตารางที่ 4.6 เพราะฉะนั้นค่าจากการทดลองจะถูกยอมรับกับค่าที่ได้จากการทำนายจะต้องมีค่าความคลาดเคลื่อนระหว่างค่าทั้งสองน้อยมาก ประมาณ <math><5\%</math> ยิ่งไปกว่านั้นการทดลองกว่า 20 การทดลองได้ถูกดำเนินการทดสอบและตรวจสอบถึงความแม่นยำของแบบจำลองการทำนายทั้งเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์และค่าความเป็นกรด โดยจะแสดงเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดของการทดลองกับการตรวจสอบความแม่นยำของแบบจำลองตามหัวข้อข้างล่าง

จากการทดลองผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 1 ผลลัพธ์ที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตถูกพบที่เงื่อนไขดังนี้ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 12:1 ระยะเวลา 40 นาที อุณหภูมิ 300 °C เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ทำนายได้อยู่ที่ 86.59 % และค่าความเป็นกรด 5.08 mgKOH/g

ตารางที่ 4.6 แสดงสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการพื้นที่ผิวตอบสนอง

Number	molar ratio	Time (min)	Temperature (°C)	FAME %	acid value mgKOH/g	Desirability	
1	12:1	40.00	300.92	86.59	5.08	0.121033	Selected
2	12:1	40.00	309.34	86.78	5.12	0.205599	
3	12:1	40.15	309.99	86.78	5.12	0.205217	
4	11.96:1	40.00	309.99	86.78	5.12	0.20457	
5	11.99:1	40.00	308.30	86.77	5.11	0.202362	
6	11.93:1	40.00	309.99	86.77	5.12	0.201958	
7	11.90:1	40.00	309.99	86.77	5.12	0.199227	
8	12:1	40.00	306.96	86.76	5.10	0.195904	
9	11.99:1	41.09	309.12	86.75	5.09	0.192692	
10	11.80:1	40.00	309.99	86.74	5.11	0.190501	

ตารางที่ 4.7 ซึ่งแสดงผลการทดลองที่เปรียบเทียบกันระหว่างค่าที่เหมาะสมที่สุดจากการทดลองกับค่าที่ได้จากการทำนาย ค่าของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำนายด้วยสมการที่ 4.2 อยู่ที่ 86.56 % เมื่อเปรียบเทียบกับค่าเฉลี่ยที่ได้จากการทดลองซ้ำ 5 ครั้ง อยู่ที่ 86.82 % และค่าความเป็นกรดที่ถูกทำนายจากสมการที่ 4.3 เท่ากับ 5.08 mgKOH/g โดยเปรียบเทียบกับค่าเฉลี่ยจากการทดลองอยู่ที่ 6.28 mgKOH/g

ตารางที่ 4.7 แสดงเงื่อนไขปฏิบัติการที่เหมาะสมที่สุดและการทดสอบการตรวจสอบแบบจำลอง

Run	Factor 1	Factor 2	Factor 3	actual		predicted		%Error	
	A:molar ratio	B:time min	C:temperature celsius	FAME %	acid value mgKOH/g	FAME %	acid value mgKOH/g	FAME %	Acid value mgKOH/g
Optimum reaction conditions									
1	12:1	40	300	87.48	6.13	86.56	5.08	1.06	20.77
2	12:1	40	300	86.49	6.39	86.56	5.08	0.09	25.79
3	12:1	40	300	86.46	6.36	86.56	5.08	0.12	25.16
4	12:1	40	300	86.48	6.37	86.56	5.08	0.10	25.46
5	12:1	40	300	87.17	6.12	86.56	5.08	0.70	20.54
Validation test									
1	9:1	40	300	86.55	5.33	85.45	5.87	1.28	9.22
2	9:1	40	320	84.95	5.67	85.50	5.85	0.65	3.06
3	12:1	40	320	85.91	6.80	86.65	5.22	0.86	30.12
4	12:1	60	300	87.37	4.94	86.07	4.78	1.51	3.40
5	6:1	80	280	82.71	5.94	83.09	7.37	0.46	19.33

## 4.3.5 การหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทำปฏิกิริยาโดยวิธีพื้นที่ผิวตอบสนองครั้งที่ 2

สมการพหุนามกำลังสองสำหรับการทำนายของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์กับค่าความเป็นกรดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2 แสดงในสมการที่ 4.4 และ 4.5

$$\text{FAME} = 90.622 - 0.176A - 0.009B + 1.102C + 0.407AB + 0.498AC - 1.124BC - 0.696A^2 - 0.958B^2 - 1.368C^2 \quad (4.4)$$

$$\text{Acid value} = 0.516 - 0.022A - 0.197B - 0.183C - 0.011AB - 0.56AC + 0.210BC + 0.042A^2 + 0.079B^2 + 0.207C^2 \quad (4.5)$$

เมื่อ Y คือ ค่าการตอบสนองของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ ในทางตรงกันข้าม A, B และ C คือค่าจริง ๆ ของการทำนายผล (อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม, ระยะเวลา, อุณหภูมิ ตามลำดับ)

โดยค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เปลี่ยนแปลงระหว่าง 83.52 % ถึง 90.90 % ที่เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ต่ำสุดได้มาจากเงื่อนไข อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 12:1 ระยะเวลา 10 นาที และอุณหภูมิ 260 °C ในขณะที่ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่สูงที่สุดได้จากอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 ระยะเวลา 20 นาที และอุณหภูมิ 280 °C

ตารางที่ 4.8 ผลการทดลองที่ได้จากการทำปฏิกิริยากับค่าที่ได้จากการทำนายสำหรับการทำปฏิกิริยาด้วยสถานะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2

Std	Factor 1	Factor 2	Factor 3	actual		predicted		Error FAME(%)	Error Acid value(%)
	A:molar ratio	B:time min	C:temperature celsius	FAME %	acid value mgKOH/g	FAME %	acid value mgKOH/g		
1	6	10	260	86.59	1.34	86.46	1.39	0.15	3.53
2	12	10	260	83.52	1.57	84.30	1.48	0.92	6.17
3	6	30	260	86.57	0.63	87.88	0.59	1.49	6.30
4	12	30	260	87.31	0.50	87.34	0.64	0.04	21.54
5	6	10	300	88.93	0.89	89.92	0.71	1.09	25.27
6	12	10	300	90.04	0.58	89.75	0.58	0.33	0.80
7	6	30	300	86.60	0.71	86.83	0.76	0.27	6.41
8	12	30	300	87.15	0.67	88.29	0.58	1.30	15.64
9	3.954	20	280	89.88	0.62	88.95	0.67	1.05	7.59
10	14.04	20	280	88.85	0.59	88.35	0.60	0.56	1.45
11	9	3.182	280	88.23	0.95	87.92	1.07	0.35	10.74
12	9	36.81	280	89.02	0.46	87.89	0.40	1.28	13.50
13	9	20	246.36	85.58	1.46	84.89	1.41	0.81	3.92
14	9	20	313.63	89.34	0.67	88.60	0.79	0.84	14.51
15	9	20	280	90.90	0.52	90.62	0.51	0.31	0.92
16	9	20	280	90.56	0.50	90.62	0.51	0.06	2.56
17	9	20	280	90.74	0.51	90.62	0.51	0.13	0.49
18	9	20	280	90.43	0.53	90.62	0.51	0.21	4.31
19	9	20	280	90.22	0.51	90.62	0.51	0.44	1.16
20	9	20	280	90.47	0.54	90.62	0.51	0.17	4.74

และตารางที่ 4.9 และ 4.10 แสดงผลการวิเคราะห์ของการทำปฏิกิริยาทั้งเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ และค่าความเป็นกรดของการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 2 โดยตัวแปรเชิงเส้นที่มีนัยสำคัญต่อทั้งสองผลการทดลอง คือ อุณหภูมิ (C) และที่ตัวแปรสมการกำลังสอง (quadratic term) ที่มีนัยสำคัญส่งผลต่อผลการทดลองทั้งสองตัวคือ ระยะเวลา ( $B^2$ ) และ อุณหภูมิ ( $C^2$ ) ตัวแปรที่ส่งผลต่อการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 2 น้อยที่สุดคือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม (A) และค่า Lack of fit จากตารางที่ 4.9 และ 4.10 มีค่าที่เหมือนกันคือ มีค่า  $P >$  ค่า  $F > 0.05$  แสดงว่าไม่มีนัยที่สำคัญ โดยบ่งบอกถึงค่าความผิดพลาดของการทดลองมีสูง และจำนวนการทดลองยังไม่เพียงพอที่จะยืนยันถึงความแม่นยำของแบบจำลองสมการที่ใช้ทำนายผล จึงต้องมีการทำการทดลองเพิ่มเพื่อตรวจสอบความแม่นยำของแบบจำลอง

ตารางที่ 4.9 Analysis of variance (ANOVA) สำหรับเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ของการทำปฏิกิริยาด้วยสถานะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2

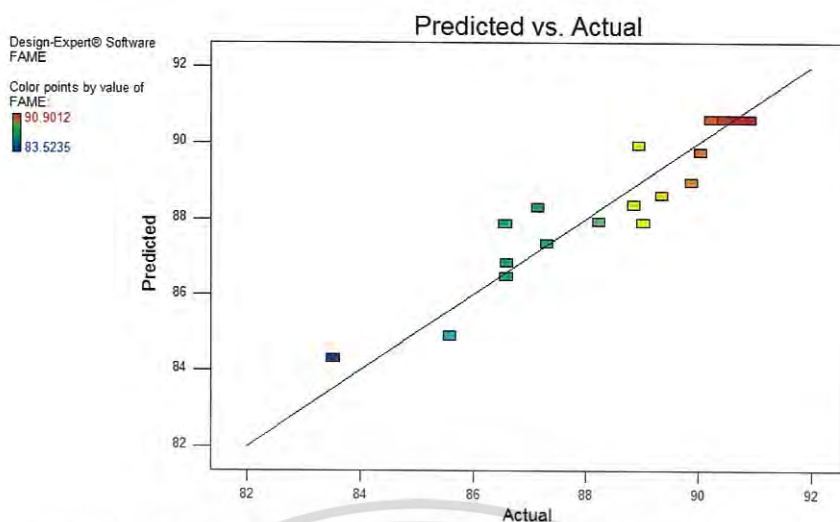
Source	Sum of Squares	Df <sup>1</sup>	Mean Square	F Value	p-value <sup>2</sup> Prob > F	
Model	66.24	9	7.36	7.75	0.0027	significant
A-molar ratio	0.43	1	0.43	0.45	0.5196	
B-time	1.121E-003	1	1.121E-003	1.181E-003	0.9733	
C-temperature	16.59	1	16.59	17.47	0.0024	significant
AB	1.33	1	1.33	1.40	0.2672	
AC	1.99	1	1.99	2.10	0.1816	
BC	10.11	1	10.11	10.65	0.0098	significant
A <sup>2</sup>	6.62	1	6.62	6.97	0.0269	significant
B <sup>2</sup>	12.53	1	12.53	13.20	0.0055	significant
C <sup>2</sup>	25.55	1	25.55	26.91	0.0006	significant
Residual	8.54	9	0.95			
Lack of Fit	8.27	5	1.65	23.84	0.0045	significant
Pure Error	0.28	4	0.069			
Total	74.78	18				

ตารางที่ 4.10 Analysis of variance (ANOVA) สำหรับค่าความเป็นกรดของการทำปฏิกิริยาด้วยสถานะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2

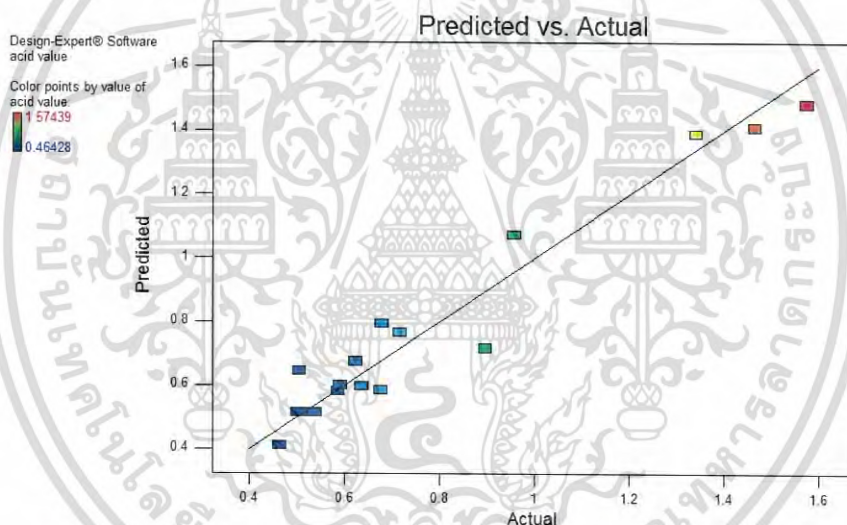
Source	Sum of Squares	Df <sup>1</sup>	Mean Square	F Value	p-value <sup>2</sup> Prob > F	
Model	2.00	9	0.22	17.98	0.0001	significant
A-molar ratio	6.729E-003	1	6.729E-003	0.55	0.4791	
B-time	0.53	1	0.53	43.04	0.0001	significant
C-temperature	0.46	1	0.46	37.11	0.0002	significant
AB	1.114E-003	1	1.114E-003	0.090	0.7707	
AC	0.026	1	0.026	2.08	0.1828	
BC	0.35	1	0.35	28.75	0.0005	significant
A <sup>2</sup>	0.025	1	0.025	2.04	0.1868	
B <sup>2</sup>	0.086	1	0.086	6.98	0.0268	significant
C <sup>2</sup>	0.59	1	0.59	47.48	< 0.0001	significant
Residual	0.11	9	0.012			
Lack of Fit	0.11	5	0.022	123.71	0.0002	significant
Pure Error	7.137E-004	4	1.784E-004			
Total	2.11	18				

1 df คือ degree of freedom

2 p-value มากกว่า 0.05 ไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญทางสถิติที่ระดับ 5 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.30 กราฟแสดงค่าที่ได้จากการทำนายเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2



รูปที่ 4.31 กราฟแสดงค่าที่ได้จากการทำนายเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองของค่าความเป็นกรดในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2

รูปที่ 4.30 และ 4.31 แสดงผลการเปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทำนายกับค่าที่ได้จากการทดลองของการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2 โดยค่ากำหนดสัมประสิทธิ์ ( $R^2$ ) ของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์อยู่ที่ 0.8857 และค่ากำหนดสัมประสิทธิ์ที่ได้ปรับแล้ว ( $R^2_{adj}$ ) อยู่ที่ 0.7715 ซึ่งค่าทั้งสองมีความใกล้เคียงกันซึ่งแสดงถึงความแม่นยำของการทำนายของสมการทำนายผล และเมื่อมาดูผลการเปรียบเทียบระหว่างค่าที่ได้จากการทำนายกับค่าที่ได้จากการทดลองของค่าความเป็นกรดแล้ว ค่ากำหนดสัมประสิทธิ์ ( $R^2$ ) ของค่าความเป็นกรดอยู่ที่ 0.9473 และค่ากำหนดสัมประสิทธิ์ที่ได้ปรับแล้ว ( $R^2_{adj}$ ) อยู่ที่ 0.8946 แสดงให้เห็นถึงความแม่นยำที่สูงมากและทั้งสองค่ายังมีความใกล้เคียงกันทำให้ผลลัพธ์ของการทำนายมีความแม่นยำที่สูงตามไปด้วย

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ด้วยการแจ้งให้ทราบเพียงการแก้ไขเท่านั้น เมื่อผู้จัดทำเอกสารฉบับนี้เผยแพร่ขึ้นด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

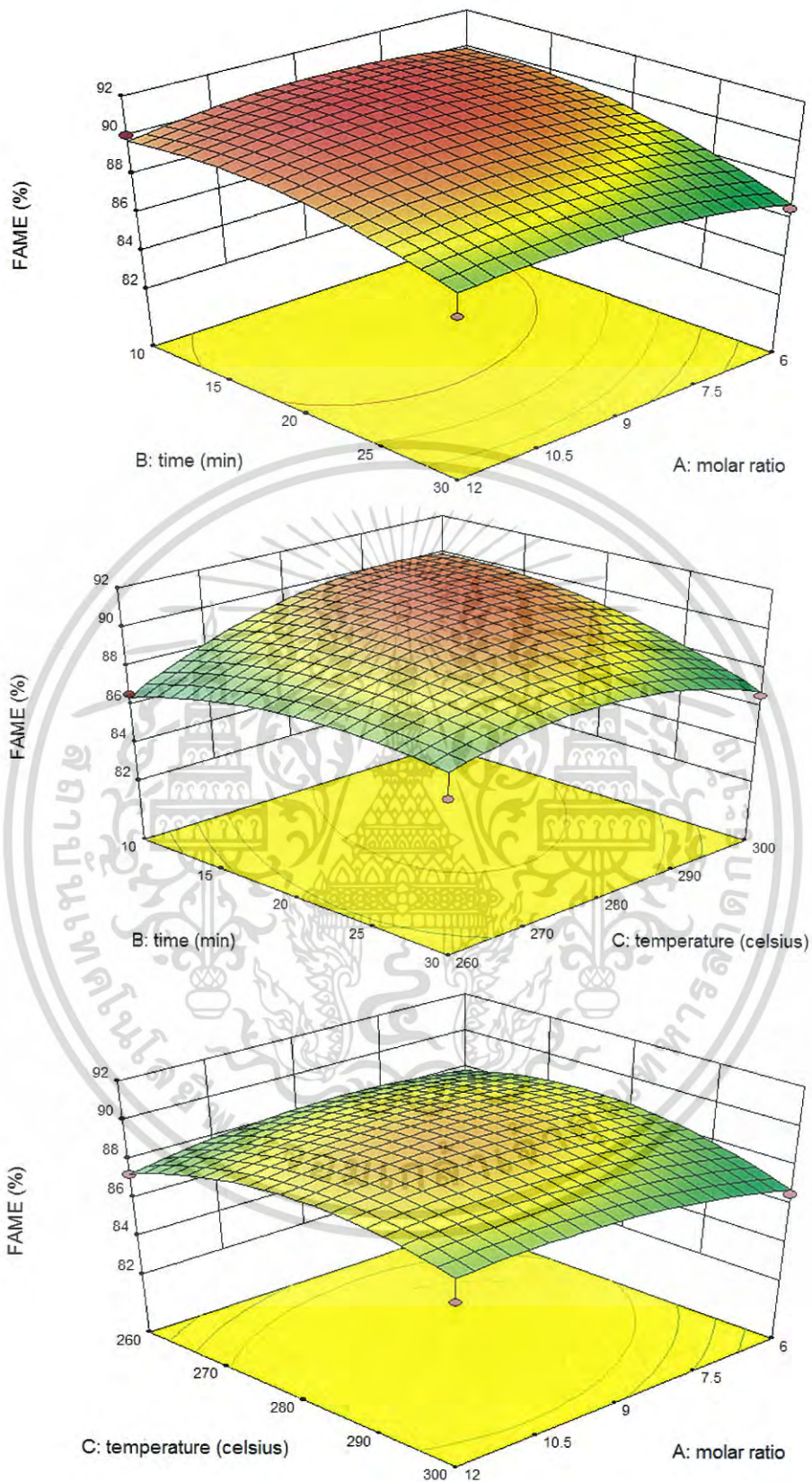
#### 4.3.6 ผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ในการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2

กราฟแสดงพื้นที่ผิวของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์จากการรวมตัวแปรต่างๆเข้าด้วยกันของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ระยะเวลาทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจะถูกแสดงในรูปที่ 4.32

รูปที่ 4.32 แสดงถึงภาพสามมิติของกราฟพื้นที่ผิว โดยรูปที่ 4.32 (a) แสดงผลการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาทำปฏิกิริยาต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์โดยให้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคงที่ จากการสังเกตตัวแปรทั้งสองตัวคืออัตราส่วนโดยโมลและระยะเวลาทำปฏิกิริยามีผลโดยตรงต่อการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์จะเพิ่มขึ้นตาม แต่จะมีการลดลงเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลจนเกินความจำเป็นทำให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ ที่ระยะเวลาตั้งแต่ 10 นาทีขึ้นไปจนถึง 20 นาที เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดและลดลงเมื่อระยะเวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มจนถึง 30 นาที เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่สูงที่สุดจะอยู่ที่ประมาณ 90 % โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 9.617:1 ระยะเวลา 21.76 นาที

รูปที่ 4.32 (b) แสดงถึงผลกระทบของระยะเวลาทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มคงที่ เห็นได้ชัดว่าการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์มีผลโดยตรงจากการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรทั้งสองตัว ที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นส่งผลให้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้นตาม แต่จะเกิดการลดลงเมื่อระยะเวลายังถูกเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ ทำให้ปฏิกิริยาเลยจุดสมดุลของการเกิดปฏิกิริยาที่ดีที่สุดไป อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาค่อนข้างจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์มาก ที่อุณหภูมิประมาณ 260 °C ปฏิกิริยาส่งผลที่ไม่ดี แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจนถึงประมาณ 280 °C ปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่สุดและลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นจนถึง 300 °C โดยเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่สูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 90% ที่ระยะเวลา 40 นาทีและอุณหภูมิประมาณ 300 °C

รูปที่ 4.32 (c) อธิบายถึงผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ โดยให้ระยะเวลาทำปฏิกิริยาคงที่ เป็นที่ชัดเจนว่าทั้งอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและอุณหภูมิส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์น้อยมากเมื่อสังเกตจากการเปลี่ยนแปลงของกราฟสามมิติ โดยได้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่สูงที่สุดอยู่ที่ประมาณ 88% ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลเหนือจุดวิกฤต 9:1 และอุณหภูมิประมาณ 280 °C



รูปที่ 4.32 กราฟพื้นที่ผิวที่แสดงผลกระทบของ (a) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมัน  
 ปาล์มและระยะเวลาทำปฏิกิริยา (b) ระยะเวลาและอุณหภูมิทำปฏิกิริยา (c) อัตราส่วนโดยโมล  
 ระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและอุณหภูมิทำปฏิกิริยาส่งผลต่อเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์  
 เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
 ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

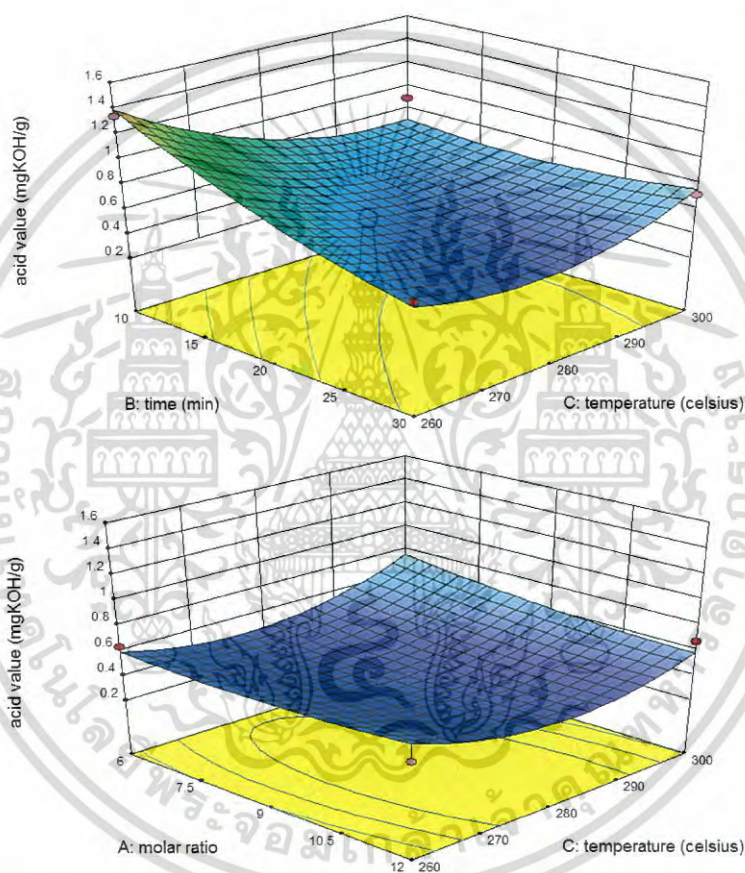
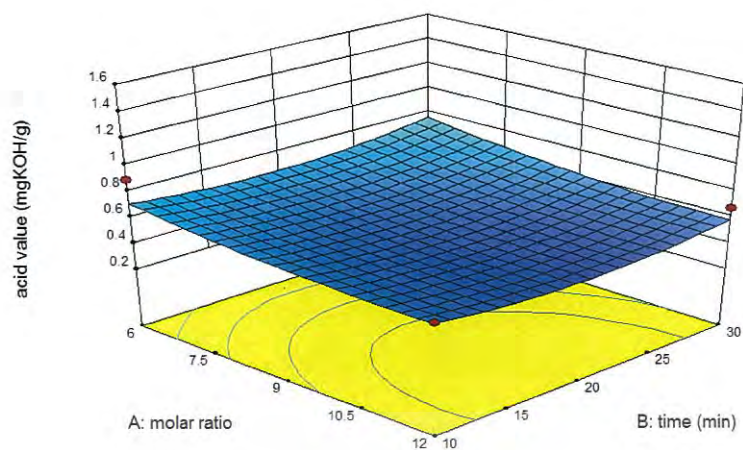
4.3.7 ผลกระทบของการเปลี่ยนแปลงต่อค่าความเป็นกรดในการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2

กราฟแสดงพื้นที่ผิวของค่าความเป็นกรดจากการรวมตัวแปรต่างๆเข้าด้วยกันของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ระยะเวลาทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา จะถูกแสดงในรูปที่ 4.33

รูปที่ 4.33 แสดงถึงภาพสามมิติของกราฟพื้นที่ผิว โดยรูปที่ 4.33 (a) แสดงผลการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาทำปฏิกิริยาต่อค่าความเป็นกรดโดยให้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคงที่ การเปลี่ยนแปลงของทั้งอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาส่งผลต่อค่าความเป็นกรดน้อยมาก โดยให้มีการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลตั้งแต่ 6:1 ถึง 12:1 ค่าความเป็นกรดที่ได้จะอยู่ที่ระหว่าง 0.5 – 0.6 mgKOH/g และระยะเวลาเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงในแต่ละอัตราส่วนโดยโมลไม่มีการส่งผลต่อการลดลงหรือเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นกรด จากกราฟได้ค่าความเป็นกรดต่ำที่สุดประมาณ 0.5 mgKOH/g โดยใช้อัตราส่วนโดยโมล ประมาณ 9:1 ระยะเวลาประมาณ 20 นาที

ที่ 4.33 (b) แสดงถึงผลกระทบของระยะเวลาทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มคงที่ ทั้งระยะเวลาและอุณหภูมิส่งผลต่อการทำปฏิกิริยาอย่างมาก ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงของค่าความเป็นกรดอย่างเห็นได้ชัด การเพิ่มขึ้นของระยะเวลาที่อุณหภูมิประมาณ 260 °C มีการเปลี่ยนแปลงของค่าความเป็นกรดอย่างชัดเจน เช่นเดียวกับผลที่เกิดที่อุณหภูมิประมาณ 280 °C ซึ่งเป็นจุดที่มีการลดลงของค่าความเป็นกรดมากที่สุดโดยระยะเวลาตั้งแต่ 10 นาที ถึง 30 นาที มีการเปลี่ยนแปลงค่าความเป็นที่เห็นได้ชัด โดยสามารถลดค่าความเป็นกรดอยู่ที่ประมาณ 0.5 mgKOH/g ใช้ระยะเวลาประมาณ 20 นาที และอุณหภูมิ 280 °C

รูปที่ 4.33 (c) แสดงถึงผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อค่าความเป็นกรด โดยให้ระยะเวลาทำปฏิกิริยาคงที่ โดยการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิส่งผลกระทบต่อค่าความเป็นกรดมากกว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ในแต่ละอุณหภูมิการเปลี่ยนแปลงของอัตราส่วนโดยโมลส่งผลกระทบต่อค่าความเป็นกรดน้อยมาก ลักษณะของกราฟจึงเป็นแบบพาราโบลาหงาย โดยสามารถได้ค่าความเป็นกรดต่ำสุดอยู่ที่ประมาณ 0.5 mgKOH/g ใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิ 280 °C



รูปที่ 4.33 กราฟพื้นที่ผิวที่แสดงผลกระทบของ (a) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาทำปฏิกิริยา (b) ระยะเวลาและอุณหภูมิทำปฏิกิริยา (c) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและอุณหภูมิทำปฏิกิริยาส่งผลต่อค่าความเป็นกรด

4.3.8 เจือ้นไขที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการทำนายโดยวิธีการพื้นที่ผิวตอบสนองและการตรวจสอบความถูกต้องของแบบจำลองของการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลแบบซ้ำครั้งที่ 2

ในตารางที่ 4.11 แสดงเจือ้นไขที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการออกแบบการทดลองของโปรแกรม Design Expert ด้วยวิธีการพื้นที่ผิวตอบสนอง จากการทดลองผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเอกสารนี้เป็นเอกสารสงวนลิขสิทธิ์สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น เมื่อผู้ผู้ใดเห็นประโยชน์ในการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

เมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำครั้งที่ 2 ผลลัพธ์ที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตถูกพบที่เงื่อนไขดังนี้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9.616:1 ระยะเวลา 21.75 นาที อุณหภูมิ 287.513 °C เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ทำนายได้อยู่ที่ 90.726 % และค่าความเป็นกรด 0.451 mgKOH/g

ตารางที่ 4.11 แสดงสภาวะที่เหมาะสมที่สุดของเงื่อนไขการทำปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการพื้นที่ผิวผลตอบสนอง

Number	molar ratio	time	temperature	FAME	acid value	Desirability
1	9.616:1	21.750	287.513	90.726	0.451	0.655

ตารางที่ 4.12 แสดงผลการทดลองที่เปรียบเทียบกันระหว่างค่าที่เหมาะสมที่สุดจากการทดลองกับค่าที่ได้จากการทำนาย ค่าของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำนายด้วยสมการที่ 4.4 อยู่ที่ 90.72 % เมื่อเปรียบเทียบกับค่าเฉลี่ยที่ได้จากการทดลองซ้ำ 5 ครั้ง อยู่ที่ 88.82 % และค่าความเป็นกรดที่ถูกทำนายจากสมการที่ 4.5 เท่ากับ 0.45 mgKOH/g โดยเปรียบเทียบกับค่าเฉลี่ยจากการทดลองอยู่ที่ 0.53 mgKOH/g

ตารางที่ 4.12 แสดงเงื่อนไขปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดและการทดสอบการตรวจสอบแบบจำลอง

Run	Factor			actual		predicted		%Error	
	A:molar ratio	B:time min	C:temperature celsius	FAME %	acid value mgKOH/g	FAME %	acid value mgKOH/g	FAME %	Acid value mgKOH/g
Optimum reaction conditions									
1	9.617:1	21.76	287.51	88.02	0.53	90.72	0.45	2.97	19.78
2	9.617:1	21.76	287.51	89.33	0.52	90.72	0.45	1.53	17.35
3	9.617:1	21.76	287.51	88.29	0.50	90.72	0.45	2.68	11.96
4	9.617:1	21.76	287.51	89.0	0.52	90.72	0.45	1.89	17.21
5	9.617:1	21.76	287.51	89.42	0.53	90.72	0.45	1.43	19.69
Validation test									
1	9:1	20	260	88.85	0.77	88.15	0.90	0.80	14.68
2	9:1	20	300	90.35	0.49	90.35	0.54	0.00	8.73
3	12:1	20	260	85.63	1.10	86.78	0.98	1.32	12.34
4	12:1	20	280	88.43	0.58	89.74	0.53	1.47	9.66
5	12:1	20	300	87.58	0.53	89.98	0.50	2.67	5.85

#### 4.4 ค่าคุณสมบัติของไบโอดีเซล

การผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบทำปฏิกิริยาซ้ำสองครั้งด้วยสภาวะที่เหมาะสมที่สุดจากการทำนายโดยใช้วิธีการพื้นที่ผิวผลตอบสนองคืออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9.617:1 ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 21.76 นาที อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 287.51 °C จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองไปทดสอบหาค่าคุณสมบัติไบ

โอดีเซล ได้แก่ ความหนืดที่อุณหภูมิ 40 °C จุดวาบไฟ ค่าความเป็นกรด ปริมาณน้ำ และความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 15 °C ผลการทดลองที่ได้จากการตรวจสอบคุณสมบัติไบโอดีเซลตามมาตรฐานกรมธุรกิจพลังงาน แสดงดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.13 แสดงคุณสมบัติไบโอดีเซลของน้ำมันตัวอย่าง

คุณสมบัติ	น้ำมันจากงานวิจัย	มาตรฐานกรม ธุรกิจพลังงาน (เมทิลเอสเทอร์ ของกรดไขมัน)
เมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	89.333	96.5
ความหนืดที่อุณหภูมิ 40 °C (เซนติสโตกส์)	5.234	3.5-5.0
จุดวาบไฟ (°C)	170	ไม่ต่ำกว่า 120
ค่าความเป็นกรด ( mgKOH/g)	0.528	ไม่สูงกว่า 0.50
ปริมาณน้ำ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	0.06	ไม่สูงกว่า 0.05
ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 15°C (กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร)	0.866	860-900

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## บทที่ 5

# สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

### 5.1 สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต โดยในงานวิจัยได้ศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตดังนี้ 1. การศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยวิธีลดค่ากรดไขมันอิสระให้ต่ำกว่า 5% แล้วใช้สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตต่อ 2. การศึกษาการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต 3. การศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยผ่านสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำสองครั้ง กระบวนการที่ให้ผลการทดลองที่ดีที่สุดคือ กระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยผ่านสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแบบซ้ำสองครั้ง นำกระบวนการที่ดีที่สุดมาหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยทำการออกแบบการทดลองด้วยวิธีการพินที่มีผลตอบสนองและวิเคราะห์ผลการทดลองโดยใช้โปรแกรม Design Expert(9) และนำไบโอดีเซลที่ได้จากสภาวะที่เหมาะสมที่สุดมาตรวจสอบคุณสมบัติต่าง จากการทดลองสามารถสรุปผลได้ดังนี้

#### 5.1.1 คุณสมบัติของกรดไขมันปาล์ม

จากการทดสอบคุณสมบัติของกรดไขมันปาล์ม พบว่ากรดไขมันปาล์มมีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 191.05 mgKOH/g ค่ากรดไขมันอิสระเท่ากับร้อยละ 93 โดยมีองค์ประกอบหลักคือ กรดปาล์มเมดิก และกรดโอเลอิก โดยคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลกรดไขมันอิสระเท่ากับ 274.5697 g/mol

#### 5.1.2 การผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มที่สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต

จากการทดลองผลิตไบโอดีเซลทั้ง 3 กระบวนการ นั้นคือ กระบวนการเอสเทอร์ิฟิเคชันร่วมกับสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอล กระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอล กระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลแบบซ้ำสองครั้ง (เงื่อนไขสำหรับการเกิดสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอล คือ อุณหภูมิที่จุดวิกฤตเท่ากับ 240 °C ความดันเท่ากับ 81 bar ) จากการศึกษาตัวแปรทั้ง 3 ตัว (อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม, ระยะเวลาทำปฏิกิริยา, อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา) พบว่าอัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของกรดไขมันปาล์มให้กลายเป็นเมทิลเอสเทอร์ โดยเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มจะทำให้เปอร์เซ็นต์ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น ซึ่งจะแปรผกผันกับค่าความเป็นกรด แต่เมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มจนมากเกินไปจะทำให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันส่งผลให้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ลดลงและค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้น ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเมื่อเพิ่มขึ้นจะทำให้เปอร์เซ็นต์ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นตามไปด้วย แต่ถ้าปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลแล้วยังเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจะส่งผลให้เกิดโอกาสผันกลับของปฏิกิริยาได้ ทำให้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ลดลงและค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้น อุณหภูมิจะเป็นตัวทำลายความมีขั้วระหว่างเมทานอลกับกรดไขมัน

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ปาล์มทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดี เมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีความเหมาะสมจะทำให้ได้เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์มากที่สุด แต่ถ้ามีการให้พลังงานแก่ปฏิกิริยาที่มากเกินไปพลังงานเหล่านั้นจะเข้าไปทำลายพันธะของเมทิลเอสเทอร์ทำให้เปอร์เซ็นต์ของเมทิลเอสเทอร์ลดลง โดยผลการทดลองจากทั้ง 3 กระบวนการแสดงดังนี้

#### 5.1.2.1 กระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอล

การทำกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันจะช่วยลดค่ากรดไขมันอิสระให้ต่ำกว่า 5 % และทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอล โดยจะได้ผลของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์อยู่ที่ 98.01 % และค่าความเป็นกรด 2.37 mgKOH/g ตัวเนืองไขการทำปฏิกิริยาคือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 °C โดยจากการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันทำให้มีความจำเป็นจะต้องล้างสารเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดออกจากไบโอดีเซลทำให้เกิดน้ำเสียจากการล้างเป็นจำนวนมากทำให้กระบวนการนี้ยังไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และค่าความเป็นกรดยังไม่สามารถผ่านมาตรฐานได้จึงได้มีการมองหาวิธีการใหม่ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมแล้วสามารถทำให้ไบโอดีเซลที่ได้ผ่านมาตรฐาน

#### 5.1.2.2 กระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอล

กระบวนการนี้จะเป็นการใช้สภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลทำปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว โดยมีเนืองไขที่ดีที่สุดดังนี้ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 80 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 °C ผลการทดลองที่ได้คือ เมทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 87.12 % และค่าความเป็นกรด 4.97 mgKOH/g การทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลเพียงอย่างเดียวไม่สามารถที่จะทำให้ได้ค่าความเป็นกรดที่ผ่านมาตรฐานได้

#### 5.1.2.3 กระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลแบบซ้ำสองครั้ง

กระบวนการนี้จะทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลทั้งหมดสองครั้ง ต่อเนื่องกัน โดยจะมีเนืองไขที่ดีที่สุดสำหรับแต่ละขั้นตอนดังนี้ ขั้นตอนที่ 1 ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 °C พบว่าที่สภาวะดังกล่าวได้ผลของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 93.47 % และค่าความเป็นกรดที่ 4.88 mgKOH/g ขั้นตอนต่อมาคือผลิตไบโอดีเซลจากขั้นตอนที่ 1 แล้วนำไปทำปฏิกิริยาซ้ำครั้งที่ 2 ได้เนืองไขที่ดีที่สุดคือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280 °C พบว่าที่สภาวะดังกล่าวได้ผลของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 90.31 % และค่าความเป็นกรดที่ 0.43 mgKOH/g

#### 5.1.3 สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซลและคุณสมบัติของไบโอดีเซล

วิธีการพื้นที่ผิวผลตอบสนอง (Response Surface Methodology) โดยวิธี central composite design (CCD) ถูกใช้เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตและใช้ทำนายผลการทดลองด้วย โดยศึกษาอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาของไบโอดีเซลทั้งหมด 3 ตัวแปร คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม เวลาในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา สรุปสภาวะที่เหมาะสมที่สุดได้ดังนี้ ขั้นตอนที่ 1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 12:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 40 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 °C พบว่าที่สภาวะดังกล่าวได้ผลของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 87.17 % และค่าความเป็นกรดที่ 6.12 mgKOH/g ซึ่งผลของการ

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ทำนายเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์จะได้ 86.56 % และค่าความเป็นกรดที่ 5.08 mgKOH/g ชั้นตอนที่ 2 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9.617:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 21.76 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 287.51 °C พบว่าที่สภาวะดังกล่าวได้ผลของเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 89.33 % และค่าความเป็นกรดที่ 0.52 mgKOH/g ซึ่งผลของการทำนายเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์จะได้ 90.72 % และค่าความเป็นกรดที่ 0.45 mgKOH/g

เมื่อทดสอบหาคุณสมบัติของไบโอดีเซล ได้แก่ ความหนืดที่อุณหภูมิ 40 °C เท่ากับ 5.234 เซนติสโตกส์ จุดวาบไฟเท่ากับ 170 °C ค่าความเป็นกรดเท่ากับ 0.52 mgKOH/g ปริมาณน้ำเท่ากับ ร้อยละ 0.06 โดยปริมาณ และความหนามแน่นที่อุณหภูมิ 15 °C เท่ากับ 0.866 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

เนื่องจากการทำปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ (Batch reactor) ซึ่งสามารถผลิตได้ที่ละครั้ง ทำให้มีการมองหาเครื่องปฏิกรณ์ที่จะสามารถผลิตได้แบบต่อเนื่อง จึงมีการเสนอให้ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (Continuous reactor) เพราะสามารถที่จะผลิตได้ตลอดเวลาทำให้ได้ผลิตภัณฑ์อย่างต่อเนื่องเมื่อทำการเริ่มต้นเดินเครื่องปฏิกรณ์ และยังมีความน่าสนใจที่จะนำมาประยุกต์ใช้กับสภาวะเหนือจุดวิกฤตของแอลกอฮอล์ เพราะการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องจะทำให้ประสิทธิภาพและผลผลิตของผลิตภัณฑ์เพิ่มมากขึ้น ซึ่งเป็นการแก้ปัญหาของงานวิจัยนี้ที่ยังไม่สามารถจะผลิตไบโอดีเซลที่มีคุณภาพผ่านมาตรฐานได้

## เอกสารอ้างอิง

- [1] ฝ่ายวางแผนระบบไฟฟ้า. 2533. **สรุปแผนพัฒนากำลังผลิตไฟฟ้าของประเทศไทยพ.ศ. 2553-2573.** รายงานเลขที่ 912000-5304. การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย.
- [2] กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. 2553. **โครงการศึกษาศักยภาพและความเป็นไปได้ในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงเหลวจากชีวมวลระดับเชิงพาณิชย์.** กระทรวงพลังงาน
- [3] Diasakou M, Louloudi A. and Papayannakos N. 1998. "Kinetics of the noncatalytic transesterification of soybean oil." *Fuel*. 1998(77) : 1297-1302
- [4] Demirbas A. 2008. **Biodiesel : a realistic fuel alternative for diesel engines.** 1<sup>st</sup> ed. London : Springer Verlag.
- [5] Sendzikiene E, Makareviciene V, Janulis P. 2006. "Influence of fuel oxygen content on diesel engine exhaust emissions." *Renewable Energy*. 2006(31) : 2505–2512.
- [6] Demirbas A. 2008. "Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections." *Energy Conversion and Management*. 2008(49) : 2106–2116.
- [7] สถาบันวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน. 2006. **วัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล.** [Online]. Available : <http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th/rawmat.php>
- [8] สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์. 2015. **ข้อมูลการผลิตสินค้าเกษตร.** [Online]. Available : <http://www.oae.go.th/>
- [9] ศูนย์วิจัยปาล์มน้ำมันสุราษฎร์ธานี. 2014. **การแปรรูปปาล์มน้ำมัน.** [Online]. Available : <http://www.doa.go.th/palm/linkTechnical/oil%20palm%20processing.html>
- [10] ยุทธนา ฐานมงคลและคณะ. 2551. "รายงานวิจัยเรื่องการพัฒนาเครื่องต้นแบบผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์ม(PFAD)." ใน **โครงการวิจัยการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลอย่างครบวงจร : สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย**
- [11] Vincente G, Martinez M, Aracil J. 2004. "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems." *Bioresour Technol*. 2004(92) : 297–305.
- [12] Berrios M, Siles J, Martin MA, Martin AA. 2007. "Kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil." *Fuel*. 2007(86) : 2383–2388.

## เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [13] M.M. Gui, K.T. Lee, S. Bhatia. 2009. "Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies." *Journal of Supercritical Fluids*. 2009(49) : 286–292.
- [14] นิรนาม. 2550. ความเป็นมาของไบโอดีเซล ครอบรู้พลังงานทดแทน. [Online]. Available : <http://www.bangchak.co.th>
- [15] กระทรวงพลังงาน. 2550. ไบโอดีเซลคืออะไร พลังงานทางเลือกสำหรับประเทศ.
- [16] Srivastava, A and R. Prasad. 2000. "Triglyceride-based Diesel Fuel." *Renewable and Sustainable Energy Review*. 2000(4) : 111-113
- [17] Ma, F. and M.A. Hanna. 1999. "Biodiesel production: a review." *Bioresouce Technology*. 1999(70) : 1-15
- [18] อภัสสรฯ ขมิด้. 2537. เทคนิคที่สำคัญทางชีวเคมี. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์สหมิตรพรินต์ติ้ง.
- [19] สำนักพิมพ์โอเคเนชั่น. 2554. รูปแบบการใช้น้ำมันพืช เป็นเชื้อเพลิง. [Online]. Available : <http://www.oknation.net/blog/bunjerds/2011/05/09/entry-2>
- [20] กรมธุรกิจพลังงาน. 2547. การใช้ไบโอดีเซลในประเทศเยอรมัน. สารานุกรม.
- [21] Gunstone, D.F. 2004. *The chemistry of oil and fats*. Australia : Blackwell publishing LTD.
- [22] Hamirin, K. 1983. Survey on characteristic of Malaysain palm fatty acid distillate and palm acid oil. PORIM Report PO(59). 83. General Palm oil Research Institute Of Malaysia.
- [23] Hyun Jun Cho. 2012. "A single step non-catalytic esterification of palm fatty acid distillate for biodiesel production." *Fuel*. 2012(93) : 373-380
- [24] S. Chongkhong. 2009. "Continuous esterification for biodiesel production from palm fatty acid distillate using economical process." *Renewable Energy*. 2009(34) : 1059–1063
- [25] S. chongkhong. 2007. "Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate." *Biomass and Bioenergy*. 2007(31) : 563-568
- [26] Duangkamol Yujaroen. 2009. "Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: Effect of hydrolysis on reaction reactivity." *Fuel*. 2009(88) : 2011–2016

## เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [27] Ameya vilas Malvade. 2013. "Production of palm fatty acid distillate biodiesel and effect of its blend on performance of single cylinder diesel engine." *Procedia engineering*. 2013(64) : 1485-1494
- [28] M.A. Olutoye. 2014. "Synthesis of FAME from the methanolysis of palm fatty acid distillate using highly active solid oxide acid catalyst." *fuel processing technology*. 2014(124) : 54-60
- [29] L.H Chin. 2012. "Sugar cane bagasse as solid catalyst for synthesis of methyl esters from palm fatty acid distillate." *Chemical Engineering Journal*. 2012(183) : 104-107
- [30] Adam, C., J.F. Peters., M.C. Rand., B.J. Schroer and M.C. Ziemke. 1983. "Investigation of soybean oil as a diesel fuel extender: Endurance tests." *JAOCS*. 1983(60) : 1574-1579
- [31] Strayer, R.C., J.A. Blake and W.K. Craig. 1983. "Canola and high erucic rapeseed oil as substitute for diesel fuel: Preliminary Tests." *JAOCS*. 1983(60) : 1587-1592
- [32] Ziejewski, M., H. Goetter and G.L. Pratt. 1986. Paper No.860301. *International Congress and Exposition*. Detroit
- [33] Schwab, A.W., M.O. Bagby and B. Freedman. 1987. "Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils." *Fuel*. 1987(66) : 1372-1378
- [34] Nino Laksmono. 2013. "Biodiesel production from biomass gasification tar via thermal/catalytic cracking." *Fuel Processing Technology*. 2013(106) : 776-783
- [35] Yan Luo. 2010. "The thermal cracking of soybean/canola oils and their methyl ester." *Fuel Processing Technology*. 2010(91) : 613-617
- [36] Wayne Seames. 2010. "The thermal cracking of canola and soybean methyl esters:Improvement of cold flow properties." *biomass and bioenergy*. 2010(34) : 939-946
- [37] V.R. Wigger. 2013. "Challenges associated with choosing operational conditions for triglyceride thermal cracking aiming to improve biofuel quality." *Fuel*. 2013(107) : 601-608

## เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [38] Fukuda, H., A. Kondo and H. Noda. 2001. "Biodiesel fuel production by transesterification of oil." *Journal of Bioscience and Bioengineering*. 2001(92) : 405-416
- [39] Yuichiro W. 2004. "Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols." *Bioresource Technology*. 2004(91) : 283-287
- [40] Turck, R. 2002. "Method for production fatty acid esters of monovalent alkyl alcohol and use thereof." *Bioresource Technology*. 2002(43) : 72-77
- [41] Tomasevic, A.V. and S. Siler-Marinkovic. 2003. "Methanolysis of used frying oil." *Fuel Process Technology*. 2003(81) : 1-6
- [42] Guan, G., K. Kusakabe, N. Sakurai and K. Moriyama. 2009. "Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalyst in the presence of dimethyl ether." *Fuel*. 2009(88) : 81-86
- [43] Freedman, B., E.H. Pryde and T.L. Mounts. 1984. "Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oil." *JAACS*. 1984(61) : 1638-1643
- [44] Dossin, T.F., R. Marie-Francoise., J.B. Rob and B.M. Guy. 2006. "Simulation of heterogeneously MgO-catalyzed transesterification for Fine-chemical and biodiesel industrial production." *Applied Catalysis B Environmental*. 2006(67) : 136-148
- [45] Betigeri, S.S. and S.H. Neau. 2002. "Immobilization of lipase using hydrophilic polymers in the form of hydrogel beads." *Biomaterials*. 2002(23) : 3627-3636
- [46] ดุษฎี รัตนะพระ. 2549. "การตรึงไลเปสจาก *Pseudomonas fluorescens* เพื่อผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดทานตะวัน." วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [47] Nelson, Y.A., T.A. Foglia, and W.N. marmar. 1996. "Lipase-catalyzed production of biodiesel." *Enzyme Microb Technology*. 1996(73) : 1191-1195
- [48] Dossat, V., D. Combes and A. Marty. 2002. "Lipase-catalyzed transesterification of high oleic sunflower oil." *Enzyme and microbial Technology*. 2002(30) : 90-94
- [49] Kok Tat Tan. 2010. "A glycerol-free process to produce biodiesel by supercritical methyl acetate technology: An optimization study via Response Surface Methodology." *Bioresource Technology*. 2010(101) : 965-969
- [50] Hee-Yong Shin. 2012. "Biodiesel production from waste lard using supercritical methanol." *Journal of Supercritical Fluids*. 2012(61) : 134- 138

## เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [51] Amonrat Samniang. 2014. "Comparison of biodiesel production from crude Jatropha oil and Krating oil by supercritical methanol transesterification." *Renewable Energy*. 2014(68) : 351–355
- [52] Kok Tat Tan. 2010. "Effects of free fatty acids, water content and co-solvent on biodiesel production by supercritical methanol reaction." *The Journal of Supercritical Fluids*. 2010(53) : 88–91
- [53] Kunchana Bunyakiat. 2006. "Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol." *Energy Fuels*. 2006(20) : 812–817
- [54] S.M. Ghoreishi. 2013. "Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol." *The Journal of Supercritical Fluids*. 2013(76) : 24–31
- [55] Kok Tat Tan. 2010. "An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production." *The Journal of Supercritical Fluids*. 2010(53) : 82–87
- [56] Ruengwit Sawangkeaw. 2011. "Continuous production of biodiesel with supercritical methanol: Optimization of a scale-up plug flow reactor by response surface methodology." *Fuel Processing Technology*. 2011(92) : 2285–2292
- [57] Huayang He, Tao Wang, Shenlin Zhu. 2007. "Continuous production of biodiesel fuel from vegetable by supercritical methanol reaction." *Journal of Supercritical Fluids*. 2007(53) : 88–91
- [58] ชูศรี วงศ์รัตน์. 2528. แบบวางแผนการทดลองและสถิติ. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ.
- [59] รังสรรค์ เนียมสนิท. 2541. การวางแผนการทดลอง. พิมพ์ครั้งที่ 2. ขอนแก่น : ภาควิชาสถิติ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น.
- [60] ทรงศิริ แต่สมบัติ. 2542. การวิเคราะห์การถดถอย. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- [61] ศิริชัย พงษ์วิชัย. 2548. การวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติด้วยคอมพิวเตอร์. พิมพ์ครั้งที่ 15. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.

## เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [62] Russell V. Lenth. 2012. "Response-Surface Methods in R, Using RSM." *Journal of Statistical Software*. 2012(32)
- [63] Mojtaba Mansourpoor. 2012. "Optimization of Biodiesel Production from Sunflower Oil Using Response Surface Methodology." *Journal Chemecal Engineer Process Technology*. 2012(3)
- [64] Myunggu Lee. 2013. "Optimization of enzymatic biodiesel synthesis using RSM in high pressure carbon dioxide and its scale up." *Bioprocess and Biosystems Engineering*. 2013(36) : 775–780
- [65] Tanarkorn Sukjit. 2013. "PROCESS OPTIMIZATION OF CRUDE PALM OIL BIODIESEL PRODUCTION BY RESPONSE SURFACE METHODOLOGY." *European International Journal of Science and Technology* 2013(2)
- [66] Yujaroen, D. 2009. "Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: Effect of hydrolysis on reaction reactivity." *Fuel*. 2009(88) : 2011–2016
- [67] Warabi, Y. 2004. "Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols." *Bioresource Technology*. 2004(91) : 283–287
- [68] กรมธุรกิจพลังงาน . 2556. "กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน. 2556(130)
- [69] Yin, J.Z. 2008. "Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent." *Energy Conversion and Management*. 2008(49) : 908-912
- [70] Imahara, H. 2008. "Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol." *Fuel*. 2008(87) : 1–6
- [71] Sudaporn S. 2012. "Biodiesel production from waste cooking oil by supercritical reaction." *Master of science. Kasetsart university*.
- [72] Huayang H, Tao W, Shenlin Z. 2007. "Continuous production of biodiesel fuel from vegetableoil using supercritical methanol process." *Fuel*. 2007(86) : 442–447
- [73] Bunyakiat K, Makmee S, Sawangkeaw R, Ngamprasertsith S. 2006. "Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol." *Energy Fuel*. 2006(20) : 812–817

## เอกสารอ้างอิง(ต่อ)

- [74] Hiroaki I, Eiji M, Shusaku H, Shiro S. 2008. "Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol." Fuel. 2008(87) : 1-6



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ก

### ภาคผนวก ก1 ค่ากรดไขมันอิสระ

ปริมาณกรดไขมันอิสระคือปริมาณของกรดไขมันสายสั้นในน้ำมันที่เป็นกรด กรดไขมันอิสระสูงในน้ำมันบ่งชี้ว่าการผลิตไบโอดีเซลจะต้องลดเปอร์เซ็นต์ของกรดไขมันอิสระให้น้อยกว่า 2% โดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

### ภาคผนวก ก2 ค่าความเป็นกรด

ค่าความเป็นกรดในไบโอดีเซลใช้บ่งชี้ถึงกรดไขมันอิสระที่ทำให้ปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ หรือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดหรือมีข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลที่มีการเติมกรดช่วยปรับ PH เป็นกลาง การมีค่าความเป็นกรดในน้ำมันสูงเกินไปส่งผลให้อายุการใช้งานของระบบจ่ายน้ำมันและเครื่องสั้นลง กำหนดของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ กรมธุรกิจพลังงาน ให้ทดสอบตามวิธี ASTM D664 ซึ่งผลที่ได้ต้องให้ค่าไม่สูงกว่า 0.5 mg KOH/g

### ภาคผนวก ก3 ค่าความหนาแน่นที่ 15 °C

ความหนาแน่นคือคุณสมบัติที่สำคัญในระบบผสมสุญญากาศเพราะมันมีอิทธิพลต่อการทำให้เป็นละออง อย่างไรก็ตาม ความหนาแน่นของไบโอดีเซลขึ้นอยู่กับสารประกอบอัลคิลเอสเทอร์และปริมาณแอลกอฮอล์ที่หลงเหลืออยู่ โดยทดสอบตามวิธี ASTM D1298 ซึ่งผลที่ได้จะต้องไม่ต่ำกว่า 860 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร และไม่สูงกว่า 900 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ที่ 15 °C

### ภาคผนวก ก4 ค่าความหนืดที่อุณหภูมิ 40 °C

ความหนืดในน้ำมันมีความสำคัญมากในการใช้งานเครื่องยนต์เพราะเป็นตัวบ่งชี้ถึงความสามารถในการต้านทานการไหลและบอกถึงคุณสมบัติในการหล่อลื่นพื้นผิว ใช้วิธีทดสอบตาม ASTM D445 ซึ่งผลที่ได้ให้ค่าในช่วง 3.5-5.0 (เซนติสโตกส์, cSt) ณ อุณหภูมิ 40°C

### ภาคผนวก ก5 ค่าจุดวาบไฟ

จุดวาบไฟ คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่เชื้อเพลิงเกิดระเหย มีจำนวนเพียงพอที่จะลุกติดไฟได้วูบหนึ่งแล้วดับเมื่อมีเปลวไฟผ่านเข้ามา ให้ใช้วิธีตาม ASTM D93 (Pensky Martens Closed Cup Tester) ซึ่งผลที่ได้ต้องให้ค่าไม่ต่ำกว่า 120 °C การกำหนดจุดวาบไฟที่สูงขึ้นนี้ทำให้ต้องกำจัดแอลกอฮอล์โดยเฉพาเมทานอลออกไปจากไบโอดีเซลทั้งหมด จุดวาบไฟนั้นนอกจากจะใช้ประเมินการจุดติดไฟของผลิตภัณฑ์แล้วยังเป็นดัชนีที่บ่งชี้ถึงความปลอดภัยของผลิตภัณฑ์ที่เกิดการเผาไหม้อีกด้วย โดยสรุปแล้วจุดวาบไฟมีความสำคัญในแง่ความปลอดภัยในการเก็บรักษา และขนส่งผลิตภัณฑ์น้ำมันเชื้อเพลิง

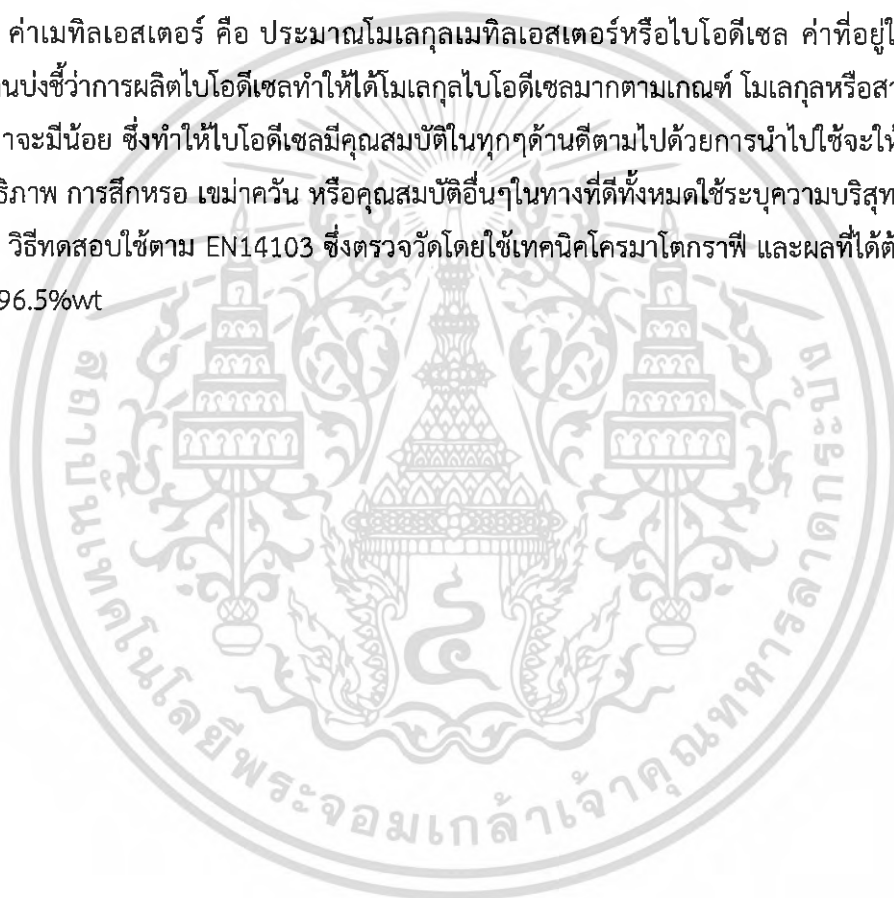
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ภาคผนวก ก6 ปริมาณน้ำ

ปริมาณน้ำ คือ การตรวจหาน้ำอิสระที่อยู่ในน้ำมัน เพราะการมีน้ำปริมาณสูงเกินไปจะเร่งให้เกิดออกซิเดชันได้ง่าย ส่งผลต่อการทำงานของเครื่องยนต์และอายุการใช้งานต่ำลงเพราะการเกิดสนิมและตะกรันตกค้างในส่วนต่างๆ ของเครื่องยนต์ นอกจากนี้ยังเป็นแหล่งเพาะจุลินทรีย์ทำให้เกิดกรดและนำไปสู่การกัดกร่อนและอุดตันระบบกรองน้ำมัน การทดสอบใช้มาตรฐาน EN ISO 12937 ซึ่งต้องให้ค่าไม่เกิน 0.050% wt

### ภาคผนวก ก7 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์

ค่าเมทิลเอสเทอร์ คือ ประมาณโมเลกุลเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล ค่าที่อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานบ่งชี้ว่าการผลิตไบโอดีเซลทำให้ได้โมเลกุลไบโอดีเซลมากตามเกณฑ์ โมเลกุลหรือสารอื่นๆที่ปะปนมาจะมีน้อย ซึ่งทำให้ไบโอดีเซลมีคุณสมบัติในทุกๆด้านดีตามไปด้วยการนำไปใช้จะให้ผลด้านประสิทธิภาพ การสึกหรอ เขม่าควัน หรือคุณสมบัติอื่นๆในทางที่ดีทั้งหมดใช้ระบุความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซล วิธีทดสอบใช้ตาม EN14103 ซึ่งตรวจวัดโดยใช้เทคนิคโครมาโตกราฟี และผลที่ได้ต้องให้ค่าต่ำกว่า 96.5%wt



## ภาคผนวก ข

### ภาคผนวก ข1 การคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันปาล์ม

จากการวิเคราะห์ปริมาณและชนิดของกรดไขมันด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีของกรดไขมันปาล์ม

ตารางที่ 1 ปริมาณและชนิดของกรดไขมันของกรดไขมันปาล์ม

ชนิดของกรดไขมัน	น้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	ปริมาณของกรดไขมัน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
Palmitic	256.42	45.6
Oleic	282.46	33.3
Linoleic	280.46	7.7
Stearic	284.47	3.8
Myristic	228.37	1.0
Tetracosenoic	366.62	0.6
Linolenic	278.43	0.3
Ecosanoic	312.54	0.3
Ecosenoic	310.51	0.2
Palmitoleic	254.41	0.2

จากข้อมูลในตารางที่ ข1 สามารถนำมาใช้คำนวณน้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันปาล์มได้จากสมการข้างล่างดังนี้

1 โมลของกรดไขมันปาล์ม

$$M_w = \text{Sum}(M_{Fa} \times \% \text{Weight fraction fatty acid})$$

เมื่อ

$$M_w = \text{น้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมัน}$$

$$M_{Fa} = \text{น้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันแต่ละตัว}$$

สามารถคำนวณโดยใช้สมการที่ ... ดังนี้

$$= (256.42 \times 45.6) + (256.42 \times 33.3) + (256.42 \times 7.7) + (256.42 \times 3.8) + \dots + (256.42 \times 0.2)$$

$$= 274.5697 \text{ g/mol}$$

ภาคผนวก ข2. การคำนวณปริมาณน้ำมันและเมทานอลที่ใช้ตามอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม

การคำนวณหาปริมาณเมทานอลและกรดไขมันปาล์มในการทำปฏิกิริยา สามารถคำนวณได้

ดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

มวลโมเลกุลของกรดไขมันปาล์มเท่ากับ 274.5697 กรัมต่อโมล

มวลโมเลกุลของเมทานอลเท่ากับ 32 กรัมต่อโมล

ตัวอย่างการคำนวณ :

ถ้าต้องการเตรียมอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มเท่ากับ 1:12 โดยใช้ปริมาณวัตถุดิบเป็นกรดไขมันปาล์มเท่ากับ 100 กรัม

เมทานอล 12 โมล มีน้ำหนัก =  $12 \times 32 = 384$  กรัม

กรดไขมันปาล์ม 1 โมล มีน้ำหนัก =  $1 \times 274.5697 = 274.5697$  กรัม

ถ้าใช้กรดไขมันปาล์มปริมาณ 274.5697 กรัม จะได้ต้องใช้ปริมาณเมทานอลเท่ากับ 384 กรัม

ดังนั้น ถ้าใช้กรดไขมันปาล์มปริมาณ 100 กรัม

จะใช้เมทานอลปริมาณ =  $\frac{100 \times 384}{274.5697} = 139.8551$  กรัม

ภาคผนวก ข3 การคำนวณเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลโดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ตามมาตรฐาน EN 14103 ซึ่งใช้ Methyl Heptadecanoate เป็นสาร Internal Standard สามารถคำนวณได้โดยใช้สมการ

$$\%FAME = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

โดยที่

%FAME = เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์

$\sum A$  = พื้นที่ใต้กราฟของเมทิลเอสเทอร์ตั้งแต่  $C_{14}$  ถึง  $C_{24}$

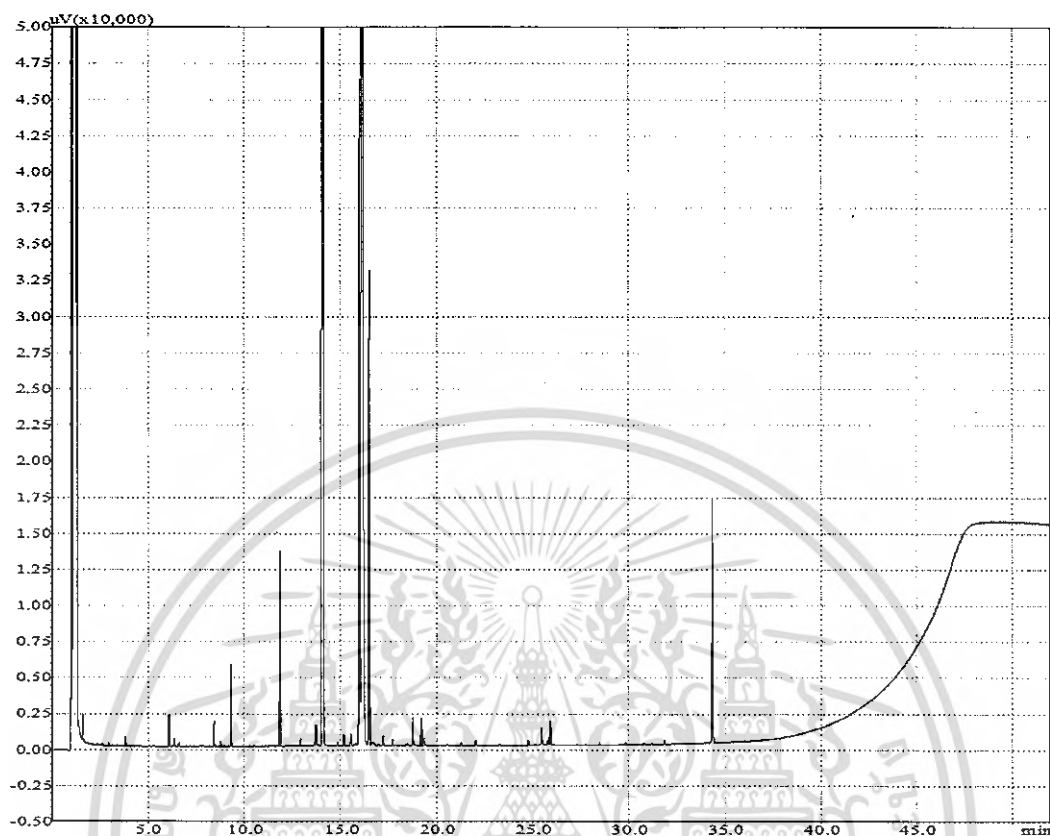
$A_{EI}$  = พื้นที่ใต้กราฟของสารละลายมาตรฐาน Methyl Heptadecanoate (C17:0)

$C_{EI}$  = ความเข้มข้นของ Methyl Heptadecanoate (C17:0) หน่วยเป็นมิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

$V_{EI}$  = ปริมาตรของ Methyl Heptadecanoate (C17:0) หน่วยเป็นไมโครลิตร

$m$  = น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ หน่วยเป็นมิลลิกรัม

## ตัวอย่างการคำนวณปริมาณเมทิลเอสเทอร์



รูปที่ 1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมของตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์

## ตารางที่ 2 ตัวอย่างค่าจากโครมาโทแกรมของตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์

Peak#	Ret.Time	Area	Height	Compound Name
1	9.15	3936.4	1755.2	
2	9.51	888.9	360.7	
3	9.89	51.7	23.7	
4	9.999	12834.7	6084.9	FAME
5	10.057	160.5	102.3	
6	12.479	28754.3	14147.6	FAME
7	12.551	49.3	33.1	
8	13.017	172.1	70.8	
9	13.087	631	212.9	
10	13.177	126.5	49.4	
11	13.254	180.7	56.9	
12	13.593	1207.4	507.3	FFA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

13	14.339	332.3	128.5	
14	14.439	468.1	261.5	
15	14.487	3739.2	1394.1	FAME
16	14.542	175.5	89.3	FAME
17	14.615	198	83.4	FAME
18	14.847	1229739	382695.9	FAME
19	14.952	267.8	113.3	FAME
20	15.01	57.8	27.8	
21	15.671	113.7	63	
22	15.715	583	193.7	
23	16.077	2100.3	785.4	
24	16.261	172.5	54.8	
25	16.326	146.5	55.5	
26	16.442	2820.1	990.1	FFA
27	16.519	263	100.1	
28	16.593	163.9	55.9	
29	16.682	543.1	149.3	
30	16.786	681.2	164	
31	16.942	133217.7	44009.9	FAME
32	17.096	929629.6	264955.9	FAME
33	17.161	49826.4	17057.4	FAME
34	17.324	281	129.1	FAME
35	17.464	89326.9	33680.4	FAME
36	17.65	1003.4	277.1	
37	17.689	962	311.5	
38	17.759	590.6	168.4	
39	17.814	205.2	65.7	
40	18.009	390	87.2	
41	18.27	2951.5	853	
42	18.674	265.5	87.2	FFA
43	18.777	1719.6	578.2	FFA
44	19.156	138.3	46.9	FFA
45	19.225	437.2	134.6	
46	19.905	6196.7	1835.1	FAME
47	20.003	367.8	81.9	
48	20.115	237.3	66	
49	20.224	88.7	32.1	
50	20.341	5884.6	1996.8	FAME

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

51	20.463	1815.3	572.9	FAME
52	20.611	269.6	53.7	
53	20.702	238	72.4	
54	20.772	129.4	48.4	
55	22.432	403.4	121.6	
56	23.25	1202.8	367.8	
57	23.314	159.9	67.6	
58	24.498	613.8	194.8	
59	24.67	333.4	97.4	
60	26.061	1132.3	351.5	
61	26.442	408.9	114	
62	26.757	4377.2	1236	
63	26.837	525.4	171.1	
64	27.009	569.5	105.5	
65	27.117	1240.9	318.8	
66	27.229	5750.9	1630.5	
67	27.402	390.9	93.5	
68	27.516	157.7	37.6	
69	29.929	621.7	164.3	
70	33.279	779.7	228.6	
71	35.699	60328.1	17776.8	tricapine

จากตารางที่ ข2 สามารถคำนวณหาค่าตัวแปรต่างๆได้ดังนี้

$$\sum A = 2491886.4$$

$$A_{EI} = 60328.1$$

$$C_{EI} = 0.797$$

$$V_{EI} = 100$$

$$m = 20.7$$

$$\text{จากสมการ \%FAME} = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

$$\text{ดังนั้น \%FAME} = \frac{(2491886.4) - 60328.1}{60328.1} \times \frac{0.797 \times 100}{20.7} \times 100\% = 89.39\%$$

ภาคผนวก ข4 ค่าความเป็นกรดและกรดไขมันอิสระ

เตรียมสารละลายโทลูอินกับ 2-โพรพานอลความบริสุทธิ์ 99% ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 0.1 N ซึ่งสารตัวอย่างตามสัดส่วนของค่าความเป็นกรดดังตารางที่ ข3

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ค่าความเป็นกรด	น้ำหนักสารตัวอย่าง (กรัม)	ความละเอียดในการชั่ง (±กรัม)
0-1	20	0.05
1-4	10	0.02
4-15	2.5	0.01
15-75	0.5	0.001
มากกว่า 75	0.1	0.0002

วัดค่าความเป็นกรดโดยใช้เครื่อง Auto Titrator (อ้างอิงวิธีการทดสอบ EN 14104 ) โดยเตรียมสารตัวอย่างตามปริมาณของค่าความเป็นกรด ผสมสารละลายโทลูอินกับ 2-โพรพานอล 70 mL นำใส่เครื่อง auto titrator เปิดเครื่องทำงาน โดยวิธีคำนวณที่ใส่ไว้ในเครื่องแสดงสมการดังนี้

$$\text{Acid value (AV)} = \frac{56.1 \times c \times V}{m}$$

AV = ค่าความเป็นกรด, mgKOH/g

c = ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์, mol/L

V = ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไตเตรต, mg

M = น้ำหนักของสารตัวอย่าง, g

สามารถคำนวณค่ากรดไขมันอิสระได้จากสมการ

$$\%FFA(\text{as palmitic acid}) = \frac{AV}{2.19}$$

ภาคผนวก ข5 การวิเคราะห์ค่าความหนาแน่น

เปิดเครื่องวัดความหนาแน่นรุ่น Toledo DE40 จากบริษัท Mettler แสดงดังรูปที่ ข5 ทำการตั้งอุณหภูมิที่ต้องกวัด แล้วรอจนกระทั่งเครื่องขึ้นคำว่า Ready จึงเริ่มทำการวิเคราะห์หาความหนาแน่นของสารตัวอย่าง โดยฉีดสารตัวอย่างเข้ากับหลอดออสซิลเลติงของเครื่องวัดประมาณ 3-5 มิลลิลิตรด้วยหลอดฉีดยา ระวังอย่าให้มีฟองอากาศ กด Measure เครื่องจะทำการวัดค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่าง ระวังกระทั่งวัดค่าความหนาแน่นเสร็จ ทำการทดลองซ้ำอีก 2 ครั้ง โดยดันหลอดฉีดยาให้สารตัวอย่างเคลื่อนไปจากตำแหน่งเดิมประมาณ 10 เซนติเมตร แล้วจึงค่อยทำการวัดใหม่ นำผลที่ได้มาเฉลี่ยจะได้ค่าความหนาแน่นของสารตัวอย่าง



รูปที่ 2 เครื่องวัดความหนาแน่นรุ่น Toledo DE40 จากบริษัท Mettler

หลังจากทำการทดลองเสร็จแล้ว ให้ดูดสารตัวอย่างกลับเข้าหลอดฉีดยาให้หมด แล้วจึงทำการล้างโดยใช้ตัวทำละลาย เช่น เมทานอล เอทานอล หรืออะซิโตน ฉีดเข้าไปในเครื่องวัดทางหลอดออสซิลเลติง ทำการล้างจนสะอาด กดค้ำที่คำสั่ง Purge เครื่องจะเป่าลมผ่านหลอดออสซิลเลติงจนแห้ง แล้วจึงกดที่คำสั่ง Calibrate เครื่องจะทำการ Calibrate ด้วยอากาศ ซึ่งเครื่องจะบอกว่า Calibrate ผ่านหรือไม่ ถ้าไม่ผ่านให้ทำการล้างตัวทำละลายใหม่ สูดท้ายกดค้ำที่คำสั่ง Purge อีกครั้ง เพื่อทำการเป่าลมจนแห้ง จึงค่อยปิดเครื่อง

#### ภาคผนวก ข6 การวิเคราะห์ค่าความหนืด

เปิดเครื่อง Constant-temperature bath ทำการปรับอุณหภูมิเป็น 40 °C เทสารตัวอย่างประมาณ 20 มิลลิลิตร ลงในหลอดวัดความหนืด (Viscometer) ที่ทราบค่าคงที่ของหลอด แล้วจึงนำไปใส่ในเครื่อง Constant-temperature bath รอจนกระทั่งอุณหภูมิคงที่เป็นเวลาประมาณ 30 นาที ใช้ลูกยางทำการดูดสารตัวอย่างจากหลอดวัดความหนืดให้ขึ้นมาอยู่เหนือขีดบนหลอด ทำการจับเวลาเมื่อสารตัวอย่างไหลลงมาจากขีดบนจนถึงขีดล่างของหลอดวัดความหนืด บันทึกเวลาที่ใช้ ทำการทดลองซ้ำอีก 2 ครั้ง นำเวลาที่ได้มาเฉลี่ยเพื่อหาค่าความหนืดจากสมการ

$$\mu_k = Ct$$

โดย  $\mu_k$  = ค่าความหนืด หน่วยเป็น เซนติสโตกส์ ที่อุณหภูมิ 40 °C

C = ค่าความหนืดต่อเวลาของหลอดวัดความหนืด ซึ่งในการทดลองนี้ใช้หลอดวัดความหนืดที่มีค่า C ที่ 40 °C เท่ากับ 0.01463 เซนติสโตกส์ต่อวินาที

t = เวลาที่สารตัวอย่างใช้ในการไหลลงมาจากขีดบนจนถึงขีดล่างของหลอดวัดความหนืดหน่วยเป็น วินาที

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

### ภาคผนวก ข7 การวิเคราะห์ค่าจุดวาบไฟ (Flash point)

ทดสอบตัวอย่างประมาณ 70 mL ลงในถ้วยโลหะของเครื่อง TANAKA Model:APM-7 แสดงดังรูปที่ ข7 .ใส่ถ้วยโลหะลงไปเครื่อง แล้วตั้ง arm ลงประกบกับถ้วยทดสอบ เปิดเครื่องทำการตั้งค่า อุณหภูมิที่จะทดสอบ ทำการทดสอบวัดค่าจุดวาบไฟ เมื่อทำการทดสอบเสร็จสิ้น อุณหภูมิที่ขึ้นที่หน้าจอคือ จุดวาบไฟ



รูปที่ 3 เครื่องวัดจุดวาบไฟ ของ TANAKA Model:APM-7

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ค

ผลการทดลองจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีที่แตกต่างกัน

ตารางที่ 3 แสดงผลการทดลองจากกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลโดยศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซล

Run	Conditions			%compositions			AV (mgKOH/g)	%FAME
	Temp	Molar ratio	time	Mono glyceride	diglyceride	triglyceride		
Run1	300	1:1	60				2.24	
Run2	300	3:1	60	0.80	0.17	0.07	1.67	
Run3	300	6:1	60	0.78	0.17	0.07	2.25	
Run4	300	9:1	60	0.69	0.15	0.10	1.11	98.08
Run5	300	12:1	60	0.64	0.13	0.13	2.22	

ตารางที่ 4 แสดงผลการทดลองจากกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลโดยศึกษาระยะเวลาที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซล

Run	Conditions			%compositions			AV (mgKOH/g)	%FAME
	Temp	Molar ratio	time	Mono glyceride	diglyceride	triglyceride		
Run1	300	9:1	10				2.80	
Run2	300	9:1	20				2.80	
Run3	300	9:1	30	0.80	0.19	0.12	2.79	
Run4	300	9:1	40	0.72	0.17	0.12	2.79	
Run5	300	9:1	50	0.66	0.14	0.09	2.79	
Run6	300	9:1	60	0.69	0.12	0.09	2.37	98.01

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 5 แสดงผลการทดลองจากกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลโดยศึกษาอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซล

Run	Conditions			%compositions			AV (mgKOH/g)	%FAME
	Temp	Molar ratio	time	Mono glyceride	diglyceride	triglyceride		
Run1	240	9:1	60	0.92	0.54	0.77	2.23	
Run2	260	9:1	60	0.89	0.35	0.34	2.51	
Run3	280	9:1	60	0.82	0.16	0.1	1.94	
Run4	300	9:1	60	0.73	0.15	0.12	2.23	97.94
Run5	320	9:1	60	0.41	0.1	0.12	2.22	

ตารางที่ 6 แสดงผลการทดลองจากกระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลโดยศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซล

Run	Conditions			%FAME	FFA	AV (mgKOH/g)
	Temp	Molar ratio	time			
Run1	280	6:1	80	82.71	2.71	5.94
Run2	280	9:1	80	84.68	1.81	3.98
Run3	280	12:1	80	84.03	2.10	4.61
Run4	280	15:1	80	83.63	2.23	4.89
Run5	280	18:1	80	83.42	2.69	5.89
Run6	280	21:1	80	81.19	2.55	5.58

ตารางที่ 7 แสดงผลการทดลองจากกระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลโดยศึกษาระยะเวลาที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซล

Run	Conditions			%FAME	FFA	AV (mgKOH/g)
	Temp	Molar ratio	time			
Run1	280	9:1	40	79.04	2.71	5.94
Run2	280	9:1	60	81.72	2.01	4.40
Run3	280	9:1	80	86.24	1.82	3.99
Run4	280	9:1	100	84.61	1.80	3.95
Run5	280	9:1	120	84.02	1.67	3.67

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 8 แสดงผลการทดลองจากกระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลโดยศึกษาอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซล

Run	Conditions			%FAME	FFA	AV (mgKOH/g)
	Temp	Molar ratio	time			
Run1	240	9:1	80	79.37	4.70	10.30
Run2	260	9:1	80	86.47	2.55	5.60
Run3	280	9:1	80	87.11	2.27	4.97
Run4	300	9:1	80	84.75	2.92	6.40

ตารางที่ 9 แสดงผลการทดลองจากกระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลแบบซ้ำสองครั้ง โดยศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไตรกลีเซอไรด์ที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซลครั้งที่ 1

Run	Conditions			%FAME	FFA	AV (mgKOH/g)
	Temp	Molar ratio	time			
Run1	300	3:1	60	86.51	5.45	11.93
Run2	300	6:1	60	86.81	2.64	5.79
Run3	300	9:1	60	93.12	1.88	4.13
Run4	300	12:1	60	90.98	2.36	5.17
Run5	300	15:1	60	84.28	3.28	7.20

ตารางที่ 10 แสดงผลการทดลองจากกระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลแบบซ้ำสองครั้ง โดยศึกษาระยะเวลาที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซลครั้งที่ 1

Run	Conditions			%FAME	FFA	AV (mgKOH/g)
	Temp	Molar ratio	time			
Run1	300	9:1	30	85.81	2.30	5.05
Run2	300	9:1	40	89.86	2.32	5.10
Run3	300	9:1	50	90.03	2.12	4.64
Run4	300	9:1	60	93.46	2.29	5.01
Run5	300	9:1	70	90.48	2.07	4.53

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 10 แสดงผลการทดลองจากกระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลแบบซ้ำสองครั้ง โดยศึกษาระยะเวลาที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซลครั้งที่ 1 (ต่อ)

Run6	300	9:1	80	86.35	1.93	4.23
Run7	300	9:1	90	87.02	1.88	4.13

ตารางที่ 11 แสดงผลการทดลองจากกระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลแบบซ้ำสองครั้ง โดยศึกษาอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซลครั้งที่ 1

Run	Conditions			%FAME	FFA	AV (mgKOH/g)
	Temp	Molar ratio	time			
Run1	300	9:1	60	91.84	1.85	4.07
Run2	310	9:1	60	88.56	2.49	5.46
Run3	320	9:1	60	89.50	2.17	4.76
Run4	330	9:1	60	86.14	2.83	6.21
Run5	340	9:1	60	84.07	3.41	7.48
Run6	350	9:1	60	78.04	2.66	5.84

ตารางที่ 12 แสดงผลการทดลองจากกระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลแบบซ้ำสองครั้ง โดยศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซลครั้งที่ 2

Run	Conditions			%FAME	FFA	AV (mgKOH/g)
	Temp	Molar ratio	time			
Run1	280	1:1	30	86.78	0.50	1.10
Run2	280	3:1	30	89.39	0.27	0.59
Run3	280	6:1	30	89.88	0.22	0.49
Run4	280	9:1	30	90.30	0.19	0.43
Run5	280	12:1	30	86.56	0.26	0.58

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ตารางที่ 13 แสดงผลการทดลองจากกระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลแบบซ้ำสองครั้ง โดยศึกษาระยะเวลาที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซลครั้งที่ 2

Run	Conditions			%FAME	FFA	AV (mgKOH/g)
	Temp	Molar ratio	time			
Run1	280	9:1	10	84.54	0.23	0.50
Run2	280	9:1	20	85.07	0.22	0.50
Run3	280	9:1	30	90.26	0.19	0.42

ตารางที่ 14 แสดงผลการทดลองจากกระบวนการสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลแบบซ้ำสองครั้ง โดยศึกษาอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซลครั้งที่ 2

Run	Conditions			%FAME	FFA	AV (mgKOH/g)
	Temp	Molar ratio	time			
Run1	240	9:1	30	86.83	0.35	0.78
Run2	260	9:1	30	86.92	0.20	0.45
Run3	280	9:1	30	89.32	0.24	0.52
Run4	300	9:1	30	86.46	0.30	0.66

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก ง

การออกแบบการทดลองแบบพหุคูณที่ผิวผลตอบสนองและการวิเคราะห์  
ด้วยโปรแกรม Design Expert 9

**Central Composite Design**  
Each numeric factor is set to 5 levels: plus and minus alpha (axial points), plus and minus 1 (factorial points) combination of the categorical factor levels, and the center point. If categorical factors are added, the central composite design will be duplicated for every

Numeric factors: 3 (2 to 50)  Horizontal  
Categoric factors: 0 (0 to 10)  Vertical

Name	Units	Low	High	-alpha	+alpha
A [Numeric]	molar ratio	6	12	3.95462	14.0454
B [Numeric]	time min	40	80	26.3641	93.6359
C [Numeric]	temperature celsius	300	340	286.364	353.636

Enter factor ranges in terms of +/- 1 levels   
Enter factor ranges in terms of alphas

Type: Full Blocks: 1

Points  
Not center points: 14  
Center points: 6  
alpha = 1.88179

Options... 20 Runs

---

**Design Table**

Std	Run	Factor 1 A:molar ratio	Factor 2 B:time min	Factor 3 C:temperature celsius	Response 1 FAME %	Response 2 acid value mgKOH/g
6	1	12	40	340	84.3528	5.98195
15	2	9	60	320	85.7827	5.87631
17	3	9	60	320	86.0401	5.40842
13	4	9	60	286.364	85.4057	4.54587
7	5	6	80	340	80.3784	8.19231
2	7	12	40	300	86.0238	5.33991
19	8	9	60	320	84.1897	5.30022
10	9	14.0454	60	320	86.9188	5.49515
18	10	9	60	320	83.5756	5.17256
9	11	3.95462	60	320	82.0693	9.03275
1	12	6	40	300	82.8065	9.22427
8	13	12	80	340	82.3205	6.14455
14	14	9	60	353.636	82.1286	5.53584
4	15	12	80	300	84.7855	5.51527
12	16	9	93.6359	320	84.7953	4.96886
11	17	9	26.3641	320	86.7294	5.83655
5	18	6	40	340	81.6169	8.7071
3	19	6	80	300	83.6615	7.74787
16	20	9	60	320	85.2841	5.38239

รูปที่ 4 กำหนดตัวแปรและเงื่อนไขสำหรับออกแบบการทดลอง

เอกสารนี้เป็นรูปที่ 5 แสดงเงื่อนไขการทดลองที่ได้จากการออกแบบของโปรแกรม Design Expert 9 ด้านการคำนวณค่า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

D:\thesis\saved RSM\RSM first step.dpx - Design-Exper

File Edit View Display Options Design Tools Help Tips

Notes for RSM first step

Design (Actual)

Summary

Graph Columns

Evaluation

Analysis

R1:FAME (Analyze)

R2:acid value (Anat)

Optimization

Numerical

Graphical

Post Analysis

Point Prediction

Confirmation

Coefficients Table

Transform

Fit Summary

Model

ANOVA

Diagnostics

Model

"Adeq Precision" measures the signal to noise ratio. A ratio greater than 4 is desirable. Your ratio of 6.846 indicates an adequate signal. This model can be used to navigate the design space.

Factor	Coefficient		df	Standard Error	95% CI		VIF
	Estimate				Low	High	
Intercept	85.03		1	0.50	83.89	86.16	
A-molar ratio	1.26		1	0.30	0.57	1.95	1.00
B-time	-0.51		1	0.30	-1.20	0.18	1.00
C-temperature	-1.03		1	0.30	-1.72	-0.34	1.00
AB	-0.36		1	0.40	-1.26	0.54	1.00
AC	0.042		1	0.40	-0.86	0.94	1.00
BC	-0.36		1	0.40	-1.26	0.54	1.00
A <sup>2</sup>	-0.47		1	0.30	-1.16	0.22	1.04
B <sup>2</sup>	-0.021		1	0.30	-0.71	0.67	1.04
C <sup>2</sup>	-0.73		1	0.30	-1.42	-0.037	1.04

Final Equation in Terms of Coded Factors:

$$\text{FAME} = -85.03 + 1.26 * A - 0.51 * B - 1.03 * C - 0.36 * AB - 0.042 * AC - 0.36 * BC - 0.47 * A^2 - 0.021 * B^2 - 0.73 * C^2$$

The equation in terms of coded factors can be used to make predictions about the response for given levels of each factor. By default, the high levels of the factors are coded as +1 and the low levels of the factors are coded as -1. The coded equation is useful for identifying the relative impact of the factors by comparing the factor coefficients.

Final Equation in Terms of Actual Factors:

$$\text{FAME} = -109.71530 + 1.49517 * \text{molar ratio} - 0.32400 * \text{time} - 1.15897 * \text{temperature} - 6.01486\text{E-}003 * \text{molar ratio} * \text{time} + 7.01562\text{E-}004 * \text{molar ratio} * \text{temperature} - 9.02322\text{E-}004 * \text{time} * \text{temperature} - 0.052199 * \text{molar ratio}^2 - 5.34221\text{E-}005 * \text{time}^2 - 1.81694\text{E-}003 * \text{temperature}^2$$

รูปที่ 6 แสดงผลวิเคราะห์ทางสถิติจากหัวข้อ ANOVA

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

D:\thesis\saved RSM\RSM first step.dpx - Design-Expert 9.0

File Edit View Display Options Design Tools Help Tips

Notes for RSM first step

Design (Actual)

- Summary
- Graph Columns
- Evaluation

Analysis

- R1:FAME (Analyze)
- R2:acid value (Ana)

Optimization

- Numerical
- Graphical

Post Analysis

- Point Prediction
- Confirmation
- Coefficients Table

Transform Fit Summary Model ANOVA Diagnostics Model Graph

Use your mouse to right click on individual cells for definitions.

Response 1 FAME

These rows were ignored for this analysis.

6

ANOVA for Response Surface Quadratic model

Analysis of variance table [Partial sum of squares - Type III]

Source	Sum of Squares	df	Mean Square	F Value	p-value Prob > F	
Model	51.09	9	5.66	4.47	0.0180	significant
A-molar ratio	21.60	1	21.60	17.02	0.0026	
B-time	3.49	1	3.49	2.75	0.1315	
C-temperature	14.60	1	14.60	11.50	0.0080	
AB	1.04	1	1.04	0.82	0.3885	
AC	0.014	1	0.014	0.011	0.9181	
BC	1.04	1	1.04	0.82	0.3884	
A <sup>2</sup>	3.01	1	3.01	2.37	0.1578	
B <sup>2</sup>	6.233E-003	1	6.233E-003	4.912E-003	0.9457	
C <sup>2</sup>	7.21	1	7.21	5.68	0.0410	
Residual	11.42	9	1.27			
Lack of Fit	7.00	5	1.40	1.26	0.4219	not significant
Pure Error	4.43	4	1.11			
Cor Total	62.51	18				

The Model F-value of 4.47 implies the model is significant. There is only a 1.80% chance that an F-value this large could occur due to noise. Values of "Prob > F" less than 0.0500 indicate model terms are significant. In this case A, C, C<sup>2</sup> are significant model terms. Values greater than 0.1000 indicate the model terms are not significant. If there are many insignificant model terms (not counting those required to support hierarchy), model reduction may improve your model.

The "Lack of Fit F-value" of 1.26 implies the Lack of Fit is not significant relative to the pure error. There is a 42.19% chance that a "Lack of Fit F-value" this large could occur due to noise. Non-significant lack of fit is good - we want the model to fit.

Std. Dev.	1.13	R-Squared	0.8173
Mean	64.15	Adj R-Squared	0.6346
C.V. %	1.34	Pred R-Squared	0.0391
PRESS	60.06	Adeq Precisor	6.846

The "Pred R-Squared" of 0.0391 is not as close to the "Adj R-Squared" of 0.6346 as one might normally expect, i.e. the difference is more than 0.2. This may indicate a large block effect.

รูปที่ 6 แสดงผลวิเคราะห์ทางสถิติจากหัวข้อ ANOVA (ต่อ)

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## ภาคผนวก จ

บทความงานวิจัยในการประชุมทางวิชาการต่างๆ



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

การผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับ

สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต

**Biodiesel Production from Palm Fatty Acid Distillate (PFAD) Using Esterification with  
Supercritical Methanol**

เจษฎา สุขสัมพันธ์<sup>1\*</sup>, อภาภรณ์ สกุลการะเวก<sup>2</sup>, วิทยา ปันสุวรรณ<sup>3</sup> และชนากานต์ เพิ่มฉลาด<sup>4</sup>

Jessada Suksumrit<sup>1\*</sup>, Apaporn Sakulalavek<sup>2</sup>, Vittaya Punsuvon<sup>3</sup> and Chanakan Puemchalad<sup>4</sup>

**บทคัดย่อ**

ในงานวิจัยนี้ได้ทำกรดไขมันปาล์มที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูงมาเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต โดยลดค่ากรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันให้เหลือต่ำกว่า 5 % แล้วใช้ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตทำปฏิกิริยาเพื่อศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์(%FAMES) และค่าความเป็นกรด ตัวแปรที่ใช้คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับกรดไขมันปาล์ม 1:1 ถึง 12:1 เวลาทำปฏิกิริยาจาก 10 ถึง 60 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 240 ถึง 320°C เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการทดลองคือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับกรดไขมันปาล์ม 9:1 เวลา 60 นาที และอุณหภูมิ 300 °C ได้เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 97.942% สามารถลดค่าความเป็นกรดเหลือ 2.232 mgKOH/g จากการทดลองพบว่าสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตสามารถใช้เป็นวิธีสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มได้

คำสำคัญ: กรดไขมันปาล์ม ไบโอดีเซล สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต กรดไขมันอิสระสูง

**Abstract**

In this study, Palm fatty acid distillate with a high free fatty acid was used as feedstock for biodiesel production. Palm fatty acid distillate was reduced free fatty acids by esterification reaction less than 5%, and then it was reacted under supercritical methanol. This research was studied an influence of variables that affects fatty acid methyl ester and acid value. Variables are used to consider as molar ratio of methanol to oil was from 1:1 to 12:1, reaction time was from 10 to 60 minutes and temperature was from 240 to 320 °C. Optimum reaction conditions are molar ratio of methanol to oil as 9:1 at 60 minutes and 300 °C and it can be obtained the highest percent yield of methyl ester, 97.942%, then it can be reduced acid value to 2.232 mgKOH/g. This experiment was found that supercritical methanol can be used as a method for the production of biodiesel from palm fatty acid distillate.

**Keywords:** Palm Fatty Acid Distillate, Biodiesel, Supercritical Methanol, High Free Fatty Acid

<sup>1</sup>นิสิตบัณฑิตศึกษา สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 10520

<sup>2</sup>อ.ดร., สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 10520

<sup>3</sup>เลขาสารเป็นเอกสารถูกส่งวันเวลาดังกล่าวเป็นการแต่งหนังสือราชการเท่านั้น ไม่นับผิดให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

<sup>4</sup>รศ., ภาควิชาเคมี สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพมหานคร 10900

<sup>\*</sup>ฝ่ายเทคโนโลยีพลังงาน สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.) ปทุมธานี 12120

\* Corresponding author: e-mail: jsuksumrit@gmail.com Tel. 084-669-6397

## บทนำ

ไบโอดีเซลหรือ Fatty acid methyl ester เป็นพลังงานทดแทนที่ได้รับความนิยมและเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถหาได้ในประเทศ นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังมีสมบัติย่อยสลายได้เองตามกระบวนการทางชีวภาพ ไม่มีพิษ ผลิตรจากแหล่งพลังงานที่ไม่มีวันหมด (น้ำมันพืช น้ำมันจากเมล็ดและไขมันสัตว์) ไม่มีสารประกอบซัลเฟตและสารประกอบอะโรมาติก และมีการลดการปล่อยแก๊สจากเครื่องยนดีเซล [1] นอกจากนี้เครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลยังมีสมรรถนะและความทนทานของเครื่องยนต์เทียบกับเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมและยังมีคุณสมบัติการไหล (ค่าความหนืดและความหนาแน่น) คล้ายกับน้ำมันดีเซล ทำให้ไบโอดีเซลได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในหลายประเทศทั่วโลก รวมทั้งประเทศไทยด้วย

การผลิตไบโอดีเซลเป็นแหล่งพลังงานทางเลือก แม้จะได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน แต่ยังพบปัญหาในการผลิตไบโอดีเซล ในเรื่องต้นทุนของน้ำมันในการใช้ผลิต แต่เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีพืชน้ำมันหลายชนิดเป็นผลผลิตสำคัญของประเทศ จากรายงานพบว่าน้ำมันปาล์มเป็นแหล่งวัตถุดิบที่มีศักยภาพในการเป็นวัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซลมากที่สุด โดยประเทศไทยมีความสามารถในการผลิตปาล์มน้ำมันเพื่อใช้สำหรับกลั่นเป็นน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์ตั้งแต่ปี 2553-2557 ประมาณ 11,154,384 ตันต่อปี [2] โดยในกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มดิบทางกายภาพเพื่อให้ได้น้ำมันสำหรับบริโภคมีผลพลอยได้จากกระบวนการการผลิตน้ำมันอยู่ 2 ส่วน นั่นคือ น้ำมันที่มีสีเหลืองกับของแข็งที่มีสีเหลืองซึ่งมีส่วนประกอบกรดไขมันอิสระ เรียกว่า กรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate) โดยมีปริมาณร้อยละ 5-7 ของปริมาณน้ำมันดิบที่เข้าสู่กระบวนการ [3] จากการสำรวจข้อมูลผู้ประกอบการในอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ [4] พบว่าราคาน้ำมันปาล์มถูกกำหนดให้ขึ้นกับราคาขายส่งน้ำมันปาล์มดิบในตลาดขายส่งที่กรุงเทพมหานครเป็นหลัก โดยกรดไขมันปาล์มจะมีราคาต่ำกว่าราคาน้ำมันปาล์มดิบ ดังนั้นการใช้กรดไขมันปาล์มเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตไบโอดีเซลจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่จะได้วัตถุดิบที่มีราคาต่ำลง

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นวิธีการหนึ่งซึ่งเป็นที่นิยมในการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งเป็นกระบวนการทำปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์และให้น้ำมันในรูปของเมทิลเอสเทอร์ โดยสามารถใช้วิธีการแบบที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีทั้งชนิดที่เป็นกรด เบสและเอนไซม์ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นกรดจะต้องการเวลาในการทำปฏิกิริยาที่นาน ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเบสมีข้อเสียคือเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระในน้ำมันจะเกิดปฏิกิริยาซาปอนิฟิเคชัน (saponification) [5] ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการและทั้งสองกรณียังต้องการการล้างน้ำเพื่อที่จะล้างสารเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซลที่เป็นผลิตภัณฑ์ ฉะนั้นจึงเกิดน้ำเสียเป็นจำนวนมาก และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ซึ่งเป็นวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แต่มีราคาที่สูงมากจึงทำให้ไม่ได้รับความนิยมในระดับการผลิตแบบโรงงาน

ฉะนั้นจึงได้มีการคิดค้นการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา โดยเป็นวิธีการใช้สถานะเหนือจุดวิกฤตของแอลกอฮอล์ โดย Saka และคณะ [6] ได้นำเสนอวิธีการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา คือการใช้สถานะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืช ซึ่งจากปฏิกิริยาพบว่าสามารถผลิตไบโอดีเซลได้ในเวลาที่สั้นเมื่อเปรียบเทียบกับการผลิตแบบใช้สารเร่งปฏิกิริยา และวิธีการนี้ยังสามารถแก้ปัญหาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันที่มีค่าความเป็นกรดและปริมาณน้ำที่สูงได้ และความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ยังปกติมากและวิธีการเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย ดังนั้นทางคณะผู้วิจัยทำจึงได้มีความสนใจที่จะศึกษาการผลิตไบโอดีเซลด้วยสถานะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตจากกรดไขมันปาล์ม โดยศึกษาตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยาให้กลายเป็นไบโอดีเซล ได้แก่ อัตราส่วน โดยโมล

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า

ไม่มีการเปิดเผย ทั้งสิ่งพิมพ์หรือในรูปแบบอื่นใดโดยไม่ได้รับอนุญาตจากเจ้าของเอกสารฉบับนี้ที่มีการนำไปใช้

ประชุมวิชาการระดับชาติมหาวิทยาลัยทักษิณ ครั้งที่ ๒๕๕๖ วิทยาลัยพหุองค์ (The Research : A Vision of Future)

ระหว่างเมทานอลกับกรดไขมันปาล์มตั้งแต่ 1:1 ถึง 12:1 ระยะเวลาทำปฏิกิริยาจาก 10 ถึง 60 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 240 ถึง 320 °C แล้วทำการวิเคราะห์เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ที่จะนำไบโอดีเซลที่ได้ไปใช้เป็นแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงในอากาศยาน

## วัตถุประสงค์และอุปกรณ์

### วัตถุประสงค์และสารเคมี

กรดไขมันปาล์ม(กรดไขมันอิสระ 89.3% ที่เหลือเป็นไขมัน 10.7% บริษัทน้ำมันพืชปทุม จำกัด) กรดซัลฟิวริก (ความบริสุทธิ์ 98% บริษัท QRec) เมทานอล (ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Lab Scan) Methyl Heptadecanoate (ความบริสุทธิ์ 99% บริษัท Fluka) n-Heptane (ความบริสุทธิ์ 99.5% บริษัท Lab Scan) Ethyl alcohol Phenolphthalein indicator solution และสารละลายมาตรฐาน โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 N

### อุปกรณ์

ในการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะแอลกอฮอล์เหนือจุดวิกฤตต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันและอุณหภูมิสูง แสดงดังภาพที่ 1 โดยเครื่องปฏิกรณ์มีความจุปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำด้วยสแตนเลสกล้าสามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุด 430 °C และความดัน 300 bar ประกอบด้วยชุดควบคุมที่สามารถควบคุมความเร็วของใบพัดกับชุดควบคุมอุณหภูมิ



ภาพที่ 1 เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันและอุณหภูมิสูง

ขนาด 250 mL รุ่น 4848

## วิธีการวิจัย

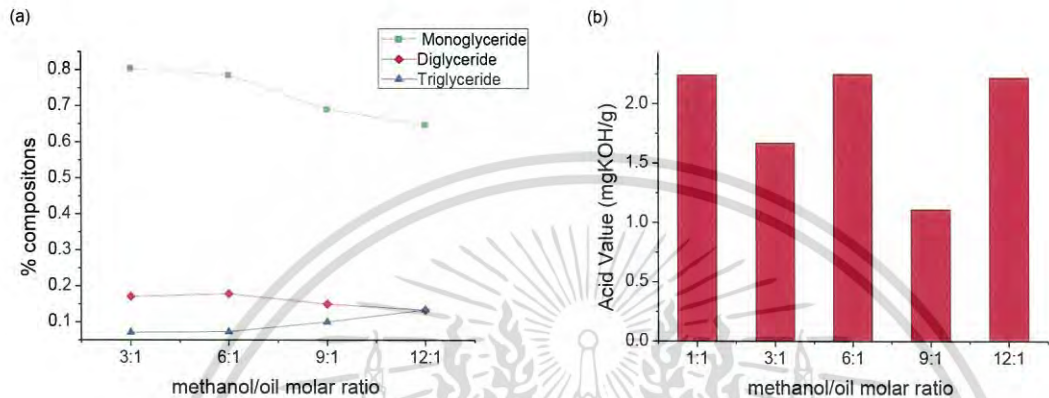
ในขบวนการทดลองนี้จะแบ่งการทดลองออกเป็น 2 ส่วน คือ ส่วนแรกทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระให้น้อยกว่า 5% ขึ้นต่อมานำน้ำมันที่ได้ไปเข้าสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต แล้วทำการศึกษาเงื่อนไขในการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต โดยมีการทดลองดังนี้

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้





ธุรกิจพลังงานเป็นผู้กำหนดด้วยวิธีทดสอบที่ EN 14105 [9] แต่จากภาพ 3(b) ที่แสดงถึงค่าความเป็นกรดที่เปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วน โดยโมระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ที่อัตราส่วน โดยโมล 9:1 ซึ่งเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดสามารถลดค่าความเป็นกรดจากกรดไขมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันจากค่าความเป็นกรด 5.858 mg KOH/g ลงมาได้มากที่สุดถึง 1.11 mg KOH/g ซึ่งถ้าทำการเพิ่มอัตราส่วน โดยโมระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มจะเป็นการสร้างโอกาสให้มีการปนเปื้อนของน้ำ ทำให้มีการเปลี่ยนแปลงเมทิลเอสเทอร์ให้กลับไปเป็นกรดไขมันอิสระได้ [10] และจากเงื่อนไขที่ได้มาสามารถผลิตไบโอดีเซลได้ 98.086 %

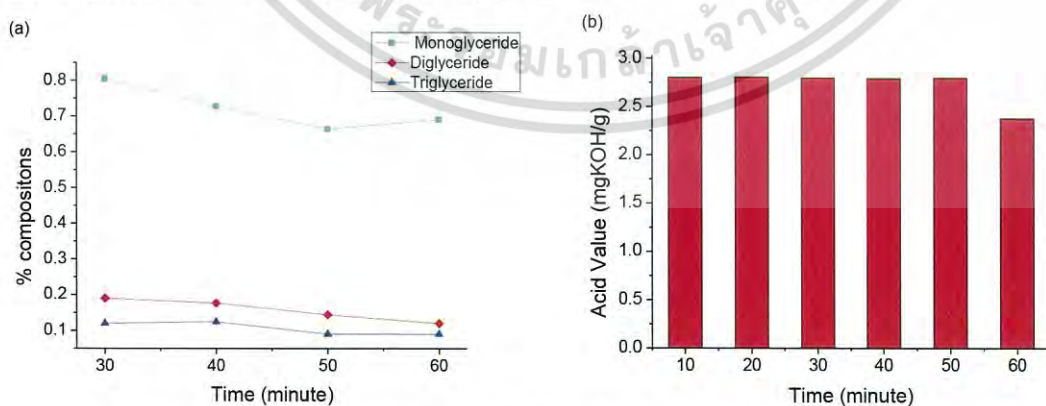


ภาพที่ 3 ผลการทดลองของอัตราส่วน โดยโมระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ที่อุณหภูมิ = 300 °C, เวลา 60 นาที

- (a) องค์ประกอบน้ำมันต่ออัตราส่วน โดยโมล
- (b) ค่าความเป็นกรดต่ออัตราส่วน โดยโมล

**ผลของระยะเวลาทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล**

ทำการทดลองโดยใช้อัตราส่วน โดยโมที่เหมาะสมที่สุดจากการทดลองครั้งที่แล้ว คือ อัตราส่วน โดยโมระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 แล้วควบคุมอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาที่ 300 °C และศึกษาระยะเวลาทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 10 ถึง 60 นาที จากเงื่อนไขระยะเวลาทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุดจากการทดลองสามารถได้ค่าเมทิลเอสเทอร์อยู่ที่ 98.086 % ผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 4(a) และ 4(b)



ภาพที่ 4 ผลการทดลองของระยะเวลาทำปฏิกิริยา ที่อุณหภูมิ = 300 °C, อัตราส่วน โดยโมล 9:1

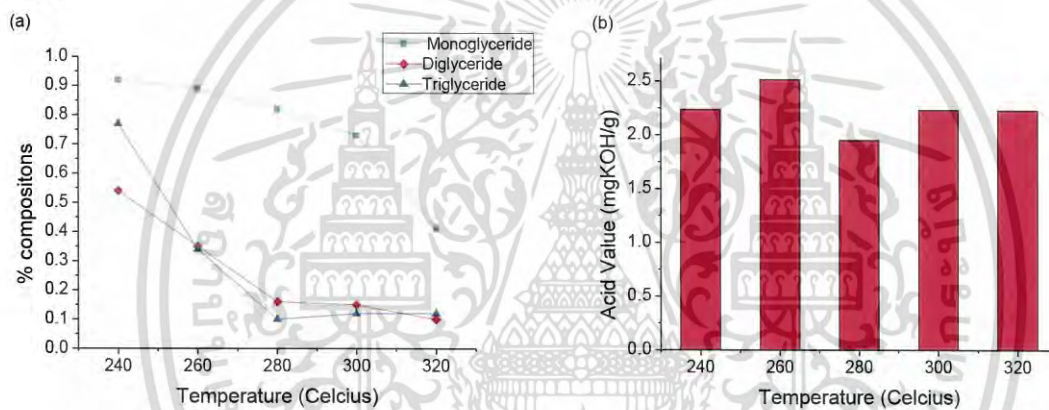
- (a) องค์ประกอบน้ำมันต่อระยะเวลาทำปฏิกิริยา
- (b) ค่าความเป็นกรดต่อระยะเวลาทำปฏิกิริยา

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้าไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

ไบโอดีเซลที่ผลิตด้วยเงื่อนไขระยะเวลาทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 40 นาทีขึ้นไปสามารถลดค่าโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ให้ผ่านมาตรฐานไบโอดีเซลจากกรมธุรกิจพลังงานได้ แต่ค่าความเป็นกรดจากภาพที่ 4(b) ไม่มีการเปลี่ยนแปลงจนใช้เงื่อนไขการทดลองที่ 60 นาที สามารถลดค่าความเป็นกรดจากกรดไขมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยได้ค่าความเป็นกรด 5.858 mg KOH/g ลงมาอยู่ที่ 2.377 mg KOH/g เนื่องจากการทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตต้องการพลังงานที่สูงในการสลายพันธะ ทำให้การทำปฏิกิริยาต้องการระยะเวลาที่เหมาะสมเพื่อให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ขึ้นและสามารถเปลี่ยนองค์ประกอบทางกรดไขมันให้กลายเป็นไบโอดีเซลได้มากยิ่งขึ้น [11]

#### ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาโดยใช้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลและระยะเวลาทำปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และปรับอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 240 °C ถึง 320 °C โดยผลการทดลองแสดงดังภาพที่ 5(a) และ 5(b)



ภาพที่ 5 ผลการทดลองของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมล 9:1, เวลา 60 นาที

(a) องค์ประกอบน้ำมันต่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

(b) ค่าความเป็นกรดต่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

จากภาพที่ 5(a) จากการศึกษานี้ของ D. Yujaroen et al.[7] อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วยกรดไขมันปาล์มจากสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตคือ 300 °C ซึ่งในงานวิจัยชิ้นนี้ที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยาที่ 300 และ 320 °C สามารถทำให้โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์สามารถผ่านมาตรฐานไบโอดีเซลจากกรมธุรกิจพลังงาน โดยค่าอุณหภูมิทั้ง 2 ค่าสามารถลดค่าความเป็นกรดลงได้ถึง 2.232, 2.229 mg KOH/g จากค่าความเป็นกรดที่ได้จากกรดไขมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน ค่าความเป็นกรดอยู่ที่ 5.858 mg KOH/g ซึ่งถือว่าค่าความเป็นกรดทั้ง 2 ค่าแทบไม่มีความแตกต่างกัน เนื่องมาจากพลังงานในระบบเพียงพอต่อการนำไปสลายพันธะ ทำให้ค่าความเป็นกรดไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงเพิ่มขึ้น หรือเรียกว่าปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุล [12] จากผลการทดลองข้างต้นจึงใช้อุณหภูมิ 300 °C ซึ่งได้เปอร์เซ็นต์ไบโอดีเซลเท่ากับ 97.942 % เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

## สรุปผลการวิจัย

จากผลการทดลอง สามารถลดค่าความเป็นกรด โดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ทำกับกรดไขมันปาล์มลงมาอยู่ที่ 5.858 mg KOH/g จากค่าความเป็นกรดตั้งต้น 195.59 mgKOH/g และจากการทดลองโดยใช้สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต ได้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เงื่อนไขดังนี้ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มเท่ากับ 9:1 ที่ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที ณ อุณหภูมิ 300 °C สามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้สูงสุดถึง 97.9423 % และลดค่าความเป็นกรดได้ถึง 2.232 mgKOH/g จากการทดลองพบว่ากระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตสามารถใช้เป็นวิธีสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มได้

## คำขอขอบคุณ

ขอขอบคุณอาจารย์จากสาขาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อาจารย์จากสาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ และนักวิจัยจากสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Diasakou, M. (1998). Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel*, 77, 1297–1302.
- [2] สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ สืบค้นเมื่อ 28มกราคม 2558 จาก <http://www.oae.go.th/>
- [3] ศูนย์วิจัยปาล์มน้ำมันสุราษฎร์ธานี สืบค้นเมื่อ 2558 จาก <http://www.doa.go.th/palm/index.html>
- [4] สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย. (2551). “การพัฒนาเครื่องต้นแบบผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์ม(PFAD)”
- [5] Eze, C. (2015). Determination of the kinetics of biodiesel saponification in alcoholic hydroxide solutions. *Fuel*, 140, 724–730
- [6] Saka, S. (2001). Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, 80, 693-698
- [7] Yujaroen, D. (2009). Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: Effect of hydrolysis on reaction reactivity. *Fuel*, 88, 2011–2016
- [8] Warabi, Y. (2004). Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*, 91, 283–287.
- [9] กรมธุรกิจพลังงาน. (2550). ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2550 สืบค้นเมื่อวันที่ 15 มกราคม 2558 จาก [http://www.doeb.go.th/v5/index\\_t.php](http://www.doeb.go.th/v5/index_t.php)
- [10] Zhang, Y. (2013). One-step production of biodiesel from rice bran oil catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia via simultaneous esterification and transesterification. *Bioresource Technology*, 147, 59 - 64.
- [11] Yin, J.Z. (2008). Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. *Energy Conversion and Management*, 49, 908-912.
- [12] Imahara, H. (2008). Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*, 87, 1–6.

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่มีการติดต่อหรือสิ่งอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการนำเอกสารนี้ไปใช้  
ประชุมวิชาการระดับชาติมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ครั้งที่ 2558 58ปีถวัลยศก (The Research : A Vision of Futurity)

## การผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต Biodiesel Production from Palm Fatty Acid Distillate with Supercritical Methanol

เจษฎา สุขสัมพันธ์<sup>1\*</sup>, อภาภรณ์ สกุลกระเวก<sup>2</sup>, วิทยา ปันสุวรรณ<sup>3</sup>,  
กัจปัญญา สุวรรณสุข<sup>4</sup> และชนากานต์ เพิ่มฉลาด<sup>5</sup>

<sup>1</sup>นักศึกษาระดับปริญญาโท คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 10520

<sup>2</sup>อ.ดร. ,สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 10520

<sup>3</sup>รองศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมี สาขาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพมหานคร 10900

<sup>4</sup>อ.ดร. ,สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง 10520

<sup>5</sup>ฝ่ายเทคโนโลยีพลังงาน สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.)ปทุมธานี 12120

\*ผู้ติดต่อ: jsuksumrit@gmail.com, 084-669-6397

### บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตถูกนำมาประยุกต์ใช้กับกรดไขมันปาล์มเพื่อผลิตไบโอดีเซล กรดไขมันอิสระถูกเปลี่ยนให้กลายเป็นไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน กรดไขมันอิสระและค่าความเป็นกรดเริ่มต้นคือ 93% และ 191.05 mgKOH/g ตามลำดับ เงื่อนไขในการทำสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มตั้งแต่ 3:1 ถึง 15:1 ระยะเวลาทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 30 ถึง 90 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 300 ถึง 350 °C จากการทดลองพบว่าเงื่อนไขที่ดีที่สุดสำหรับทำปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโดยโมล 9:1 ระยะเวลาทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิ 300 °C เมื่อผ่านกระบวนการสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตแล้วได้เมทิลเอสเทอร์มากกว่า 90% และสามารถลดค่ากรดลงมาเท่ากับ 4.88 mgKOH/g

**คำหลัก:** กรดไขมันปาล์ม สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต ไบโอดีเซล

### Abstract

In this research, Supercritical methanol was applied to palm fatty acid distillate for biodiesel production. The free fatty acids were changed into the biodiesel by esterification reaction. The initial free fatty acids and acid values were 93% and 191.05 mgKOH/g, respectively. The conditions of supercritical methanol which the molar ratio of methanol to palm fatty acid distillate from 3:1 to 15:1, the reaction time from 30 to 90 minutes and the reaction temperature from 300 to 350 °C. It was found that, the best condition for the reaction was the molar ratio of 9:1, the reaction time of 60 minute and the reaction temperature of 300

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับใช้เพื่อการวิจัยเท่านั้น เมื่อผู้ใดได้เห็นใบนี้โปรดแจ้งคืนให้แก่ผู้จัดทำ

ไม่วารณใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



°C. The methyl ester was obtained more than 90% and the acid value can be reduced to 4.88 mgKOH/g under supercritical methanol.

**Keywords:** Palm fatty acid distillate, supercritical methanol, biodiesel

## 1. บทนำ

ไบโอดีเซลหรือ Fatty acid methyl ester เป็นพลังงานทดแทนที่ได้รับความนิยมเนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานที่สามารถหาได้ในประเทศ และผลิตได้จากแหล่งพลังงานที่ไม่มีวันหมด เช่น น้ำมันพืช น้ำมันจากเมล็ดพืชและไขมันสัตว์ นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังมีคุณสมบัติย่อยสลายได้เองตามกระบวนการทางชีวภาพ ไม่มีพิษ ไม่มีสารประกอบซัลเฟตซึ่งแสดงถึงความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [1] และมีการลดมลภาวะที่เป็นพิษทางอากาศ เช่น แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และสารจำพวกไฮโดรคาร์บอนที่เผาไหม้ไม่สมบูรณ์จากเครื่องยนต์ดีเซล [2,3] นอกจากนี้เครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลยังมีสมรรถนะและความทนทานของเครื่องยนต์เทียบเท่ากับเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมและยังมีคุณสมบัติการไหล (ค่าความหนืดและความหนาแน่น) คล้ายกับน้ำมันดีเซล [4] ทำให้ไบโอดีเซลได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในหลายประเทศทั่วโลก รวมทั้งประเทศไทยด้วย

การผลิตไบโอดีเซลเป็นแหล่งพลังงานทางเลือก แม้จะได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในปัจจุบัน แต่ยังพบปัญหาการผลิตไบโอดีเซลในเรื่องของต้นทุนของน้ำมันที่ใช้ในการผลิต แต่เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมที่มีพืชน้ำมันหลายชนิดเป็นผลผลิตสำคัญของประเทศ เช่น ถั่วเหลือง ปาล์มน้ำมัน มะพร้าว ถั่วลิสง งา สบู่ดำ และละหุ่ง [5] โดยจากรายงานพบว่าน้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบที่มีศักยภาพสำหรับการผลิตไบโอดีเซลมากที่สุด โดยประเทศไทยมีความสามารถในการผลิต

ปาล์มน้ำมันเพื่อใช้สำหรับกลั่นเป็นน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์ตั้งแต่ปี 2553-2557 ประมาณ 11,154,384 ตันต่อปี [6] โดยในกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มดิบทางกายภาพเพื่อให้ได้น้ำมันสำหรับบริโภค ผลพลอยได้จากกระบวนการการผลิตน้ำมันมีอยู่ 2 ส่วน นั่นคือน้ำมันและของแข็งที่มีสีเหลือง ซึ่งของแข็งสีเหลืองมีส่วนประกอบของกรดไขมันอิสระ เรียกว่า กรดไขมันปาล์ม (Palm fatty acid distillate) โดยมีปริมาณร้อยละ 5-7 ของปริมาณน้ำมันดิบที่เข้าสู่กระบวนการ [7] จากการสำรวจข้อมูลผู้ประกอบการในอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ [8] พบว่ากรดไขมันปาล์มจะมีราคาต่ำกว่าราคาน้ำมันปาล์มดิบ ดังนั้นการใช้กรดไขมันปาล์มเป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตไบโอดีเซลจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่ได้วัตถุดิบที่มีราคาต่ำลง

ไบโอดีเซลถูกผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันโดยการทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืชหรือกรดไขมันสัตว์ ซึ่งในกระบวนการปฏิกิริยาไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย โดยผลิตน้ำมันในรูปของเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลออกมา การผลิตแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งออกได้เป็นการใช้สารเร่งปฏิกิริยาแบบเบส กรด และเอนไซม์ สารเร่งปฏิกิริยาแบบเบสสามารถทำปฏิกิริยาเร็วกว่าการใช้สารเร่งปฏิกิริยาแบบกรดและเป็นสารเร่งปฏิกิริยาที่มีความนิยมมากในระบบอุตสาหกรรม [9] แต่สารเร่งปฏิกิริยาแบบเบส

ไม่เหมาะสมกับน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระต่ำ และต้องอ้างถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไป



กว่า 1 % มากกว่าน้ำมันที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูง [10] เนื่องจากถ้ามีการทำปฏิกิริยาระหว่างสารเร่งปฏิกิริยาเบสกับน้ำมันที่มีค่ากรดไขมันอิสระที่สูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะกลายเป็นสบู่มากกว่าที่จะเป็นไบโอดีเซล สารเร่งปฏิกิริยาแบบกรดเหมาะสำหรับการผลิตไบโอดีเซลกับน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระที่สูง แต่มีข้อเสีย คือ ต้องการเวลาในการทำปฏิกิริยานานและเกิดน้ำเสียในการล้างสารเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ ส่วนเอนไซม์มีการทำปฏิกิริยาที่ดีกับน้ำมันทุกชนิดและยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม แต่ค่าใช้จ่ายของสารเร่งปฏิกิริยาแบบเอนไซม์มีราคาสูงจึงไม่เหมาะกับการนำไปใช้กับอุตสาหกรรม

ฉะนั้นจึงได้มีการคิดค้นการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา โดยเป็นการใช้น้ำมันทำปฏิกิริยากับเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต การทำปฏิกิริยาที่สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตเป็นการเพิ่มอุณหภูมิและความดันให้กับเมทานอลเพื่อให้มีพลังงานที่สูงมากพอจะเข้าไปแทรกระหว่างโมเลกุลของน้ำมันแล้วทำให้เกิดปฏิกิริยา โดยมีข้อดีหลายประการ เช่น เหมาะสำหรับวัตถุดิบที่มีกรดไขมันอิสระที่สูงเพราะไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงแบบการใช้สารเร่งปฏิกิริยา วิธีการเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมเพราะใช้แค่อุณหภูมิกับความดันเพื่อให้เกิดปฏิกิริยา งานวิจัยที่เกี่ยวกับการใช้สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตกับน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง ดังนี้ Samniang et al.(2014) [11]ทำปฏิกิริยาโดยใช้สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตกับน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง 2 ชนิด สามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์ออกมาได้มากกว่า 90% Ghoreishi และ Moein (2013) [12] ศึกษาผลกระทบ

ของอุณหภูมิ เวลา และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน โดยใช้สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตทำปฏิกิริยากับน้ำมันพีซีแล้ว สามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์ออกมาได้ถึง 95.27% ดังนั้นทางคณะผู้วิจัยจึงได้มีความสนใจที่จะศึกษาการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตจากกรดไขมันปาล์ม โดยศึกษาตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อการเกิดปฏิกิริยา ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับกรดไขมันปาล์มตั้งแต่ 3:1 ถึง 15:1 ระยะเวลาทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 30 ถึง 90 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 300 ถึง 350 °C แล้วทำการวิเคราะห์หาเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันอิสระในไบโอดีเซลเพื่อศึกษาถึงความเป็นไปได้ที่จะนำไปใช้ใช้เป็นแหล่งพลังงานเชื้อเพลิงในอนาคต

## 2. การทดลอง

### 2.1 วัตถุดิบและอุปกรณ์

กรดไขมันปาล์ม (มวลโมเลกุล=287) ถูกใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับการทดลองได้มาจากบริษัทน้ำมันพีซีปทุมจำกัด ประกอบด้วยกรดไขมันอิสระ 93% (45.6% palmitic, 33.3% oleic, 7.7% linoleic, 3.8% stearic, 1.0% myristic, 0.6% tetracosenoic, 0.3% linolenic, 0.3% ecosanoic, 0.2% ecosenoic, 0.2% palmitoleic) ค่ากรดของกรดไขมันปาล์มคือ 191.05 mgKOH/g เมทานอล (ความบริสุทธิ์ 99.9% บริษัท Lab Scan), n-Heptane (ความบริสุทธิ์ 99.5% บริษัท Lab Scan), N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนลิขสิทธิ์ไว้เพื่อการศึกษาค้นคว้าเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปเผยแพร่บนสื่อสาธารณะ

ไม่วารณใด ๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



(ความบริสุทธิ์ 98.5 บริษัท Fluka), Tricaprin, Butanetriol

ในการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันและอุณหภูมิสูง แสดงดังรูปที่ 1 โดยเครื่องปฏิกรณ์มีความจุ 250 มิลลิลิตร ทำด้วยสแตนเลสกล้าสามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุด 430 °C และความดัน 300 bar ประกอบด้วยเครื่องควบคุม (Parr รุ่น 4848) ชุดควบคุมความเร็วของใบพัด ชุดควบคุมอุณหภูมิ เครื่องทำความเย็น เครื่องวัดความดัน



รูปที่ 1 เครื่องปฏิกรณ์ทนความดันและอุณหภูมิสูง ขนาด 250 mL รุ่น 4848

## 2.2 ขั้นตอนและเงื่อนไขการทดลอง

กรดไขมันปาล์มที่ใช้สำหรับการทดลองเมื่ออยู่ในอุณหภูมิห้องจะมีลักษณะเป็นของแข็งสีเหลือง ดังนั้นจึงทำการละลายกรดไขมันปาล์มที่อุณหภูมิ 70 °C ให้กลายเป็นของเหลวสีน้ำตาลเข้ม และทำการเตรียมกรดไขมันปาล์มสำหรับการทดลอง โดยปริมาณกรดไขมันปาล์มกับเมทานอลให้รวมกันได้ 65% ของเครื่องปฏิกรณ์ ก่อนเริ่มทำการทดลองทำการอัดแก๊สไนโตรเจนจนได้ความดันที่ต้องการและเปิดใบกวนด้วยความเร็วของใบกวนจะคงที่ตลอดการทดลองคือ 500 รอบต่อนาที โดยอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์จะ

เพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา แล้วจึงทำการจับเวลาการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ใบกวนเริ่มหมุน เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงน้ำเย็นจะถูกใช้เพื่อลดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ โดยเครื่องให้ความร้อนจะถูกถอดออกเมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ต่ำกว่า 50 °C ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีเมทานอลอยู่ชั้นบน เมทิลเอสเทอร์อยู่ชั้นกลาง และชั้นล่างคือน้ำ โดยเมทานอลและน้ำที่ได้จากปฏิกิริยาจะถูกระเหยด้วยเครื่องระเหยสุญญากาศ เมทิลเอสเทอร์จะถูกนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

การทดลองศึกษาอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาของไบโอดีเซลทั้งหมด 3 ตัวแปร คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม เวลาในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีรายละเอียดดังนี้

ขั้นที่ 1 ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม ในการทดลองจะควบคุมระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และอุณหภูมิไว้ที่ 60 นาที และ 300 °C ตามลำดับ และทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลตั้งแต่ 3:1 ถึง 15:1 ศึกษาผลที่ได้แล้วนำเงื่อนไขที่ดีที่สุดไปใช้ในการทดลองขั้นที่ 2

ขั้นที่ 2 ศึกษาระยะเวลาการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 30 ถึง 90 นาที และควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 300 °C โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ 9:1 นำเอาผลการทดลองที่ดีที่สุดไปทำการทดลองขั้นที่ 3

ขั้นที่ 3 ศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยทำการศึกษาตั้งแต่ 300 – 350 °C ควบคุมอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 9:1 และ 60 นาทีตามลำดับ

## 2.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติของไบโอดีเซล

การวิเคราะห์หาเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันอิสระโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีของ shimadzu

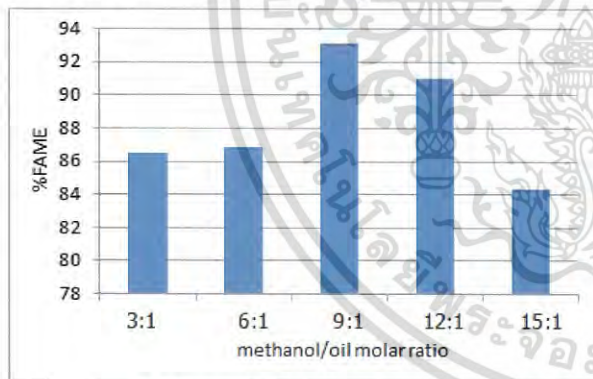


corporation (Japan) รุ่น GC-2010 คอลัมน์ DH5-HT column (15mx0.32mmx0.10  $\mu$ m) °C/min โดยผลโครมาโทแกรมที่ได้จะนำไปวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันอิสระ

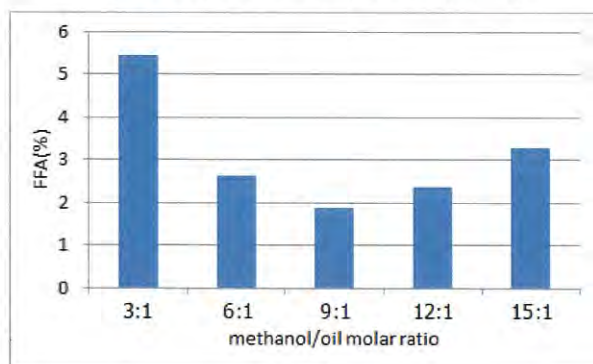
### 3. ผลการทดลองและการอภิปราย

#### 3.1 ผลกระทบของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ได้ต่อเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันอิสระ พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ 3:1 ถึง 15:1 โดยควบคุมอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 300 °C และ 60 นาที ตามลำดับ ซึ่งได้ผลการทดลองคือ ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มระหว่าง 9:1 ได้เมทิลเอสเทอร์ 93.12 % โดยสามารถลดกรดไขมันอิสระลงมาอยู่ที่ 1.89 % ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 2 และรูปที่ 3

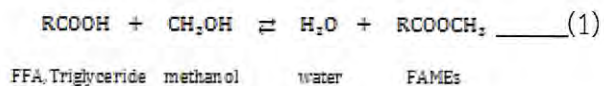


รูปที่ 2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์



#### รูปที่ 3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่มีผลต่อกรดไขมันอิสระ

โดยปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระกับเมทานอลเรียกว่า ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (13) แสดงดังสมการที่ 1



ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ การเกิดปฏิกิริยาใช้แอลกอฮอล์ 1 โมลกับกรดไขมันอิสระ 1 โมลเพื่อผลิตไบโอดีเซลและน้ำ 1 โมล โดยปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีเมื่อมีจำนวนแอลกอฮอล์เพียงพอต่อการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบของกรดไขมันให้กลายเป็นเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งจากผลการทดลองของ Rashid and Anwar (2008) [14] พบว่าเมทานอลมีหมู่ไฮดรอกซิลที่ทำหน้าที่เป็นตัวอิมัลซิไฟเออร์ซึ่งมีผลต่อการทำปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระกับเมทานอลที่เพิ่มขึ้น ผลการทดลองที่ได้กล่าวไปข้างต้น ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 กรดไขมันอิสระมีการลดลงมากที่สุด แสดงดังรูปที่ 3 ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าถ้ามีปริมาณกรดไขมันปาล์มกับเมทานอลที่เหมาะสม สามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี แต่ถ้าใช้ปริมาณเมทานอลที่มากเกินไปจนความจำเป็นอาจทำให้เกิดปฏิกิริยาผันกลับของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ ส่งผลให้กรดไขมันอิสระมีค่าเพิ่มสูงขึ้นหลังจากใช้อัตราส่วนโดยโมลมากกว่า 9:1 ดังนั้นอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่ 9:1 จึงเป็นเงื่อนไขที่ดีที่สุดและยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Sukchinda (2012) [15] ที่ได้ทำการวิจัยศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้วด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต โดยทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วตั้งแต่ 30:1 ถึง 60:1 ได้เมทิลเอสเทอร์สูงสุดที่ 50:1 และลดลง

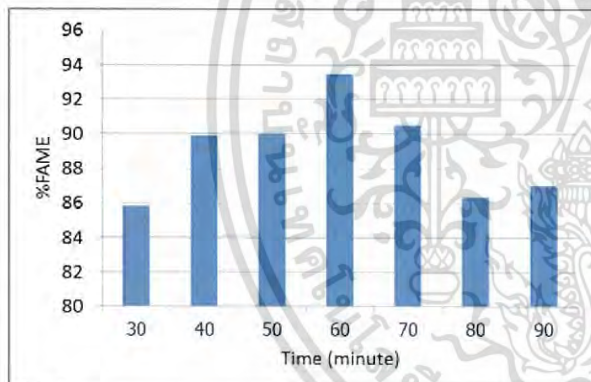
เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า ไม่ว่าจะกรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืช  
ใช้แล้วที่ 60:1

### 3.2 ผลกระทบของระยะเวลาทำปฏิกิริยา

ศึกษาผลกระทบของเวลาในการทำปฏิกิริยา  
ต่อเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันอิสระ โดยได้  
ทำการศึกษาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 30  
ถึง 90 นาที ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอล  
ต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 และอุณหภูมิในการทำ  
ปฏิกิริยา 300 °C เมื่อทำการทดลองที่เวลา 30 นาที  
จนถึง 60 นาที เมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีการเพิ่มขึ้นจาก  
85.82% ไปเป็น 93.47% ซึ่งที่เวลาทำปฏิกิริยา 60  
นาทีเป็นเงื่อนไขที่ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์มากที่สุด แต่  
เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาไปจนถึง 90 นาที  
เมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีปริมาณน้อยลงจนถึง 87.02%  
โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4 และรูปที่ 5

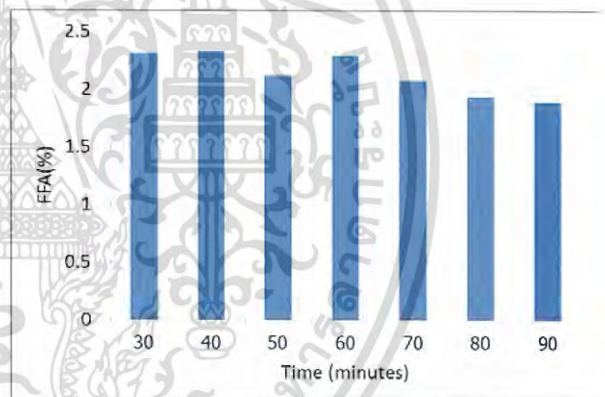


รูปที่ 4 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อ  
เมทิลเอสเทอร์

จากผลการทดลองที่แสดงถึงปริมาณเมทิล  
เอสเทอร์ที่ได้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ He et  
al. (2007)[16] ซึ่งทำการทดลองศึกษาอิทธิพลของ  
เวลาในการทำปฏิกิริยาที่สภาวะเมทานอลเหนือจุด  
วิกฤตโดยใช้น้ำมันถั่วเหลือง โดยใช้เวลาในการทำ  
ปฏิกิริยาตั้งแต่ 10 ถึง 55 นาที ที่อุณหภูมิ 320 °C ได้  
ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดที่เวลาทำปฏิกิริยา 25  
นาที

แต่เมื่อเพิ่มเวลาทำปฏิกิริยาจาก 25 นาทีเป็น  
ต้นไปเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีปริมาณลดลง ซึ่งการลดลง

ของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นเป็นเพราะการใช้เวลาใน  
การทำปฏิกิริยาที่นานจนทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่ภาวะ  
สมดุล เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจนเกิด  
โอกาสทำให้เกิดการผันกลับของปฏิกิริยาได้ แต่เมื่อมา  
สังเกตผลการทดลองของกรดไขมันอิสระในรูปที่ 5  
พบว่าเวลาในการทำปฏิกิริยาส่งผลต่อการ  
เปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระในกรดไขมันปาล์ม  
เพียงเล็กน้อย เพราะเมื่อทำการทดลองตั้งแต่เวลาทำ  
ปฏิกิริยาที่ 30 นาที กรดไขมันอิสระสามารถลดลงมา  
ที่ 2.31 % จากกรดไขมันอิสระตั้งต้น 93 % และเมื่อ  
ทำการทดลองจนถึง 90 นาที กรดไขมันอิสระสามารถ  
ลดลงมาที่ 1.89 % เมื่อเทียบกับ 30 นาที สามารถ  
บอกได้ว่า กรดไขมันอิสระมีการเปลี่ยนแปลงเพียง  
เล็กน้อย



รูปที่ 5 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อ  
กรดไขมันอิสระ

### 3.3 ผลกระทบของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

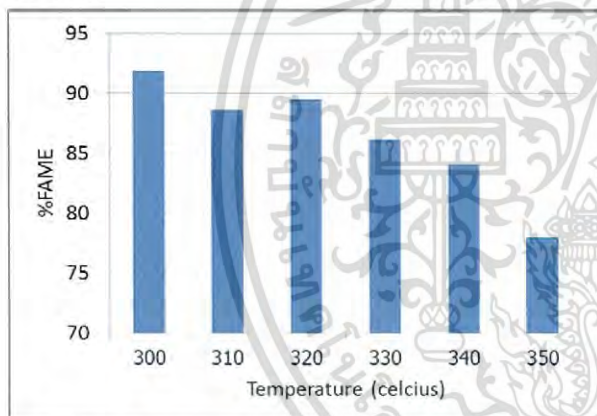
จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำ  
ปฏิกิริยาต่อเมทิลเอสเทอร์และกรดไขมันปาล์ม ทำ  
การควบคุมอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อ  
กรดไขมันปาล์มไว้ที่ 9:1 และระยะเวลาในการทำ  
ปฏิกิริยา 60 นาที ศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  
ตั้งแต่ 300 จนถึง 350 °C ได้เมทิลเอสเทอร์ที่สูงที่สุด  
ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 300 °C คือ 91.85%  
และสามารถลดกรดไขมันอิสระได้ถึง 1.87 % เมื่อเพิ่ม  
อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 300 °C ไปเป็น

ไม่वारณीडा ทั้งสิ้น อีกทั้งยังมีให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

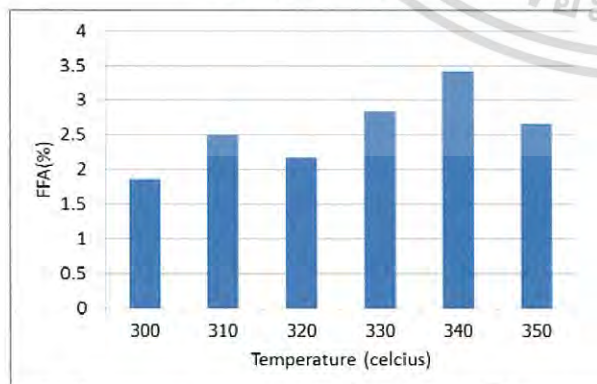


350 °C พบว่าเมทิลเอสเทอร์ลดลงไปเป็น 78.04% ซึ่งผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 6 และรูปที่ 7

จากผลการทดลองพบว่า การลดลงของเมทิลเอสเทอร์อาจเกิดมาจากการสลายตัวทางความร้อนของเมทิลเอสเทอร์ กล่าวคือการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็นการลดความเป็นขี้ของเมทานอล เนื่องจากการสลายตัวของไฮโดรเจน ซึ่งผลที่ได้คือการละลายตัวได้ดีระหว่างกรดไขมันปาล์มกับเมทานอล แสดงว่าเมทิลเอสเทอร์จะเกิดได้สูงที่สุดเมื่อมีการให้พลังงานแก่ปฏิกิริยาอย่างพอเหมาะ [17] แต่เมื่อมีการให้พลังงานแก่ปฏิกิริยาที่มากเกินไปจนเป็นพลังงานเหล่านั้นจะเข้าไปทำลายพันธะของเมทิลเอสเทอร์ให้สลายกลายเป็นสารประกอบชนิดอื่น [18]



รูปที่ 6 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์



รูปที่ 7 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อกรดไขมันอิสระ

#### 4. สรุปผลการทดลอง

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปเผยแพร่โดยไม่ได้รับอนุญาต  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ตัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้

จากผลการทดลองโดยใช้สภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตร่วมกับกรดไขมันปาล์มเพื่อผลิตไบโอดีเซล ได้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เงื่อนไขดังนี้ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์ม 9:1 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 °C ได้เมทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 93.47% และสามารถลดกรดไขมันอิสระจากกรดไขมันปาล์มตั้งต้นที่ 93% ลงมาเหลือ 2.23 % เมื่อคำนวณเป็นค่ากรด (Acid value) คือ 4.88 mgKOH/g จากค่ากรดตั้งเดิม 191.05 mgKOH/g

#### 5. ข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤตร่วมกับกรดไขมันปาล์ม มาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์ที่กำหนดไว้คือ 96.5% ซึ่งจากการทดลองยังไม่สามารถผ่านมาตรฐานของไบโอดีเซลและค่ากรดที่ได้ยังมีค่าสูงซึ่งมาตรฐานที่กำหนดของไบโอดีเซล คือ 0.5 mgKOH/g จึงควรที่จะมีการนำไบโอดีเซลที่ได้มาทำปฏิกิริยาซ้ำอีกครั้ง เพื่อให้มีการเกิดปฏิกิริยาให้กรดไขมันอิสระในกรดไขมันปาล์มมีการเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลให้มากยิ่งขึ้น

#### 6. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณอาจารย์จากสาขาฟิสิกส์ประยุกต์ คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง และพีปียนนท์ ศรีศิริจากสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทยที่ช่วยเหลือและให้คำแนะนำสำหรับการดำเนินงานทดลอง

#### 7. เอกสารอ้างอิง

[1]. Diasakou M, Louloudi A. and Papayannakos N.. (1998). Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. Fuel, Vol. 77, No. 12, pp.1297-1302.



- [2] Demirbas A. (2008). Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. 1sted. London: Springer Verlag.
- [3] Sendzikiene E, Makareviciene V, Janulis P. (2006). Influence of fuel oxygen content on diesel engine exhaust emissions. *Renew Energy*. Vol. 31 pp.2505–2512.
- [4] Demirbas A. (2008). Biofuels sources, biofuel policy, biofuel economy and global biofuel projections. *Energy Conversion and Management*. Vol. 49. pp.2106–2116.
- [5] Specialized R&D Center for Alternative Energy from Palm Oil and Oil Crops. (2006). วัตถุประสงค์ในการผลิตไบโอดีเซล, แหล่งที่มา <http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th/rawmat.php> เข้าดูเมื่อวันที่ 6/04/2558.
- [6] สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์, แหล่งที่มา <http://www.oae.go.th/> เข้าดูเมื่อวันที่ 28/03/2558
- [7] ศูนย์วิจัยปาล์มน้ำมันสุราษฎร์ธานี. แหล่งที่มา <http://www.doa.go.th/palm/index.html> เข้าดูเมื่อวันที่ 28/03/2558
- [8]. ยุทธนา ฐานมงคลและคณะ. (2551). รายงานวิจัยเรื่องการพัฒนาเครื่องต้นแบบผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์ม(PFAD). โครงการวิจัยการวิจัยและพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลอย่างคบวงจร สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย
- [9] Vincente G, Martinez M, Aracil J. (2004). Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresour Technol*. Vol. 92. pp.297–305.
- [10] Berrios M, Siles J, Martin MA, Martin AA. (2007). Kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. *Fuel*. Vol. 86. pp.2383–2388.
- [11] Amonrat S, Chuenkuan T, Somjai K. (2014). Comparison of biodiesel production from crude Jatropha oil and Krating oil by supercritical methanol transesterification. *Renewable Energy*. Vol. 68. pp.351-355
- [12] Ghoreishi S.M. Moein P. Biodiesel synthesis from waste vegetable oil via transesterification reaction in supercritical methanol. *Journal of Supercritical Fluids*. Vol. 76. pp.24– 31.
- [13] Yuichiro W. (2004). Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresour Technol*. 91, 283–287.
- [14] Umer R, Farooq A. (2008). Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. *Fuel*. Vol. 87. Issue. 3. pp.265–273.
- [15] Sudaporn S. (2012). Biodiesel production from waste cooking oil by supercritical reaction. Master of science. kasetsart university.
- [16] Huayang H, Tao W, Shenlin Z. (2007). Continuous production of biodiesel fuel from vegetableoil using supercritical methanol process. *Fuel*. Vol. 86. pp.442–447.
- [17] Bunyakiat K, Makmee S, Sawangkeaw R, Ngamprasertsith S. (2006). Continuous production of biodiesel via transesterification

เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่นิยมนำไปใช้ประโยชน์อื่นใด

ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



from vegetable oils in supercritical methanol.  
Energy Fuel. Vol. 20. pp.812–817.

[18] Hiroaki I, Eiji M, Shusaku H, Shiro S.  
(2008). Thermal stability of biodiesel in  
supercritical methanol. Fuel. Vol. 87. pp.1–6.



เอกสารนี้เป็นเอกสารที่สงวนไว้สำหรับการใช้งานเพื่อการศึกษาเท่านั้น ไม่อนุญาตให้นำไปใช้ประโยชน์ด้านการค้า  
ไม่ว่ากรณีใดๆ ทั้งสิ้น อีกทั้งห้ามมิให้ดัดแปลงเนื้อหา และต้องอ้างอิงถึงเจ้าของเอกสารทุกครั้งที่มีการนำไปใช้



คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

และคณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนครสวรรค์

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ	นายเจษฎา สุขสัมพันธ์
วัน เดือน ปีเกิด	13 กรกฎาคม 2533
ที่อยู่ปัจจุบัน	61/162 หมู่ที่ 2 ซอยสายไหม 48 เขตสายไหม กรุงเทพมหานคร 10220
ประวัติการศึกษา	ปี 2555 สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ วิทยาศาสตร์บัณฑิต เกردเฉลี่ย 2.91 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ปี 2559 สาขาฟิสิกส์ประยุกต์ วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต เกรดเฉลี่ย 3.62 สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ทุนการศึกษาที่ได้รับ	1. ทุนอุดหนุนการศึกษาในระดับบัณฑิตศึกษา(ทุนยกเว้นค่าธรรมเนียม) ของคณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหาร ลาดกระบัง 2. โครงการสร้างภาคีในการผลิตบัณฑิตระดับปริญญาโท-เอกของสถาบันวิจัย วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.)
ผลงานทางวิชาการ	1. การประชุมวิชาการระดับชาติมหาวิทยาลัยทักษิณ ครั้งที่ 25 ชื่อ บทความวิจัย “การผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยกระบวนการเอ สเทอร์ริฟิเคชันร่วมกับสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต” 2. การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานครั้งที่ 11 ชื่อบทความวิจัย “การ ผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยสภาวะเมทานอลเหนือจุดวิกฤต”