

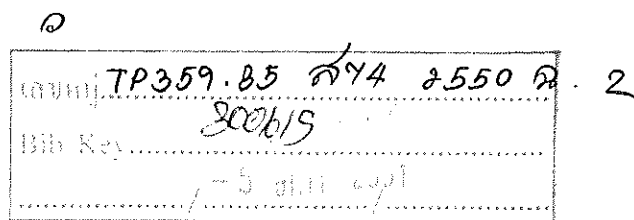
จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันสำหรับไบโอดีเซลโดยใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสโฟทังสติก แอซิด

Kinetics of Esterification Reaction for Biodiesel Using Phosphotungstic
Acid as Catalysts

สุภาวดี เฟื่องกง

Supawadee Pengkong



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา

วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of

Master of Engineering in Chemical Engineering

Prince of Songkla University

2550

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

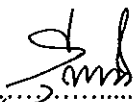
ชื่อวิทยานิพนธ์ จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันสำหรับไบโอไดเซลโดยใช้ตัวเร่ง
ปฏิกิริยาฟอสโฟทังสเตน แอซิด

ผู้เขียน นางสาวสุภาวดี เห่งคง

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

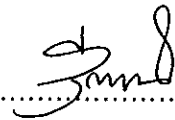


(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล)



.....ประธานกรรมการ

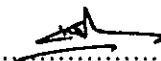
(รองศาสตราจารย์ ดร.จริญ บุญกาญจน์)



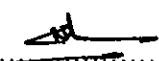
.....กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

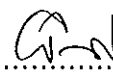


(รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร)



.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร)

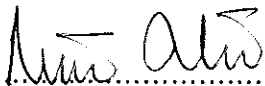


(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศกามาศ เจษฎ์พัฒนานนท์) (ดร.สุธรรม สุขมณี)



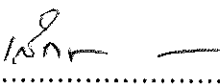
.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.กัลยา ศรีสุวรรณ)



.....กรรมการ

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี



(รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย ทองหนู)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์	จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันสำหรับไบโอไดเซลโดยใช้ ตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสโฟทังสเตน แอซิด
ผู้เขียน	นางสาวสุภาวดี เฟื่องคง
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2550

บทคัดย่อ

ปัจจุบันพลังงานทดแทนเป็นพลังงานที่มีความสำคัญ ไบโอดีเซลจัดเป็นพลังงานทดแทนรูปแบบหนึ่ง โดยวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตที่มีความสำคัญในประเทศไทยคือน้ำมันปาล์มดิบ แต่ยังคงมีปัญหาเรื่องกรดไขมันอิสระสูง ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบ 2 ขั้นตอนซึ่งประกอบด้วยขั้นตอนเอสเตอริฟิเคชันและทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยในขั้นตอนแรกเป็นขั้นตอนของการลดกรดไขมันอิสระให้เป็นเอสเตอริด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดเพื่อลดกรดไขมันอิสระให้ต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จากนั้นจึงผ่านเข้าสู่กระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันซึ่งใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเตอริและกลีเซอริน ในวิทยานิพนธ์นี้ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบที่มีกรดไขมันอิสระประมาณร้อยละ 13.20 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยากับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสโฟทังสเตน แอซิด บนอะลูมินา ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีฤทธิ์เป็นกรด โดยปัจจัยที่ศึกษา คือ เปอร์เซ็นต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา HPW/Al_2O_3 โดยใช้ที่ 5%, 10%, 15%, 20% และ 30% โดยน้ำหนัก อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล เป็น 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:40 อุณหภูมิ 60 °C, 70 °C และ 80 °C และใช้เวลาในการทดลอง 180 นาที จากการทดลองพบว่าปริมาณและสภาวะที่เหมาะสม คือ 30% HPW/Al_2O_3 อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล 1:40 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มดิบเป็น 1:6.25 กรัม อุณหภูมิ 80 °C เวลาในการทำปฏิกิริยา 40 นาที จากการทดลองค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับ 48.78 kJ/mol และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาย้อนกลับเท่ากับ 49.28 kJ/mol ซึ่งค่าคงที่ปฏิกิริยา (K) เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

Thesis Title	Kinetics of Esterification Reaction for Biodiesel Using Phosphotungstic Acid as Catalysts
Author	Miss Supawadee Pengkong
Major Program	Chemical Engineering
Academic Year	2007

ABSTRACT

Currently, renewable energy is important, especially biodiesel. The most of raw material is crude palm oil (CPO). The problem with processing crude oils is that it often contain significant amounts of free fatty acid (FFA) that can not be converted to biodiesel by using the commercially alkaline catalyst process. The two step process consist of esterification reaction and transesterification reaction . The first step of the process for reducing the FFA content of CPO less than 1% by esterification using solid acid catalyst. In second step methanol and alkaline catalyst convert the product of first step to ester and glycerol by transesterification process. In this experiment kinetics of esterification reaction was studied. CPO with 13.20% of FFA and methanol was used with phosphotungstic acid on alumina as catalysts, which is solid acid catalyst. In addition, three principal variables for esterification reaction were investigated, different percent by weight of HPW/ Al_2O_3 ; 5%, 10%, 15%, 20% and 30%, molar ratio of CPO to methanol; 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 and 1:40 vary temperature; 60 °C, 70 °C and 80 °C. Reaction time 180 minute was used. The results clearly demonstrate that the maximum methyl ester conversion for esterification is observed at 30% HPW/ Al_2O_3 at molar ratio of CPO to methanol is 1:40 amount of catalyst to CPO is 1:6.25 grams, reaction temperature of 80 °C and reaction time is 40 minutes. The energy of activation for the forward reaction is 48.78 kJ/mol and for the reward reaction is 49.28 kJ/mol which increased with temperature.

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤษฎิ์ รัตนวิไล ประธานกรรมการ ที่ปรึกษาที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ รวมทั้งให้กำลังใจและวิธีการแก้ปัญหาในการทำวิทยานิพนธ์ ตลอดจนช่วยตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้ดำเนินไปอย่างถูกต้องสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร และ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ผกามาศ เจษฎ์พัฒนานนท์ กรรมการที่ปรึกษาร่วม รองศาสตราจารย์ ดร.จริญ บุญกาญจน์ และ ดร.สุธรรม สุขมณี กรรมการผู้แทนคณะวิศวกรรมศาสตร์ และ รองศาสตราจารย์ ดร.กัลยา ศรีสุวรรณ กรรมการผู้แทนบัณฑิตวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำแนะนำและตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์ ให้ถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ บัณฑิตวิทยาลัยและศูนย์เทคโนโลยีโลหะ และวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ที่จัดสรรเงินทุนในการวิจัย รวมทั้งศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ ภาควิชา วิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อและคุณแม่ที่ให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ ขอขอบคุณ พี่ ๆ น้อง ๆ เพื่อน ๆ และเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ตลอดจนทุกท่านที่ไม่ได้กล่าวไว้ ณ ที่นี้ ที่มีส่วนให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

สุภาวดี เพ็งคง

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
รายการตาราง	(8)
รายการภาพประกอบ	(9)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	3
บทที่ 2 ตรวจสอบเอกสาร	5
2.1 ส่วนประกอบของน้ำมันปาล์มดิบ	6
2.2 การผลิตไบโอดีเซล	8
2.3 ข้อดี-ข้อด้อยของไบโอดีเซล	11
2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	12
2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)	14
2.6 อัตราเร็วปฏิกิริยา	18
2.7 สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation)	19
2.8 การวิเคราะห์ข้อมูลด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป Polymath 6.0 Professional	20
2.9 การหาร้อยละการเปลี่ยน (%Conversion)	21
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	22
3.1 วัสดุ	22
3.2 อุปกรณ์	22
3.3 วิธีการศึกษา	27
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์	33
4.1 ลักษณะและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	33
4.2 การผลิตเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มดิบ	39
4.3 การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน	49
บทที่ 5 สรุป	66
5.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	66
5.2 การศึกษาปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน	66

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
5.3 ข้อเสนอแนะ	67
เอกสารอ้างอิง	68
ภาคผนวก	72
ภาคผนวก ก วิธีการวิเคราะห์	73
ภาคผนวก ข วิธีการคำนวณ	81
ภาคผนวก ค ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ ของกรดไขมัน	92
ภาคผนวก ง ข้อมูลดิบ	97
ภาคผนวก จ ผลจากการใช้โปรแกรม Polymath 6.0 professional	107
ประวัติผู้แต่ง	144

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
1 สูตรโครงสร้างของกรดไขมัน	7
2 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืช ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมัน	8
3 แสดงกระบวนการทดลอง	30
4 แสดงเลขคลื่นจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ของ Pure HPW	39
5 องค์ประกอบน้ำมันปาล์มดิบจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TLC	39
6 องค์ประกอบน้ำมันปาล์มดิบจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS	40
7 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ (FFA) ด้วยการไทเทรตกับการวิเคราะห์ด้วย TLC	40
8 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยการวิเคราะห์ด้วย TLCกับการวิเคราะห์ด้วย GC	42
9 แสดงผลที่ได้จากการทำ Polynomial Regression ที่อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH ต่าง ๆ	58
10 แสดงผลที่ได้จากการทำ Polynomial Regression ที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	59
11 แสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH ต่าง ๆ	61
12 แสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	61
13 แสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาและแฟกเตอร์ความถี่ที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40	64
14 แสดงค่าแฟกเตอร์ความถี่และพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันสำหรับการผลิตไบโอดีเซล	65

รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบที่	หน้า
1 แสดงตำแหน่งของออกซิเจนทั้งสี่ชนิดใน Keggin Unit	16
2 แสดงลักษณะ Primary Structure ของ $H_3O_{40}PW_{12}$ (HPW)	16
3 แสดง Secondary Structure ของ $H_3O_{40}PW_{12}$ (HPW)	17
4 Reactor สำหรับการทำปฏิกิริยา	25
5 ปั๊ม (Peristaltic pump)	25
6 Pharmed tubing	26
7 Timer “ELTIMO 020S”	26
8 แสดงเข้าอัดตัวเร่งปฏิกิริยา	28
9 แสดงเครื่องอัดไฮดรอลิก	28
10 แสดง XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pure Al_2O_3 (a), 5% HPW/ Al_2O_3 (b), 10% HPW/ Al_2O_3 (c), 15% HPW/ Al_2O_3 (d), 20% HPW/ Al_2O_3 (e), 30% HPW/ Al_2O_3 (f) และ Pure HPW (g)	34
11 แสดงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค SEMกำลังขยาย x 300 Pure Al_2O_3 (a), 5% HPW/ Al_2O_3 (b), 10% HPW/ Al_2O_3 (c), 15% HPW/ Al_2O_3 (d), 20% HPW/ Al_2O_3 (e) และ 30% HPW/ Al_2O_3	36
12 แสดงหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy Pure Al_2O_3 (a), 5% HPW/ Al_2O_3 (b), 10% HPW/ Al_2O_3 (c), 15% HPW/ Al_2O_3 (d), 20% HPW/ Al_2O_3 (e), 30% HPW/ Al_2O_3 (f) และ Pure HPW (g)	37
13 แสดงหมู่ฟังก์ชัน โดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy Pure Al_2O_3 (a), 5% HPW/ Al_2O_3 (b), 10% HPW/ Al_2O_3 (c), 15% HPW/ Al_2O_3 (d), 20% HPW/ Al_2O_3 (e), 30% HPW/ Al_2O_3 (f) และ Pure HPW (g)	38
14 แสดงผลการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ (FFA) ด้วยการไตเตรทกับการวิเคราะห์ด้วย TLC	41
15 แสดงผลการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยการวิเคราะห์ ด้วย TLC กับ การวิเคราะห์ด้วย GC	42
16 แสดงเปอร์เซ็นต์ Conversion ของกรดไขมันอิสระกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15% HPW/ Al_2O_3 ต่าง ๆ	43

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบที่	หน้า
17 แสดงเปอร์เซ็นต์ Conversion ของกรดไขมันอิสระกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เปอร์เซ็นต์ HPW/ Al_2O_3 ต่าง ๆ	45
18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % Conversion ของกรดไขมันอิสระกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HPW/ Al_2O_3 เป็น 5% และ 30%	46
19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % Conversion ของกรดไขมันอิสระกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:40	47
20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % Conversion ของกรดไขมันอิสระกับในการทำปฏิกิริยาเวลาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 60 °C, 70 °C และ 80 °C	48
21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:40 อุณหภูมิ 70 °C	50
22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 °C, 70 °C และ 80 °C อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40	51
23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:40 อุณหภูมิ 70 °C	52
24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 °C, 70 °C และ 80 °C อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40	53
25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำที่เกิดขึ้นกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:40 อุณหภูมิ 70 °C	54
26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของน้ำที่เกิดขึ้นกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 °C, 70 °C และ 80 °C อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบ	55

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบที่	หน้า
ต่อเมทานอลเป็น 1:40	
27 แสดงความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่ได้จากการวัดจริงและจากการการใช้ Polynomial Regression กับเวลาที่อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิง โมลของ CPO:MeOH ต่าง ๆ	59
28 แสดงความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่ได้จากการวัดจริงและจากการการใช้ Polynomial Regression กับเวลา ที่อัตราส่วนเชิง โมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อ เมทานอลเป็น 1:40 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ	60
29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $\frac{1}{T}$ ที่อัตราส่วนเชิง โมลของน้ำมัน ปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40	64

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ปาล์มน้ำมัน (Oil Palm) มีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Elaeis guineensis* เป็นพืชใบเลี้ยงเดี่ยวตระกูลปาล์ม (Palmae) เช่นเดียวกับมะพร้าว ตาล จาก และระกำ น้ำมันถูกสกัดได้จากส่วนของผลชั้นในของเปลือก (Mesocarp) และเนื้อใน (Kernel) ปริมาณน้ำมันที่สกัดออกจากผลปาล์มน้ำมันเมื่อคิดเทียบออกมาในปริมาณเนื้อที่เท่ากันแล้ว ปาล์มน้ำมันจะสามารถให้ผลผลิตน้ำมันที่สูงกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่น คือ ถั่วลิสง ถั่วเหลือง เมล็ดคอกทานตะวัน งา และ ละหุ่ง (กิตติภูมิ, 2548)

ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนจากน้ำมันพืชเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล ซึ่งวัตถุดิบที่มีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทย ได้แก่ น้ำมันพืชใช้แล้วและน้ำมันพืชสกัดใหม่อีก 8 ชนิด คือ 1. น้ำมันปาล์ม 2. น้ำมันมะพร้าว 3. น้ำมันถั่วเหลือง 4. น้ำมันถั่วลิสง 5. น้ำมันละหุ่ง 6. น้ำมันงา 7. น้ำมันเมล็ดทานตะวัน 8. น้ำมันสบู่ดำ ตามยุทธศาสตร์การพัฒนาและส่งเสริมไบโอดีเซล วัตถุดิบหลักของไบโอดีเซล ได้แก่ **ปาล์มน้ำมัน** เนื่องจากปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีศักยภาพในการแข่งขันสูงกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่น ทั้งด้านการผลิตและการตลาด คือ มีต้นทุนการผลิตและราคาต่ำกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่น นอกจากนี้ปาล์มยังสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลายทั้งในสินค้าอุปโภคและบริโภค (สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์, 2547)

ปัจจุบันพบว่าประเทศไทยมีความต้องการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงเป็นจำนวนมาก โดยเฉพาะน้ำมันดีเซล ซึ่งมีสัดส่วนการใช้สูงกว่าน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ เป็นที่ทราบกันว่าราคาน้ำมันมีการปรับตัวสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องไม่มีแนวโน้มที่จะลดลง อีกทั้งความต้องการเสริมสร้างความมั่นคงในด้านของพลังงานของประเทศรวมถึงความต้องการลดมลพิษเพื่อให้สิ่งแวดล้อมดีขึ้น ทำให้มีหลายหน่วยงานได้ทำการวิจัยและพัฒนาการใช้วัตถุดิบภายในประเทศเพื่อนำมาผลิตเป็นแหล่งพลังงานทดแทน โดยที่ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนจากน้ำมันพืชชนิดหนึ่งที่ใช้เพื่อทดแทนน้ำมันดีเซล ซึ่งวัตถุดิบที่มีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซลอันดับหนึ่งของประเทศไทย คือ น้ำมันปาล์ม

ในประเทศทางยุโรปและสหรัฐอเมริกาได้ใช้น้ำมันดีเซลชีวภาพในรูปแบบของไบโอดีเซลเกือบทั้งหมดเพราะไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ สามารถนำไปผสมกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมได้ในทุกสัดส่วนเนื่องจากสมบัติกายภาพคล้ายคลึงกันมากและสามารถรักษามาตรฐานและคุณภาพได้ดีกว่าน้ำมันดีเซลชีวภาพชนิดอื่น ๆ นอกจากนั้นยังมีผลดีต่อสภาพแวดล้อม เช่น ไม่เพิ่มภาวะแก๊สเรือนกระจก (คาร์บอนไดออกไซด์) เพราะที่ให้มีการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในการสังเคราะห์แสง จึงมีการใช้มากกว่าการปลดปล่อยเมื่อถูกนำไปเป็นเชื้อเพลิง การเผาไหม้จะสมบูรณ์กว่าน้ำมันดีเซล ซึ่งนำไปสู่การลดเขม่าและควันดำ การลดปริมาณสารไฮโดรคาร์บอนที่เผาไหม้ไม่หมด การลดปริมาณคาร์บอนมอนอกไซด์ และการลดสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งเป็นที่มาของการเกิดฝนกรด (ชาคริต, 2544)

ในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งมีโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีข้อจำกัดสำหรับน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบ คือ จำเป็นต้องมีกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acid, FFA) ต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เนื่องจากถ้ามีกรดไขมันมากกว่าที่กำหนดจะเกิดปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (Saponification) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสบู่ ซึ่งจะทำให้ไม่เกิดการแยกชั้นระหว่างกลีเซอรินและเมทิลเอสเตออร์ ดังนั้นในขั้นตอนการทำความสะอาดไบโอดีเซลต้องใช้น้ำเป็นตัวทำความสะอาดซึ่งจะทำให้เกิดน้ำเสียขึ้นเป็นจำนวนมาก จากเหตุผลที่กล่าวมาจึงจำเป็นต้องมีกระบวนการลดกรดไขมันอิสระให้ต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นการเพิ่มต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซล จึงได้มีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาอื่น โดยได้มีการปรับปรุงกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเป็น 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกเป็นการลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนัก ด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (Esterification) ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้กรดเป็นสารเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนแรกเข้าสู่ขั้นตอนที่สอง ซึ่งเป็นปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification) เป็นปฏิกิริยาที่ใช้ด่างเป็นสารเร่งปฏิกิริยา

การผลิตไบโอดีเซลแบบ 2 ขั้นตอนสามารถลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันที่มีกรดไขมันสูงเป็นวัตถุดิบ โดยเฉพาะในขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันเป็นวิธีการที่ป้องกันกรดไขมันอิสระสูงก่อนเข้าสู่กระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยทั่ว ๆ ไปในการทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของเหลวที่มีฤทธิ์เป็นกรด เช่น กรดซัลฟิวริก (Sulfuric Acid) กรดไฮโดรฟลูออริก (Hydrofluoric Acid) หรือกรดโทลูอีนซัลโฟนิก (para-Toluenesulfonic Acid) แต่สารเหล่านี้มีอันตรายทำให้เกิดการกัดกร่อนและกำจัดออกจากปฏิกิริยาได้ยาก จึงมีการพัฒนาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ซึ่งเป็นของแข็งที่มีฤทธิ์เป็นกรดแทนตัวเร่งปฏิกิริยาของเหลวที่เป็นกรด

ดังนั้นในโครงการวิจัยนี้จะเป็นการศึกษาวิธีการผลิตไบโอดีเซลเพื่อเพิ่มศักยภาพในการแข่งขันทางด้านราคากับน้ำมันดีเซลที่มีอยู่ในปัจจุบัน โดยการเลือกวัตถุดิบที่มีราคาต่ำ คือ น้ำมันปาล์มดิบ (Crude Palm Oil, CPO) ซึ่งเป็นน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง (น้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงกว่า 1% โดยน้ำหนัก) มาผลิตไบโอดีเซล โดยจะสนใจในส่วนของการเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันซึ่งเป็นขั้นตอนลดกรดไขมันอิสระสูงให้ต่ำกว่า 1% โดยน้ำหนัก โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรด จึงได้ทำการศึกษาก่อเกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน โดยจะศึกษาด้านจลนพลศาสตร์และปัจจัยในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มกรดไขมันสูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด (Phosphotungstic Acid, HPW) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีฤทธิ์เป็นกรด มีความเสถียร สามารถกำจัดออกจากปฏิกิริยาได้ง่ายทำให้การตกค้างของสารพิษมีน้อยลง อีกทั้งยังลดจำนวนน้ำเสียที่เกิดจากขั้นตอนการทำความสะอาดไบโอดีเซลได้อีกด้วย นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (Xin *et al.*, 1998)

จึงมีความเป็นไปได้ในการที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระให้เป็นเมทิลเอสเตอร์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

เพื่อศึกษาจลนพลศาสตร์และปัจจัยในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มกรดไขมันสูงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- (1) ทราบวิธีการลดกรดไขมันอิสระโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด
- (2) ทราบปัจจัยด้านจลนพลศาสตร์ในปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน ได้แก่ อัตราเร็วปฏิกิริยา ซึ่งอัตราเร็วปฏิกิริยานี้มีอิทธิพลของอัตราการถ่ายเทมวลหรือความร้อนของมวลเข้ามาเกี่ยวข้อง ซึ่งสามารถใช้ในการออกแบบถังปฏิกรณ์ได้ ค่าคงที่ปฏิกิริยา ซึ่งมีทั้งค่าคงที่ปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาย้อนกลับ และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ซึ่งจะทำให้ทราบถึงพลังงานที่จะต้องใช้ในการทำปฏิกิริยา
- (3) ทราบถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน

(4) ทราบอุณหภูมิและอัตราส่วนของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลในขั้นตอนของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน

(5) เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานในการปรับปรุงวิธีการผลิตไบโอดีเซลแบบ 2 ขั้นตอน

บทที่ 2

ตรวจเอกสาร

ปาล์มน้ำมันมีต้นกำเนิดอยู่ทางตะวันตกและตอนกลางของทวีปอเมริกา ต่อมาได้แพร่เข้าไปในทวีปอเมริกาใต้โดยสันนิษฐานว่าเกิดขึ้นในยุคล่าอาณานิคม ปาล์มน้ำมันจัดอยู่ในตระกูล *Palme* หรือ *Palmaceae* เป็นตระกูลย่อยเดียวกันกับมะพร้าว คือ *Eliaes* ปาล์มน้ำมันแบ่งออกเป็น 3 สายพันธุ์ คือ *Eliaes guineensis*, *Eliaes oleifera* และ *Eliaes odora* สำหรับสองสายพันธุ์หลังไม่นิยมปลูกเนื่องจากเติบโตช้าและให้ผลเล็ก พันธุ์ที่นิยมปลูกเชิงเศรษฐกิจในปัจจุบัน คือ *Eliaes guineensis* ปาล์มน้ำมันออกผลเป็นทะลาย ส่วนของผลมีเปลือกชั้นนอก (*Exocarp*) และชั้นกลาง (*Mesocarp*) ที่ประกอบด้วยเนื้อเยื่อไขมัน ซึ่งเมื่อคั้นออกมาได้ผลผลิต เรียกว่า น้ำมันปาล์มดิบ (*Crude Palm Oil, CPO*) โดยมีไขมันรวมประมาณ 73.2% โดยน้ำหนัก สำหรับชั้นในของผล (*Endocarp*) จะหุ้มด้วยกะลา ภายในประกอบด้วยเนื้อซึ่งสามารถนำมาผลิตน้ำมัน โดยมีคุณสมบัติแตกต่างจากน้ำมันที่ได้จากเปลือกนอก เมื่อคั้นออกมาเรียกผลผลิตส่วนนี้ว่า น้ำมันเมล็ดใน (*Kemel oil*) (กิตติภูมิ, 2548)

ในปัจจุบันประเทศไทยสามารถผลิตไบโอดีเซล 500,000 ลิตร/วัน จากน้ำมันปาล์มที่เหลือจากการบริโภคในประเทศ โดยโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดิบสามารถรองรับการเพิ่มขึ้นของผลปาล์มดิบได้เกือบสองเท่า เนื่องจากกำลังการผลิตรวมของโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดิบทั่วประเทศไทยมีทั้งสิ้น 10.81 ล้านตันผลปาล์มสดต่อปี เมื่อเทียบกับวัตถุดิบ โรงงานสกัดน้ำมันปาล์มดิบจะมีกำลังผลิตส่วนเกินร้อยละ 50 (กรมพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน, 2548)

สำหรับประเทศไทยเริ่มการวิจัยเรื่องพลังงานทดแทนจากไอดีเซล ประมาณ พ.ศ. 2524 โดยสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วท.) ศึกษาวิจัยการใช้น้ำมันถั่วเหลืองและเอสเทอร์ของน้ำมันปาล์มมาเป็นพลังงานทดแทน ผลการวิจัยพบว่าน้ำมันถั่วเหลืองมีความหนืดสูง ทำให้เครื่องยนต์ติดยาก เครื่องยนต์สะดุด การสันดาปไม่สมบูรณ์ มีตระกรันขาวในถังน้ำมันมาก ต่อมา มีการทดลองใช้เอสเทอร์ของน้ำมันปาล์มที่เรียกว่า FAME (*Fatty Acid Methyl Ester*) กับเครื่องยนต์ดีเซลพบว่าเชื้อเพลิงที่ได้มีความหนืดใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และในปี พ.ศ. 2543 เกิดวิกฤตการณ์น้ำมันอีกครั้ง ทำให้ประเทศไทยเริ่มต้นตัวและวิจัยเรื่องพลังงานทดแทนกันมากขึ้น ไบโอดีเซลได้รับความสนใจอีกเหมือนเคยและใน พ.ศ. 2544 ชาวบ้านอำเภอทับสะแกร่วมมือกันพัฒนาและผลิตไบโอดีเซลสูตรมะพร้าวเป็นผลสำเร็จจนสามารถเปิดสถานีจำหน่าย

น้ำมันไบโอดีเซลเป็นแห่งแรกในประเทศไทย และจำหน่ายให้แก่เกษตรกรเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล

ปัญหาส่วนใหญ่ของน้ำมันไบโอดีเซลสูตรพื้นบ้านคือ เรื่องได้กรองขูดค้น น้ำมันมีความหนืดสูง และที่สำคัญคุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซลสูตรพื้นบ้านนี้ไม่ได้มาตรฐานคุณภาพตามข้อกำหนดน้ำมันดีเซลของกระทรวงพาณิชย์ ทำให้บริษัทที่ผลิตรถยนต์ส่วนใหญ่ไม่ค่อยยอมรับ เนื่องจากเกรงว่าน้ำมันชนิดนี้จะส่งผลเสียต่อเครื่องยนต์ต่อมาบริษัท ปตท. จำกัด มหาชน (ปตท.) ได้รับมอบหมายให้เป็นหน่วยรับซื้อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์เพื่อมาผสมกับน้ำมันดีเซล จำหน่ายที่สถานีบริการน้ำมัน ปตท. ถนนรามคำแหง โดยเริ่มจำหน่ายในวันที่ 11 กรกฎาคม 2544 ในชื่อ ดีเซลปาล์ม น้ำมันชนิดนี้มีคุณสมบัติเป็นไปตามข้อกำหนดคุณภาพน้ำมันดีเซลหมุนเร็วของกระทรวงพาณิชย์และจากการสำรวจพบว่าผู้บริโภคส่วนใหญ่พอใจ เพราะไม่มีความแตกต่างจากน้ำมันดีเซลปกติ ในเรื่องของการติดเครื่อง อัตราเร่งโอเค ไม่มีกลิ่น และสามารถลดควันดำได้

นอกจากนี้ผู้บริโภคยังต้องการให้หน่วยงานภาครัฐให้การรับรองว่า การใช้ น้ำมันปาล์มดีเซลนี้จะไม่ก่อให้เกิดผลเสียต่อเครื่องยนต์ในระยะยาว และต้องการให้มีการประชาสัมพันธ์ให้ประชาชนทราบข้อมูลเพิ่มเติม รวมทั้งต้องการให้มีสถานีบริการเพิ่มขึ้น (กลุ่มสื่อส่งเสริมการเกษตรสำนักพัฒนาการถ่ายทอดเทคโนโลยี กรมส่งเสริมการเกษตร, 2547)

2.1 ส่วนประกอบของน้ำมันปาล์มดิบ (Crude Palm Oil, CPO)

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชเศรษฐกิจทางภาคใต้ของประเทศไทย กระบวนการผลิตเริ่มจากการหีบผลปาล์มสุกเพื่อให้ได้น้ำมันปาล์มดิบแล้วกลั่นเป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์หรือน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (Refined Palm Oil) จากนั้นจึงผ่านกระบวนการแยกลำดับส่วน (Fractionation) เพื่อแยกสเตียรีน (Stearin) ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่มีจุดหลอมเหลวสูงออกจากโอเลอิน (Olein) ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำ สเตียรีนเป็นส่วนหนึ่งของแข็งของที่ก่อตัวขึ้นเมื่อลดอุณหภูมิให้ต่ำลง โดยมีส่วนประกอบเป็นจำนวนมากเป็นกรดไขมันอิ่มตัว โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรดปาล์มมิติก (Palmitic, C16:0) โอเลอินเป็นส่วนของเหลวที่เหลือจากการตกผลึกของสเตียรีน ซึ่งมีส่วนประกอบของกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงกว่า เช่น กรดโอเลอิก (Oleic, C18:1) และลิโนเลอิก (Linoleic, C18:2) (Cornilius, 1973) โดยตารางที่ 1 แสดงสูตรโครงสร้าง ชื่อทางวิทยาศาสตร์ของกรดไขมันทั่วไป ตารางที่ 2 แสดงส่วนประกอบทางเคมีของน้ำมันพืช ซึ่งแสดงผลเป็นร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมัน

ตารางที่ 1 สูตรโครงสร้างของกรดไขมัน

Fatty acid	Systematic name	Structure ^a	Formula
Lauric	Dodecanoic	12:0	$C_{12}H_{24}O_2$
Myristic	Tetradecanoic	14:0	$C_{14}H_{28}O_2$
Palmitic	Hexadecanoic	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$
Stearic	Octadecanoic	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$
Arachidic	Eicosanoic	20:0	$C_{20}H_{40}O_2$
Behenic	Docosanoic	22:0	$C_{22}H_{44}O_2$
Lignoceric	Tetracosanoic	24:0	$C_{24}H_{48}O_2$
Oleic	cis-9-Octadecanoic	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$
Linoleic	cis-9,cis-12-Octadecadionoic	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$
Linolenic	cis-9,cis-12,cis-15-Octadecatrionic	18:3	$C_{18}H_{30}O_2$
Erucic	cis-13-docosenoic	22:1	$C_{22}H_{42}O_2$

^a x:y x แทนด้วยจำนวนคาร์บอนในกรดไขมัน

y แทนด้วยจำนวนพันธะคู่ในกรดไขมัน

ที่มา : Barnwal และ Sharma (2004)

ตารางที่ 2 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืช ร้อยละ โดยน้ำหนักของกรดไขมัน

ชนิดกรดไขมัน น้ำมันพืช	ร้อยละโดยน้ำหนักของกรดไขมัน									
	14:0	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3
น้ำมันปาล์ม	0.2	45	4.5	0	0	0	40.2	0	10.1	0
น้ำมันข้าวโพด	0	12	2	0	0	0	45	0	41	0
น้ำมันเมล็ดฝ้าย	0	28	1	0	0	0	13	0	58	0
น้ำมันลินซีด	0	5	2	0	0	0	20	0	18	55
น้ำมันถั่วลิสง	0	11	2	1	2	1	48	0	32	1
น้ำมันเมล็ดเรพ	0	3	1	0	0	0	64	0	22	8
น้ำมันเมล็ดทานตะวัน	0	6	3	0	0	0	17	0	74	0
น้ำมันงา	0	9	2	0	0	0	53	0	39	0
น้ำมันถั่วเหลือง	0	12	3	0	0	0	23	0	55	6

ที่มา : Barnwal และ Sharma (2004)

2.2 การผลิตไบโอดีเซล

Fangrui และคณะ (1999) ได้อธิบายวิธีการผลิตไบโอดีเซล มี 4 วิธี ดังนี้ คือ

2.2.1 Dilution เป็นการผสมน้ำมันพืชกับน้ำมันดีเซลในสัดส่วนต่างๆ แต่มีข้อเสีย เมื่อใช้เป็นเวลานาน เนื่องจากจะทำให้เกิดเขม่าเกาะติดที่หัวฉีดน้ำมันและจะลดประสิทธิภาพของเครื่องยนต์

2.2.2 Microemulsion เป็นการทำให้ของเหลว 2 ชนิด ที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน โดยองค์ประกอบของ Microemulsion คือ น้ำมันพืช แอลกอฮอล์ สารลดแรงตึงผิว (Surfactants) และตัวปรับค่าซีเทน (Cetane Improver) แต่มีข้อเสีย คือ จะเกิดเขม่าสะสมอยู่บริเวณหัวฉีดน้ำมันและวาล์วต่างๆ

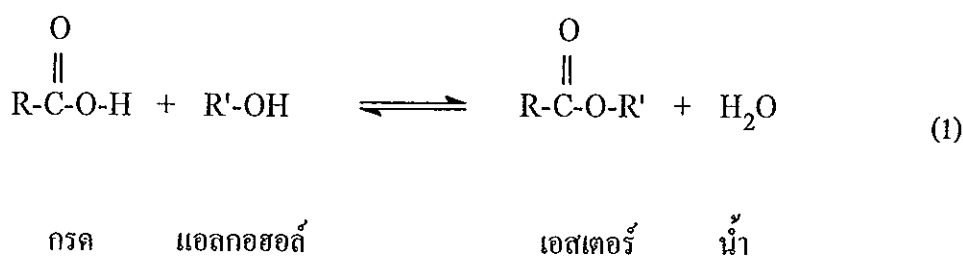
2.2.3 Pyrolysis เป็นการสลายโครงสร้างของน้ำมันพืชด้วยความร้อนให้เป็น ไฮโดรคาร์บอนอิ่มตัว ไฮโดรคาร์บอนไม่อิ่มตัวและสารที่หล่อเลี้ยงด้วยออกซิเจน (Oxygenate) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Heterogeneous เช่น โซดาไฟ หรือ โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) แต่มี

ข้อจำกัด คือ จะมีปริมาณเถ้าที่เกิดขึ้นมากและลักษณะของน้ำมัน ไม่ผ่านเกณฑ์ที่กำหนดของจุดไหลเท (Pour Point)

2.2.4 Transesterification เป็นกระบวนการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ของน้ำมันพืชเป็นโมโนกลีเซอไรด์ (Mono Alkyl Ester) ด้วยแอลกอฮอล์และมีเบสเป็นสารเร่งปฏิกิริยา

ได้มีการพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลจากขั้นตอนเดียวเป็นแบบ 2 ขั้นตอนโดยขั้นตอนแรกเป็นปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (Esterification) จากนั้นนำผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนแรกเข้าสู่ขั้นตอนที่สอง ซึ่งเป็นปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification)

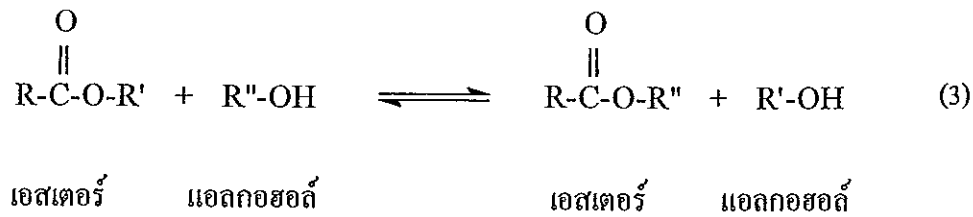
(1) Esterification ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้กรดเป็นสารเร่งปฏิกิริยา ในขั้นตอนแรกจะทำเพื่อลดกรดไขมันอิสระให้เหลือน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนัก ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันแสดงได้ดังสมการที่ 1



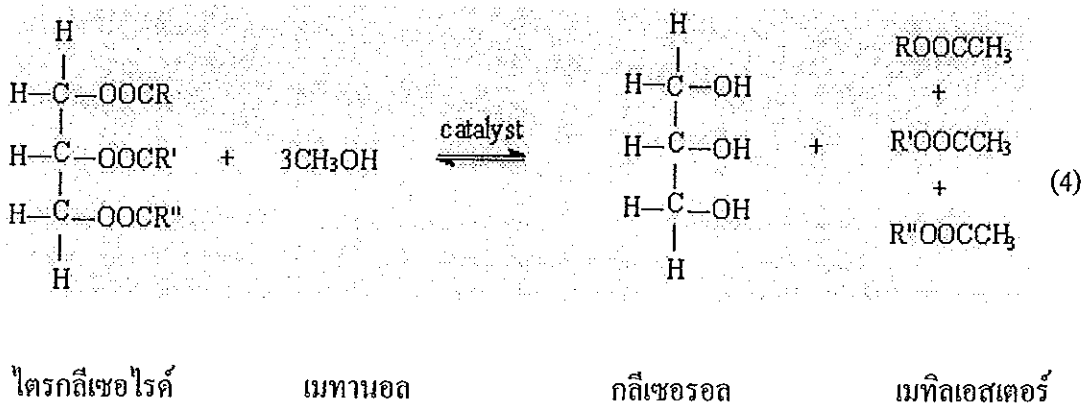
ถ้าแอลกอฮอล์ที่ใช้จะเป็นเมทานอล สมการ (1) เขียนใหม่ได้เป็น



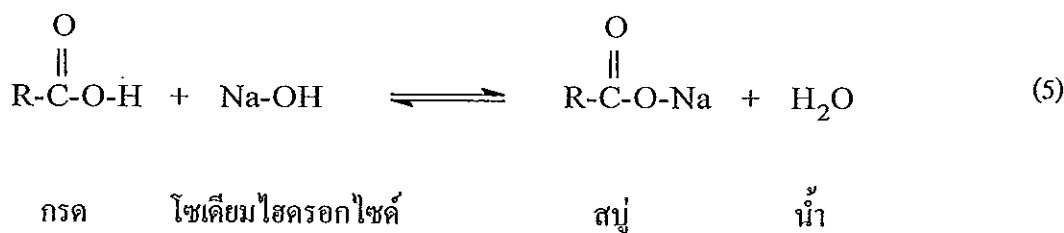
(2) Transesterification ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ด่างเป็นสารเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (สมการที่ 3) ซึ่งนิยมใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและจะมีปฏิกิริยา Saponification เกิดขึ้นด้วย ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสบู่ ดังสมการที่ 5



การผลิตไบโอดีเซลปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่เกิดขึ้นจะเกิดจากไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับเมทานอลโดยใช้สารเร่งปฏิกิริยาจะได้กลีเซอรอลกับเมทิลเอสเทอร์ ดังสมการที่ 4



สมการที่ 5 แสดงปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (Saponification)



โดยปัจจัยที่มีความสำคัญต่อผลที่ได้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมี 5 ปัจจัย ได้แก่

- อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยทั่วไปปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อน เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดี
- อัตราส่วนระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์

- ชนิดและความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยา
- การผสมสารตั้งต้น
- ความบริสุทธิ์ของสารทำปฏิกิริยา (Purity of Reactants)

2.3 ข้อดี – ข้อด้อยของไบโอดีเซล

ในการผลิตไบโอดีเซลเพื่อนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนน้ำมันดีเซลมีทั้งข้อดีและข้อด้อย ซึ่งสามารถแจกแจงได้ดังนี้

2.3.1 ข้อดีของไบโอดีเซล

(1) ประโยชน์ของการใช้ไบโอดีเซลด้านสิ่งแวดล้อม

การใช้ไบโอดีเซลสามารถลดมลพิษในอากาศอันเนื่องมาจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์สมบูรณ์ กรมอุทกหารเรือได้ทำการทดลองใช้น้ำมันไบโอดีเซลกับเครื่องยนต์ดีเซล พบว่ารถที่ใช้น้ำมันไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสามารถลดควันดำได้มากกว่าร้อยละ 50 และสามารถลดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ได้ร้อยละ 20 ลดฝุ่นละออง ได้ร้อยละ 39 ลดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ได้ร้อยละ 99 นอกจากนี้การใช้ไบโอดีเซลทดแทนน้ำมันดีเซลนั้นสามารถลดวงจรชีวิต (Life-Cycle) ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ได้ร้อยละ 78 ซึ่งเป็นผลให้ลดภาวะโลกร้อน

(2) ประโยชน์การใช้ไบโอดีเซลด้านสมรรถนะเครื่องยนต์

การใช้ไบโอดีเซลในเครื่องยนต์จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเผาไหม้ เนื่องจากไบโอดีเซลมีออกซิเจนผสมอยู่ประมาณร้อยละ 10 ทำให้การผสมระหว่างอากาศกับน้ำมันมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และเป็นการเพิ่มอัตราส่วนปริมาตรของอากาศต่อน้ำมันได้เป็นอย่างดี (คณะกรรมการการพลังงาน สาขาผู้แทนราษฎร, 2545) จึงทำให้เผาไหม้ในกระบอกสูบเป็นไปอย่างสมบูรณ์ นอกจากนี้ ค่าแรงบิดเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 7.5 และให้กำลังเพิ่มขึ้นร้อยละ 12 เมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล

2.3.2 ข้อด้อยของไบโอดีเซล

- (1) เป็นของแข็งที่อุณหภูมิสูงกว่าน้ำมันดีเซล
- (2) ปลดปล่อยแก๊สไนโตรเจนออกไซด์สูงกว่าน้ำมันดีเซล
- (3) ขึ้นส่วนจากยางปัมน้ำมันจะเสื่อมคุณภาพเร็ว
- (4) ค่าพลังงานความร้อนต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 10

การแก้ไขข้อด้อยเหล่านี้สามารถทำได้ด้วยการผสมกับน้ำมันดีเซล เช่น ผสมน้ำมันดีเซลร้อยละ 80 กับเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 20 (<http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th>)

2.4 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Xin และคณะ (1998) ได้ทำการทดลองการทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันของ Acrylic Acid กับ 1-Butanol โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่เป็นกรด ได้พบว่า %Conversion ของ $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) > $H_4SiW_{12}O_{40}$ (HSiW) > $H_6CoW_{12}O_{40}$ (HCoW) และจากการตรวจสอบความแรงของกรด พบว่า $H_3PW_{12}O_{40}$ (HPW) > $H_4SiW_{12}O_{40}$ (HSiW) > $H_4GeW_{12}O_{40}$ (HGeW) > $H_6P_2W_{18}O_{62}$ > $H_6CoW_{12}O_4$ (HCoW) จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันที่เกิดขึ้นที่เกิดบนตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่เป็น HPW จะเกิดได้ดีที่สุดคือมี %Conversion สูงที่สุดและได้สรุปว่าอัตราเร็วปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามความแรงของกรดที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง

Crabbe และคณะ (2001) ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบและประเมินผลของการแยกบิวทานอลและศึกษาคุณสมบัติของเชื้อเพลิง ได้แสดงความคิดเห็นไว้ว่าน้ำมันปาล์มดิบ (Crude Palm Oil, CPO) เป็นน้ำมันพืชที่มีความสำคัญ 1 ใน 4 ของตลาดโลกและมีราคาถูกกว่าน้ำมัน Conala น้ำมัน Rapeseed และน้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งมีความเหมาะสมในการใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล โดย Crabbe และคณะ ได้ผลิตเมทิลเอสเทอร์โดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทดลองที่อุณหภูมิ 75, 80 และ 95 °C โดยใช้สัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบเท่ากับ 3:1 ถึง 40:1 กรดซัลฟิวริก 1-5 % (vol/wt%) ใช้เวลา 3, 6, 9, 12 และ 24 ชั่วโมงจากการศึกษาพบว่าการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่เหมาะสมควรใช้สัดส่วนเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบในอัตราส่วนเชิงโมลเป็น 40:1 กรดซัลฟิวริก 5% (vol/wt%) และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 95 °C เป็นเวลา 9 ชั่วโมง

Shanmugam และคณะ (2004) ได้ทำการทดลองเปรียบเทียบปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันของ Triethylene Glycol (TEG) กับ Methacrylic Acid (MAA) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งเปรียบเทียบกับกรดที่ใช้กันโดยทั่วไป จากการศึกษาผลของอุณหภูมิโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น HPW จะพบว่า %Conversion จะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ (Kinetics) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น Phosphotungstic Acid (HPW), Silicotungstic Acid (HSiW), Amberlyst-15, *p*-Tolylsulfonic acid (PTSA), และ Sulfuric Acid (H_2SO_4) เมื่อเปรียบเทียบแล้วพบว่า %Conversion ของ HPW > HSiW > Amberlyst-15 > PTSA > H_2SO_4 และได้สรุปว่าปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันของ Triethylene Glycol (TEG) กับ Methacrylic Acid (MAA) ที่ดำเนินการโดยใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่เป็นกรดเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น HPW จะใช้ได้ผลดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ๆ ในระบบและได้ผลดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กัน โดยทั่วไปที่เป็นของเหลว และตัวแปรด้านจลนพลศาสตร์ของ HPW กับ HSiW พบว่า HPW มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นสูงกว่า HSiW และใช้พลังงานก่อกัมมันต์ (E_a) น้อยกว่า HSiW ดังนั้นถ้าเลือกใช้ HPW จะสามารถประหยัดพลังงานได้มากกว่า

Ramadhass และคณะ (2005) ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดยางพาราที่มีกรดไขมันอิสระสูง โดยกล่าวว่ากรดไขมันอิสระที่มีค่าสูงจะส่งผลกระทบต่อกระบวนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ที่ใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งใช้ด่างเป็นสารเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากกรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทด่างทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เป็นสบู่ และทำให้การแยกชั้นระหว่างกลีเซอรินและเมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นได้ยาก ดังนั้นจึงได้มีการปรับปรุงกระบวนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ให้เป็น 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกเป็นการลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าน้อยกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน นำผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนแรกเข้าสู่กระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบด่างเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันพบว่าสัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1:6 ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทด่างให้ประสิทธิภาพดีที่สุด โดยทำการทดลอง 30 นาที ที่อุณหภูมิ 45 ± 5 °C ซึ่งข้อดีของการผลิตเมทิลเอสเทอร์ให้เป็น 2 ขั้นตอน คือ สามารถลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ที่ใช้ไขมันที่มีกรดไขมันอิสระสูงเป็นวัตถุดิบ

กิตติภูมิ และคณะ (2005) ได้ทำการศึกษาปัจจัยที่มีต่อการผลิตเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันด้วยวานาเดียม-ไททาเนียมอะซีเตต และแอมเบอร์-ลิสต์ 15 พบว่า การเพิ่มสัดส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลทำให้เปอร์เซ็นต์การเกิดเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มสัดส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลมากกว่า 1:45 มีผลทำให้การเพิ่มเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์เพียงเล็กน้อย

จากข้อมูลที่ได้ศึกษาทำให้มีความเป็นไปได้ว่าในการผลิตไบโอดีเซลแบบ 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกเป็นปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันซึ่งใช้วัตถุดิบเป็นน้ำมันปาล์มดิบ เมทานอล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสโฟทังสเตน แอซิด บนอะลูมินา เพื่อลดกรดไขมันอิสระก่อนเข้าสู่กระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

คำว่า Catalysis มาจากภาษากรีก 2 คำ คือ คะตะ (Cata) ซึ่งหมายถึง ลดลง และคำ ว่า ไลไซน์ (Lysein) ซึ่งหมายถึง แยกหักหรือแยก ความหมายที่ขอมารับกันทั่วไป คือ สารที่เพิ่มอัตราการวิ่งเข้าหาจุดสมดุลของระบบปฏิกิริยาเคมี โดยที่ตัวมันเองไม่ได้ถูกใช้ไปในกระบวนการหรือ หมายถึงสารที่ช่วยเร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยลดพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy) ของปฏิกิริยาให้น้อยลง เช่น แก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจนไม่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่อมีแพลทินัม (Pt) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว

ตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท โดยพิจารณาจากเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยากับ เฟสของสารตั้งต้น

(1) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีเฟสแตกต่างจากสารตั้งต้นหรือไม่รวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน

(2) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธุ์ (Homogeneous Catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีขอบเขตของเฟส โดยที่เฟสของตัวเร่งปฏิกิริยากับเฟสของสารตั้งต้นสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกัน

(3) เอนไซม์ (Enzyme) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ซึ่งเกี่ยวกับปฏิกิริยาทางชีวเคมีและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่สามารถจัดรวมไว้กับ 2 กลุ่มแรกได้ เนื่องจากเอนไซม์เป็นสารประกอบอินทรีย์เชิงซ้อนที่มีขนาดใหญ่ โดยปกติแล้วจะเป็นสารประกอบโปรตีน ลักษณะของเอนไซม์จึงอยู่ระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่รวมเป็นเนื้อเดียวกันและชนิดไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน

2.5.1 ลักษณะทั่วไปของตัวเร่งปฏิกิริยา

(1) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร่งปฏิกิริยา โดยเดินในเส้นทางที่มีค่าพลังงานกระตุ้นของแต่ละขั้นตอนของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

(2) คุณสมบัติของปฏิกิริยาจะไม่เปลี่ยนแปลงเพียงแต่เร่งปฏิกิริยาไปข้างหน้าให้เร็วขึ้นสำหรับปฏิกิริยาที่มีการผันกลับ

(3) ตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวนเล็กน้อยเพียงพอที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว

(4) ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่มีการเปลี่ยนแปลงทางเคมีเมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดแต่อาจมีการเปลี่ยนแปลงทางฟิสิกส์ได้บ้าง

(5) อุณหภูมิจะมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาน้อยมากเมื่อมีตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ด้วยในปฏิกิริยา

(6) ตัวเร่งปฏิกิริยามีความจำเพาะเจาะจงในการทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

ซึ่งในงานวิจัยนี้จะการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีในการออกซิไดซ์ อีกทั้งยังลดปัญหาสาเหตุที่เกิดขึ้นและสะดวกในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แล้วเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่อีกครั้ง

2.5.2 ฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด (Phosphotungstic Acid, HPW)

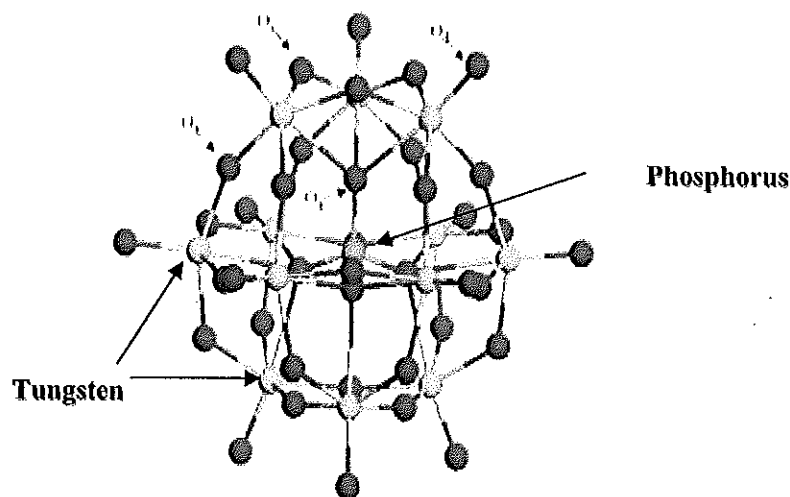
ฟอสโฟทังสเตนิกแอซิด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่มีลักษณะเป็นสีขาว มีสูตรโมเลกุล คือ $12\text{WO}_3\cdot\text{H}_3\text{PO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ สามารถละลายได้ในน้ำ (Water), อะซีโตน (Acetone) และไดเอทิลอีเทอร์ (Diethyl Ether) ไม่ละลายในตัวทำละลายอินทรีย์ที่ไม่มีขั้ว (non-Polar Organic Solvents) ฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเสถียรและมีความแรงของกรดสูง (Pasi A. Jalil *et al.*, 2003) นอกจากจะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังใช้เป็น Reagent ในการวิเคราะห์ทางเคมีและชีวภาพ ใช้ในอุตสาหกรรมเม็ดสี เป็นสารเติมแต่งในบางอุตสาหกรรม เป็นตัวต้านทานน้ำในพลาสติกและใช้เป็นตัวประสาน (Chem-Supplyty Ltd., 2004)

จากคุณสมบัติทางกายภาพของฟอสโฟทังสเตนิกแอซิด (HPW) นั้นพบว่าเป็นตัวออกซิไดซ์ที่ดีและโครงสร้างที่มีความพิเศษคือมีทั้ง Primary และ Secondary Structure

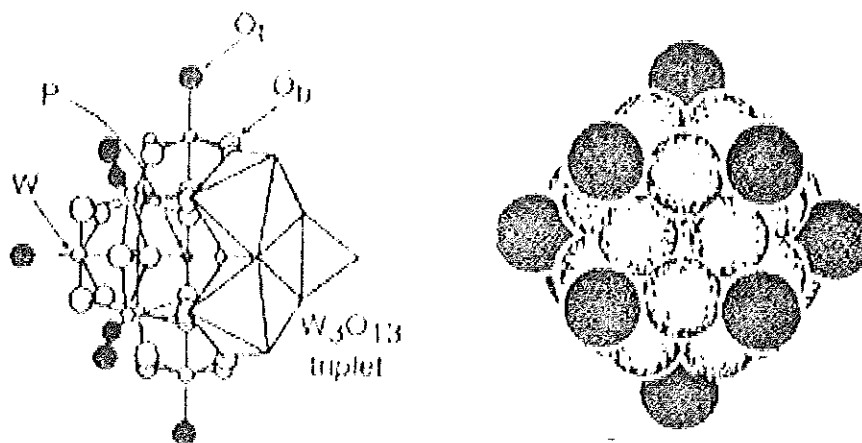
(1) Primary Structure

Primary Structure เกิดขึ้นจากการจับตัวกันของแอนไอออน ซึ่งมีโครงสร้างแบบ Keggin หรือมีลักษณะแบบลูกบาศก์ต่อเชื่อมกัน มีสูตรโมเลกุล $\text{XM}_{12}\text{Q}_0^{n-}$ การศึกษาส่วนใหญ่นั้นสารมีความเสถียรและเป็นกรดแก่ โดย Keggin Unit จะประกอบด้วยอะตอมกลางของ XO_4 เป็นรูปทรงสี่หน้าและล้อมรอบด้วย 12 ของ MO_6 เป็นรูปทรงแปดหน้า อะตอมกลางของ X เป็นฟอสฟอรัส และมีออกซิเจน 4 ชนิด ในโครงสร้างคือ Central Tetrahedron (O_c) และมีส่วนของออกซิเจน 12 อะตอมเชื่อมต่อกันกับ Addenda atoms โดยไม่มีการร่วมกับอะตอมกลางของออกซิเจนซึ่งเรียกว่าเป็น Corner-Sharing (O_b) และมีอีก 12 อะตอมที่เชื่อมต่อกันกับ Addenda Atoms 2 อะตอมเหมือนกับอะตอมกลางของออกซิเจน เรียกว่า Endeg-Sharing (O_e) และ 12 อะตอมออกซิเจนที่ปลายสุดคือ Terminal (O_t) ซึ่งการศึกษา Primary Structure ของ $\text{PW}_{12}\text{Q}_0^{3-}$ หรือเขียนได้

เป็น $\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}$ (HPW) โดยมีอะตอมกลางเป็นฟอสฟอรัสและตัวของ Addenda Atom เป็นทั้งสแตน ซึ่งแสดงดังภาพประกอบที่ 1 และภาพประกอบที่ 2



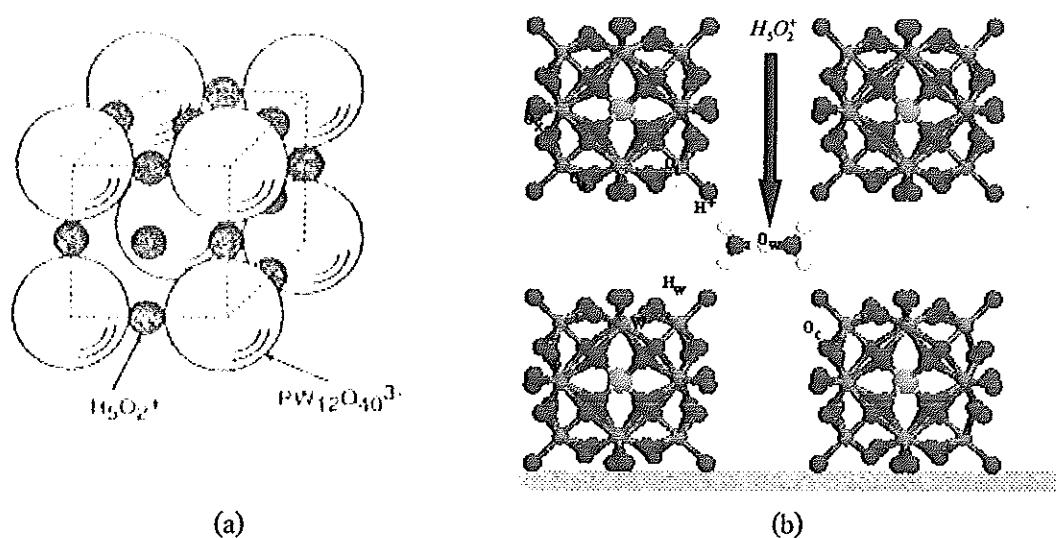
ภาพประกอบที่ 1 แสดงตำแหน่งของออกซิเจนทั้งสี่ชนิดใน Keggin Unit
ที่มา: <http://www.people.virginia.edu>



ภาพประกอบที่ 2 แสดงลักษณะ Primary Structure ของ $\text{H}_3\text{O}_{40}\text{PW}_{12}$ (HPW)
ที่มา : Mizuno และ Misono (1998)

(2) Secondary Structure

Secondary Structure เกิดจากการรวมตัวกันของ Keggin Unit ด้วยการเชื่อมต่อด้วยโปรตอน (Proton) หรือขั้วลบของน้ำ โดยโมเลกุลของน้ำต่อกับ Keggin Unit ที่จุดแลชทิซ โดยการเชื่อมต่อโดยไฮโดรเจนโปรตอน ($H_3O_2^+$) โดยที่เทอร์มินอลออกซิเจน (Terminal Oxygen, O_t) จะมีพันธะการต่อกันกับไฮโดรเจนอะตอมของ $H_3O_2^+$ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3



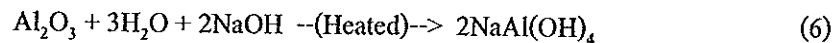
ภาพประกอบที่ 3 แสดง Secondary Structure ของ $H_3O_{40}PW_{12}$ (HPW)

ที่มา: (a) Mizuno และ Misono (1998)

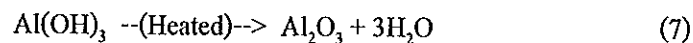
(b) <http://www.people.virginia.edu>

(3) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Aluminum Oxide)

อะลูมิเนียมออกไซด์เป็นสารประกอบเคมีของอะลูมิเนียมและออกซิเจน มีสูตรเคมีดังนี้ Al_2O_3 มีมวลโมเลกุลเท่า 101.96 g/mol จุดหลอมเหลว 2030 °C จุดเดือด 2977 °C ไม่ละลายในน้ำ ละลายได้เล็กน้อยในกรดและด่าง ในทางเซรามิกวัสดุศาสตร์และเหมือง เรียกว่า อะลูมินา (Alumina) อะลูมิเนียมออกไซด์เป็นส่วนประกอบหลักของแร่บอกไซต์ (Bauxite) หรือแร่อะลูมิเนียม ในอุตสาหกรรมบอกไซต์ถูกทำให้บริสุทธิ์เป็นอะลูมิเนียมออกไซด์ โดยกระบวนการไบเออร์ (Bayer Process) และเปลี่ยนเป็นโลหะอะลูมิเนียมโดย กระบวนการฮอลล์-ฮีโรลต์ (Hall-Heroult Process) บอกไซต์ที่ไม่บริสุทธิ์จะประกอบด้วย $Al_2O_3 + Fe_2O_3 + SiO_2$ โดยกระบวนการไบเออร์ดังสมการที่ 6



Fe_2O_3 ไม่ละลายในค่า ส่วน SiO_2 ละลายเป็นซิลิเกต (Silicate) Si(OH)_4 โดยการกรอง Fe_2O_3 จะถูกกำจัดออก เมื่อเติมกรดลงไป Al(OH)_3 จะตกตะกอนซิลิเกต (Silicate) จะเหลืออยู่ในสารละลาย ดังสมการที่ 7



โดยที่ Al_2O_3 คือ อะลูมินา (Alumina)

2.6 อัตราเร็วปฏิกิริยา

อัตราเร็วปฏิกิริยา หมายถึง การเปลี่ยนแปลงเชิงมวลหรือจำนวน โมลเนื่องจากปฏิกิริยาของสารทำปฏิกิริยาหรือผลิตภัณฑ์ต่อเวลาต่อปริมาตรของสารผสมในปฏิกิริยา

ถ้าให้ i เป็นชนิดของสาร (Species) ใด ๆ ในปฏิกิริยาอัตราเร็วปฏิกิริยาตามสาร i เขียนเป็นสมการได้ดังนี้

$$r_i = \frac{1}{V} \frac{dn_i}{dt} = \frac{dC_i}{dt} \quad (8)$$

เมื่อ r_i คือ อัตราเร็วปฏิกิริยา

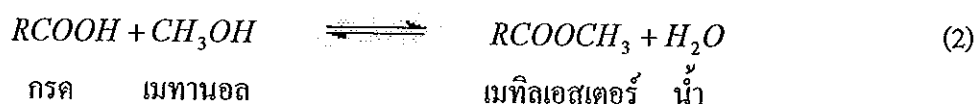
V คือ ปริมาตรของถังปฏิกรณ์

dn_i คือ จำนวนโมลที่เปลี่ยนแปลง

dt คือ เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา

dC_i คือ ความเข้มข้นที่เปลี่ยนแปลง

ในงานวิจัยนี้จะทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของกระบวนการเอสเตอริฟิเคชัน



จากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (Esterification) อัตราการหายไปของกรด (RCOOH) เขียนได้เป็น

$$-r_{RCOOH} = -\frac{d[RCOOH]}{dt} = k_{fw}[RCOOH]^\alpha [CH_3OH]^\beta - k_{bw}[RCOOCH_3]^\gamma [H_2O]^\lambda \quad (9)$$

- เมื่อ α เป็นอันดับของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับ RCOOH
 β เป็นอันดับของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับ CH₃OH
 γ เป็นอันดับของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับ RCOOCH₃
 λ เป็นอันดับของปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องกับ H₂O
 k_{fw}, k_{bw} เป็นค่าคงที่ปฏิกิริยาไปข้างหน้าและปฏิกิริยาผันกลับ ไม่
 ขึ้นกับความเข้มข้นของสารทำปฏิกิริยาแต่ขึ้นกับอุณหภูมิ

2.7 สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation)

ในปี ค.ศ. 1889 สวานเต อาร์เรเนียส แสดงให้เห็นว่าค่าคงที่ปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังสมการ

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (10)$$

- เมื่อ E_a คือ พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (J/mol)
 R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (เท่ากับ 8.314 J/K.mol)
 T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)
 e คือ ฐานของลอการิทึมธรรมชาติ
 A คือ ความถี่ของการชน เรียกว่าแฟกเตอร์ความถี่ (Frequency Factor)

มีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างพอควรสำหรับแต่ละปฏิกิริยา

สมการที่ (10) เรียกว่าสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation) ซึ่งบอกให้เราทราบค่าคงที่อัตราแปรผันกับ A หรือความถี่ของการชนโดยตรง นอกจากนี้การที่มีเครื่องหมายลบอยู่หน้า E_a/RT แสดงว่าค่าคงที่อัตราลดลงเมื่อพลังงานก่อกัมมันต์มีค่าสูงขึ้นและเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอาจเขียนสมการนี้ใหม่ในรูปของลอการิทึมธรรมชาติ ดังนี้

$$\begin{aligned}\ln k &= \ln A e^{-E_a/RT} \\ \ln k &= \ln A - \frac{E_a}{RT}\end{aligned}\quad (11)$$

สังเกตว่าสมการที่ (11) เขียนเป็นสมการเส้นตรงได้ คือ

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R}\right) \frac{1}{T} + \ln A \quad (12)$$

$$y = mx + b \quad (13)$$

$$\text{โดยที่ } y = \ln k, m = \left(-\frac{E_a}{R}\right), x = \frac{1}{T}, b = \ln A$$

ดังนั้น เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $\frac{1}{T}$ จะได้เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\left(-\frac{E_a}{R}\right)$ และมีจุดตัดแกนตั้งเท่ากับ $\ln A$

2.8 การวิเคราะห์ข้อมูลด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป Polymath 6.0 Professional

เนื่องจากโปรแกรม Polymath 6.0 Professional เป็นโปรแกรมที่ใช้งานง่าย สามารถวิเคราะห์ข้อมูลแบบเชิงเส้นและไม่เชิงเส้น

การกำหนดอันดับปฏิกิริยาหรือค่าคงที่ปฏิกิริยาทำได้ง่ายด้วย Polymath 6.0 Professional เพียงแต่ใส่ผลการทดลองในโปรแกรม แล้วกำหนดแบบจำลองของสมการอัตราเร็วปฏิกิริยา จากนั้นโปรแกรมจะทำการคำนวณค่าพารามิเตอร์ของแบบจำลองสมการอัตราเร็วปฏิกิริยาที่ต้องการ โปรแกรมนี้มีการคำนวณช่วงความน่าเชื่อถือ 95% และความแปรปรวน (Variance) ไว้ด้วย ดังนั้นจึงช่วยในการตัดสินใจว่าพารามิเตอร์ที่คำนวณได้นั้นเป็นค่าที่เหมาะสมหรือไม่

2.9 การหาร้อยละการเปลี่ยน (%Conversion)

ในทางปฏิบัติหรือในทางอุตสาหกรรมที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมี จะพบว่าปฏิกิริยาไม่ได้ถูกดำเนินไปจนกระทั่งสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยาได้ถูกใช้ไปอย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงมีเกณฑ์กำหนดว่าปฏิกิริยานั้น ๆ มีการเปลี่ยนแปลงเท่าใด โดยจะใช้ร้อยละการเปลี่ยน หรือ %Conversion เป็นตัวกำหนด ในงานวิจัยนี้จะใช้ %Conversion ของ Free Fatty Acid (FFA) เป็นตัวกำหนด ซึ่งคำนวณได้จาก

$$\begin{aligned} \text{\%Conversion ของ FFA} &= \frac{\text{จำนวน โมลของ FFA ที่ทำปฏิกิริยา}}{\text{จำนวน โมลของ FFA ที่ป้อนเข้า}} \times 100 \quad (14) \\ \text{หรือ} \end{aligned}$$

$$\text{\%Conversion ของ FFA} = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \times 100 \quad (15)$$

เมื่อ n_1 คือ จำนวน โมลของ FFA ที่เข้าระบบ

n_2 คือ จำนวน โมลของ FFA ที่ออกจากระบบ

บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

3.1 วัสดุ

3.1.1 วัตถุดิบ คือ น้ำมันปาล์มดิบ นำมาจากโครงการส่งเสริมอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์มขนาดเล็กตามพระราชดำริ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ โดยลักษณะภายนอกมีสีส้มและมีลักษณะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง

3.1.2 สารเคมี

- (1) เมทานอล CH_3OH Commercial Grade, Fish hook บริษัทศรีไทยเกษม-อิมพอร์ต จำกัด มีน้ำ 6%
- (2) ฟอสโฟทังสเตนแอซิด (HPW) Lot & Filling Code 1218495 43805112, Fluka
- (3) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3), Riedel-de Haën AG D-30926 seelze
- (4) น้ำมันพาราฟิน (Liq Paraffin BP.), B.L.Hua & Co.,Ltd
- (5) กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) H_2SO_4 A.R., code no. 1.00731, Merck

3.2 อุปกรณ์

3.2.1 เครื่องมือวิเคราะห์

(1) เครื่องมือวิเคราะห์ X-Ray Diffraction (XRD) PW 3710 mpd control wide anglegeniometer, Ni-filtered Cu K radiation at 30 kV and 25 MA, Philips, Amello, Netherland. เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้รังสีเอ็กซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบอนุภาค หรือวัตถุที่มุมต่าง ๆ กัน โดยมี Detector เป็นตัวรับข้อมูล ซึ่งสารที่ต่างชนิดกันทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีต่างกันที่มุมองศาต่างกัน ทำให้ทราบรูปแบบโครงสร้างของผลึก อีกทั้งยังสามารถหาขนาดอนุภาคอย่างคร่าว ๆ ได้ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ XRD ที่ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(2) เครื่องมือวิเคราะห์ Scanning Electron Microscope (SEM) JEOL JSM-5800LV, Highvacuum mode เป็นกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ใช้ในการศึกษาลักษณะ

โครงสร้าง หรือองค์ประกอบของพื้นผิวโดยอาศัยการกวาดของลำอิเล็กตรอนไปบนผิววัสดุแทนการใช้แสงธรรมดา ซึ่งจะทำให้มีกำลังขยายสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ธรรมดา โดยสามารถขยายภาพได้มากกว่า 1,000 เท่า จนถึงระดับ 100,000 เท่าขึ้นไป โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ SEM ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(3) เครื่องมือวิเคราะห์ Fourier-transformed infrared spectrophotometer (FT-IR) Pellet (KBr), EQUINOX55, Bruker, Germany. เป็นเครื่องมือวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารประกอบ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ FT-IR ที่ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(4) เครื่องมือวิเคราะห์ Gas Chromatography / Mass Spectrometry (GC-MS) HP 5890 GasChromatograph-HP 5972 Mass Selective เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ชนิดของสารตัวอย่างที่มีปริมาณน้อยมาก สามารถวิเคราะห์มวลได้ในช่วง 2 -700 amu และมีการแจกแจงรายละเอียด 0.1amu วิเคราะห์ประกอบด้วยผู้แยกสารประกอบที่สามารถควบคุมอุณหภูมิถึง 300 องศาเซลเซียส และที่มีความละเอียด 1 องศาเซลเซียสมีหัววัดการดูดกลืนของแสงย่านอินฟราเรด (infrared detector) เก็บบันทึกข้อมูลด้วยคอมพิวเตอร์ มีสเปกตรัมมวลสารมาตรฐาน (Standard Library Spectra) พร้อมโปรแกรมค้นหา (Library search) เพื่อใช้ในการแจกแจงชนิดและวิเคราะห์หาส่วนประกอบของสารตัวอย่างรวดเร็วถูกต้องและแม่นยำ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ GC-MS ที่ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(5) เครื่องมือวิเคราะห์ Thin Layer Chromatography/Hydrogen Flame Ionization Detection (TLC/FID), Iatroscan Model MK-6s เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้สำหรับแยกองค์ประกอบของสารเนื้อเดียวที่มีองค์ประกอบของสารตั้งแต่ 2 ชนิด ขึ้นไป ละลายในของเหลวเดียวกัน โดยอาศัยหลักการว่า สารแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายต่างกัน และมีสมบัติในการซึมผ่านตัวดูดซับบางชนิดต่างกัน ดังนั้นเครื่องมือวิเคราะห์ TLC/FID จึงประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วน คือ ตัวดูดซับและตัวทำละลาย การใช้ TLC/FID แยกสารเนื้อเดียวนั้นเหมือนกัน แต่ใช้ตัวดูดซับหรือตัวทำละลายต่างกัน อาจทำให้ผลที่ได้ต่างไปด้วย ซึ่งสารที่ถูกดูดซับได้น้อยจะเคลื่อนที่ไปได้ไกล สารที่ถูกดูดซับได้มากจะเคลื่อนที่ไปได้ใกล้ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ TLC/FID ที่ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(6) เครื่องมือวิเคราะห์หาปริมาณน้ำในสารตัวอย่าง (Karl Fisher) เป็นเครื่องวัดปริมาณน้ำตัวอย่าง โดยฉีดสารตัวอย่างลงไปบนสารละลายไอโอไดต์ ทำให้ไอโอไดต์เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนให้แก่สารละลายแคโทไลต์ ซึ่งในสารละลายแคโทไลต์จะมีไฮโดรเจนไอออนอยู่ ทำให้เมื่อไฮโดรเจนไอออนรับอิเล็กตรอนจะกลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเครื่อง Karl Fisher นี้จะ

วัดปริมาณน้ำจากปริมาณอิเล็กตรอนที่ไอโอโดสสูญเสียไป โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ Karl Fisher ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

3.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานี้ เป็นอุปกรณ์ที่ประยุกต์ขึ้นมา ซึ่งประกอบด้วย

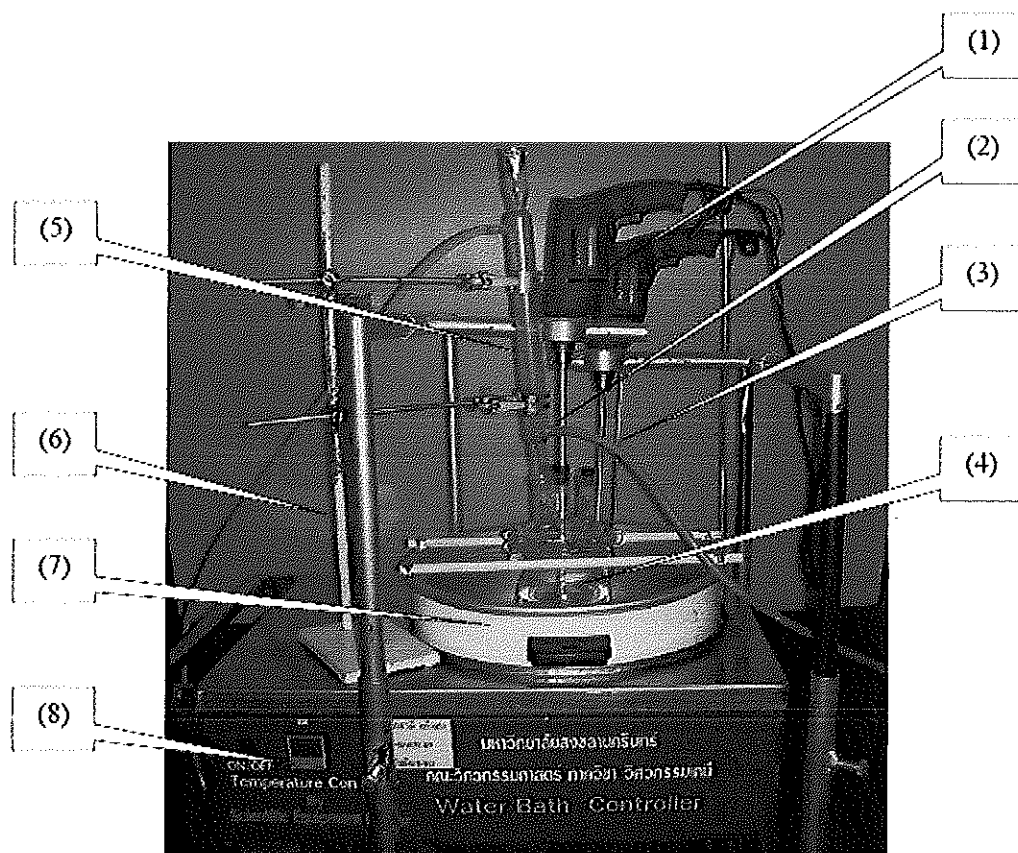
- (1) สว่าน 230V- 50 – 60 Hz 350W, Bosch ใช้สำหรับเป็นมอเตอร์ให้ใบพัดทำงานได้ สามารถปรับความเร็วรอบได้
- (2) ใบพัดกวน ใช้สำหรับให้สารผสมกันได้ดี
- (3) Thermocouple Type CA (K) ใช้สำหรับวัดอุณหภูมิในถังปฏิกรณ์
- (4) Reactor ขนาด 1 ลิตร ใช้สำหรับรองรับสารที่จะทำปฏิกิริยา
- (5) Reflux Condenser ใช้สำหรับให้เมทานอลที่ระเหยควบแน่นกลับไปยัง

Reactor

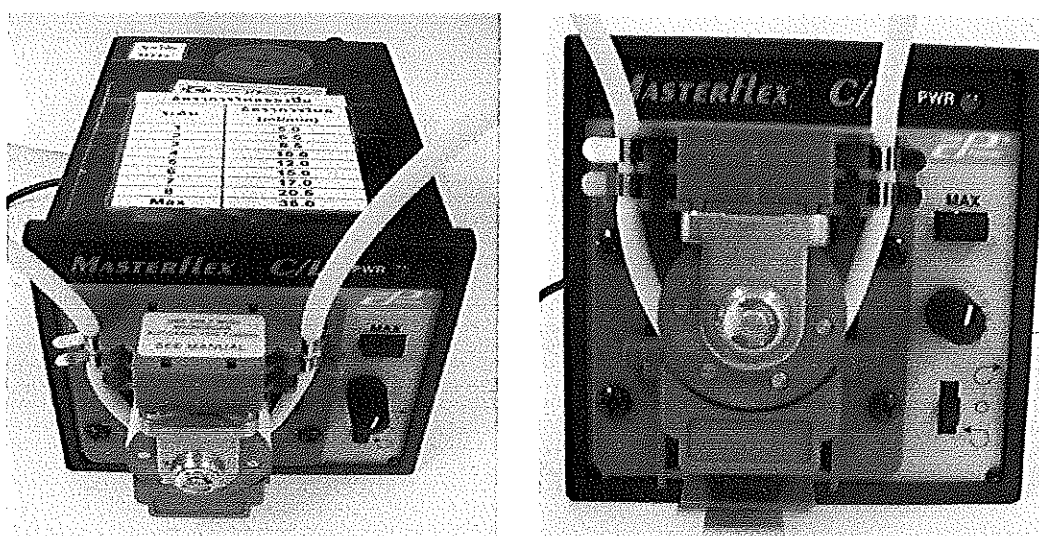
- (6) ขาดัง ใช้สำหรับยึดจับ Reflux Condenser
- (7) หม้อหุงข้าวขนาด 7 ลิตร คัดแปลงเพื่อใช้เป็น Oil Bath
- (8) ตัวควบคุมอุณหภูมิ ใช้สำหรับควบคุมอุณหภูมิในปฏิกิริยา ความคลาดเคลื่อนเท่ากับ $\pm 1^{\circ}\text{C}$ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 4
- (9) ปั๊ม (Peristaltic Pum, Masterflex) ใช้สำหรับคั่งสารตัวอย่าง ดังแสดงในภาพประกอบที่ 5

(10) Pharmed Tubing, Masterflex ทนอุณหภูมิได้ -59°C - 135°C ใช้สำหรับเป็นสายในการคั่งสารตัวอย่าง ดังแสดงในภาพประกอบที่ 6

(11) Timer “ELTIMO 020S” 230 V AC $\pm 10\%$ 45-60 Hz ใช้สำหรับควบคุมเวลาในการคั่งสารตัวอย่างของ Peristaltic Pump ดังแสดงในภาพประกอบที่ 7



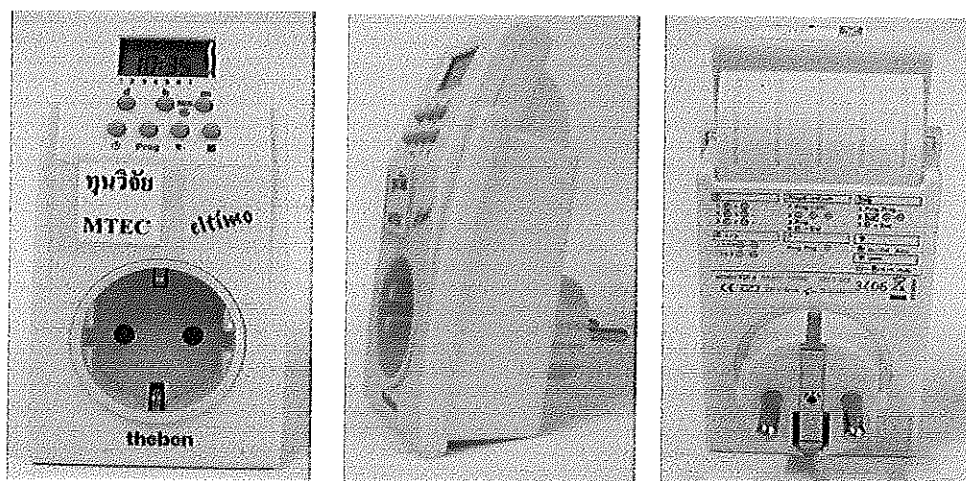
ภาพประกอบที่ 4 Reactor สำหรับการทำปฏิกิริยา



ภาพประกอบที่ 5 ปั๊ม (Peristaltic Pump)



ภาพประกอบที่ 6 Pharmed Tubing



ภาพประกอบที่ 7 Timer “ELTIMO 020S”

3.2.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียม Catalyst

- (1) บิวเรต
- (2) โถดูดความชื้น (Desiccator)
- (3) หลอดหยด
- (4) ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask)
- (5) บีกเกอร์

- (6) จานเพาะเชื้อ
- (7) ตัวจับยึด (Clamp) และขาตั้ง
- (8) ซ้อนตักสาร
- (9) แท่งแก้วคน

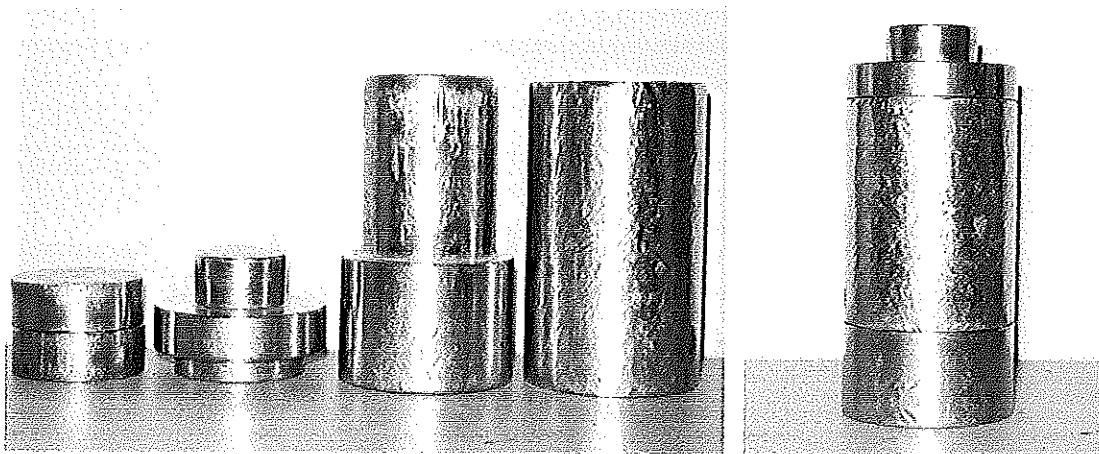
3.3 วิธีการศึกษา

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- (1) นำ HPW และ Al_2O_3 ไปอบไว้ที่ อุณหภูมิ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้วนำมาเก็บไว้ในโถสุญญากาศจนกระทั่งสารเย็นตัว
- (2) นำ Al_2O_3 ไปหา Wetness Point โดยทำการทดลองตัวอย่างละ 3 ครั้ง แล้วนำมาหาค่าเฉลี่ย
- (3) ทำการคำนวณหาปริมาณของสารละลายที่ต้องใช้ต่อสารทั้งหมด ที่เปอร์เซ็นต์ HPW ต่าง ๆ กัน โดยการทดลองนี้ใช้ที่ 5%, 10%, 15%, 20% และ 30% HPW/ Al_2O_3 โดยน้ำหนัก
- (4) เตรียมสารละลาย HPW ที่แต่ละ %HPW ซึ่งมีปริมาณเท่ากับปริมาณที่ Wetness Point ของแต่ละ %HPW นั้น ๆ
- (5) ทำการ Support สารละลาย HPW ลงบน Al_2O_3 ตาม %HPW ที่กำหนดไว้
- (6) นำไปอบที่ $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 24 ชั่วโมง
- (7) เก็บสารตัวอย่างไว้ในโถสุญญากาศ เพื่อป้องกันความชื้น
- (8) นำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วย SEM FT-IR และ XRD
- (9) นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปอัด

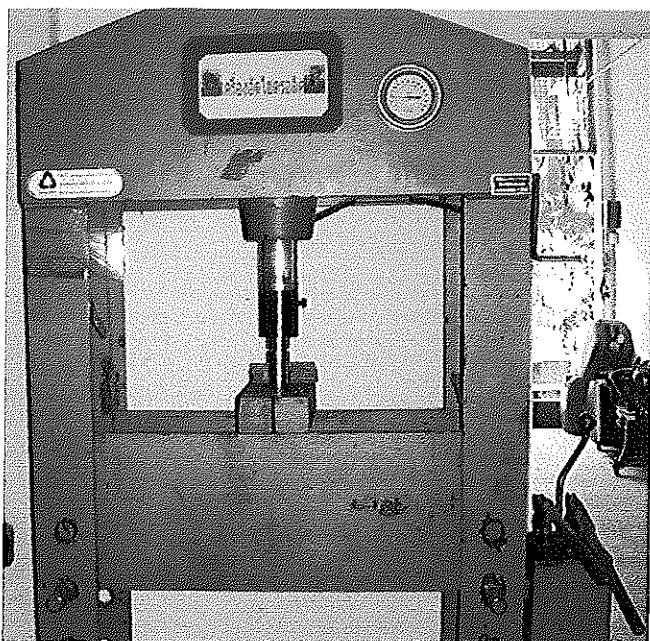
3.3.2 ขั้นตอนการอัดตัวเร่งปฏิกิริยา

- (1) นำผงตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ในเบ้าอัด แล้วปิดฝา ดังภาพประกอบที่ 8



ภาพประกอบที่ 8 แสดงเบ้าอัดตัวเร่งปฏิกิริยา

(2) อัดด้วยความดันประมาณ 20 Ton/in² ให้ตกลงที่เบ้าอัด โดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic Press) ใช้เวลาในการอัดประมาณ 30 นาที อัดซ้ำทุก ๆ 5 นาที เพื่อให้การอัดเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์



ภาพประกอบที่ 9 แสดงเครื่องอัดไฮดรอลิก

(3) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแผ่นออกจากเบ้าอัด แล้วทำให้แตก

(4) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกไปร่อนตะแกรง (20/42 Mesh) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเท่า ๆ กัน ขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสมการ

$$\overline{D}_{pi} = \frac{D_{pi} + D_{pi+1}}{2}$$

เมื่อ

D_{pi} = ขนาดรูเปิดของตะแกรงที่ i = 0.833 mm (20 Mesh)

D_{pi+1} = ขนาดรูเปิดของตะแกรงที่ $i+1$ = 0.351 mm (42 Mesh)

$\overline{D}_{pi}$ = ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคที่ผ่านตะแกรง $i+1$ แต่ค้างอยู่บนตะแกรง i

$$\overline{D}_{pi} = \frac{0.833 + 0.351}{2} = 0.592 \text{ mm}$$

ดังนั้น ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคที่ใช้ เท่ากับ 0.592 มิลลิเมตร

3.3.3 ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคต่างๆ

- (1) ศึกษาโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ XRD
- (2) ศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ SEM
- (3) ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ FT-IR

3.3.4 ศึกษาปัจจัยในการผลิตไบโอดีเซล

- (1) ศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบที่ใช้ในการผลิตเมทิลเอสเทอร์โดยใช้

Gas Chromatography/Mass Spectroscopy

(2) ศึกษา %Conversion ของ FFA ที่ทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มดิบกับเมทานอลในสภาวะต่าง ๆ โดยการเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด ที่อยู่บนอะลูมิเนียมออกไซด์ อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลและอุณหภูมิ

(3) ศึกษาปัจจัยที่มีต่อการลด FFA จากน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา โดยนำน้ำมันปาล์มดิบ ตัวเร่งปฏิกิริยาและเมทานอลที่จะทำการศึกษาใส่ลงในขวดก้นกลมต่อเข้ากับชุดการทดลอง ให้ความร้อนและมีการกวนตลอดการทดลอง

3.3.5 สภาพที่ใช้ในการทดลอง

(1) เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด ที่อยู่บนอะลูมิเนียมออกไซด์ ที่แตกต่างกัน 5 ค่า คือ 5%, 10%, 15%, 20% และ 30% HPW/ Al_2O_3

(2) อัตราส่วนของน้ำมันปาล์มดิบ (CPO) ต่อเมทานอล (MeOH) ที่แตกต่างกัน 5 ค่า โดยใช้สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:40

(3) อุณหภูมิที่แตกต่างกัน 3 ค่า คือ 60 °C, 70 °C และ 80 °C

ในการทดลองเริ่มต้นจากการทำการทดลองเพื่อหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม โดยกำหนดให้อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบ (CPO) ต่อเมทานอล (MeOH) อุณหภูมิ และเปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด บนอะลูมิเนียมออกไซด์มีค่าคงที่ และทำการเปลี่ยนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อ ได้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมแล้วจะทำการศึกษาผลของเปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด บนอะลูมิเนียมออกไซด์ กำหนดให้อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบ (CPO) ต่อเมทานอล (MeOH) อุณหภูมิ และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาคงที่ ทำการเปลี่ยนเปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด บนอะลูมิเนียมออกไซด์ หลังจากนั้นทำการทดลองเพื่อดูผลของอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด บนอะลูมิเนียมออกไซด์ ในการทดลองที่ผ่านมา และใช้อุณหภูมิคงที่ ทำการทดลองโดยเปลี่ยนอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล เมื่อได้ผลของอัตราส่วนที่เหมาะสมแล้วก็จะทำการทดลองขั้นต่อไป คือ ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิ โดยจะใช้ข้อมูลจากผลการทดลองที่ผ่านมาทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการทดลอง ซึ่งกระบวนการทดลองแสดงได้ดังตารางที่ 4

ตารางที่ 3 แสดงกระบวนการทดลอง

อัตราส่วนเชิงโมล (CPO/MeOH)	อุณหภูมิ (°C)	HPW/ Al_2O_3 (%)	ตัวเร่งปฏิกิริยา (g/25 g CPO)
1:40	70	15	2
1:40	70	15	4
1:40	70	15	6
1:40	70	15	8
1:40	70	15	10

X_1 = จำนวน ตัวเร่งปฏิกิริยา (g) ที่เหมาะสม

อัตราส่วนเชิง โมล (CPO/MeOH)	อุณหภูมิ (°C)	ตัวเร่งปฏิกิริยา (g/25 g CPO)	HPW/Al ₂ O ₃ (%)
1:40	70	X_1	5
1:40	70	X_1	10
1:40	70	X_1	15
1:40	70	X_1	20
1:40	70	X_1	30

X_2 = % HPW/Al₂O₃ ที่เหมาะสม

อุณหภูมิ (°C)	ตัวเร่งปฏิกิริยา (g/25 g CPO)	HPW/Al ₂ O ₃ (%)	อัตราส่วนเชิง โมล (CPO/MeOH)
70	X_1	X_2	1:1
70	X_1	X_2	1:5
70	X_1	X_2	1:10
70	X_1	X_2	1:15
70	X_1	X_2	1:20
70	X_1	X_2	1:40

X_3 = อัตราส่วนเชิง โมล (CPO/MeOH) ที่เหมาะสม

ตัวเร่งปฏิกิริยา (g/25 g CPO)	HPW/Al ₂ O ₃ (%)	อัตราส่วนเชิง โมล (CPO/MeOH)	อุณหภูมิ (°C)
X_1	X_2	X_3	60
X_1	X_2	X_3	70
X_1	X_2	X_3	80

X_4 = อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$) ที่เหมาะสม
จะได้สภาวะที่ดีที่สุดเป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยา (g/25 g CPO)	HPW/ Al_2O_3 (%)	อัตราส่วนเชิง โมล (CPO/MeOH)	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)
X_1	X_2	X_3	X_4

3.3.6 ศึกษาปัจจัยด้านจลนพลศาสตร์ อัตราเร็วของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

โดยปัจจัยด้านจลนพลศาสตร์ที่ทำการศึกษา ได้แก่

- ค่าคงที่ปฏิกิริยา (Rate Constant, k) ที่อุณหภูมิต่าง ๆ
- แฟกเตอร์ความถี่ (Frequency Factor, A)
- พลังงานก่อกัมมันต์ (Activation Energy, E_a)

โดยใช้ สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation) และวิเคราะห์ข้อมูลด้วย

โปรแกรมสำเร็จรูป Polymath 6.0

- (1) ให้ความร้อนแก่น้ำมันปาล์มดิบจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการ ใส่เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยา
- (2) เก็บตัวอย่างในช่วงเวลา 1, 3, 5, ..., 15, 20, 25, ..., 40, 50, 60, ..., 90, 120, 150, นาที
- (3) นำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วย เครื่องมือวิเคราะห์ TLC/FID เพื่อหาปริมาณ เมทิลเอสเตอร์, ไตรกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และ โมโนกลีเซอไรด์
- (4) วิเคราะห์หาปริมาณ FFA ด้วยการไตเตรท
- (5) วิเคราะห์หาปริมาณน้ำด้วยเครื่องมือวิเคราะห์หาปริมาณน้ำในสารตัวอย่าง (Karl Fisher)
- (6) นำข้อมูลทั้งหมดจากการทดลองคำนวณค่าตัวแปรโดยใช้การวิเคราะห์ข้อมูลด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป Polymath 6.0 Professional
- (7) วิเคราะห์และตัวอย่างการคำนวณแสดงดังภาคผนวก

บทที่ 4

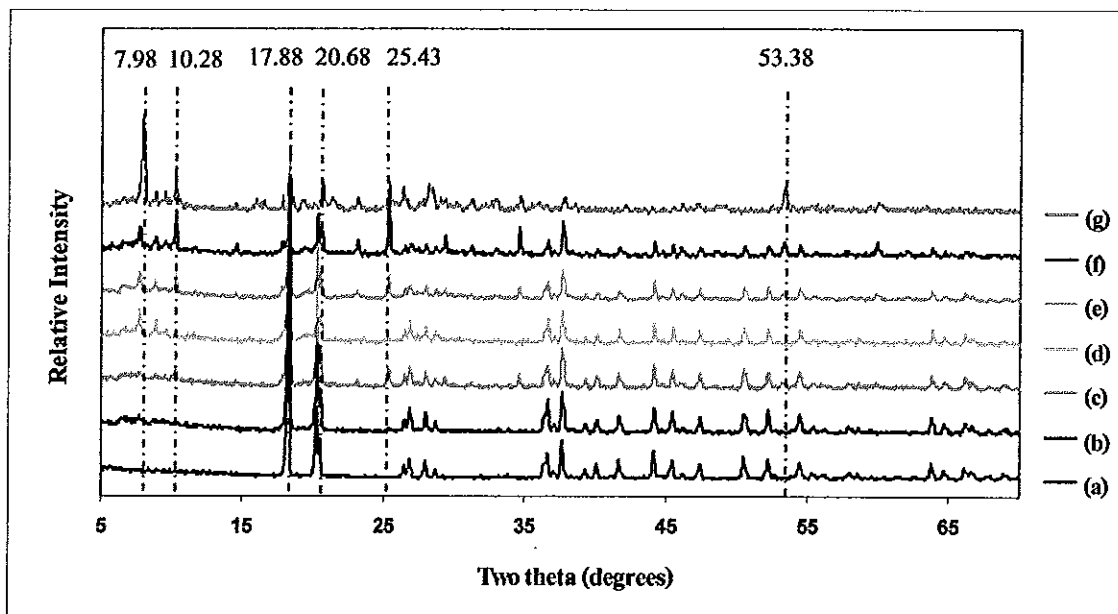
ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 ลักษณะและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันสำหรับไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบ โดยใช้ฟอสโฟทังสเตนิก แอซิดบนอะลูมิเนียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด อะลูมิเนียมออกไซด์ที่ใช้ในการทดลองทำการโหลดฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด บน อะลูมิเนียมออกไซด์ ซึ่งกำหนดเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่าง ๆ ดังนี้ คือ 5%, 10%, 15%, 20% และ 30% ทำการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคต่าง ๆ เช่น XRD, SEM และ FT-IR เพื่อยืนยันชนิดของสาร การกระจายตัวของ $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ศึกษาชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ X-Ray Diffraction (XRD)

X-Ray Diffraction method เป็นวิธีการทั่วไปที่ใช้รังสีเอ็กซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบอนุภาค หรือวัตถุที่มีมุมต่าง ๆ กัน โดยมี Detector เป็นตัวรับข้อมูล ซึ่งสารที่ต่างชนิดกันทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีต่างกันที่มุมองศาต่างกัน ทำให้ทราบรูปแบบโครงสร้างของผลึก (Crystal Identification) การยืนยันชนิดของสารโดยใช้ การกระจายของแสง (Diffraction Pattern) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างทิศทางของสารในรูปของมุมองศา (2θ) และความเข้มของแสง (Intensity) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จำเป็นต้องทำการยืนยันชนิดของสารเพื่อความถูกต้องตามวัตถุประสงค์ ซึ่งผลจากการวิเคราะห์โดยใช้ XRD ของ HPW ของตัวเร่งปฏิกิริยา HPW, Al_2O_3 และ $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ แสดงดังภาพประกอบที่ 10

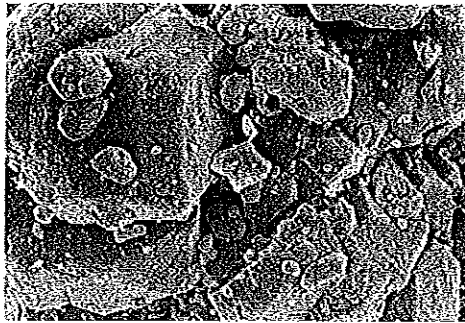


ภาพประกอบที่ 10 แสดง XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pure Al_2O_3 (a), 5% $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (b), 10% $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (c), 15% $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (d), 20% $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (e), 30% $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (f) และ Pure HPW (g)

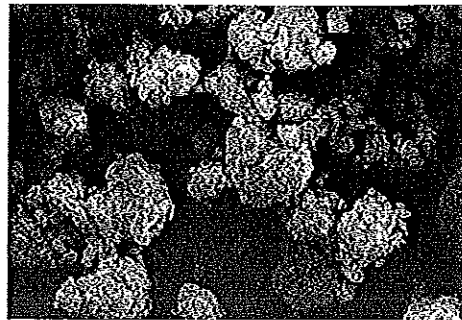
จากภาพประกอบที่ 10 พบว่าลักษณะของกราฟ (Fingerprint) ของ $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ได้มีลักษณะคล้ายกับของ HPW โดยปรากฏจุดสูงสุด (Peak) ที่ 2θ 7.98°, 10.28°, 17.88°, 20.68° และ 25.43° ซึ่ง 2θ ที่ 7.98°, 10.28° และ 25.43° สามารถบอกความเป็น HPW ของสารได้ ซึ่งไม่สามารถใช้ 2θ ที่ 17.88° และ 20.68° ยืนยันได้เนื่องจากเป็น 2θ เดียวกันกับ Al_2O_3 และ ความเข้ม (Intensity) ของ 2θ ที่ 7.98°, 10.28° และ 25.43° ของ $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ % ต่าง ๆ มีค่าสูงขึ้นตาม % การโหลดของ HPW บน Al_2O_3 ซึ่งสามารถยืนยันได้ว่า $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่โหลดขึ้นเป็นสารชนิดเดียวกับ HPW ทางการค้า และลักษณะกราฟของ $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักที่ค่าต่าง ๆ มีลักษณะปรากฏจุดสูงสุด (Peak) ที่ 2θ เดียวกันกับ HPW และพบว่าที่ 30% $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ มีความเข้ม (Intensity) สูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับที่ 2θ เดียวกันซึ่งเป็นการบ่งบอกถึงการมีปริมาณของ HPW สูงกว่าที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ค่าอื่น ๆ ซึ่งเป็นไปตามที่คาดไว้ คือ ที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักยิ่งสูงขึ้นการแสดงความเป็น HPW ก็จะสูงขึ้น

4.1.2 ศึกษาลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ Scanning Electron Microscope (SEM)

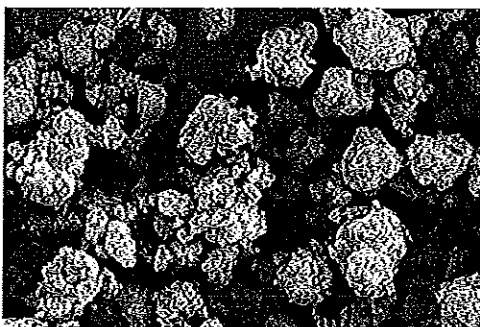
Scanning Electron Microscope เป็นเทคนิคการศึกษาลักษณะพื้นผิวของสาร จากภาพประกอบที่ 11 แสดงลักษณะพื้นผิวของ 5% HPW/ Al_2O_3 , 10% HPW/ Al_2O_3 , 15% HPW/ Al_2O_3 , 20% HPW/ Al_2O_3 และ 30% HPW/ Al_2O_3 ซึ่งพบว่ามีอนุภาคนาขนาดเล็กมาเกาะบนอนุภาคของ Al_2O_3 โดยจะสังเกตเห็นได้ชัดเจนใน 20% HPW/ Al_2O_3 และ 30% HPW/ Al_2O_3 ดังภาพประกอบที่ 11(e) และ (f) จึงคาดว่าน่าจะเป็นอนุภาคของ HPW ที่มีปริมาณเพิ่มขึ้นตาม % loading ของ HPW อย่างไรก็ตาม จากการวิเคราะห์ด้วยวิธี XRD สามารถยืนยันผลให้มีความถูกต้องมากยิ่งขึ้นว่าอนุภาคนาเล็กที่มาเกาะบนอนุภาคของ Al_2O_3 ดังกล่าวน่าจะเป็น HPW ซึ่งจะเห็นได้ว่าการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์ HPW/ Al_2O_3 ทำให้มีอนุภาคนาขนาดเล็กเกาะที่พื้นผิว Al_2O_3 เพิ่มมากขึ้น



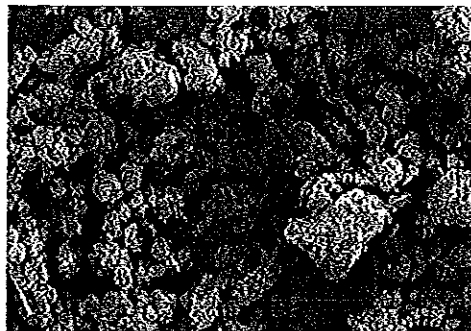
(a)



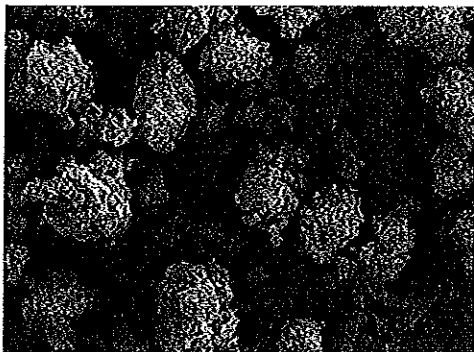
(b)



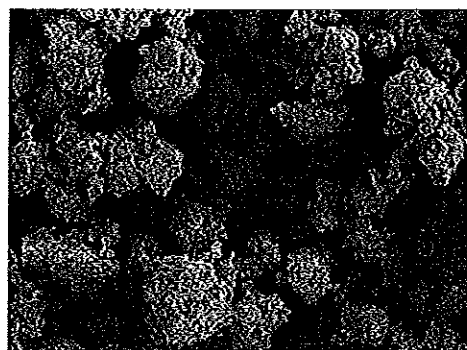
(c)



(d)



(e)



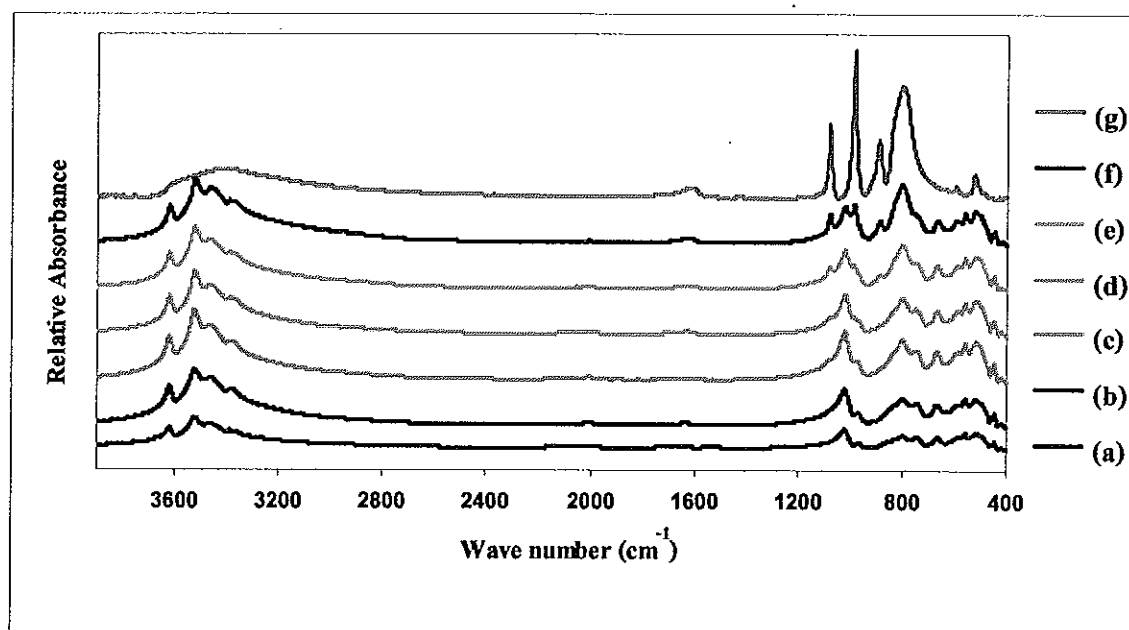
(f)

ภาพประกอบที่ 11 แสดงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค SEM กำลังขยาย $\times 300$

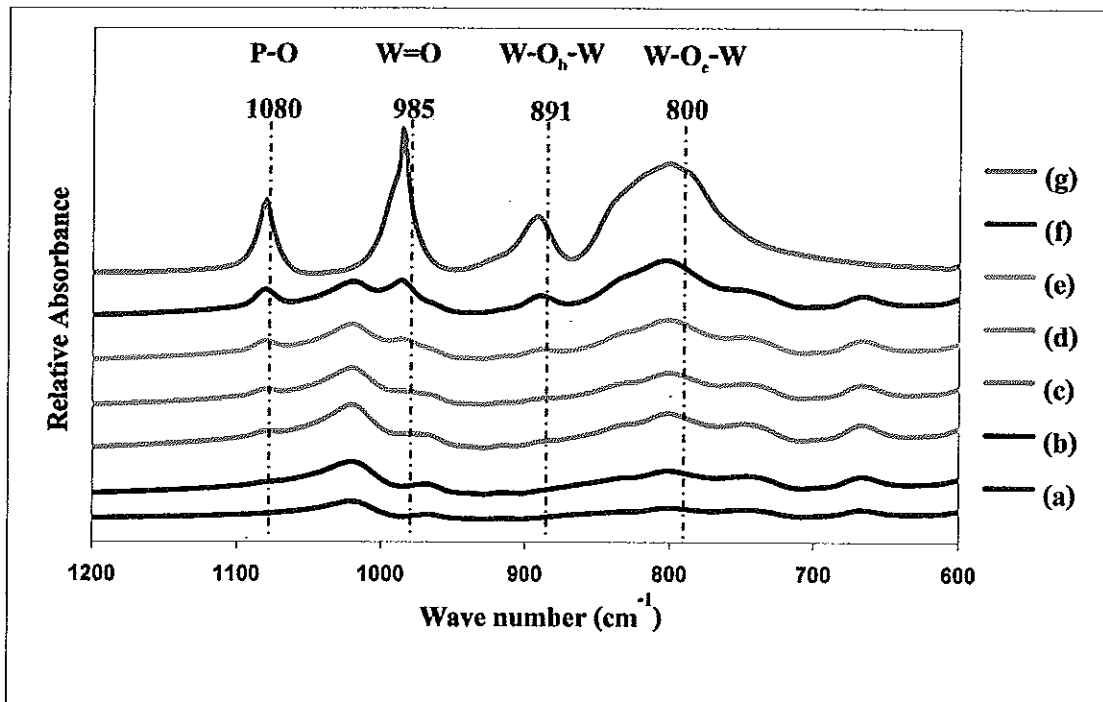
Pure Al_2O_3 (a), 5% HPW/ Al_2O_3 (b), 10% HPW/ Al_2O_3 (c), 15% HPW/ Al_2O_3 (d), 20% HPW/ Al_2O_3 (e) และ 30% HPW/ Al_2O_3 (f)

4.1.3 ศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR)

Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy เป็นเทคนิคการศึกษาหมู่ฟังก์ชันของสารประกอบ โดยทำการศึกษาในช่วงความถี่ $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$ แสดงหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการวิเคราะห์แสดงดังภาพประกอบที่ 12 และ 13 ซึ่งแสดงแถบการยืดและการงอของพันธะต่าง ๆ



ภาพประกอบที่ 12 แสดงหมู่ฟังก์ชัน โดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy Pure Al_2O_3 (a), 5% HPW/ Al_2O_3 (b), 10% HPW/ Al_2O_3 (c), 15% HPW/ Al_2O_3 (d), 20% HPW/ Al_2O_3 (e), 30% HPW/ Al_2O_3 (f) และ Pure HPW (g)



ภาพประกอบที่ 13 แสดงหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy Pure Al_2O_3 (a), 5% HPW/ Al_2O_3 (b), 10% HPW/ Al_2O_3 (c), 15% HPW/ Al_2O_3 (d), 20% HPW/ Al_2O_3 (e), 30% HPW/ Al_2O_3 (f) และ Pure HPW (g)

จากภาพประกอบที่ 13 ที่เลขคลื่นเท่ากับ 1080 cm^{-1} , 985 cm^{-1} , 891 cm^{-1} และ 800 cm^{-1} แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของ P-O, W=O, W-O_r-W และ W-O_e-W ตามลำดับ (Yu Seng Kim และคณะ, 2002) และจากผลการวิเคราะห์พบว่าเลขคลื่นที่ได้ของ HPW มีความสอดคล้องกับงานวิจัยอื่น ๆ ซึ่งแสดงข้อมูลดังตารางที่ 5

จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถยืนยันการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์ HPW/ Al_2O_3 ได้จากการทดสอบด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ โดยเฉพาะ FTIR นั่นคือ เมื่อเปอร์เซ็นต์ของ HPW/ Al_2O_3 มากขึ้นจะปรากฏจุดยอด (Peak) ดังกล่าวชัดเจนมากยิ่งขึ้น ซึ่งแสดงว่ามีเปอร์เซ็นต์ของ HPW เพิ่มขึ้นตามต้องการ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะใช้ในการเร่งปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันเพื่อช่วยในการผลิตไบโอดีเซลและลดกรดไขมันอิสระก่อนเข้าสู่ขั้นตอนที่สอง

ตารางที่ 4 แสดงเลขคลื่นจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR ของ Pure HPW

Band/Wave number (cm ⁻¹)				Reference
P-O	W=O	W-O _b -W	W-O _c -W	
1080	985	891	800	งานวิจัยฉบับนี้
1080	na	814	887	Kim และคณะ, 2003
1079	980	902	765	Lin และคณะ, 2005
1080	985	893	812	Sepulveda และคณะ, 2005
1083	982	na	808	Yang และคณะ, 2005

na คือ ไม่รายงานข้อมูล

4.2 การผลิตเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มดิบ

4.2.1 การศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบที่ใช้ในการผลิตเมทิลเอสเทอร์

ทำการศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดิบโดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TLC และ GC-MS ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 6 และ 7

ตารางที่ 5 องค์ประกอบน้ำมันปาล์มดิบจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TLC

องค์ประกอบน้ำมันปาล์มดิบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
กรดไขมันอิสระ	13.20
โมโนกลีเซอไรด์	0.43
ไดกลีเซอไรด์	8.83
ไตรกลีเซอไรด์	77.54

ตารางที่ 6 องค์ประกอบน้ำมันปาล์มดิบจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-MS

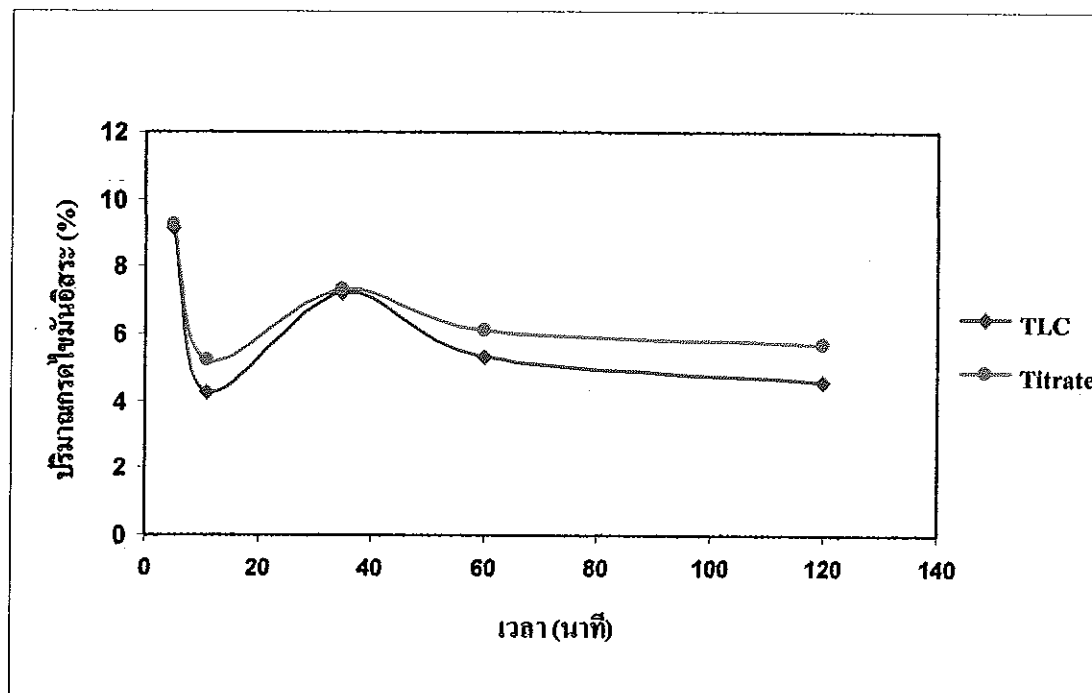
องค์ประกอบน้ำมันปาล์มดิบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
Methyl palmitate, ester of C16:0	46.69
Stearic of C18:0	3.24
Oleic acid methyl ester , ester of C18:1	42.36
Linoleic of C18:2	7.71

4.2.2 การศึกษาปัจจัยที่มีต่อการผลิตเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้ปฏิกิริยา เอสเตอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด

ในการทดลองจะทำการวิเคราะห์ข้อมูลเพื่อหาความเข้มข้นของสารในปฏิกิริยา โดยจะวิเคราะห์กรดไขมันอิสระด้วยการไตเตรท จากการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ (FFA) ด้วยการไตเตรทกับการวิเคราะห์ด้วย TLC โดยใช้ที่ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ ม.สงขลานครินทร์ โดยใช้สภาวะที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:15 อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มดิบเป็น 1:6.25 กรัม เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HPW บน Al_2O_3 เป็น 30% และใช้อุณหภูมิเป็น $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ได้ผลแสดงดังตารางที่ 7 และภาพประกอบที่ 14

ตารางที่ 7 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ (FFA) ด้วยการไตเตรทกับการวิเคราะห์ด้วย TLC

ตัวอย่างที่	เวลา (นาที)	FFA (%)		ความแตกต่าง (%)
		TLC	การไตเตรท	
1	5	9.11	9.23	1.30
2	11	4.23	5.23	19.12
3	35	7.23	7.32	1.23
4	60	5.32	6.11	12.93
5	120	4.56	5.67	19.58



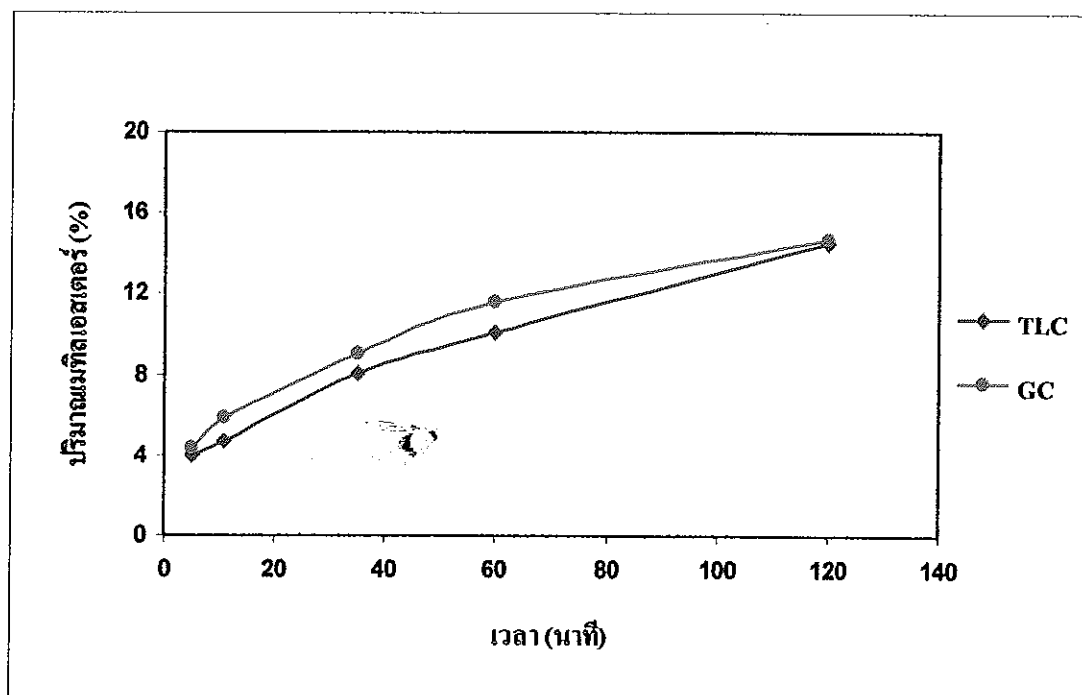
ภาพประกอบที่ 14 แสดงผลการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ (FFA) ด้วยการไทเทรตกับการวิเคราะห์ด้วย TLC

จากการเปรียบเทียบพบว่าค่าจากการวิเคราะห์ด้วย TLC สูงกว่าการไทเทรตแต่จากทั้งสองวิธีค่าที่วิเคราะห์ได้มีแนวโน้มไปทางเดียวกันและแตกต่างกันไม่เกิน 20% ดังนั้นสามารถเลือกการไทเทรตในการวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระได้โดยไม่ต้องส่งวิเคราะห์ และการไทเทรตยังเป็นวิธีการที่มีการยอมรับกันอย่างแพร่หลาย ซึ่งเป็นวิธีที่ประหยัดกว่าและผลที่ได้สามารถยอมรับได้

การวิเคราะห์ความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นจะวิเคราะห์ด้วย TLC จากการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วย TLC โดยใช้ที่ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ ม.สงขลานครินทร์ กับการวิเคราะห์ด้วย GC โดยส่งวิเคราะห์ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ ม.สงขลานครินทร์ โดยใช้สภาวะที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:20 อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มดิบเป็น 1:6.25 กรัม เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HPW บน Al_2O_3 เป็น 30% และใช้อุณหภูมิเป็น $70^\circ C$ ได้ผลแสดงดังตารางที่ 8 และภาพประกอบที่ 15

ตารางที่ 8 การเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยการวิเคราะห์ด้วย TLC กับการวิเคราะห์ด้วย GC

ตัวอย่างที่	เวลา (นาที)	เมทิลเอสเทอร์ (%)		ความแตกต่าง (%)
		TLC	GC (EN 14103)	
1	5	3.97	4.3	7.67
2	11	4.69	5.8	19.14
3	35	8.01	8.99	10.90
4	60	10.08	11.59	13.03
5	120	14.5	14.72	1.49



ภาพประกอบที่ 15 แสดงผลการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ด้วยการวิเคราะห์ด้วย TLC กับการวิเคราะห์ด้วย GC

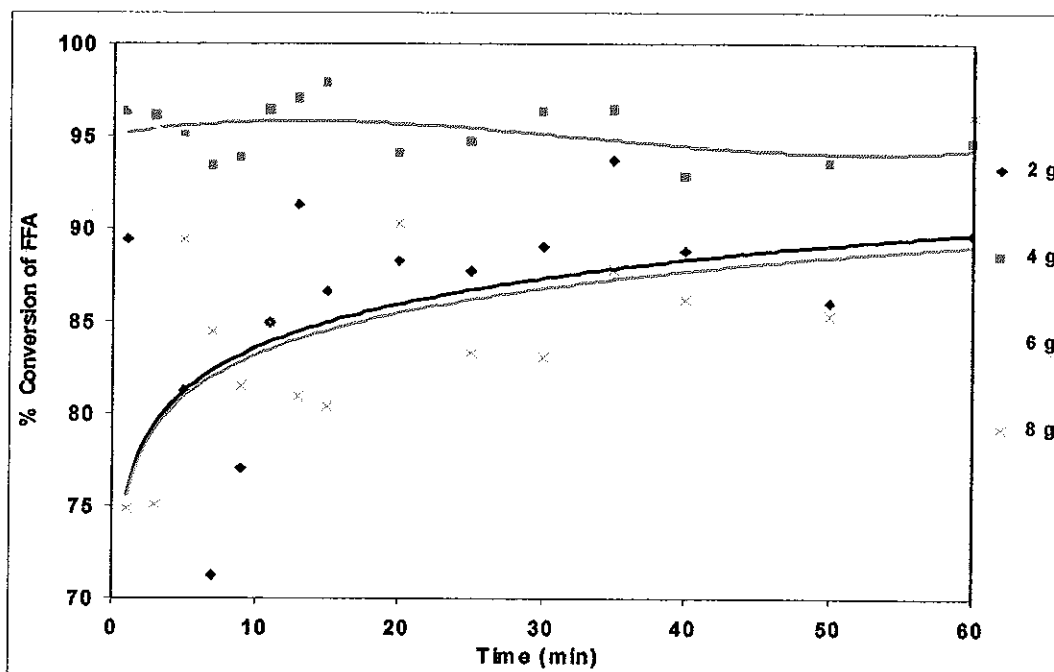
จากการเปรียบเทียบพบว่าค่าจากการวิเคราะห์ด้วย TLC สูงกว่าการวิเคราะห์ด้วย GC แต่จากทั้งสองวิธีค่าที่วิเคราะห์ได้มีแนวโน้มไปทางเดียวกันและค่าแตกต่างกันไม่เกิน 20%

ดังนั้นสามารถเลือกการวิเคราะห์ด้วย TLC ในการวิเคราะห์ได้ เนื่องจากสามารถประหยัดค่าใช้จ่ายในการส่งวิเคราะห์ได้ ซึ่งผลการวิเคราะห์สามารถยอมรับได้

การวิเคราะห์ปริมาณน้ำจะทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Karl Fisher ซึ่งจะใช้ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(1) ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$

การทดลองเบื้องต้นเพื่อออกแบบการทดลอง ซึ่งสนใจในส่วนของการนำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40 (น้ำมันปาล์มดิบ 25 กรัม เมทานอล 37.25 กรัม) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 2, 4, 6 และ 8 กรัม ที่ 15% $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ อุณหภูมิ 70°C ความเร็วรอบ 350 รอบ/นาที เก็บตัวอย่างในช่วงเวลา 1, 3, 5, ..., 15, 20, 25, ..., 40, 50, 60 นาที วิเคราะห์กรดไขมันอิสระด้วยการไทเทรต ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 16



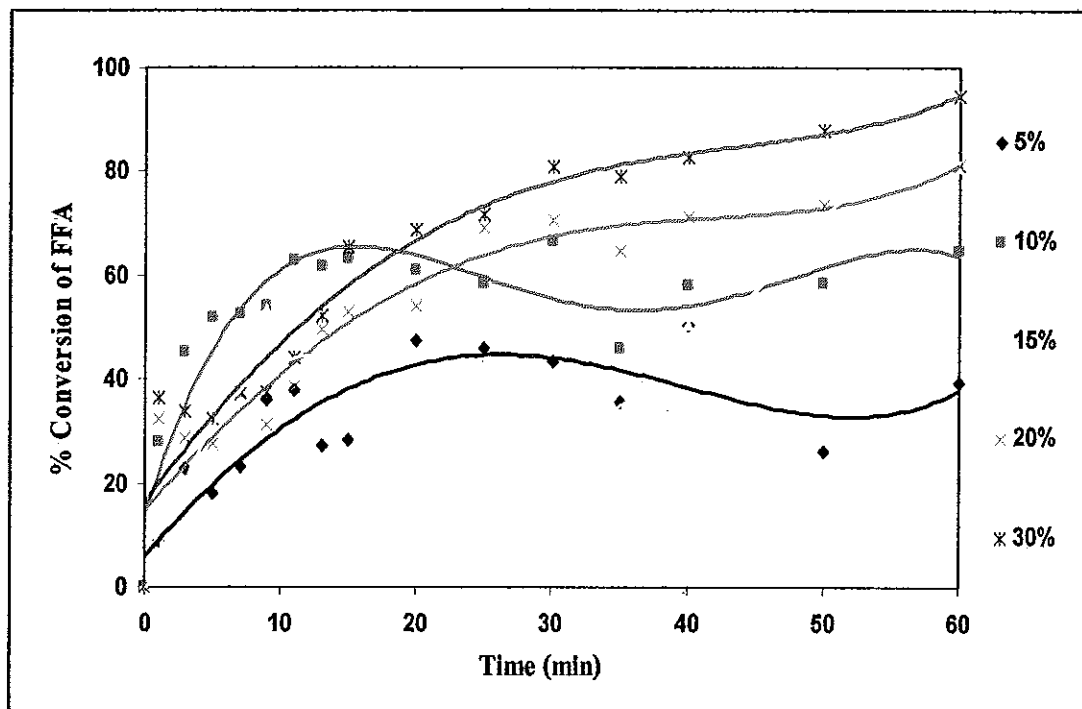
ภาพประกอบที่ 16 แสดงเปอร์เซ็นต์ Conversion ของกรดไขมันอิสระกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15% $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่าง ๆ

จากภาพประกอบที่ 16 พบว่าในช่วงเวลา 60 นาที ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15% $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 4 กรัม สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้มากที่สุดซึ่งดูได้จาก

% Conversion ของกรดไขมันอิสระเฉลี่ย แต่ในขณะที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15% HPW/ Al_2O_3 เท่ากับ 6 และ 8 กรัม % Conversion ของกรดไขมันอิสระเฉลี่ยที่ได้ต่ำกว่าที่ 4 กรัม ทั้งนี้อาจจะเนื่องมาจากการออกซิไดซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่าง HPW กับ Al_2O_3 จึงส่งผลให้ % Conversion ของกรดไขมันอิสระเฉลี่ยต่ำลง ดังนั้นจึงเลือกปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 4 กรัมใช้ในการทดลองลำดับถัดไปเนื่องจากได้ % Conversion ของกรดไขมันอิสระเฉลี่ยสูงที่สุด

(2) ผลของเปอร์เซ็นต์ของ HPW บน Al_2O_3

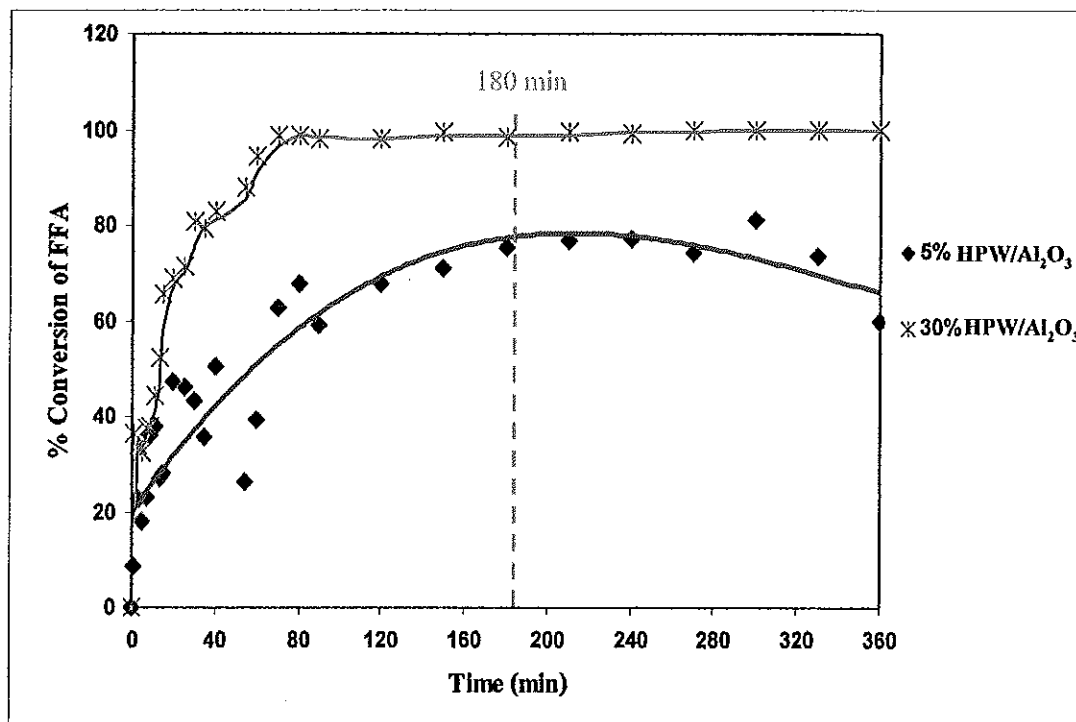
การศึกษาเปอร์เซ็นต์ HPW บน Al_2O_3 ทำที่สภาวะเดียวกับการหาน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ทดลองโดยใช้อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40 อุณหภูมิ 70 °C โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 4 กรัม และเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HPW/ Al_2O_3 เป็น 5%, 10%, 15%, 20% และ 30% ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 17 จากการทดลองพบว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HPW/ Al_2O_3 เพิ่มขึ้น % Conversion ของกรดไขมันอิสระก็เพิ่มขึ้นด้วย โดยที่ 30% HPW/ Al_2O_3 มีแนวโน้มของ % Conversion ของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นและได้ % Conversion สูงสุดในช่วง 60 นาที ดังนั้นเปอร์เซ็นต์ที่เหมาะสมที่จะนำไปทำการทดลองขั้นตอนต่อไปคือ 30% HPW/ Al_2O_3 แต่อย่างไรก็ตาม % Conversion ของกรดไขมันอิสระยังคงเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ ดังนั้นจึงควรทำการทดลองโดยการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาเพื่อดูการเปลี่ยนแปลง % Conversion ของกรดไขมันอิสระจนถึงจุดที่มีความเสถียรของทุกตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพประกอบที่ 17 แสดงเปอร์เซ็นต์ Conversion ของกรดไขมันอิสระกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เปอร์เซ็นต์ HPW/ Al_2O_3 ต่าง ๆ

(3) ผลของการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาเพื่อดูการเปลี่ยนแปลง % Conversion ของ กรดไขมันอิสระ

การศึกษาผลของการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาเพื่อดูการเปลี่ยนแปลง % Conversion ของกรดไขมันอิสระ โดยทำการทดลองที่สภาวะเดียวกับการหาผลของเปอร์เซ็นต์ของ HPW บน Al_2O_3 คือ ใช้อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40 อุณหภูมิ 70°C ที่ % การไหลของ HPW สูงสุดและต่ำสุด คือ เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HPW/ Al_2O_3 เป็น 5% และ 30% โดยเพิ่มเวลาในการทดลองให้นานขึ้นเป็น 360 นาที หรือ 6 ชั่วโมง ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 18 จากการทดลองพบว่าที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HPW/ Al_2O_3 เป็น 30% จะได้ % Conversion ของกรดไขมันอิสระมีค่าใกล้เคียง 100% เมื่อใช้เวลา 80 นาที และมีค่าเป็น 100% เมื่อใช้เวลา 270 นาที ในขณะที่ 5% HPW/ Al_2O_3 มีค่า % Conversion ของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นสูงสุดเพียง 75%



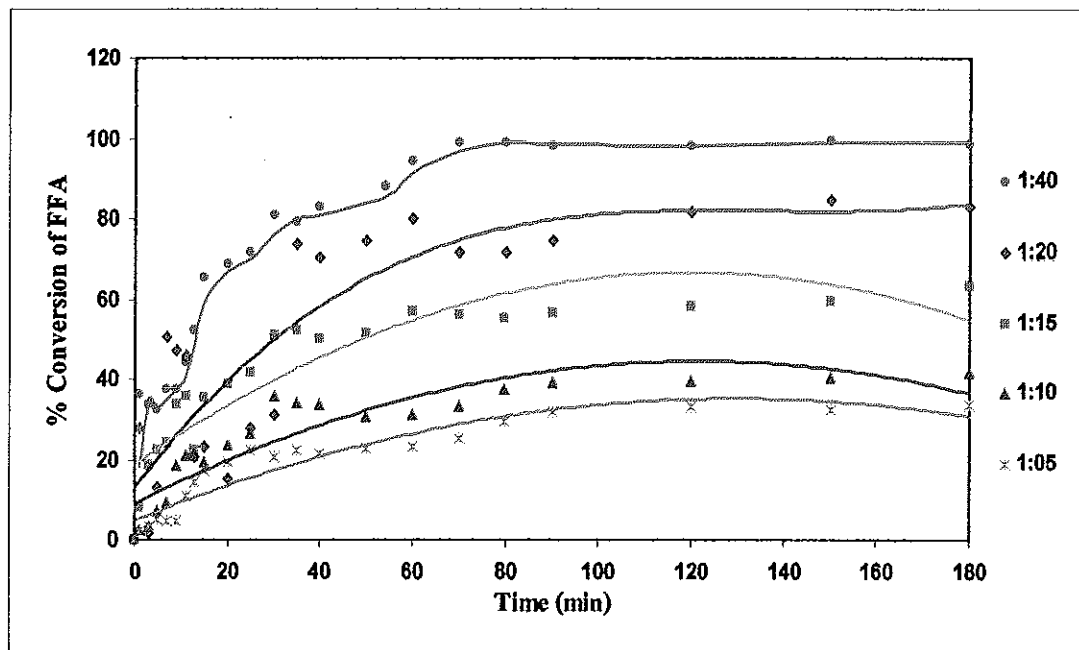
ภาพประกอบที่ 18 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % Conversion ของกรดไขมันอิสระกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HPW/Al₂O₃ เป็น 5% และ 30%

จากการทดลองจะเห็นได้ว่าที่ 30% HPW/Al₂O₃ มีค่า % Conversion FFA มีค่าใกล้เคียง 100% ตั้งแต่ 80 นาทีเป็นต้นไป ดังนั้นในการทดลองต่อไปจึงใช้เวลาในการทดลองเป็น 180 นาที

(4) ผลของอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล

จากการทดลองเพื่อหาสัดส่วนเชิงโมลที่เหมาะสม ซึ่งทำการทดลองที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:40 อุณหภูมิ 70 °C และเปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่โพลีเมอร์อะลูมิเนียมออกไซด์ คือ 30% HPW/Al₂O₃ จำนวน 1:6.25 กรัม (30% HPW/Al₂O₃:CPO) โดยใช้ CPO 420 กรัม พบว่าที่อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล 1:40 สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้มากที่สุด ดังนั้นอัตราส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมเพื่อที่จะนำมาใช้ในการทดลองในขั้นตอนต่อไป คือ อัตราส่วน 1:40 ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 19 ซึ่งผลการทดลองมีความสอดคล้องกับผลการทดลองของ Shashikant และคณะ (2005) และยังสอดคล้องกับการทดลองของ Crabble และคณะ (2001) คือ เมื่ออัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลในปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันมีค่าสูงขึ้นปฏิกิริยาไปข้างหน้า

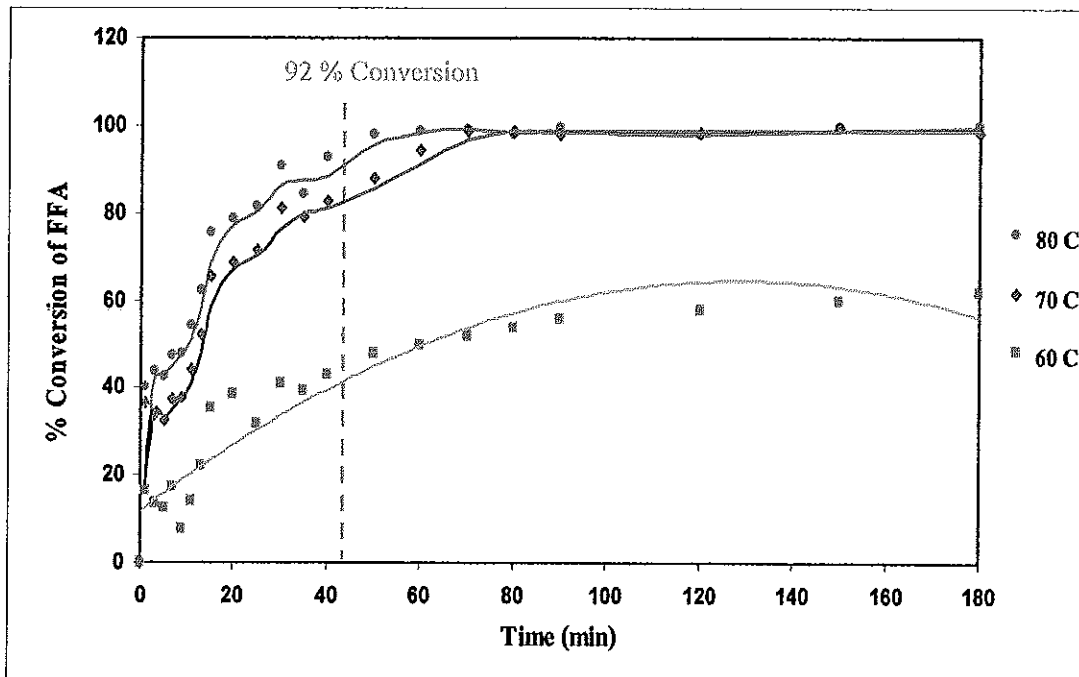
เกิดขึ้นได้ดี ซึ่งสามารถลดกรดไขมันอิสระได้มากกว่าและเร็วกว่าในกรณีที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลต่ำ



ภาพประกอบที่ 19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % Conversion ของกรดไขมันอิสระกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:40

(5) ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

จากการทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ทำการทดลองที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40 ใช้เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่โหลดบนอะลูมิเนียมออกไซด์ คือ 30% $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ จำนวน 1:6.25 กรัม (30% $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$: CPO) โดยใช้ CPO 420 กรัม ทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ โดยใช้ที่ 60 °C, 70 °C และ 80 °C ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 20



ภาพประกอบที่ 20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง % Conversion ของกรดไขมันอิสระกับการทำปฏิกิริยาเวลาที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 60 °C, 70 °C และ 80 °C

จากภาพประกอบที่ 20 จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 70 °C และ 80 °C จะสามารถลด FFA ได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ 60 °C แต่จะสังเกตได้ว่าที่อุณหภูมิ 70 °C และ 80 °C มี % Conversion ของ FFA ที่ไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งอาจจะเกิดเนื่องจากอุณหภูมิที่ให้อุ่นจากอุณหภูมิจุดเดือดของ เมทานอล (67 °C) ดังนั้นความร้อนบางส่วนอาจจะแฝงอยู่ในความร้อนของการกลายเป็นไอของ เมทานอล แต่อย่างไรก็ตามในตอนเริ่มต้นจะเห็นว่า % Conversion ของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 80 °C จะสูงกว่า 70 °C เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 80 นาที % Conversion ของกรดไขมันอิสระทั้งสองอุณหภูมิจะใกล้เคียงกัน จากผลการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 80 °C สามารถลดกรดไขมันอิสระได้เร็วกว่าที่อุณหภูมิ 70 °C ซึ่งใช้เวลาเพียง 40 นาที สามารถทำให้ได้ % Conversion ของกรดไขมันอิสระเท่ากับ 92% ดังนั้นจึงเลือกใช้ที่อุณหภูมิ 80 °C เนื่องจากใช้เวลาน้อยกว่าที่ 70 °C เพื่อลดกรดไขมันอิสระให้ได้น้อยกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

จากการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มดิบเป็น 4 กรัม ต่อ 25 กรัม หรือเท่ากับ 1:6.25 กรัม

ที่เปอร์เซ็นต์ของ HPW บน Al_2O_3 เป็น 30% โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบ ต่อเมทานอลเป็น 1:40 ที่อุณหภูมิ 80 °C ใช้เวลา 40 นาที

4.3 การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน

4.3.1 การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารทำปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์

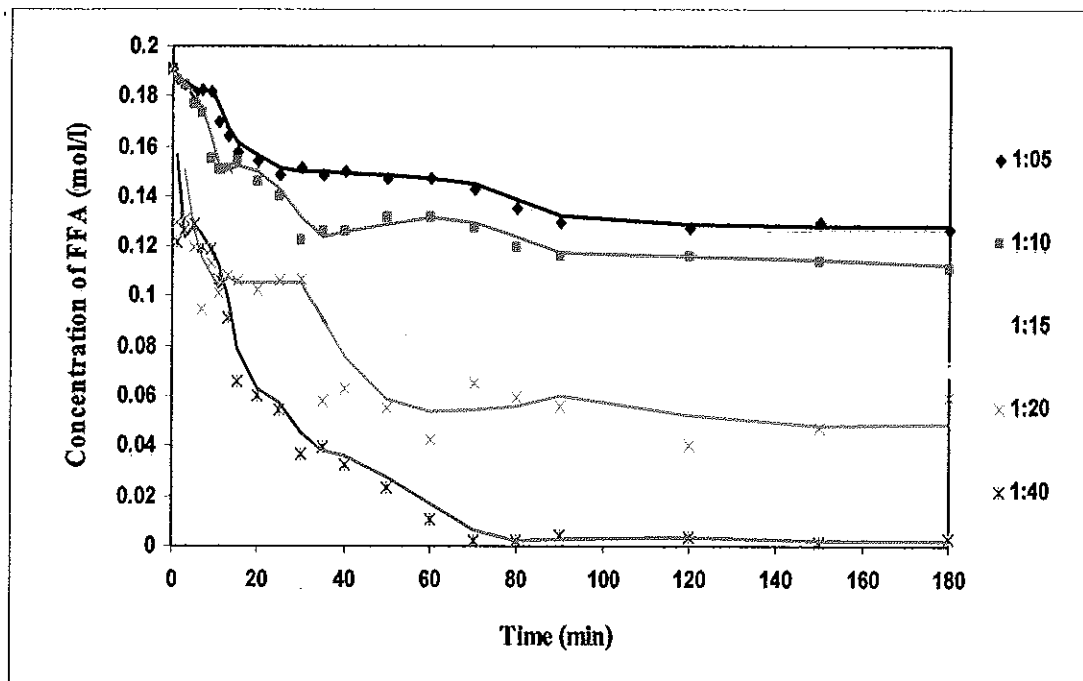
การศึกษาในงานวิจัยนี้ใช้วัตถุดิบเป็นน้ำมันปาล์มดิบทำปฏิกิริยากับเมทานอล ซึ่ง
จะศึกษาปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันโดยกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบเข้าทำปฏิกิริยากับ
เมทานอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเตอร์และน้ำค้างสมการ



ในการวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารองค์ประกอบต่าง ๆ จะวิเคราะห์กรดไขมันอิสระ (FFA) โดยการไตเตรท วิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์ TLC/FID และวิเคราะห์น้ำด้วยเครื่องมือวิเคราะห์หาปริมาณน้ำในสารตัวอย่าง (Karl Fisher) ในส่วนของความเข้มข้นของเมทานอลจะไม่วิเคราะห์เนื่องจากตั้งสมมุติฐานว่าเมทานอลที่เข้าทำปฏิกิริยามากเกินพอ และเนื่องจากเมทานอลเป็นสารที่ระเหยง่าย ดังนั้นจึงยากต่อการวัดความเข้มข้นและควบคุมการระเหยในระหว่างการเก็บตัวอย่าง

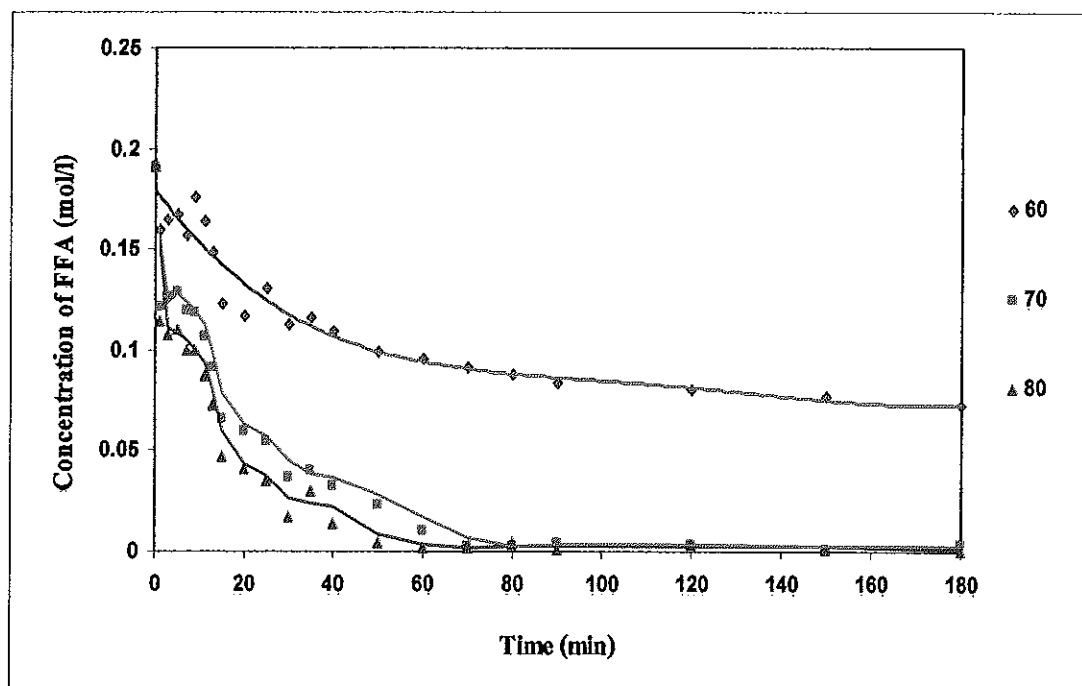
(1) การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ

กรดไขมันอิสระเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อเวลาผ่านไปความเข้มข้นจะลดลง ซึ่งผลแสดงดังภาพประกอบที่ 21 และ 22



ภาพประกอบที่ 21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:40 อุณหภูมิ 70 °C

จากภาพประกอบที่ 21 จะสังเกตเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิคงที่ 70 °C เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล ที่อัตราส่วนเชิงโมลสูงความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระลดลงเร็วกว่าที่อัตราส่วนเชิงโมลต่ำ และยังสามารถเห็นว่าความเข้มข้นลดลงอย่างรวดเร็วในตอนเริ่มต้นและเมื่อเวลาผ่านไปความเข้มข้นจะค่อย ๆ คงที่

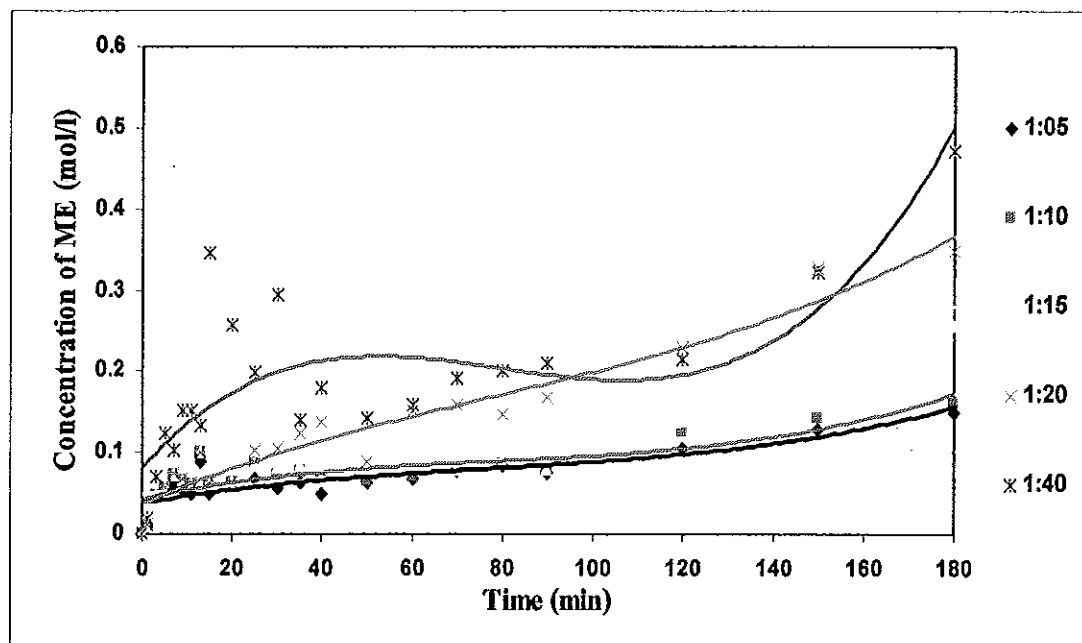


ภาพประกอบที่ 22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 °C, 70 °C และ 80 °C อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40

จากภาพประกอบที่ 22 จะสังเกตได้ว่าที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40 ทำการเปลี่ยนอุณหภูมิ พบว่าที่อุณหภูมิ 70 °C และ 80 °C ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระลดลงใกล้เคียงกันและลดลงอย่างรวดเร็วในขณะที่อุณหภูมิ 60 °C ความเข้มข้นลดลงอย่างช้า ๆ ซึ่งอาจจะเกิดจากที่ 70 °C และ 80 °C เป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าจุดเดือดของเมทานอล จึงทำให้การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นไม่แตกต่างกันมากนัก

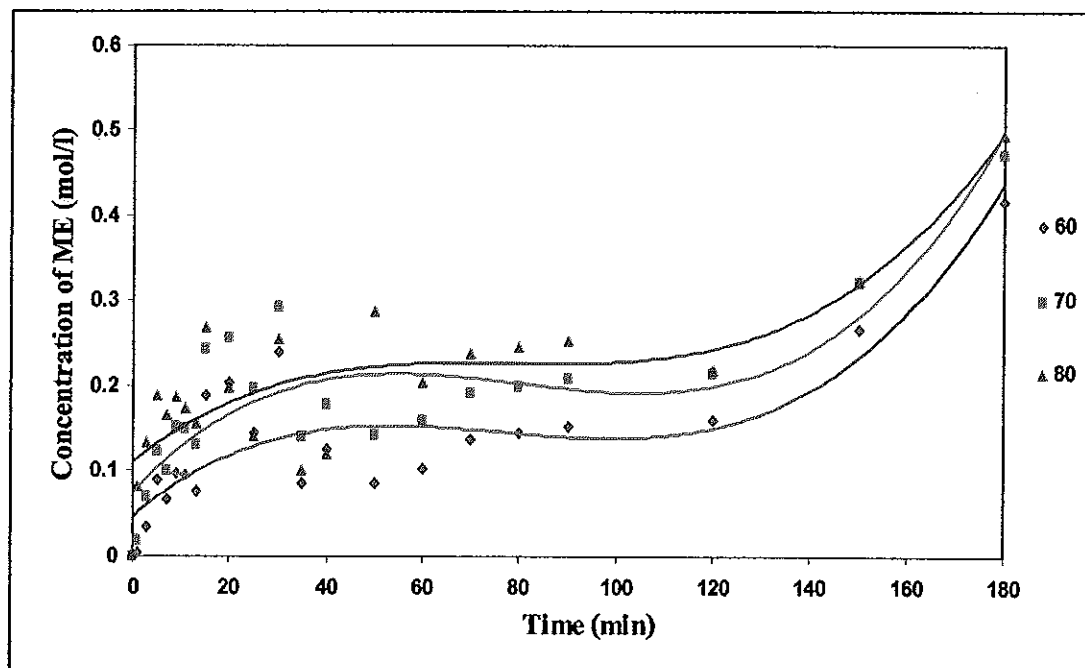
(2) การเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์

เมทิลเอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระและเมทานอล ซึ่งผลแสดงดังภาพประกอบที่ 23 และ 24



ภาพประกอบที่ 23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:40 อุณหภูมิ 70 °C

จากภาพประกอบที่ 23 จะสังเกตเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิคงที่ 70 °C เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล ที่อัตราส่วนเชิงโมลสูงความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นได้รวดเร็วกว่าที่อัตราส่วนเชิงโมลดำ ซึ่งที่อัตราส่วนเชิงโมลเป็น 1:5 และ 1:10 ความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นใกล้เคียงกัน ส่วนที่อัตราส่วนเชิงโมลเป็น 1:20 และ 1:30 ความเข้มข้นเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับการทดลองของ Marchetti และคณะ (2007) ซึ่งกล่าวว่าที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลสูงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นจะเกิดขึ้นได้เร็วกว่าที่อัตราส่วนเชิงโมลดำ

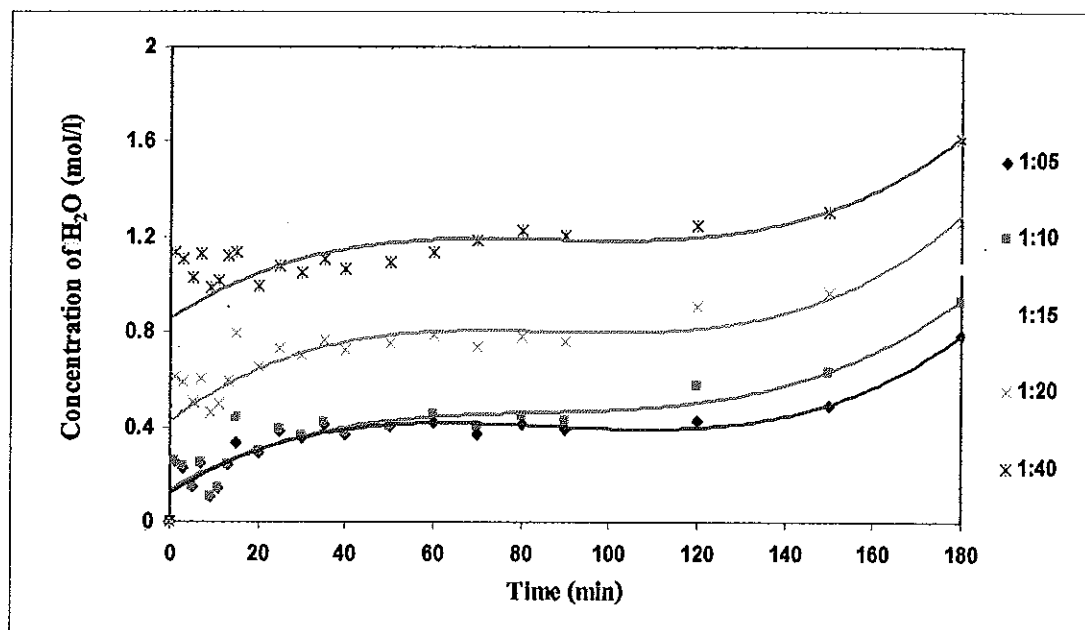


ภาพประกอบที่ 24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 °C, 70 °C และ 80 °C อัตราส่วนเชิง โมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40

จากภาพประกอบที่ 24 จะสังเกตได้ว่าที่อัตราส่วนเชิง โมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40 ทำการเปลี่ยนอุณหภูมิ พบว่าความเข้มข้นของเมทานอลเพิ่มขึ้นตามเวลาและเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการเพิ่มขึ้นของเมทิลเอสเทอร์ก็เพิ่มขึ้นด้วยแต่มีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นที่ใกล้เคียงกัน

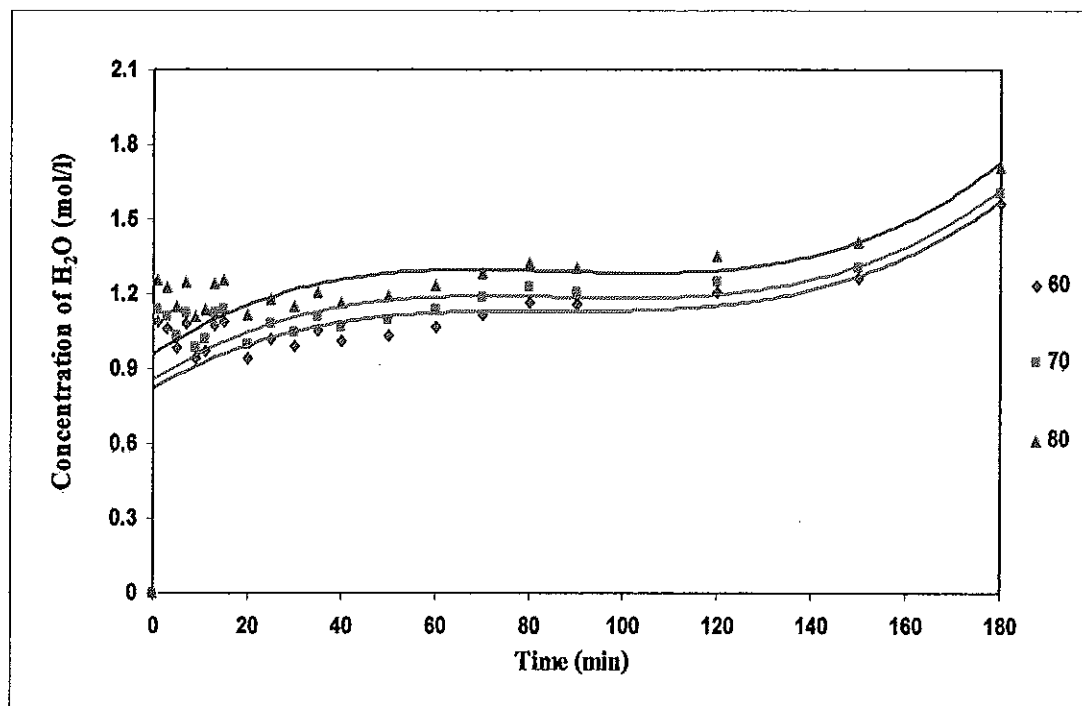
(3) การเปลี่ยนแปลงของน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา

น้ำเป็นผลิตภัณฑ์อีกตัวหนึ่งที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระและเมทานอล ซึ่งผลแสดงดังภาพประกอบที่ 25 และ 26



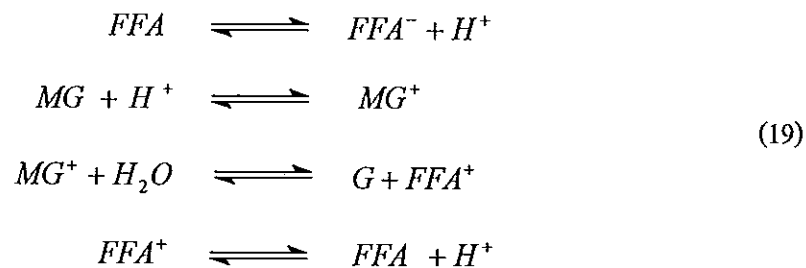
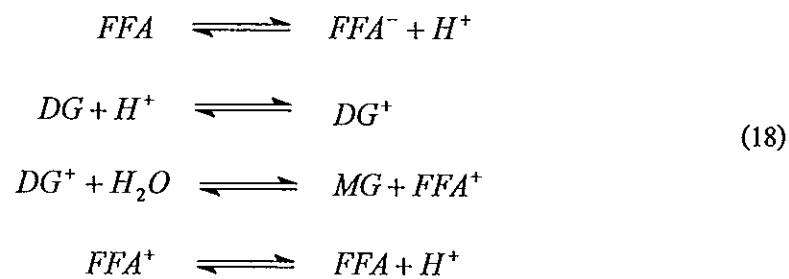
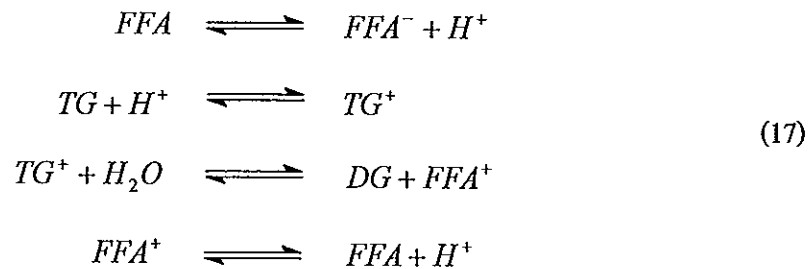
ภาพประกอบที่ 25 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างน้ำที่เกิดขึ้นกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:5, 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:40 อุณหภูมิ 70 °C

จากภาพประกอบที่ 25 จะสังเกตเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิคงที่ 70 °C เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล พบว่าน้ำเพิ่มขึ้นตามเวลาและเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล และมีแนวโน้มการเพิ่มขึ้นแบบเดียวกัน และเมื่อทำการเปลี่ยนอุณหภูมิโดยใช้อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40 ปริมาณน้ำก็ยังเพิ่มขึ้นตามเวลาและเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 26



ภาพประกอบที่ 26 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของน้ำที่เกิดขึ้นกับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 °C, 70 °C และ 80 °C อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40

จากการทดลองสังเกตเห็นได้ว่าในขณะที่ % Conversion ของกรดไขมันมีแนวโน้มคงที่แต่ % Conversion ของเมทิลเอสเทอร์และน้ำมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทั้ง ๆ ที่ควรจะคงที่ด้วยเช่นกัน ทั้งนี้อาจเกิดขึ้นเนื่องจากการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ของไตรกลีเซอไรด์ (TG) ไดกลีเซอไรด์ (DG) และโมโนกลีเซอไรด์ (MG) โดย Minami และ Saka, 2006 ได้ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการไฮโดรไลซิสของเมทานอลโดยการผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอนโดยใช้เมทานอลในสถานะวิกฤต (Supercritical Methanol) ซึ่งผลของการไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ใน Subcritical ของน้ำ พบว่า ในการไฮโดรไลซิสของน้ำมันหรือไขมันจะประกอบด้วย 3 ขั้นตอน คือ 1 โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ถูกไฮโดรไลต์เป็น 1 โมเลกุลของไดกลีเซอไรด์ และ 1 โมเลกุลของกรดไขมัน (FFA) ในทำนองเดียวกัน 1 โมเลกุลของไดกลีเซอไรด์ ถูกไฮโดรไลต์เป็น 1 โมเลกุลของโมโนกลีเซอไรด์ และ 1 โมเลกุลของกรดไขมัน (FFA) และ 1 โมเลกุลของโมโนกลีเซอไรด์ถูกไฮโดรไลต์เป็น 1 โมเลกุลของกลีเซอไรด์ และ 1 โมเลกุลของกรดไขมัน (FFA) ดังสมการที่ 17, 18 และ 19



ที่มา : Minami และ Saka (2006)

อย่างก็ตามถ้าเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับก็จะเกิดขึ้นได้ในระบบ ซึ่งปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเกิดขึ้นได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่ทำให้ % Conversion ของเมทิลเอสเทอร์และน้ำมันแวนิลินไม่คงที่

4.3.2 อัตราการเกิดปฏิกิริยา

(1) ข้อสมมติฐานของการทำปฏิกิริยา

- (1.1) ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นแบบย้อนกลับได้
- (1.2) สารมีการผสมกันได้ดี (Well Mix) และเหมือนกันทุกจุด

(1.3) อัตราส่วนของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลสูงพอที่จะทำให้เมทานอลมากเกินไป (Excess) จนทำให้ความเข้มข้นของเมทานอลคงที่ตลอดกระบวนการ

(1.4) กำหนดให้ในกระบวนการมีเพียงปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันเพียงอย่างเดียวไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียงหรือปฏิกิริยาอื่น ๆ

(1.5) การคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะคิดโดยคิดเป็นปฏิกิริยาโดยรวม (Overall reaction)

(2) ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสนใจอัตราการหายไปของกรดไขมันอิสระ (FFA) ซึ่งอัตราการหายไปของกรดไขมันอิสระจากสมการที่ 16 สามารถเขียนได้เป็น

$$-r_{RCOOH} = -\frac{d[RCOOH]}{dt} = k_{fw}[RCOOH]^{\alpha}[CH_3OH]^{\beta} - k_{br}[RCOOCH_3]^{\gamma}[H_2O]^{\lambda} \quad (9)$$

เนื่องจากความเข้มข้นของเมทานอลมากเกินไป ดังนั้นสมการ (9) สามารถเขียนใหม่ได้เป็น

$$-r_{RCOOH} = K[RCOOH]^{\alpha} - k_{br}[RCOOCH_3]^{\gamma}[H_2O]^{\lambda} \quad (20)$$

$$-r_{FFA} = K[FFA]^{\alpha} - k_{br}[ME]^{\gamma}[H_2O]^{\lambda} \quad (21)$$

โดยที่ [FFA] คือ [RCOOH] ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (mol/l)

[ME] คือ [RCOOCH₃] ความเข้มข้นของเมทิลเอสเตอร์ (mol/l)

K คือ $k_{fw}[RCOOH]^{\alpha}$ ค่าคงที่

k_{br} คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาย้อนกลับ

$-r_{FFA}$ คือ อัตราการหายไปของ FFA (mol/l.min)

จากสมการค่า K เป็นค่าคงที่ที่เกิดจากผลคูณของ ค่าคงที่ปฏิกิริยาไปข้างหน้ากับ ความเข้มข้นของเมทานอล โดยกำหนดให้เมทานอลเข้าสู่กระบวนการมากเกินไป

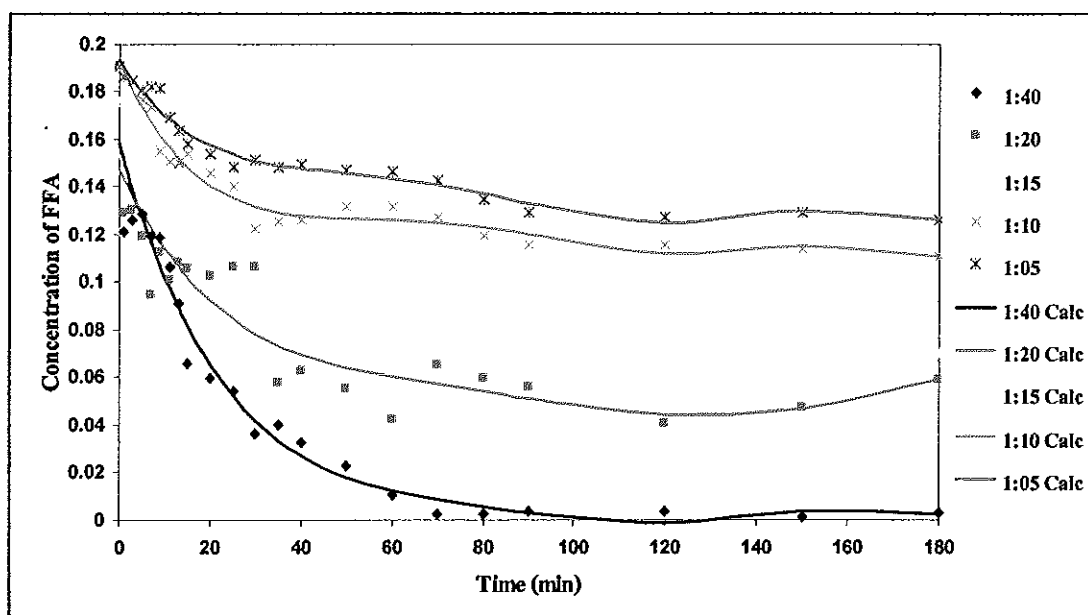
จากการเก็บข้อมูลจะใช้วิธีการหาสมการ Polynomial กำลัง 5 รูปแบบสมการคือ

$$C_{FFA} = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3 + a_4t^4 + a_5t^5$$

โดยใช้โปรแกรม Polymath 6.0 professional ในส่วนของ Regression จากนั้นทำการหาค่า Polynomial Derivative เทียบกับเวลา $\left(\frac{dC_{FFA}}{dt}\right)$ ผลแสดงดังตารางที่ 9 และ 10 ภาพประกอบที่ 27 และ 28

ตารางที่ 9 แสดงผลที่ได้จากการทำ Polynomial Regression ที่อุณหภูมิ 70 °C อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH ต่าง ๆ

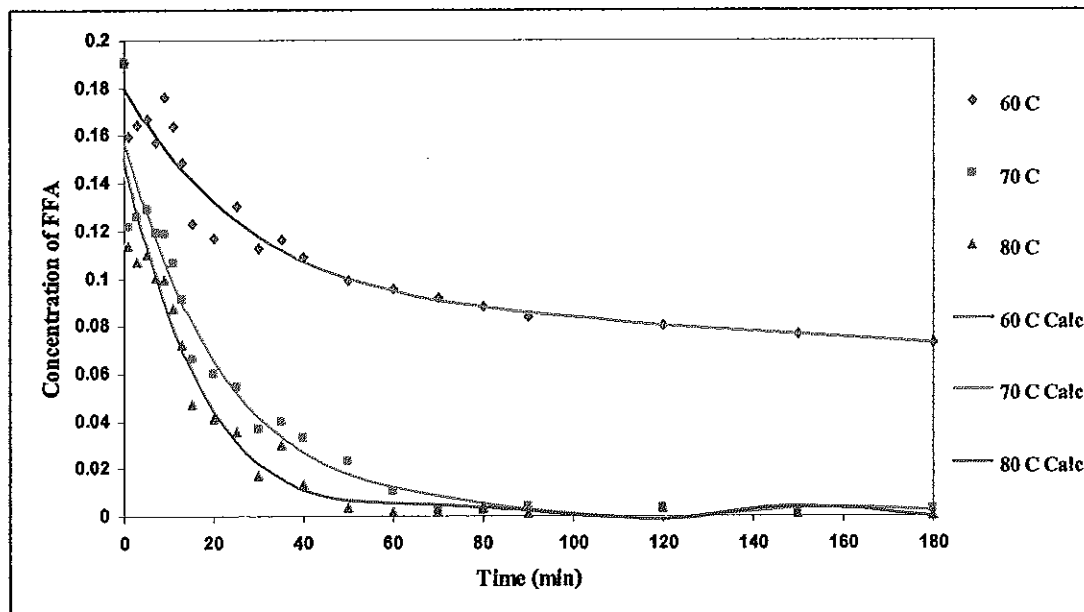
ค่าคงที่	อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH				
	1:5	1:10	1:15	1:20	1:40
a_0	1.93E-01	1.93E-01	1.78E-01	1.48E-01	1.58E-01
a_1	-3.04E-03	-4.37E-03	-5.15E-03	-4.07E-03	-6.78E-03
a_2	8.06E-05	1.12E-04	1.17E-04	7.89E-05	1.30E-04
a_3	-1.05E-06	-1.35E-06	-1.29E-06	-7.98E-07	-1.30E-06
a_4	6.17E-09	7.40E-09	6.74E-09	3.86E-09	6.41E-09
a_5	-1.31E-11	-1.50E-11	-1.33E-11	-6.94E-12	-1.22E-11
R^2	9.70E-01	9.68E-01	9.52E-01	8.19E-01	9.56E-01



ภาพประกอบที่ 27 แสดงความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่ได้จากการวัดจริงและจากการการใช้ Polynomial Regression กับเวลาที่อุณหภูมิ 70 °C อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH ต่าง ๆ

ตารางที่ 10 แสดงผลที่ได้จากการทำ Polynomial Regression ที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมัน ปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ค่าคงที่	อุณหภูมิ		
	60 °C	70 °C	80 °C
a_0	1.80E-01	1.58E-01	1.50E-01
a_1	-3.22E-03	-6.78E-03	-8.26E-03
a_2	4.83E-05	1.30E-04	1.84E-04
a_3	-3.93E-07	-1.30E-06	-1.96E-06
a_4	1.63E-09	6.41E-09	9.98E-09
a_5	-2.69E-12	-1.22E-11	-1.92E-11
R^2	9.37E-01	9.56E-01	9.39E-01



ภาพประกอบที่ 28 แสดงความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่ได้จากการวัดจริงและจากการการใช้ Polynomial Regression กับเวลา ที่อัตราส่วนเชิง โมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อ เมทานอลเป็น 1:40 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

จากนั้นนำผลที่ได้หาค่าอัตราการหายไปของกรดไขมันอิสระ $\left(-\frac{dC_{FFA}}{dt}\right)$ และใช้

โปรแกรม Polymath 6.0 professional ในส่วนของ Regression เพื่อคำนวณหาอัตราการหายไปของ กรดไขมันอิสระ และค่าคงที่ของปฏิกิริยา ผลแสดงดังตารางที่ 11 และ 12 โดยในโปรแกรม Polymath 6.0 professional ข้อมูลดิบที่จะต้องใช้คือ ค่าอัตราการหายไปของกรดไขมันอิสระ $\left(-\frac{dC_{FFA}}{dt}\right)$ ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (C_{FFA}) ความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น (C_{ME}) และ ความเข้มข้นน้ำ (C_{H_2O}) ที่เวลาต่าง ๆ

ตารางที่ 11 แสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 °C อัตราส่วนเชิง โมลของ CPO:MeOH ต่าง ๆ

ค่าคงที่	อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล (CPO:MeOH)				
	1:5	1:10	1:15	1:20	1:40
K	1.254	0.186	0.114	0.039	0.042
α	3.572	2.010	1.621	0.963	0.936
k_{bw}	2.212E-03	2.158E-03	1.990E-03	3.036E-03	8.759E-04
γ	0.164	-0.071	-0.199	-0.069	0.140
λ	0.556	0.090	1.330	0.425	-8.336
R^2	0.939	0.903	0.991	0.986	0.976

ตารางที่ 12 แสดงค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิง โมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ค่าคงที่	อุณหภูมิ (°C)		
	60	70	80
K	0.017	0.042	0.045
α	1.000	0.936	0.833
k_{bw}	4.171E-04	8.759E-04	1.138E-03
γ	-0.001	0.140	0.209
λ	2.780	-8.336	-1.792
R^2	0.764	0.976	0.957

จากตารางที่ 11 และ 12 พบว่าอันดับปฏิกิริยาไม่ได้เป็นจำนวนเต็ม ซึ่งอาจจะเกิดขึ้นได้และพบว่าค่า K มากกว่า k_{bw} ซึ่งสามารถกล่าวได้ว่าปฏิกิริยาไปข้างหน้าเกิดขึ้นได้ดีกว่าปฏิกิริยาย้อนกลับ ซึ่ง $K = \frac{k_f}{k_r}[\text{RCOOH}]^u$ จากสมมติฐานได้กำหนดให้เมทานอลมากเกินไป

(Excess) จนทำให้ความเข้มข้นของเมทานอลคงที่ตลอดกระบวนการ แต่ในทางปฏิบัติจริง ๆ เมทานอลมีโอกาสเกิดการระเหยได้

จากตารางที่ 11 พบว่าที่อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH เป็น 1:5, 1:10 และ 1:15 ค่าคงที่ปฏิกิริยาไปข้างหน้ามีค่าลดลง ซึ่งในทางปฏิบัติเมื่ออัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH สูงขึ้นปฏิกิริยาไปข้างหน้าเกิดขึ้นได้ดี นั่นหมายความว่าค่าคงที่ปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะต้องเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH แต่ผลที่ได้จากการ Regression พบว่าค่าคงที่ปฏิกิริยาไปข้างหน้ามีค่าลดลง ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากอัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH ไม่สูงมากเกินไปจนสามารถกำหนดให้ความเข้มข้นของเมทานอลคงที่ แต่ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:20 และ 1:40 ค่าคงที่ปฏิกิริยาไปข้างหน้าเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนเชิงโมลที่เพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกันทั้งในทางทฤษฎีและทางปฏิบัติ ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะกำหนดให้ที่อัตราส่วนเชิงโมลที่สูงพอจนทำให้เมทานอลในกระบวนการมากเกินไป

จากการ Regression เพื่อหาสมการในการเกิดปฏิกิริยาพบว่า R^2 มีค่าเข้าใกล้ 1 แต่ในบางชุดข้อมูลค่า R^2 ไม่เข้าใกล้ 1 ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากในข้อสมมติฐานได้กำหนดให้ในกระบวนการมีเพียงปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันเพียงอย่างเดียว ไม่มีปฏิกิริยาข้างเคียงหรือปฏิกิริยาอื่น ๆ ซึ่งในความเป็นจริงแล้วในระบบอาจมีปฏิกิริยาอื่น ๆ เกิดขึ้นได้ เนื่องจากในระบบยังมีไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และโมโนกลีเซอไรด์ที่สามารถทำปฏิกิริยาได้ ความเข้มข้นที่วัดได้จึงอาจมาจากการทำปฏิกิริยาอื่น ๆ ด้วยเช่นกัน โดยเฉพาะความเข้มข้นของน้ำที่เกิดในระบบไม่ได้เกิดจากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันอย่างเดียวแต่ยังมีปฏิกิริยาการไฮโดรไลซิสดังที่ Minami และ Saka (2006) ได้ทำการศึกษาไว้

เมื่อพิจารณาค่า K พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น K มีค่าเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามทฤษฎี นั่นคือ ค่า K แปรผันตามอุณหภูมิ

(3) พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (Energies of activation) และแฟกเตอร์ความถี่ (Frequency Factor)

ในการหาพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา และแฟกเตอร์ความถี่จะใช้สมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation) ได้กล่าวถึงค่าคงที่ปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังสมการ

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (10)$$

เมื่อ E_a คือ พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (J/mol)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (เท่ากับ 8.314 J/K.mol)

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

e คือ ฐานของลอการิทึมธรรมชาติ

A คือ ความถี่ของการชน เรียกว่าแฟกเตอร์ความถี่ (Frequency Factor)

มีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างพอควรสำหรับแต่ละปฏิกิริยา

เขียนสมการนี้ใหม่ในรูปของลอการิทึมธรรมชาติ ดังนี้

$$\ln k = \ln A e^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

สังเกตว่าสมการที่ (11) เขียนเป็นสมการเส้นตรงได้ คือ

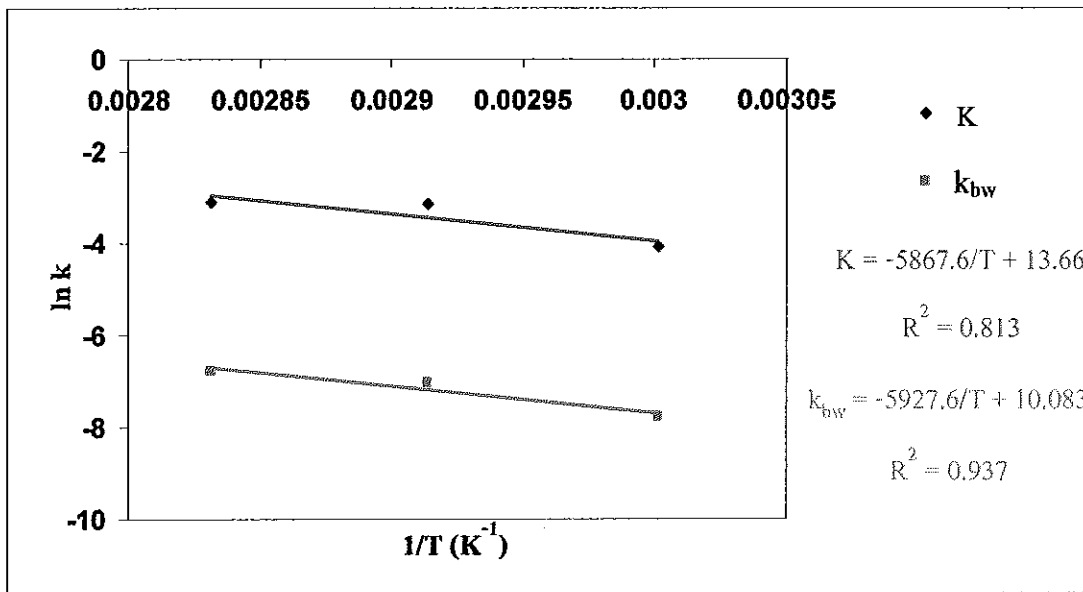
$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T} + \ln A \quad (12)$$

$$y = mx + b \quad (13)$$

$$\text{โดยที่ } y = \ln k, m = \left(-\frac{E_a}{R} \right), x = \frac{1}{T}, b = \ln A$$

ดังนั้น เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $\frac{1}{T}$ จะได้เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ

$$\left(-\frac{E_a}{R} \right) \text{ และมีจุดตัดแกน } y \text{ เท่ากับ } \ln A$$



ภาพประกอบที่ 29 แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $\ln k$ กับ $\frac{1}{T}$ ที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมัน
ปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40

ตารางที่ 13 แสดงค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาและแฟกเตอร์ความถี่ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ
น้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40

ค่าคงที่	A	E_a (kJ/mol)	R^2
K	855978.04	48.78	0.813
k_{bw}	23932.68	49.28	0.937

จากตารางที่ 11 พบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาไปข้างหน้าต่ำกว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาย้อนกลับ ดังนั้นปฏิกิริยามีโอกาสไปข้างหน้ามากกว่าย้อนกลับ เนื่องจากจะต้องใช้พลังงานสูงกว่าที่จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดการย้อนกลับ และจากค่าแฟกเตอร์ความถี่หรือเรียกว่า ความถี่ของการชนของปฏิกิริยาไปข้างหน้ามีค่าน้อยกว่าปฏิกิริยาย้อนกลับซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการทำปฏิกิริยา คือ มีการชนกันน้อยก็มีโอกาสเกิดปฏิกิริยาได้ ดังนั้นจะพบว่าค่าของพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาและแฟกเตอร์ความถี่มีความสอดคล้องกัน คือ ในปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะมีค่าน้อยกว่าปฏิกิริยาย้อนกลับ ซึ่งผลการทดลองมีความสอดคล้องกับ

Berrios และคณะ (2007) โดยทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันเมล็ดทานตะวัน ซึ่งใช้กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์และแฟกเตอร์ความถี่ของปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งที่ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเพิ่มขึ้นด้วย แสดงดังตารางที่ 14

ตารางที่ 14 แสดงค่าแฟกเตอร์ความถี่และพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันสำหรับการผลิตไบโอดีเซล

k_{fw}			k_{bw}			Reference
A	E_a (kJ/mol)	R^2	A	E_a (kJ/mol)	R^2	
8.56×10^5	48.78	0.813	2.39×10^4	49.28	0.937	งานวิจัยฉบับนี้
2.87×10^6	50.75	0.999	37.07	31.01	0.932	¹ Berrios และคณะ, 2007
3.91×10^5	44.56	0.997	7.07×10^2	42.76	0.932	² Berrios และคณะ, 2007

หมายเหตุ 1 คือ การทำปฏิกิริยาที่ 5% H_2SO_4

2 คือ การทำปฏิกิริยาที่ 10% H_2SO_4

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HPW บน Al_2O_3 สามารถยืนยันได้จากลักษณะทางกายภาพ โดยใช้เทคนิค XRD และ FT-IR โดยพบว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์ การโหลด (% Loading) HPW บน Al_2O_3 สูงขึ้นจะพบปริมาณ HPW มากขึ้น

5.2 การศึกษาปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน

การศึกษาปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเมทานอลโดยใช้ฟอสโฟทังสเตนิก แอซิด บนอะลูมิเนียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นตามเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ HPW บน Al_2O_3 ซึ่งเมื่อตัวแปรอื่นคงที่ทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล พบว่าเมทิลเอสเตอร์เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนเชิงโมลและพบว่าที่อัตราส่วนเชิงโมลเดียวกันเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทำให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้าเกิดขึ้นได้ดีกว่าปฏิกิริยาย้อนกลับ สภาวะที่เหมาะสมต่อการทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน คืออัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:40 อัตราส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา 30% $\text{HPW}/\text{Al}_2\text{O}_3$ คือน้ำมันปาล์มดิบเป็น 1:6.25 กรัม ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 80 °C เป็นเวลา 40 นาที สามารถลดกรดไขมันอิสระได้ร้อยละ 92 ซึ่งทำให้กรดไขมันอิสระน้อยกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน พบว่าที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:20 และ 1:40 สามารถใช้การคิดอัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยรวมได้ โดยอันดับปฏิกิริยาเทียบกับกรดไขมันอิสระเท่ากับ 1 ซึ่งที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอลเป็น 1:5, 1:10 และ 1:15 อัตราการเกิดปฏิกิริยามีความแปรปรวนจำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติม จากการทดลองพบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับ 48.78 kJ/mol และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาย้อนกลับเท่ากับ 49.28 kJ/mol ซึ่งค่าคงที่ปฏิกิริยา (K) เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น

5.3 ข้อเสนอแนะ

ในการผลิตเมทิลเอสเทอร์เชิงอุตสาหกรรมจากน้ำมันปาล์มดิบหรือน้ำมันพืชกรดไขมันสูงนั้น มีความน่าสนใจที่ควรศึกษาขั้นตอนเอสเตอริฟิเคชันของกรดไขมันเพื่อลดกรดไขมันอิสระให้ต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยนำนักด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่เป็นของแข็งแล้วจึงทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันด้วยการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่อไป โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองศึกษาปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล เท่ากับ 1:40 สัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 30% HPW/ Al_2O_3 ต่อน้ำมันปาล์มดิบ เท่ากับ 1:6.25 ที่อุณหภูมิ 80 °C พบว่า ไม่เหลือกรดไขมันอิสระในผลิตภัณฑ์ โดยใช้เวลา 1.5 ชั่วโมง แนวคิดการทำปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอนนี้ มีความต้องการเพียงลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าน้อยกว่าร้อยละ 1 เท่านั้น ซึ่งไม่มีความจำเป็นต้องให้ได้ % Conversion ของเมทิลเอสเทอร์สูง ดังนั้นสถานะที่ทำการทดลองจึงมีความเป็นไปได้ที่จะลดแฟกเตอร์การผลิตให้มีต้นทุนลดลง เช่น ลดอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง ลดเวลาในการทำปฏิกิริยา ลดสัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล ลดสัดส่วนโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมันปาล์มดิบ เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับเอสเตอริฟิเคชันที่เป็นของแข็งซึ่งใช้ในงานวิจัย เมื่อทำการโหลดแล้วควรเก็บไว้ในโถสุญญากาศ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการดูดซับน้ำที่มีอยู่ในอากาศค่อนข้างสูง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ควรมีความสามารถในการยึดเกาะอนุภาคซึ่งกันและกันสูง เพราะหากในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันต้องใช้ในการกวนเพื่อให้เกิดการสัมผัสที่ดี จะทำให้มีตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนหลุดออกเป็นอนุภาคเล็กๆ แว่นลอยในชั้นน้ำมันซึ่งจะต้องแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ด้วย

ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาส่งสำคัญ คือ การควบคุมระบบ และความแม่นยำในการวิเคราะห์ความเข้มข้น ซึ่งในงานวิจัยนี้ระบบที่ใช้เป็นสารละลายง่าย คือ เมทานอล ชนิด Commercial grade ในการคั่งและเก็บตัวอย่างอาจจะทำให้เกิดการระเหยของเมทานอล ดังนั้นควรเก็บสารไว้ในที่อุณหภูมิต่ำ และในการวิเคราะห์ปริมาณน้ำ ถ้าใช้เมทานอล ชนิด Commercial grade จะมีน้ำปนมากับระบบ ดังนั้นในการคำนวณจะต้องคำนึงถึงจุดนี้ด้วย

การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของเมทานอล โดยให้ความร้อนแก่น้ำมันปาล์มดิบจนถึงอุณหภูมิที่ต้องการก่อนระยะเวลาหนึ่ง เมื่อทำการใส่เมทานอลลงในระบบจะพบว่า อุณหภูมิเริ่มต้นจะลดต่ำลงเนื่องจากการถ่ายเทความร้อนของเมทานอลและถ้าอุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของเมทานอลมากเกินไปจะทำให้ความร้อนส่วนหนึ่งกลายเป็นความร้อนของการกลายเป็นไอของเมทานอล ดังนั้นระบบควรเป็นระบบปิดที่สมบูรณ์ และจะต้องระวังถึงความดันไอที่เกิดขึ้น

เอกสารอ้างอิง

- กลุ่มสื่อส่งเสริมการเกษตร สำนักพัฒนาการถ่ายทอดเทคโนโลยีกรมส่งเสริมการเกษตร. 2547.
ไบโอดีเซล น้ำมันเชื้อเพลิงจากพืช. energy plus ฉบับที่ 1 ประจำเดือนมกราคม – มีนาคม.
- คณะกรรมการพลังงาน สถาบันราษฎร. 2545. พลังงานทดแทน เอทานอล และไบโอดีเซล.
- ชาคริต ทองอุไร, สันหัชชัย ถิ่นพิบูล, จรัญ บุญกาญจน์ และพิมพ์พรณ เกียรติชิมกุล. 2544. การผลิต
ไบโอดีเซลจากผลิตภัณฑ์ปาล์มน้ำมัน, ว. สงขลานครินทร์ วทท. 23(ฉบับพิเศษ): 831-841.
- แซง เรย์มอน. 2544. เคมี เล่ม 1.สำนักพิมพ์แมคกรอฮิว, กรุงเทพฯ.
- วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา. 2544. จลนพลศาสตร์และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์. สมาคมส่งเสริม
เทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), กรุงเทพฯ.
- ศิริพร ค่านคร. 2544. ไบโอดีเซล พลังงานเพื่อทางเลือกของชาติ, วิศวกรรมศาสตร์. 110-116.
- เอกสารประกอบการประชุมสัมมนาเชิงปฏิบัติการแผนยุทธศาสตร์ปาล์มน้ำมัน(ปี2545-2549),
สำนักงานเศรษฐกิจ การเกษตร, 2545.
- Angelo C. Pinto *et al.* 2005. Biodisel : An Overview. J.Braz.Chem.Soc. 16 : 1313-1330.
- A.S., Ramadhas, S., Jayaraj. 2005. Biodiesel production from FFA rubber seed oil. Fuel, 84 : 335-
340.
- Cheng sit foon, Choo yuen may, Ma ah ngan and Chuah cheng hock. 2004. Kinetics study on
transesterification of palm oil. J. Oil Palm Research, 16(2) : 19-29.
- D. Darnoko and Munir Cheryan, 2000. Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch
Reactor. JAOCS 19574 (77) : 1263-1267.

- Edward C.*et al.* 2001. Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butanol extraction and fuel properties. *Process Biochemistry*. 37 : 65-71.
- Eiji Minami, Shiro Saka. 2006. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel* 85:2479–2483.
- Fogler, Scott H. 1999. *Elementarys of Chemical Reaction Engineering*. 3rd ed; Prentice Hall International Series.
- H.Nouredium and D. Zhu.1997. Kinetics of Transesterfication of Soybean Oil.*Biocatalysis*,74 : 1457-1463.
- J.M. Marchetti, V.U. Miguel, A.F. Errazu. 2007. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel*. 86 : 906-910.
- José A. Dias, Ednéia Caliman, Sílvia C.L. Dias, Mônica Paulo, Antonio Thyrso C.P. de Souza. 2003. Preparation and characterization of supported $H_3PW_{12}O_{40}$ on silica gel: a potential catalyst for green chemistry processes. *Catalysis Today* 85 : 39–48.
- Lina, Y., Yutai, Qi, Xingdong, Y., Jian S., and Jiman, K. 2005. Direct synthesis characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropolyacid $H_3PW_{12}O_{40}$. *J. Molecular Catalysis.*, 229 : 199–205.
- M. Di Serio , R. Tesser, M. Dimiccoli, F. Cammarot, M. Nastasi and E.2005. Santacesaria. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. *J. Molecular Catalysis*, 239 : 111–115.
- M. Berrios J. Siles M.A. Martín and A. Martín. 2007. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil, *Fuel*.

- Marchetti J.M. , Miguel V.U., Errazu A.F. 2007. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel* 86 : 906–910.
- Mizuno and Misono. 1998. Heterogeneous Catalysis. *Chemical Reviews*, 98(1) : 200-201.
- Oluwaniyi, O O, Ibiyemi, S A. 2003. Efficacy of Catalysts in the Batch Esterification of the Fatty Acids of *Thevetia Peruviana* Seed Oil. *J. Appl. Sci. Environ. Mgt*, 7(1) : 15-17.
- Richard M. Felder and Ronald W. Rousseau. 1986. *Elementary Principles of Chemical Process*. 2nd ed; North Carolina USA.
- Shannugam, S., Viswanathan, B. and Varadarajan ,T.K. 2004. Esterification by solid acid catalysts—a comparison. *J. Molecular Catalysis* , 223 : 143-147 .
- Tang, T S, 2002. Fatty acid composition of edible oils in the mala Malaysian market with special reference to trans –fatty acids. *J,Oil Palm Research*, 14 (1): 1-8.
- Thijs, A., Peters, Nieck E. Benes, Anders, H. and Jos T.F. Keurentjes.2006. Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol . *Applied Catalysis .*, 297 :182-188.
- Xin, C., Zheng, X., and Toshio, O.1999. Liquid phase esterification of acrylic acid with 1-butanol catalyzed by solid acid catalysts. *Applied Catalysis.*,180 : 261-269.
- Yu Seung Kim *et al.* 2003. Fabrication and characterization of heteropolyacid ($H_3PW_{12}O_{40}$) / directly sulfonatedpoly (arylene ether sulfone) copolymer composite membranes for higher temperature fuel cell application. *J.Mem Sci.* 212 : 263-282.

Chemexper. "Aluminium oxide". Available online:

<http://www.chemexper.com/chemicals/supplier/cas/1344-28-1.html> Feb. 15, 06.

Mallinckrodt Baker, Inc. "MSDS Material Safety Data Sheet". Available online:

<http://www.jtbaker.com/msds/englishhtml/p4182.htm>. Nov. 29, 06.

National Metal and Materials Technology Center. "X-ray Diffraction Technique". Available

online: http://www.mtec.or.th/th/labs/xrd&xrf/xrd_tech.html Mar. 7, 06.

The national science foundation. "acid catalyst". Available online:

<http://www.people.virginia.edu/~davis/acid%20catalysis.htm> Nov. 12, 06.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

วิธีการวิเคราะห์

1. การวิเคราะห์ปริมาณน้ำในน้ำมันด้วยวิธี Karl Fisher

Karl Fisher เป็นชื่อนักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมันที่ เป็นผู้คิดค้นวิธีวิเคราะห์หาความชื้นขึ้นจึงได้รับเกียรติให้เป็นชื่อเครื่องมือ สามารถหาความชื้นได้ทั้งตัวอย่างที่เป็นของเหลวของแข็งและแก๊สได้ เป็นวิธีที่สะดวกและใช้เวลาในการวิเคราะห์สั้น จึงได้รับความนิยมมากในปัจจุบัน เช่น งานทางด้านเภสัชศาสตร์ ทางปิโตรเลียม เป็นต้น

Karl Fisher เป็นเครื่องวัดปริมาณน้ำตัวอย่าง โดยฉีดสารตัวอย่างลงไปในสารละลายไอโอไดด์ ทำให้ไอโอไดด์เกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนให้แก่สารละลายแคโทไลต์ ซึ่งในสารละลายแคโทไลต์จะมีไฮโดรเจนไอออนอยู่ ทำให้เมื่อไฮโดรเจนไอออนรับอิเล็กตรอนจะกลายเป็นแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเครื่อง Karl Fisher นี้ จะวัดปริมาณน้ำจากปริมาณอิเล็กตรอนที่ไอโอไดด์สูญเสียไป

Karl Fischer Titration เป็นหลักการวิเคราะห์หาปริมาณน้ำในตัวอย่าง โดยเริ่มต้นจากระบบการทำงานต้องไตเตรตน้ำในตัวทำละลายให้หมดไปก่อน (Pretitration) จากนั้นหาอัตราการแพร่ของน้ำในอากาศว่าเข้าสู่ระบบปริมาณเท่าไร (Drift หรือ Blank ของระบบ) และสุดท้ายจึงทำการฉีดตัวอย่าง ผลการวิเคราะห์เป็นที่น่าเชื่อถือ เนื่องจาก

1. ได้ทำการหาค่า Drift หรือ Blank ของระบบ
2. นำสารมาตรฐานมาทดสอบหาปริมาณน้ำที่แน่นอนแล้ว

ขั้นตอนการทำงาน

1. การเตรียมสารละลายใน Titration Beaker

1.1 การเติมน้ำยา Karl Fisher ในส่วนที่เป็น Anolyte และ Catholyte

- ตวงน้ำยา Karl Fisher ที่ใช้สำหรับ Anode ลงในส่วนของ Vessel ภายนอกประมาณ 100 มิลลิลิตร
- ตวงน้ำยา Karl Fisher ที่ใช้สำหรับ Cathode ลงในส่วนของ Cell ภายในประมาณ 5 มิลลิลิตร

- ปิดช่องต่างๆให้สนิทด้วย Desiccator Tube หรือฝาจุสำหรับใส่สารตัวอย่าง

1.2 ถ้าต้องการเอาสารละลายออกจาก Titration Beaker

- กด Pump Key
- เปิดฝาจุที่ปิดบน Vessel ออก แล้วสอดสาย Suction Tube ลงไปใน Titration Beaker
- กด F3 เพื่อสั่งการทำงานของ Pump, เมื่อ Pump ดูดสารละลายออกจาก Titration Beaker หมดแล้ว ให้ดึงสาย Suction Tube ขึ้น แล้วกด F3 หยุดการทำงานของ Pump

2. เริ่มการไตเตรท

การหาปริมาณน้ำในตัวอย่างด้วยเทคนิค Karl Fischer มีขั้นตอนการทำงาน 2 ขั้นตอนด้วยกันคือ

1. Pretitration เป็นการทำให้ น้ำใน Titration Beaker หมดไป

2. การหาปริมาณน้ำในตัวอย่าง

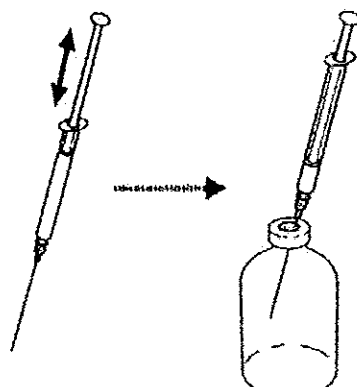
โดยมีขั้นตอนการทำงานดังนี้

- กด RUN Key
- กด F3, OK เครื่องจะเริ่มทำ Pretitration โดยอัตโนมัติ สังเกตหน้าจอจะแสดง Bar Graph เมื่อ Bar Graph เข้าใกล้เส้นแบ่งที่กลางหน้าจอ แสดงว่า น้ำที่มีอยู่ใน Titration Beaker หมดแล้ว และเครื่องจะเข้าสู่ Standby Mode และพร้อมทำงานในขั้นตอนต่อไป
- ในขณะที่เครื่องอยู่ใน Standby Mode เครื่องจะหาค่า Online Drift ตลอดเวลา โดยสามารถทราบค่า Drift จากด้านล่างของหน้าจอ จะแสดงค่า Drift ในหน่วย $\mu\text{g}/\text{min}$ โดยทั่วไป จะรอให้ค่า Drift คงที่ก่อน จึงจะเริ่มทำงานในขั้นตอนต่อไป
- สามารถสังเกตค่า Drift ว่าคงที่หรือไม่ ได้จากลูกศรที่อยู่ด้านล่างค่า Drift
- → แสดงว่าค่า Drift คงที่ สามารถเริ่มการทำงานขั้นตอนต่อไปได้
- ↘ แสดงว่าค่า Drift ไม่คงที่ และกำลังลดลง ไม่ควรเริ่มการทำงานขั้นตอนต่อไป
- ↗ แสดงว่าค่า Drift ไม่คงที่ และกำลังเพิ่มขึ้น ไม่ควรเริ่มการทำงานขั้นตอนต่อไป

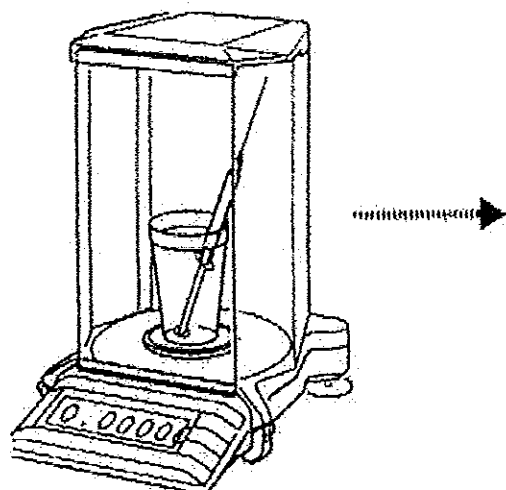
- ขั้นตอนการหาค่าปริมาณน้ำในตัวอย่าง (Sample Mode)

(เครื่องจะต้องอยู่ใน Standby Mode เท่านั้น จึงจะทำงานใน Sample Mode ได้)

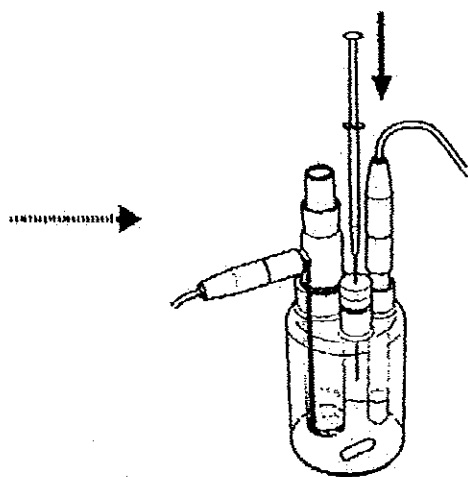
1. กด F3 Sample เลือกหาค่าปริมาณน้ำในตัวอย่าง
2. กด เป็นตัวเลข เพื่อเติมเวลา Mix Time ก่อนเริ่มไตเตรทเพื่อให้สารตัวอย่างละลาย
3. กด F3 OK เพื่อยืนยันการเติมค่า Mix Time
4. กด F3 OK หน้าจอปรากฏข้อความ Please add sample min-max g
5. เติมตัวอย่างลงใน Titration Beaker
- 5.1 ถ้าง Syringe ด้วยตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ 2-3 ครั้ง
- 5.2 ดูดตัวอย่างเข้า Syringe เช็ดปลายเข็มให้แห้งด้วยกระดาษทิชชู



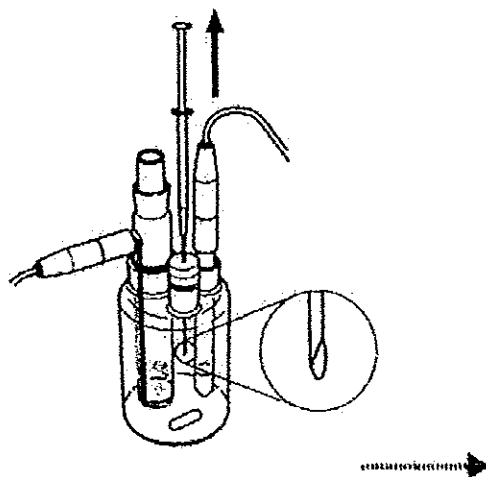
- 5.3 ชั่ง Syringe ในข้อ 5.2 ด้วยเครื่องชั่งละเอียด 4 ตำแหน่ง โดยการกลับด้านของ Syringe วางในบีกเกอร์ ตามรูป แล้วกดปุ่ม Tare ที่เครื่องชั่ง ให้นำปัดเครื่องชั่งปรากฏเลข 0



5.4 จี๊ดตัวอย่างลงใน Titration Cell ผ่าน Septum Stopper



5.5 ขณะฉีดสารตัวอย่าง พยายามอย่าให้มีหยดของตัวอย่างค้างที่ปลายเข็ม ถ้ามีหยดตัวอย่างค้างที่ปลายเข็มให้ฉีดลงใน Titration Cell ให้หมด แล้วดึงที่กดขึ้นมาเล็กน้อย ดูในรูป



5.6 ดึง Syringe ออก แล้วนำไปล้างใหม่จะได้น้ำหนักสารที่ฉีดลงใน Titration Cell

6. กด F3 OK เครื่องจะเริ่มไตเตรท เพื่อหาค่าน้ำ

7. กด F1 Sample

8. กด เป็นตัวเลข เพื่อใส่น้ำหนักตัวอย่างตามที่ขังได้ในข้อ 5.6

9. กด F3 OK เพื่อ Confirm ค่าน้ำหนักของสารตัวอย่าง

เครื่องจะเริ่มไตเตรท ขณะที่เครื่องกำลังทำงานอยู่นั้น สามารถกดเป็น F1/F2 หรือ F3 เพื่อดูข้อมูลในการไตเตรทได้ เช่น ค่า Diff/ค่า mg น้ำ/เวลาที่ใช้ในการไตเตรท เป็นต้น

เมื่อเครื่องไตเตรทเสร็จ จะคำนวณค่าปริมาณน้ำในตัวอย่าง และแสดงผลที่หน้าจอ ถ้าต้องการหาค่าตัวอย่างต่อไป ให้กด F3 OK เครื่องจะกลับไป Standby Mode และสามารถเริ่มการหาค่าตัวอย่างต่อไปได้ทันที

2. การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. สารละลายผสมของ เฮกเซน : ไดเอทิลอีเทอร์ : กรดฟอร์มิก ในอัตราส่วน 50 : 20 : 0.3 (ปริมาตรต่อปริมาตรต่อปริมาตร)
2. สารละลายผสมของ เฮกเซน : เบนซีน ในอัตราส่วน 1 : 1 (ปริมาตรต่อปริมาตร)

วิธีวิเคราะห์

1. ตูตัวอย่างละลายเมทิลเอสเทอร์ 150 มิลลิกรัม ละลายด้วยเฮกเซน 0.75 มิลลิตร
2. เตรียม Quartz rods (silica gel pore coated Chromarod S-III) นำไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไป Blank Scan ด้วย TLC/FID Analyzer ภายใต้สภาวะ 30 วินาทีต่อสแกนอัตราการไหลของแก๊สไฮโดรเจน 160 มิลลิตรต่อนาที และอัตราการไหลของอากาศ 2000 มิลลิตรต่อนาที
3. หยดสารละลายจากข้อ (1) ลงไปประมาณ 1 ไมโครลิตร นำ Quartz rods ไปแช่ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย เฮกเซน : ไดเอทิลอีเทอร์ : กรดฟอร์มิก ในอัตราส่วน 50 : 20 : 0.3 (ปริมาตรต่อปริมาตรต่อปริมาตร) จนกระทั่งสารละลายเคลื่อนที่สูงประมาณ 8 เซนติเมตร (ประมาณ 20 นาที) หลังจากนั้นนำไปแช่ ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย เฮกเซน : เบนซีน ในอัตราส่วน 1 : 1 (ปริมาตรต่อปริมาตร) จนกระทั่งสารละลายเคลื่อนที่สูงประมาณ 10 เซนติเมตร (ประมาณ 30 นาที)
4. นำ Quartz rods ไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที แล้วนำมาสแกนภายใต้สภาวะเดียวกันกับ Blank Scan
5. อ่านผลการวิเคราะห์จากโปรแกรม ChromStar Light โดยผลการทดลองแสดงในรูปเปอร์เซ็นต์ของพื้นที่

3. การหาค่า Free Fatty Acid (FFA) ของน้ำมัน

1. ชั่งน้ำหนักภาชนะ (ขวดชมพู) แทร่ซีโรที่เครื่องชั่ง
2. นำน้ำมันใส่ภาชนะ ชั่งน้ำหนัก โดยใช้ตัวอย่างน้ำมันประมาณ 5.00-6.00 กรัม และบันทึกน้ำหนัก
3. เติมนีเอทานอล (C_2H_5OH) 50 มิลลิลิตร
4. นำไปตั้งบน Water Bath จนน้ำมันก้นขวดละลาย เขย่าให้เข้ากัน
5. หยดฟีนอล์ฟทาไลน์ อินดิเคเตอร์ 5-7 หยด

การเตรียมฟีนอล์ฟทาไลน์ อินดิเคเตอร์

ละลายฟีนอล์ฟทาไลน์ 1 กรัมลงในเอทานอล 95% จำนวน 100 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 100 มิลลิลิตรแล้วควรหยด 0.02 นอร์มอลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Sodiumhydroxide, NaOH) ลงที่ละหยดจนสีชมพูจางเกิดขึ้นในสารละลาย

6. นำไปไตรเตรทกับ Sodiumhydroxide (NaOH) โดยการค่อย ๆ ปล่อย NaOH จากหลอดบิวเรตลงในขวดอย่างช้า ๆ และแกว่งขวดตัวอย่าง เพื่อให้ตัวอย่างภายในขวดกับ NaOH ทำปฏิกิริยากัน จนกว่าน้ำมันที่เป็นสีเหลืองกลายเป็นสีแดงอมส้ม

การเตรียมโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มอล

ละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 กรัมในน้ำกลั่นที่ปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์ จนได้ปริมาณ 1000 มิลลิลิตร แสตนดาร์ดไคซ์ โปแตสเซียมไฮโรเจนพาทาเลท

การเตรียมน้ำกลั่นที่ปราศจากคาร์บอนไดออกไซด์

ต้มน้ำกลั่นให้เดือด 15 นาที แล้วทำให้เย็นเท่ากับอุณหภูมิห้องอย่างรวดเร็วเพื่อป้องกันการละลายของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากบรรยากาศขณะทำให้เย็น

7. อ่านปริมาณ NaOH จากหลอดบิวเรต บันทึกปริมาณ NaOH ที่ใช้ไป

วิธีการแอสตนดาร์ดไคซ์ 0.1 นอร์มอล โซเดียมไฮดรอกไซด์

ชั่งโปแตสเซียมไฮโรเจนพาทาเลท (KHP) ประมาณ 2.5 กรัม นำไปอบที่ 120 °C นาน 2 ชั่วโมง ทิ้งให้เย็นในเดสสิเคเตอร์ (M.W. KHP = 204.23 $C_8H_5KO_4$)

- ทดลองโดยชั่ง KHP ประมาณ 400 มิลลิกรัม หรือ 0.4 กรัม ใส่ Flask ขนาด 250 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 75 มิลลิลิตร แล้วนำมาไตเตรทกับ NaOH 0.1 N ใช้ฟีนอล์ฟทาเลอิน เป็นอินดิเคเตอร์ และ Point ที่ Rose Pink (NaOH ประมาณ 20 มิลลิลิตร)
 - การคำนวณ
$$= \frac{mgKHP}{ml.NaOH \times 204.23}$$
- 204.23 mg Potassium Biphthalate = 1 ml 1 N NaOH

โดยที่ $mgKHP$ คือ ปริมาณของโปแตสเซียมไฮโดรเจน ฟาธาเลท (มิลลิกรัม)

$ml.NaOH$ คือ ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร)

204.23 คือ น้ำหนักโมเลกุลของโปแตสเซียมไฮโดรเจน ฟาธาเลท

8. การคำนวณหาค่า FFA

$$FFA = \frac{\text{ปริมาณ NaOH} \times 25.6 \times \text{ความเข้มข้นของ NaOH}}{\text{ปริมาณตัวอย่างน้ำมัน}}$$

ที่มา : บริษัท ทักษิณอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม (1993) จำกัด, สุราษฎร์ธานี.

ภาคผนวก ข

วิธีการคำนวณ

1. การคำนวณมวลโมเลกุลของ Free Fatty Acid (FFA)

จากการทดสอบหาปริมาณกรดไขมันอิสระของน้ำมันปาล์มดิบด้วยเทคนิคการทดสอบด้วย Gas Chromatography-Mass Spectrometry ได้ผลดังตาราง

Fatty acid	Systematic name	Structure ^a	Formula	Ratio (wt%)
Palmitic	Hexadecanoic	16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	46.695
Oleic	cis-9-Octadecanoic	18:1	$C_{18}H_{34}O_2$	42.358
Stearic	Octadecanoic	18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	3.243
Linoleic	cis-9,cis-12-Octadecadionioic	18:2	$C_{18}H_{32}O_2$	7.704

$$\begin{aligned}\text{มวล โมเลกุลของ Palmitic} &= (12 \times 16) + (1 \times 32) + (16 \times 2) \\ &= 192 + 32 + 32 \\ &= 256 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{มวล โมเลกุลของ Oleic} &= (12 \times 18) + (1 \times 34) + (16 \times 2) \\ &= 216 + 34 + 32 \\ &= 282 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}\text{มวล โมเลกุลของ Stearic} &= (12 \times 18) + (1 \times 36) + (16 \times 2) \\ &= 216 + 36 + 32 \\ &= 284 \text{ g/mol}\end{aligned}$$

$$\text{มวล โมเลกุลของ Linoleic} = (12 \times 18) + (1 \times 32) + (16 \times 2)$$

$$= 216 + 32 + 32$$

$$= 280 \text{ g/mol}$$

การคิดมวลโมเลกุลเฉลี่ยของสารผสม

$$\overline{MW} = y_1 MW_1 + y_2 MW_2 + \cdots + y_n MW_n = \sum_{i=1}^n y_i MW_i$$

โดยที่ $\overline{MW}$ คือ มวลโมเลกุลเฉลี่ยของสารผสม
 MW คือ มวลโมเลกุลของสารองค์ประกอบ
 y คือ อัตราส่วนเชิงโมล (Mole Fraction)

ซึ่งหาค่า y ได้จาก

$$y = \frac{\text{จำนวน โมลของสารองค์ประกอบนั้น}}{\text{จำนวน โมลของสารทั้งหมด}}$$

ฐานการคำนวณ 100 กรัมของ FFA

Basis 100 g of FFA						
Fatty acid	Formula	Ratio (wt%)	MW	M	n	y
Palmitic	$C_{16}H_{32}O_2$	46.695	256	46.695	0.182	0.491
Oleic	$C_{18}H_{34}O_2$	42.358	282	42.358	0.150	0.404
Stearic	$C_{18}H_{36}O_2$	3.243	284	3.243	0.011	0.031
Linoleic	$C_{18}H_{32}O_2$	7.704	280	7.704	0.028	0.074
Total				100	0.372	1.000

โดยที่ M คือ น้ำหนักสาร
 n คือ จำนวน โมลของสารองค์ประกอบ

$$\begin{aligned}
 \text{มวลโมเลกุลของ FFA} &= (y_{\text{Palmitic}})(\text{มวลโมเลกุลของ Palmitic}) + (y_{\text{Oleic}})(\text{มวลโมเลกุลของ Oleic}) \\
 &\quad + (y_{\text{Stearic}})(\text{มวลโมเลกุลของ Stearic}) + (y_{\text{Linoleic}})(\text{มวลโมเลกุลของ Linoleic}) \\
 &= (0.491)(256) + (0.404)(282) + (0.031)(284) \\
 &\quad + (0.074)(280) \\
 &= 125.696 + 113.928 + 8.804 + 20.72 \\
 &= 269.148 \quad \text{g/mol}
 \end{aligned}$$

∴ มวลโมเลกุลของ FFA เท่ากับ 269.148 g/mol

2. การคำนวณมวลโมเลกุลของ Methyl Ester (ME)

จากสมการของปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน พบว่า FFA ทำปฏิกิริยากับเมทานอลได้ เมทิลเอสเตอ์และน้ำ โดยที่ FFA เปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเตอ์ โดย H ถูกแทนที่ด้วย CH₃ ดังสมการ



C ₁₆ H ₃₂ O ₂ (Palmitic)	เปลี่ยนไปเป็น	C ₁₇ H ₃₄ O ₂
C ₁₈ H ₃₄ O ₂ (Oleic)	เปลี่ยนไปเป็น	C ₁₉ H ₃₆ O ₂
C ₁₈ H ₃₆ O ₂ (Stearic)	เปลี่ยนไปเป็น	C ₁₉ H ₃₈ O ₂
C ₁₈ H ₃₂ O ₂ (Linoleic)	เปลี่ยนไปเป็น	C ₁₉ H ₃₄ O ₂

ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้น 100 % และการแทนที่ H ด้วย OH เกิดขึ้นกับกรดไขมันอิสระ (FFA) เท่าเทียม กัน ดังนั้นอัตราส่วนเชิงโมลยังคงเท่าเดิม จะสามารถคำนวณมวลโมเลกุลของ ME ได้ดังนี้

$$\begin{aligned}
 \text{มวลโมเลกุลของ C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2 &= (12 \times 17) + (1 \times 34) + (16 \times 2) \\
 &= 204 + 34 + 32
 \end{aligned}$$

$$= 270 \text{ g/mol}$$

$$\begin{aligned} \text{มวลโมเลกุลของ } C_{19}H_{36}O_2 &= (12 \times 19) + (1 \times 36) + (16 \times 2) \\ &= 228 + 36 + 32 \\ &= 296 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{มวลโมเลกุลของ } C_{19}H_{38}O_2 &= (12 \times 19) + (1 \times 38) + (16 \times 2) \\ &= 228 + 38 + 32 \\ &= 298 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{มวลโมเลกุลของ } C_{19}H_{34}O_2 &= (12 \times 19) + (1 \times 34) + (16 \times 2) \\ &= 228 + 34 + 32 \\ &= 294 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

ฐานการคำนวณ 100 กรัมของ ME

$$\begin{aligned} \text{มวลโมเลกุลของ ME} &= (0.491)(270) + (0.404)(296) + (0.031)(298) \\ &\quad + (0.074)(294) \\ &= 132.57 + 119.584 + 9.238 + 21.756 \\ &= 283.148 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

∴ มวลโมเลกุลของ ME เท่ากับ 283.148 g/mol

3. การวิเคราะห์ข้อมูลอัตราเร็วของปฏิกิริยา

จากการเก็บข้อมูลจะใช้วิธีการหาสมการ polynomial กำลัง 5 รูปแบบสมการคือ

$$C_{FFA} = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3 + a_4t^4 + a_5t^5$$

โดยใช้โปรแกรม Polymath 6.0 professional จากนั้นทำการหาค่า Polynomial Derivative เทียบกับ เวลา

ตัวอย่าง ผลของการใช้โปรแกรม Polymath 6.0 professional ในการหาสมการความเข้มข้นของ กรดไขมันอิสระ และการหาค่า Polynomial Derivative เทียบกับเวลา ที่อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิง โมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:40

โดยกำหนดให้ CF1_40 คือ ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 70°C
อัตราส่วนเชิง โมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:40
t คือ เวลา (นาท)

Model: $CF1_40 = a0 + a1*t + a2*t^2 + a3*t^3 + a4*t^4 + a5*t^5$

Variable	Value	95% confidence
a0	0.158411	0.016633
a1	-0.0067778	0.0026428
a2	0.0001296	0.0001128
a3	-1.295E-06	1.827E-06
a4	6.409E-09	1.219E-08
a5	-1.224E-11	2.831E-11

Analytical polynomial derivative

$CF1_40 = 0.158411 - 0.0067778*t + 0.0001296*t^2 - 1.295E-06*t^3 + 6.409E-09*t^4 - 1.224E-11*t^5$

$d(CF1_40)/d(t) = -0.0067778 + 0.0002593*t - 3.885E-06*t^2 + 2.564E-08*t^3 - 6.12E-11*t^4$

t	$d(CR1_{-40})/d(t)$
0	-0.0067778
1	-0.0065223
3	-0.0060341
5	-0.0055752
7	-0.0051444
9	-0.0047405
11	-0.0043623
13	-0.0040089
15	-0.003679
20	-0.0029504
25	-0.0023466
30	-0.0018524
35	-0.0014537
40	-0.0011372
50	-0.0007024
60	-0.0004602
70	-0.0003376
80	-0.0002762
90	-0.0002325
120	9.528E-06
150	0.0002548
180	-0.0006972

General

Degree of polynomial = 5

Regression including a free parameter

Number of observations = 22

Statistics

R ²	0.9563995
R ² adj	0.9427744
Rmsd	0.0024263
Variance	0.0001781

Source data points and calculated data points

	t	CFI_40	CFI_40 calc	Delta CFI_40
1	0	.190707816	0.158411	0.0322968
2	1	.121409368	0.1517616	-0.0303522
3	3	.126299563	0.1392101	-0.0129105
4	5	.128883363	0.1276055	0.0012779
5	7	.11927342	0.1168904	0.002383
6	9	.118886953	0.10701	0.011877
7	11	.106505825	0.0979113	0.0085945
8	13	.091228355	0.0895442	0.0016842
9	15	.065940914	0.0818602	-0.0159193
10	20	.059771616	0.065342	-0.0055704
11	25	.054291783	0.0521483	0.0021435
12	30	.036463872	0.0416933	-0.0052294
13	35	.039775334	0.0334648	0.0063105

14	40	.032765765	0.027019	0.0057467
15	50	.023008941	0.0180158	0.0049931
16	60	.010507898	0.0123308	-0.0018229
17	70	.002324818	0.0084152	-0.0060904
18	80	.002306263	0.0053769	-0.0030707
19	90	.003983843	0.002834	0.0011499
20	120	.003509056	-0.0010771	0.0045862
21	150	.001260641	0.0038354	-0.0025747
22	180	.003132501	0.0026352	0.0004974

4. การคำนวณค่าพลังงานก่อกัมมันต์

ในการหาพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา และแฟกเตอร์ความถี่จะใช้สมการของอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation) ได้กล่าวถึงค่าคงที่ปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ ดังสมการ

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (10)$$

เมื่อ E_a คือ พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (J/mol)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (เท่ากับ 8.314 J/K.mol)

T คือ อุณหภูมิสัมบูรณ์ (K)

e คือ ฐานของลอการิทึมธรรมชาติ

A คือ ความถี่ของการชน เรียกว่าแฟกเตอร์ความถี่ (Frequency Factor)

มีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างพอควรสำหรับแต่ละปฏิกิริยา

เขียนสมการนี้ใหม่ในรูปของลอการิทึมธรรมชาติ ดังนี้

$$\ln k = \ln Ae^{-E_a/RT}$$

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT} \quad (11)$$

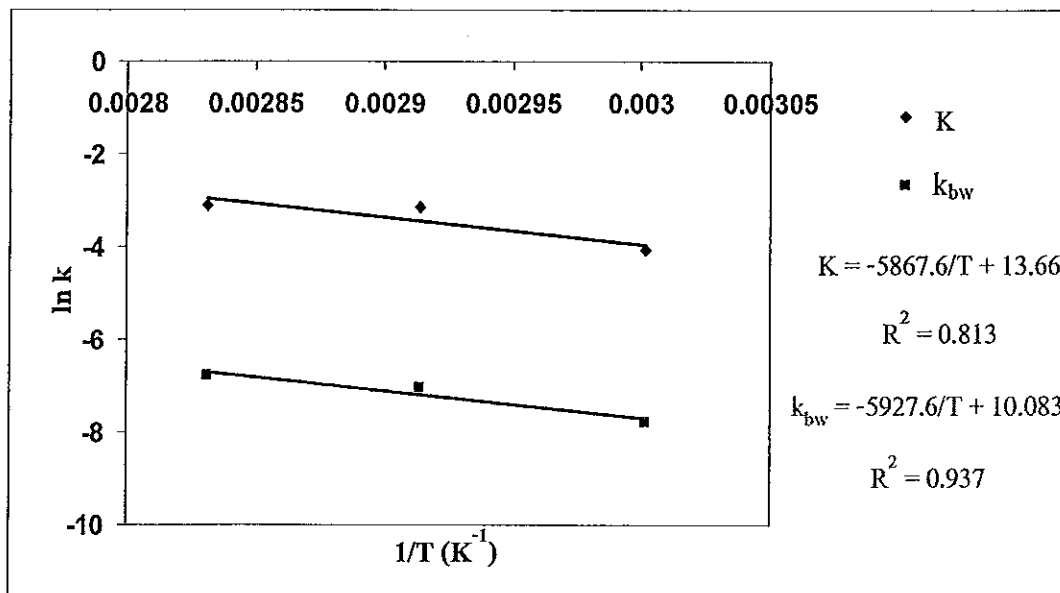
สังเกตว่าสมการที่ (11) เขียนเป็นสมการเส้นตรงได้ คือ

$$\ln k = \left(-\frac{E_a}{R} \right) \frac{1}{T} + \ln A \quad (12)$$

$$y = mx + b \quad (13)$$

$$\text{โดยที่ } y = \ln k, m = \left(-\frac{E_a}{R} \right), x = \frac{1}{T}, b = \ln A$$

ดังนั้น เมื่อเขียนกราฟระหว่าง $\ln k$ กับ $\frac{1}{T}$ จะได้เส้นตรงที่มีความชันเท่ากับ $\left(-\frac{E_a}{R} \right)$ และมีจุดตัดแกน y เท่ากับ $\ln A$



ค่าคงที่	A	E_a (kJ/mol)	R^2
K	855,978	48.78	0.813
k_{bw}	23,933	49.28	0.937

ตัวอย่างการคำนวณของค่า E ของปฏิกิริยาไปข้างหน้า

$$-\frac{E_a}{R} = -5867.6$$

$$E_a = (-5867.6) \times 8.314$$

$$= 48783.226 \text{ J/mol}$$

$$= 48.78 \text{ kJ/mol}$$

แต่ $K = k_{fw}[\text{RCOOH}]^{\alpha}$ เมื่อลองทำการคำนวณเพื่อหาความเข้มข้นของเมทานอล โดยกำหนดให้ความเข้มข้นของเมทานอลเท่ากับความเข้มข้นเริ่มต้นของเมทานอลลบกับความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่ใช้ไปทั้งหมดที่เวลาเริ่มต้นจนถึงสุดท้ายผลเป็นดังแสดง

สาร	ความหนาแน่น (g/ml)	จำนวนที่ใช้ (g)	จำนวนโมล (mol)	ปริมาตร v (l)	ความเข้มข้น (mol/l)
MeOH	0.791	320.4	10	0.405	14.024
CPO	0.698	215	0.25	0.308	0.432
รวม				0.713	

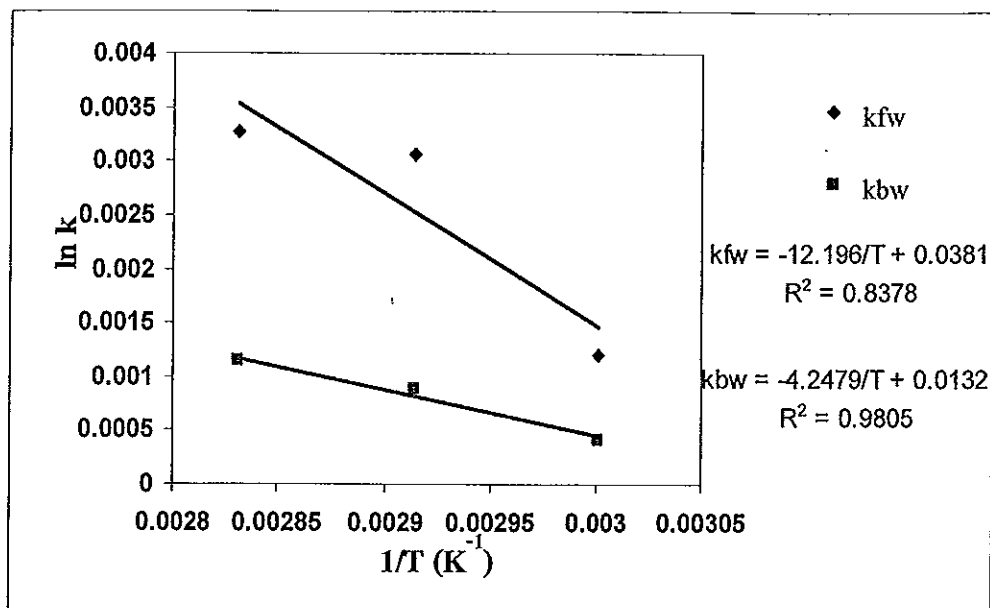
ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (C_{FFA} , Mol/l)				ความเข้มข้นของเมทานอล (C_{MeOH} , mol/l)		
อุณหภูมิ (C)	เริ่มต้น	สุดท้าย	ที่ใช้ไป	เริ่มต้น	ที่ใช้ไป	สุดท้าย
60	0.191	0.073	0.118	14.024	0.118	13.906
70	0.191	0.003	0.188	14.024	0.188	13.836
80	0.191	0.000	0.190	14.024	0.190	13.833

คำนวณค่า k_{fw} จาก

$$K = k_{fw}[\text{MeOH}]^{\alpha}$$

$$k_{fw} = \frac{K}{[\text{MeOH}]^{\alpha}}$$

โดยกำหนดให้ $[\text{MeOH}]^{\alpha}$ เป็นค่าคงที่ซึ่งให้เท่ากับความเข้มข้นของเมทานอลเริ่มต้นลบกับความเข้มข้นที่ใช้ไป และคำนวณค่าของพลังงานก่อกัมมันต์โดยใช้สมการอาร์เรเนียส ผลการคำนวณแสดงดังในภาพและตาราง



ค่าคงที่	A	E_a (J/mol)	R^2
k_{fw}	1.039	101.398	0.8378
k_{bw}	1.013	35.326	0.9805

จากการคำนวณพบว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาไปข้างหน้ามีค่ามากกว่าค่าพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาย้อนกลับ แสดงว่าปฏิกิริยาย้อนกลับเกิดได้ดีกว่าหรือปฏิกิริยาไปข้างหน้าเกิดขึ้นได้ยากกว่า ซึ่งมีความขัดแย้งกับความเป็นจริง ดังนั้นเราไม่สามารถใช้วิธีนี้ในการคำนวณได้ เนื่องจากขัดแย้งกับสิ่งที่เกิดขึ้น อีกเหตุผลหนึ่ง คือในทางปฏิบัติจริง ๆ เมทานอลมีการระเหยทำให้ความเข้มข้นของเมทานอลไม่คงที่ตลอดเวลาและสถานะที่ใช้มีอุณหภูมิสูงกว่าจุดเดือดของเมทานอลทำให้เมทานอลกลายเป็นไอ ดังนั้นการทำปฏิกิริยาอาจเกิดได้ไม่เต็มที่เนื่องจากน้ำมันปาล์มดิบเป็นของเหลว และตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็งทำให้เกิดการทำปฏิกิริยาต่างสถานะอาจจะทำให้การสัมผัสระหว่างสารทำปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ไม่ 100%

ภาคผนวก ก

ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน

ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน

เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2548

โดยที่ เป็นการสมควรกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเพื่อเป็นการส่งเสริมให้มีการใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงในเชิงพาณิชย์ และสร้างความเชื่อมั่นให้แก่ผู้บริโภคอย่างมั่นคงตามความในมาตรา 25 วรรคหนึ่งแห่งพระราชบัญญัติการค้าน้ำมันเชื้อเพลิง พ.ศ. 2548 อธิบดีกรมธุรกิจพลังงานออกประกาศไว้ดังต่อไปนี้

ข้อ 1 ประกาศนี้เรียกว่า “ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่องกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2548”

ข้อ 2 ประกาศนี้ให้ใช้บังคับเมื่อพ้นสามสิบวันนับตั้งแต่วันประกาศในราชกิจจานุเบกษาเป็นต้นไป

ข้อ 3 ประกาศฉบับนี้มีให้ใช้บังคับกับของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่จำหน่ายหรือมีไว้เพื่อจำหน่ายไปนอกอาณาจักร โดยการขนส่งทางทะเล

ข้อ 4 ภายใต้บังคับของข้อ 5 ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันให้เป็นไปตามละเอียดแนบท้ายประกาศนี้

การเติมสารเติมแต่งในไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันให้ผู้ค้าน้ำมันแจ้งขอความเห็นชอบและต้องได้รับความเห็นชอบจากอธิบดีกรมพลังงานก่อน จึงจะสามารถดำเนินการได้

ข้อ 5 ลักษณะและคุณภาพไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ผู้ค้าน้ำมันจำหน่ายหรือมีไว้เพื่อจำหน่ายดังต่อไปนี้จะไม่เป็นตามที่กำหนดในรายละเอียดแนบท้ายประกาศนี้ ก็ได้แต่ผู้ค้าน้ำมันต้องแจ้งลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดังกล่าวเฉพาะส่วนที่ไม่เป็นไปตามที่กำหนดในรายละเอียดแนบท้าย เพื่อขอความเห็นชอบและต้องได้รับความเห็นชอบจากอธิบดีกรมธุรกิจพลังงานก่อน

(1) ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันสำหรับการส่งออกไปนอกราชอาณาจักรนอกจากการขนส่งทางทะเล

(2) ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันสำหรับการนำไปใช้กับยานพาหนะที่ส่งออกไปนอกราชอาณาจักร

(3) ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันสำหรับการนำไปใช้ตามโครงการหรือ นโยบายของรัฐบาล หรืองานวิจัย

(4) ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่นำเข้ามาในราชอาณาจักรสำหรับใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล

(5) ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันสำหรับการจำหน่ายให้แก่ผู้ค้าน้ำมันซึ่งเป็นผู้ผลิตไบโอดีเซล เพื่อนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล

(6) ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันสำหรับการจำหน่ายให้แก่ผู้ค้าน้ำมันเพื่อวัตถุประสงค์ตาม (1)

(7) ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันสำหรับการจำหน่ายให้แก่ผู้ผลิตไบโอดีเซลหรือผู้ค้าน้ำมันตามมาตรา 7 เพื่อวัตถุประสงค์ตาม (2) และ (3)

ข้อ 6 การขอและการให้ความเห็นชอบตามข้อ 4 วรรคสอง และข้อ 5 ให้เป็นไปตามหลักเกณฑ์วิธีการ และเงื่อนไขที่อธิบดีกรมธุรกิจพลังงานกำหนด

ประกาศ ณ วันที่ 11 กรกฎาคม พ.ศ. 2548

วิโรจน์ คลังบุญครอง

อธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน

รายละเอียดแบบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน
เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน
พ.ศ. 2548

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ		วิธีทดสอบ ^u
1.	เมทิลเอสเตอร์, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Methyl Ester, % wt.)	ไม่ต่ำกว่า	96.5	EN 14103
2.	ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 ^o ซ, กิโลกรัม/ ลูกบาศก์เมตร (Density at 15 ^o C , kg/m3)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	860 900	ASTM D 1298
3.	ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 ^o ซ, เซนติสโตกส์ (Viscosity at 40 ^o C , cSt)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	3.5 5.0	ASTM D 445
4.	จุดวาบไฟ, องศาเซลเซียส (Flash Point , ^o C)	ไม่ต่ำกว่า	120	ASTM D 93
5.	กำมะถัน ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Sulphur, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 2622
6.	กากถ่าน, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น) (Carbon Residue, on 10 % distillation residue, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.30	ASTM D 4530
7.	จำนวนซีเทน (Cetane Number)	ไม่ต่ำกว่า	51	ASTM D 613
8.	ถ้าซัลเฟต, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Sulfated Ash, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.02	ASTM D 874

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงสุด		วิธีทดสอบ ^u
9.	น้ำ, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Water, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.050	ASTM D 2709
10.	สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Total Contaminate, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0024	ASTM D 5452
11.	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion)	ไม่สูงกว่า	หมายเลข 1	ASTM D 130
12.	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส, ชั่วโมง (Oxidation Stability at 110 °C , hours)	ไม่ต่ำกว่า	6	EN 14112
13.	ค่าความเป็นกรด, มิลลิกรัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม (Acid Value , mg KOH/g)	ไม่สูงกว่า	0.50	ASTM D 664
14.	ค่าไอโอดีน, กรัม ไอโอดีน/100 กรัม (Iodine Value , g Iodine/100 g)	ไม่สูงกว่า	120	EN 14111
15.	กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Linolenic Acid Methyl Ester, %wt.)	ไม่สูงกว่า	12.0	EN 14103
16.	เมทานอล, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Methanol, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14110
17.	โมโนกลีเซอไรด์, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Monoglyceride, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.80	EN 14105
18.	ไดกลีเซอไรด์, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Diglyceride, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงสุด		วิธีทดสอบ ^{1/}
19.	ไตรกลีเซอไรด์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Triglyceride, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
20.	กลีเซอรินอิสระ, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Free glycerin, %wt)	ไม่สูงกว่า	0.02	EN 14105
21.	กลีเซอรินทั้งหมด, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Total glycerin, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.25	EN 14105
22.	โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียมและโปแตสเซียม), มิลลิกรัม/กิโลกรัม (Group I metals (Na+K) mg/kg)	ไม่สูงกว่า	5.0	EN 14108 และ EN 14109
	โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม) , มิลลิกรัม/กิโลกรัม (Group II metals (Ca+Mg) mg/kg)	ไม่สูงกว่า	5.0	prEN 14538
23.	ฟอสฟอรัส, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Phosphorus, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 4951
24.	สารเติมแต่ง (ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจาก อธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน		

หมายเหตุ 1/ วิธีทดสอบอาจใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าก็ได้ แต่ในกรณีที่มิมีข้อโต้แย้งให้ใช้วิธีที่กำหนดใน
รายละเอียดแนบท้ายนี้

ภาคผนวก ง

ข้อมูลดิบ

1. ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (FFA) ที่อุณหภูมิ 70 °C

ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (mol/l) x 10 ³					
เวลา (นาที)	อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล (CPO : MeOH)				
	1:05	1:10	1:15	1:20	1:40
0	190.71	190.71	190.71	190.71	190.71
1	186.46	186.24	175.77	129.21	121.41
3	184.33	184.33	155.72	130.71	126.30
5	181.17	176.70	148.09	119.68	128.88
7	182.21	173.44	144.83	94.80	119.27
9	181.82	155.07	126.46	112.81	118.89
11	169.44	150.81	122.21	101.18	106.51
13	163.70	150.21	148.44	108.26	91.23
15	157.86	153.81	123.15	106.02	65.94
20	153.82	145.59	116.98	102.59	59.77
25	148.31	140.11	111.50	106.27	54.29
30	151.48	122.28	93.68	106.43	36.46
35	148.30	125.59	90.88	57.94	39.78
40	149.58	126.08	94.91	62.80	32.77
50	147.02	131.76	92.79	55.14	23.01

ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (mol/l) $\times 10^3$					
เวลา (นาที)	อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล (CPO : MeOH)				
	1:05	1:10	1:15	1:20	1:40
60	146.66	131.40	82.41	42.73	10.51
70	142.58	127.33	84.00	65.10	2.32
80	134.72	119.47	85.15	59.48	2.31
90	129.49	115.67	83.36	56.01	3.98
120	127.13	115.59	79.79	40.62	3.51
150	129.02	113.76	77.54	47.20	1.26
180	126.27	110.82	69.90	59.20	3.13

2. ความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์ (ME) ที่อุณหภูมิ 70 °C

ความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์ (mol/l) x 10 ³					
เวลา (นาที)	อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล (CPO : MeOH)				
	1:05	1:10	1:15	1:20	1:40
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	9.92	10.12	10.35	11.58	19.02
3	47.13	47.33	47.56	48.79	70.02
5	56.55	56.75	56.98	58.21	124.46
7	60.33	72.23	72.46	73.69	101.89
9	53.60	65.50	65.73	66.96	152.61
11	48.95	60.85	61.08	62.31	150.61
13	87.72	99.62	99.85	101.08	132.37
15	49.79	61.69	61.92	63.15	344.67
20	59.96	62.35	62.58	63.81	256.74
25	67.45	86.20	86.43	101.89	198.77
30	55.78	71.40	81.34	105.75	293.68
35	62.18	77.80	84.54	124.46	140.10
40	49.79	65.41	66.61	137.91	178.95
50	63.40	65.74	43.26	88.94	142.18
60	67.49	69.83	46.86	152.61	159.20
70	76.18	78.52	79.75	158.97	192.09
80	84.50	86.84	88.07	146.87	200.41
90	74.84	77.18	78.41	168.41	209.03
120	105.69	125.10	139.03	229.03	215.67
150	129.43	141.73	236.97	326.97	321.12
180	149.90	162.20	257.44	347.44	472.31

3. ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 70 °C

ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้น (mol/l) x 10 ³					
เวลา (นาที)	อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล (CPO : MeOH)				
	1:05	1:10	1:15	1:20	1:40
0	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
1	254.92	256.12	487.12	610.58	1134.09
3	229.58	230.78	461.78	585.24	1108.75
5	151.13	152.33	383.33	506.79	1030.30
7	245.44	246.64	477.64	601.10	1124.61
9	109.04	109.17	340.17	463.63	987.14
11	139.17	139.29	370.29	493.75	1017.26
13	242.57	242.69	473.69	597.15	1120.66
15	336.55	437.78	668.78	792.24	1137.36
20	290.75	296.37	527.37	650.83	995.95
25	385.00	390.63	621.63	732.86	1077.98
30	354.72	360.34	591.34	702.57	1047.69
35	414.70	420.32	651.32	762.55	1107.67
40	372.19	377.82	608.82	720.05	1065.17
50	400.80	406.42	637.42	748.65	1093.77
60	421.62	455.82	678.85	790.08	1135.20
70	369.30	403.50	648.37	737.75	1182.87
80	412.97	447.17	692.05	781.43	1226.55
90	390.63	424.83	669.70	759.08	1204.20
120	429.00	570.98	715.85	905.23	1250.35
150	486.14	628.12	773.00	962.38	1307.50
180	786.32	928.30	1073.17	1262.55	1607.67

4. อัตราการเกิดปฏิกิริยา $\left(-\frac{dFFA}{dt}\right)$ ที่อุณหภูมิ 70 °C จากการทดลอง

อัตราการหายไปของกรดไขมันอิสระ $\left(-\frac{dFFA}{dt}\right)$ (mol/l.min) x 10 ⁴					
เวลา (นาที)	อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเมทานอล (CPO : MeOH)				
	1:05	1:10	1:15	1:20	1:40
0	30.42	43.67	51.51	40.68	67.78
1	28.84	41.47	49.21	39.13	65.22
3	25.86	37.32	44.85	36.16	60.34
5	23.12	33.47	40.77	33.38	55.75
7	20.60	29.90	36.98	30.76	51.44
9	18.30	26.62	33.45	28.32	47.41
11	16.19	23.59	30.17	26.03	43.62
13	14.28	20.82	27.13	23.90	40.09
15	12.55	18.28	24.33	21.91	36.79
20	8.94	12.89	18.26	17.54	29.50
25	6.25	8.72	13.39	13.94	23.47
30	4.34	5.61	9.57	11.03	18.52
35	3.08	3.39	6.66	8.71	14.54
40	2.33	1.91	4.51	6.91	11.37
50	1.98	0.64	2.01	4.55	7.02
60	2.51	0.84	1.17	3.39	4.60
70	3.31	1.71	1.25	2.96	3.38
80	3.91	2.64	1.67	2.88	2.76
90	4.01	3.21	2.02	2.85	2.33
120	0.66	1.16	0.80	1.23	-0.10
150	-3.00	-2.36	-0.92	-2.90	-2.55
180	10.32	10.18	11.37	-4.23	6.97

5. ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (FFA) ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH = 1:40

ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (mol/l) x 10 ³			
เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (°C)		
	60	70	80
0	190.71	190.71	190.71
1	159.55	121.41	113.98
3	164.44	126.30	107.23
5	167.02	128.88	109.81
7	157.41	119.27	100.20
9	176.10	118.89	99.82
11	163.72	106.51	87.44
13	148.44	91.23	72.16
15	123.15	65.94	46.87
20	116.98	59.77	40.70
25	130.57	54.29	35.22
30	112.75	36.46	17.39
35	116.06	39.78	30.24
40	109.05	32.77	13.69
50	99.29	23.01	3.94
60	95.48	10.51	2.10
70	91.66	2.32	1.93
80	87.85	2.31	3.84
90	84.04	3.98	1.25
120	80.22	3.51	3.63
150	76.41	1.26	1.25
180	72.59	3.13	0.41

6. ความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์ (ME) ที่ อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH = 1:40

ความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์ (mol/l) x 10 ³			
เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (°C)		
	60	70	80
0	0.00	0.00	0.00
1	3.46	19.02	82.37
3	34.46	70.02	133.37
5	88.90	124.46	187.81
7	66.33	101.89	165.24
9	97.05	152.61	185.95
11	95.05	150.61	173.95
13	76.81	132.37	155.72
15	189.11	244.67	268.02
20	203.29	256.74	197.97
25	145.32	198.77	140.00
30	240.23	293.68	254.91
35	86.65	140.10	101.33
40	125.50	178.95	120.18
50	86.46	142.18	287.30
60	103.48	159.20	204.32
70	136.37	192.09	237.21
80	144.69	200.41	245.53
90	153.31	209.03	254.15
120	160.69	215.67	219.07
150	266.14	321.12	324.52
180	417.33	472.31	495.71

7. ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นที่อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH = 1:40

ปริมาณน้ำที่เกิดขึ้น (mol/l) x 10 ³			
เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (°C)		
	60	70	80
0	0.00	1134.09	0.00
1	1088.47	1108.75	1256.44
3	1063.13	1030.30	1231.10
5	984.68	1124.61	1152.64
7	1078.99	987.14	1246.95
9	941.52	1017.26	1109.48
11	971.64	1120.66	1139.61
13	1075.04	1137.36	1243.00
15	1091.74	995.95	1258.59
20	939.23	1077.98	1117.19
25	1021.25	1047.69	1179.21
30	990.97	1107.67	1148.92
35	1050.95	1065.17	1208.91
40	1008.44	1093.77	1166.28
50	1029.42	1135.20	1194.89
60	1070.84	1182.87	1236.31
70	1118.52	1226.55	1283.99
80	1162.19	1204.20	1327.66
90	1158.53	1250.35	1307.32
120	1204.68	1307.50	1353.47
150	1261.82	1607.67	1410.61
180	1562.00	0.00	1710.79

8. อัตราการเกิดปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH = 1:40 จากการทดลอง

อัตราการหายไปของกรดไขมันอิสระ $\left(-\frac{dFFA}{dt}\right)$ (mol/l.min) x 10 ⁴			
เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (°C)		
	60	70	80
0	32.20	67.78	82.65
1	31.24	65.22	79.03
3	29.40	60.34	72.15
5	27.66	55.75	65.71
7	26.00	51.44	59.70
9	24.42	47.41	54.09
11	22.92	43.62	48.87
13	21.50	40.09	44.03
15	20.16	36.79	39.54
20	17.11	29.50	29.75
25	14.47	23.47	21.83
30	12.20	18.52	15.54
35	10.27	14.54	10.67
40	8.63	11.37	6.99
50	6.11	7.02	2.52
60	4.41	4.60	0.75
70	3.30	3.38	0.57
80	2.61	2.76	1.08
90	2.19	2.33	1.62
120	1.53	-0.10	0.13
150	1.02	-2.55	-3.04
180	1.86	6.97	11.40

9. ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระในรูปแบบสมการ polynomial กำลัง 5

$$C_{FFA} = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3 + a_4t^4 + a_5t^5$$

ที่อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH ต่าง ๆ

ค่าคงที่	อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH				
	1:05	1:10	1:15	1:20	1:40
a_0	1.93E-01	1.93E-01	1.78E-01	1.48E-01	1.58E-01
a_1	-3.04E-03	-4.37E-03	-5.15E-03	-4.07E-03	-6.78E-03
a_2	8.06E-05	1.12E-04	1.17E-04	7.89E-05	1.30E-04
a_3	-1.05E-06	-1.35E-06	-1.29E-06	-7.98E-07	-1.30E-06
a_4	6.17E-09	7.40E-09	6.74E-09	3.86E-09	6.41E-09
a_5	-1.31E-11	-1.50E-11	-1.33E-11	-6.94E-12	-1.22E-11
R^2	9.70E-01	9.68E-01	9.52E-01	8.19E-01	9.56E-01

ที่อัตราส่วนเชิง โมลของน้ำมันปาล์มคืบต่อเมทานอลเป็น 1:40 ที่อุณหภูมิต่าง ๆ

ค่าคงที่	อุณหภูมิ		
	60 °C	70 °C	80 °C
a_0	1.80E-01	1.58E-01	1.50E-01
a_1	-3.22E-03	-6.78E-03	-8.26E-03
a_2	4.83E-05	1.30E-04	1.84E-04
a_3	-3.93E-07	-1.30E-06	-1.96E-06
a_4	1.63E-09	6.41E-09	9.98E-09
a_5	-2.69E-12	-1.22E-11	-1.92E-11
R^2	9.37E-01	9.56E-01	9.39E-01

ภาคผนวก จ

ผลจากการใช้โปรแกรม Polymath 6.0 professional

1. การหาสมการความเข้มข้นและอัตราการหายไปของกรดไขมันอิสระเมื่อใช้สมการ polynomial กำลัง 5 ที่เวลาต่างๆ

รูปแบบสมการคือ

$$C_{FFA} = a_0 + a_1t + a_2t^2 + a_3t^3 + a_4t^4 + a_5t^5$$

โดยกำหนดให้ t คือ เวลา (นาท)

CF1_5 คือ ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 70°C
อัตราส่วนเชิง โมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:5

CF1_10 คือ ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 70°C
อัตราส่วนเชิง โมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:10

CF1_15 คือ ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 70°C
อัตราส่วนเชิง โมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:15

CF1_20 คือ ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 70°C
อัตราส่วนเชิง โมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:20

CF1_40 คือ ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 70°C
อัตราส่วนเชิง โมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:40

CF1_60 คือ ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 60°C
อัตราส่วนเชิง โมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:40

CF1_80 คือ ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 80°C
อัตราส่วนเชิง โมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:40

1.1 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิงโมลของ

CPO:MeOH เท่ากับ 1:5

Model: $CF1_5 = a_0 + a_1*t + a_2*t^2 + a_3*t^3 + a_4*t^4 + a_5*t^5$

Variable	Value	95% confidence
a0	0.1934051	0.0051804
a1	-0.003042	0.0008231
a2	8.059E-05	3.514E-05
a3	-1.052E-06	5.69E-07
a4	6.174E-09	3.797E-09
a5	-1.31E-11	8.817E-12

Analytical polynomial derivative

$$CF1_5 = 0.1934051 - 0.003042 * t + 8.059E-05 * t^2 - 1.052E-06 * t^3 + 6.174E-09 * t^4 - 1.31E-11 * t^5$$

$$d(CF1_5)/d(t) = -0.003042 + 0.0001612 * t - 3.157E-06 * t^2 + 2.47E-08 * t^3 - 6.548E-11 * t^4$$

t	d(CF1_5)/d(t)
0	-0.003042
1	-0.002884
3	-0.0025862
5	-0.002312
7	-0.0020601
9	-0.0018295
11	-0.0016191
13	-0.0014278

15	-0.0012546
20	-0.0008941
25	-0.0006253
30	-0.0004342
35	-0.0003075
40	-0.0002332
50	-0.000198
60	-0.000251
70	-0.0003306
80	-0.0003908
90	-0.0004011
120	-6.605E-05
150	0.0002997
180	-0.0010315

General

Degree of polynomial = 5

Regression including a free parameter

Number of observations = 22

Statistics

R ²	0.9702748
R ² adj	0.9609857
Rmsd	0.0007557
Variance	1.727E-05

Source data points and calculated data points

	i	CPI-5	CPI-5 calc	Delta CPI-5
1	0	.190707816	0.1934051	-0.0026973
2	1	.186455032	0.1904426	-0.0039876
3	3	.18432864	0.1849764	-0.0006477
4	5	.181166345	0.180082	0.0010844
5	7	.182206999	0.1757135	0.0064935
6	9	.181820532	0.1718273	0.0099932
7	11	.169439405	0.168382	0.0010575
8	13	.163697325	0.1653382	-0.0016408
9	15	.157862209	0.1626587	-0.0047965
10	20	.153824925	0.1573283	-0.0035034
11	25	.148313469	0.1535649	-0.0052515
12	30	.151483414	0.1509457	0.0005377
13	35	.148298593	0.1491158	-0.0008172
14	40	.149576336	0.1477835	0.0017929
15	50	.147020851	0.1457312	0.0012896
16	60	.146658392	0.1435318	0.0031266
17	70	.142583652	0.140624	0.0019597
18	80	.134723058	0.1369856	-0.0022625
19	90	.129492999	0.132976	-0.003483
20	120	.12712583	0.12474	0.0023858
21	150	.129018033	0.129744	-0.000726
22	180	.126269552	0.1261768	9.277E-05

1.2 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิงโมลของ
CPO:MeOH เท่ากับ 1:10

Model: CF1_10 = a0 + a1*t + a2*t^2 + a3*t^3 + a4*t^4 + a5*t^5

Variable	Value	95% confidence
a0	0.1928772	0.0065037
a1	-0.0043666	0.0010333
a2	0.0001117	4.412E-05
a3	-1.347E-06	7.144E-07
a4	7.4E-09	4.766E-09
a5	-1.497E-11	1.107E-11

Analytical polynomial derivative

$$CF1_{10} = 0.1928772 - 0.0043666*t + 0.0001117*t^2 - 1.347E-06*t^3 + 7.4E-09*t^4 - 1.497E-11*t^5$$

$$d(CF1_{10})/d(t) = -0.0043666 + 0.0002235*t - 4.041E-06*t^2 + 2.96E-08*t^3 - 7.483E-11*t^4$$

t	d(CF1_10)/d(t)
0	-0.0043666
1	-0.0041472
3	-0.0037318
5	-0.0033466
7	-0.0029904
9	-0.0026616
11	-0.0023591
13	-0.0020816

15	-0.0018277
20	-0.0012889
25	-0.0008724
30	-0.0005611
35	-0.000339
40	-0.0001911
50	-6.423E-05
60	-8.363E-05
70	-0.0001705
80	-0.0002641
90	-0.0003213
120	-0.000116
150	0.0002358
180	-0.0010175

General

Degree of polynomial = 5

Regression including a free parameter

Number of observations = 22

Statistics

R ²	0.9683715
R ² adj	0.9584876
Rmsd	0.0009487
Variance	2.723E-05

Source data points and calculated data points

	1	CFI-10	CFI-10 calc	Delta CFI-10
1	0	.190707816	0.1928772	-0.0021694
2	1	.186241248	0.1886209	-0.0023797
3	3	.184326285	0.1807471	0.0035792
4	5	.176698834	0.1736736	0.0030252
5	7	.173435924	0.1673413	0.0060946
6	9	.155066356	0.1616938	-0.0066274
7	11	.150812334	0.1566773	-0.005865
8	13	.150211011	0.1522406	-0.0020296
9	15	.153809876	0.1483352	0.0054747
10	20	.145590134	0.1405984	0.0049917
11	25	.140110301	0.1352425	0.0048678
12	30	.122282389	0.1316992	-0.0094169
13	35	.125593852	0.129483	-0.0038892
14	40	.126075869	0.1281858	-0.0021099
15	50	.131764226	0.1270685	0.0046957
16	60	.131401767	0.1264156	0.0049862
17	70	.127327027	0.1251729	0.0021541
18	80	.119466432	0.1229849	-0.0035185
19	90	.115671957	0.1200148	-0.0043428
20	120	.115588833	0.1120521	0.0035368
21	150	.113761408	0.1150058	-0.0012444
22	180	.110820941	0.1106342	0.0001867

1.3 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิงโมลของ
CPO:MeOH เท่ากับ 1:15

Model: CF1_15 = a0 + a1*t + a2*t^2 + a3*t^3 + a4*t^4 + a5*t^5

Variable	Value	95% confidence
a0	0.1778423	0.0107642
a1	-0.0051509	0.0017103
a2	0.0001167	7.302E-05
a3	-1.29E-06	1.182E-06
a4	6.736E-09	7.889E-09
a5	-1.329E-11	1.832E-11

Analytical polynomial derivative

$$CF1_{15} = 0.1778423 - 0.0051509*t + 0.0001167*t^2 - 1.29E-06*t^3 + 6.736E-09*t^4 - 1.329E-11*t^5$$

$$d(CF1_{15})/d(t) = -0.0051509 + 0.0002334*t - 3.869E-06*t^2 + 2.694E-08*t^3 - 6.647E-11*t^4$$

t	d(CF1_15)/d(t)
0	-0.0051509
1	-0.0049214
3	-0.0044848
5	-0.0040773
7	-0.0036976
9	-0.0033445
11	-0.0030167
13	-0.0027132

15	-0.0024328
20	-0.0018255
25	-0.0013388
30	-0.0009572
35	-0.0006657
40	-0.0004508
50	-0.0002005
60	-0.0001165
70	-0.0001247
80	-0.0001674
90	-0.0002023
120	-8.028E-05
150	9.161E-05
180	-0.0011368

General

Degree of polynomial = 5

Regression including a free parameter

Number of observations = 22

Statistics

R ²	0.952134
R ² adj	0.9371759
Rmsd	0.0015702
Variance	7.459E-05

Source data points and calculated data points

	t	CFI-15	CFI-15 calc	Delta CFI-15
1	0	.190707816	0.1778423	0.0128655
2	1	.175766812	0.1728068	0.00296
3	3	.155720112	0.1634056	-0.0076855
4	5	.148092661	0.1548482	-0.0067555
5	7	.144829752	0.1470778	-0.0022481
6	9	.126460184	0.1400401	-0.0135799
7	11	.122206162	0.1336831	-0.0114769
8	13	.1484407	0.1279571	0.0204836
9	15	.123153259	0.1228149	0.0003384
10	20	.116983961	0.1122229	0.004761
11	25	.111504128	0.104359	0.0071451
12	30	.093676217	0.0986596	-0.0049834
13	35	.09088181	0.0946369	-0.0037551
14	40	.094906622	0.0918747	0.0030319
15	50	.092785074	0.0887916	0.0039935
16	60	.082406754	0.0873118	-0.004905
17	70	.0839979	0.086156	-0.0021581
18	80	.085152819	0.0847041	0.0004487
19	90	.083357109	0.0828362	0.0005209
20	120	.079792182	0.0776833	0.0021089
21	150	.077543767	0.078949	-0.0014053
22	180	.069902672	0.0696074	0.0002953

1.4 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิงโมลของ
CPO:MeOH เท่ากับ 1:20

Model: $CF1_20 = a0 + a1*t + a2*t^2 + a3*t^3 + a4*t^4 + a5*t^5$

Variable	Value	95% confidence
a0	0.1480716	0.0226553
a1	-0.0040682	0.0035996
a2	7.886E-05	0.0001537
a3	-7.983E-07	2.488E-06
a4	3.863E-09	1.66E-08
a5	-6.936E-12	3.856E-11

Analytical polynomial derivative

$$CF1_20 = 0.1480716 - 0.0040682*t + 7.886E-05*t^2 - 7.983E-07*t^3 + 3.863E-09*t^4 - 6.936E-12*t^5$$

$$d(CF1_20)/d(t) = -0.0040682 + 0.0001577*t - 2.395E-06*t^2 + 1.545E-08*t^3 - 3.468E-11*t^4$$

t	d(CF1_20)/d(t)
0	-0.0040682
1	-0.0039128
3	-0.0036162
5	-0.0033375
7	-0.0030763
9	-0.0028316
11	-0.002603
13	-0.0023896

15	-0.0021908
20	-0.0017536
25	-0.0013941
30	-0.0011029
35	-0.0008713
40	-0.0006912
50	-0.0004549
60	-0.0003389
70	-0.0002962
80	-0.0002882
90	-0.0002846
120	-0.0001226
150	0.0002904
180	0.0004233

General

Degree of polynomial = 5

Regression including a free parameter

Number of observations = 22

Statistics

R ²	0.8194833
R ² adj	0.7630718
Rmsd	0.0033048
Variance	0.0003304

Source data points and calculated data points

	t	CF1_20	CF1_20 calc	Delta CF1_20
1	0	.190707816	0.1480716	0.0426362
2	1	.12920536	0.1440815	-0.0148761
3	3	.130707816	0.1365556	-0.0058477
4	5	.119683503	0.1296048	-0.0099213
5	7	.094795701	0.1231939	-0.0283982
6	9	.112806659	0.1172887	-0.0044821
7	11	.101183618	0.1118568	-0.0106731
8	13	.108259575	0.1068667	0.0013928
9	15	.106017132	0.1022888	0.0037284
10	20	.102585474	0.092462	0.0101235
11	25	.106271815	0.0846231	0.0216487
12	30	.106434893	0.0784074	0.0280275
13	35	.057935701	0.073495	-0.0155593
14	40	.062800702	0.0696087	-0.006808
15	50	.055140943	0.0640003	-0.0088594
16	60	.042730758	0.0601106	-0.0173799
17	70	.065095329	0.056979	0.0081163
18	80	.059481281	0.0540722	0.0054091
19	90	.056012001	0.0512015	0.0048105
20	120	.040617072	0.0443362	-0.0037191
21	150	.047196516	0.0465803	0.0006162
22	180	.05919762	0.0591825	1.508E-05

1.5 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิงโมลของ
CPO:MeOH เท่ากับ 1:40

Model: $CF1_40 = a0 + a1*t + a2*t^2 + a3*t^3 + a4*t^4 + a5*t^5$

Variable	Value	95% confidence
a0	0.158411	0.016633
a1	-0.0067778	0.0026428
a2	0.0001296	0.0001128
a3	-1.295E-06	1.827E-06
a4	6.409E-09	1.219E-08
a5	-1.224E-11	2.831E-11

Analytical polynomial derivative

$$CF1_40 = 0.158411 - 0.0067778*t + 0.0001296*t^2 - 1.295E-06*t^3 + 6.409E-09*t^4 - 1.224E-11*t^5$$

$$d(CF1_40)/d(t) = -0.0067778 + 0.0002593*t - 3.885E-06*t^2 + 2.564E-08*t^3 - 6.12E-11*t^4$$

t	d(CF1_40)/d(t)
0	-0.0067778
1	-0.0065223
3	-0.0060341
5	-0.0055752
7	-0.0051444
9	-0.0047405
11	-0.0043623
13	-0.0040089

15	-0.003679
20	-0.0029504
25	-0.0023466
30	-0.0018524
35	-0.0014537
40	-0.0011372
50	-0.0007024
60	-0.0004602
70	-0.0003376
80	-0.0002762
90	-0.0002325
120	9.528E-06
150	0.0002548
180	-0.0006972

General

Degree of polynomial = 5

Regression including a free parameter

Number of observations = 22

Statistics

R ²	0.9563995
R ² adj	0.9427744
Rmsd	0.0024263
Variance	0.0001781

Source data points and calculated data points

	t	CFI-40	CFI-40/calc	Delta CFI-40
1	0	.190707816	0.158411	0.0322968
2	1	.121409368	0.1517616	-0.0303522
3	3	.126299563	0.1392101	-0.0129105
4	5	.128883363	0.1276055	0.0012779
5	7	.11927342	0.1168904	0.002383
6	9	.118886953	0.10701	0.011877
7	11	.106505825	0.0979113	0.0085945
8	13	.091228355	0.0895442	0.0016842
9	15	.065940914	0.0818602	-0.0159193
10	20	.059771616	0.065342	-0.0055704
11	25	.054291783	0.0521483	0.0021435
12	30	.036463872	0.0416933	-0.0052294
13	35	.039775334	0.0334648	0.0063105
14	40	.032765765	0.027019	0.0057467
15	50	.023008941	0.0180158	0.0049931
16	60	.010507898	0.0123308	-0.0018229
17	70	.002324818	0.0084152	-0.0060904
18	80	.002306263	0.0053769	-0.0030707
19	90	.003983843	0.002834	0.0011499
20	120	.003509056	-0.0010771	0.0045862
21	150	.001260641	0.0038354	-0.0025747
22	180	.003132501	0.0026352	0.0004974

1.6 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 60°C อัตราส่วนเชิงโมลของ
CPO:MeOH เท่ากับ 1:40

$$\text{Model: CF}_{60} = a_0 + a_1*t + a_2*t^2 + a_3*t^3 + a_4*t^4 + a_5*t^5$$

Variable	Value	95% confidence
a0	0.179961	0.013094
a1	-0.0032196	0.0020805
a2	4.826E-05	8.883E-05
a3	-3.93E-07	1.438E-06
a4	1.627E-09	9.596E-09
a5	-2.685E-12	2.229E-11

Analytical polynomial derivative

$$\text{CF}_{60} = 0.179961 - 0.0032196*t + 4.826\text{E-}05*t^2 - 3.93\text{E-}07*t^3 + 1.627\text{E-}09*t^4 - 2.685\text{E-}12*t^5$$

$$d(\text{CF}_{60})/d(t) = -0.0032196 + 9.652\text{E-}05*t - 1.179\text{E-}06*t^2 + 6.508\text{E-}09*t^3 - 1.343\text{E-}11*t^4$$

t	d(CF ₆₀)/d(t)
0	-0.0032196
1	-0.0031242
3	-0.0029404
5	-0.0027656
7	-0.0025995
9	-0.0024417
11	-0.002292
13	-0.0021501

15	-0.0020157
20	-0.0017108
25	-0.001447
30	-0.0012202
35	-0.0010267
40	-0.000863
50	-0.0006114
60	-0.000441
70	-0.0003303
80	-0.0002613
90	-0.0002192
120	-0.000153
150	-0.0001018
180	-0.0001857

General

Degree of polynomial = 5

Regression including a free parameter

Number of observations = 22

Statistics

R ²	0.9367304
R ² _{adj}	0.9169586
Rmsd	0.0019101
Variance	0.0001104

Source data points and calculated data points

	t	CF_60	CF_60 calc	Delta CF_60
1	0	.190707816	0.179961	0.0107468
2	1	.159550931	0.1767893	-0.0172384
3	3	.164441126	0.1707262	-0.006285
4	5	.167024926	0.1650215	0.0020034
5	7	.157414983	0.1596578	-0.0022428
6	9	.176099298	0.154618	0.0214813
7	11	.16371817	0.1498855	0.0138327
8	13	.1484407	0.1454446	0.0029961
9	15	.123153259	0.14128	-0.0181267
10	20	.116983961	0.1319815	-0.0149975
11	25	.13057491	0.1241032	0.0064717
12	30	.112746998	0.1174499	-0.0047029
13	35	.116058461	0.1118457	0.0042127
14	40	.109048892	0.1071331	0.0019157
15	50	.099292068	0.0998384	-0.0005464
16	60	.095477911	0.0946347	0.0008433
17	70	.091663755	0.09082	0.0008438
18	80	.087849599	0.0878898	-4.015E-05
19	90	.084035442	0.0855042	-0.0014688
20	120	.080221286	0.0800151	0.0002062
21	150	.07640713	0.0762612	0.0001459
22	180	.072592973	0.0726439	-5.09E-05

1.7 ความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระที่อุณหภูมิ 80°C อัตราส่วนเชิงโมลของ
CPO:MeOH เท่ากับ 1:40

Model: $CF_{80} = a_0 + a_1*t + a_2*t^2 + a_3*t^3 + a_4*t^4 + a_5*t^5$

Variable	Value	95% confidence
a0	0.1502628	0.0186046
a1	-0.0082646	0.002956
a2	0.0001836	0.0001262
a3	-1.964E-06	2.043E-06
a4	9.975E-09	1.363E-08
a5	-1.919E-11	3.167E-11

Analytical polynomial derivative

$$CF_{80} = 0.1502628 - 0.0082646*t + 0.0001836*t^2 - 1.964E-06*t^3 + 9.975E-09*t^4 - 1.919E-11*t^5$$

$$d(CF_{80})/d(t) = -0.0082646 + 0.003671*t - 5.893E-06*t^2 + 3.99E-08*t^3 - 9.596E-11*t^4$$

t	d(CF ₈₀)/d(t)
0	-0.0082646
1	-0.0079033
3	-0.0072151
5	-0.0065713
7	-0.0059699
9	-0.0054092
11	-0.0048874
13	-0.0044027

15	-0.0039535
20	-0.002975
25	-0.0021831
30	-0.0015542
35	-0.0010665
40	-0.0006993
50	-0.0002515
60	-7.508E-05
70	-5.722E-05
80	-0.0001083
90	-0.0001615
120	-1.34E-05
150	0.0003041
180	-0.0011398

General

Degree of polynomial = 5

Regression including a free parameter

Number of observations = 22

Statistics

R ²	0.9395097
R ² adj	0.9206065
Rmsd	0.0027139
Variance	0.0002228

Source data points and calculated data points

	t	CF 80	CF 80 calc	Delta CF 80
1	0	.190707816	0.1502628	0.040445
2	1	.113976526	0.1421798	-0.0282033
3	3	.107228781	0.1270689	-0.0198402
4	5	.109812581	0.1132898	-0.0034772
5	7	.100202638	0.1007555	-0.0005529
6	9	.099816171	0.089383	0.0104331
7	11	.087435044	0.0790928	0.0083422
8	13	.072157574	0.0698088	0.0023488
9	15	.046870133	0.0614583	-0.0145882
10	20	.040700835	0.0442197	-0.0035189
11	25	.035221002	0.0313972	0.0038238
12	30	.01739309	0.0221172	-0.0047241
13	35	.030239944	0.0156197	0.0146202
14	40	.013694984	0.0112512	0.0024438
15	50	.00393816	0.0067759	-0.0028378
16	60	.002102363	0.0053184	-0.0032161
17	70	.001932633	0.0047482	-0.0028156
18	80	.003841618	0.0039469	-0.0001053
19	90	.001247229	0.0025781	-0.0013309
20	120	.003628102	-0.0014056	0.0050337
21	150	.001249136	0.0040895	-0.0028404
22	180	.000407352	-0.0001528	0.0005601

2. การหาอัตราการผลิตปฏิกิริยาและค่าคงที่ของปฏิกิริยา

รูปแบบสมการคือ

$$-r_{FFA} = K[FFA]^{\alpha} - k_{bw}[ME]^{\gamma}[H_2O]^{\lambda}$$

โดยใน Polymath 6.0 professional จะใช้สมการในรูปของ

$$dFFA = K*CF^a - k2*CME^b*CH2O^c$$

โดยที่	dFFA	คือ	$-r_{FFA}$
	K	คือ	K
	CF	คือ	[FFA]
	a	คือ	α
	k2	คือ	k_{bw}
	CME	คือ	[ME]
	b	คือ	γ
	CH2O	คือ	[H ₂ O]
	c	คือ	λ

ในการคำนวณค่าอัตราการเกิดจะไม่คิดที่เวลาเป็นศูนย์ ($t=0$) เนื่องจากถือว่าเป็นเวลาที่ยังไม่เกิด ปฏิกิริยา และอาจมีการตัดข้อมูลบางจุดที่มีแนวโน้มแตกต่างจากข้อมูลอื่น โดยก่อนทำการคำนวณจะทำการพล็อตกราฟของอัตราการหายไปของกรดไขมันอิสระและค่าความเข้มข้นต่าง ๆ กับเวลาเพื่อดูแนวโน้ม

2.1 อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:5

Model: $dFFA = K \cdot CF^a \cdot k2 \cdot CME^b \cdot CH2O^c$

Variable	Initial guess	Value	95% confidence
K	100.	1.254145	1.903752
a	1.	3.571741	0.9921053
k2	0.1	0.0022122	0.0043073
b	0.5	0.1637227	0.6301622
c	0.1	0.5557098	1.626915

NOTE: Calculations exceeded the maximum number of iterations.

Nonlinear regression settings

Max # iterations = 64

Precision

R ²	0.9387341
R ² adj	0.919883
Rmsd	5.453E-05
Variance	7.411E-08

General

Sample size	18
Model vars	5
Indep vars	3
Iterations	64

Source data points and calculated data points

	CE	CME	CH2O	dFFA	dFFA calc	Delta dFFA
1	.186455032	.009924573	.254920174	.002884	0.0026255	0.0002585
2	.18432864	.047132991	.22958056	.0025862	0.0023948	0.0001914
3	.181166345	.056549632	.151126034	.002312	0.0023243	-1.233E-05
4	.182206999	.06032822	.245436698	.0020601	0.002226	-0.0001659
5	.169439405	.04894525	.139167973	.0016191	0.0017598	-0.0001407
6	.157862209	.049785982	.336545833	.0012546	0.0009781	0.0002765
7	.153824925	.059956783	.290750434	.0008941	0.0008629	3.116E-05
8	.148313469	.067451223	.38500151	.0006253	0.0005371	8.823E-05
9	.151483414	.055777142	.35471634	.0004342	0.0007066	-0.0002724
10	.148298593	.062178746	.414699872	.0003075	0.0005128	-0.0002053
11	.149576336	.049785637	.372193352	.0002332	0.0006347	-0.0004015
12	.147020851	.063398092	.400799753	.000198	0.0004845	-0.0002865
13	.146658392	.067494562	.421620903	.000251	0.0004396	-0.0001886
14	.142583652	.076179883	.369297873	.0003306	0.0003594	-2.878E-05
15	.134723058	.084499347	.412972947	.0003908	7.184E-05	0.000319
16	.129492999	.074839347	.390628284	.0004011	-1.2E-05	0.0004131
17	.12712583	.105693914	.429000436	.00006605	-0.0001644	0.0002305
18	.129018033	.129432009	.486142593	-.0002997	-0.0002249	-7.478E-05

2.2 อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:10

Model: $dFFA = K \cdot CF^a \cdot k2 \cdot CME^b \cdot CH2O^c$

Variable	Initial guess	Value	95% confidence
K	10.	0.1855021	0.0034208
a	0.01	2.00999	0.0098477
k2	0.001	0.002158	6.565E-05
b	1.0E-05	-0.070593	0.0111599
c	0.4	0.0902667	0.0256436

Nonlinear regression settings

Max # iterations = 64

Precision

R ²	0.90305
R ² adj	0.8771967
Rmsd	9.557E-05
Variance	2.435E-07

General

Sample size	20
Model vars	5
Indep vars	3
Iterations	41

Source data points and calculated data points

	CE	CME	CH2O	dFFA	dFFA calc	Delta dFFA
1	.186241248	.010124573	.256120174	.0041472	0.0036881	0.0004591
2	.184326285	.047332991	.23078056	.0037318	0.0038524	-0.0001206
3	.176698834	.056749632	.152326034	.0033466	0.0034627	-0.0001161
4	.173435924	.07222822	.246636698	.0029904	0.0031936	-0.0002032
5	.155066356	.065504947	.109167184	.0026616	0.0022364	0.0004252
6	.150812334	.06084525	.139291093	.0023591	0.0019393	0.0004198
7	.150211011	.09962187	.24268995	.0020816	0.0018722	0.0002094
8	.145590134	.062350538	.296374434	.0012889	0.001505	-0.0002161
9	.140110301	.086196106	.39062551	.0008724	0.0012139	-0.0003415
10	.122282389	.071397142	.36034034	.0005611	0.0003451	0.000216
11	.125593852	.077798746	.420323872	.000339	0.0004763	-0.0001373
12	.126075869	.065405637	.377817352	.0001911	0.0004921	-0.000301
13	.131764226	.065738092	.406423753	.00006423	0.0007451	-0.0006808
14	.131401767	.069834562	.455820903	.00008363	0.0007129	-0.0006293
15	.127327027	.078519883	.403497873	.0001705	0.0005667	-0.0003962
16	.119466432	.086839347	.447172947	.0002641	0.0002073	5.677E-05
17	.115671957	.077179347	.424828284	.0003213	3.567E-05	0.0002856
18	.115588833	.125099914	.570978436	.000116	4.983E-05	6.617E-05
19	.113761408	.141732009	.628120593	-.0002358	-2.616E-05	-0.0002096
20	.110820941	.162201775	.928297872	.0010175	-0.0002085	0.001226

2.3 อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:15

Model: $dFFA = K \cdot CF^a \cdot k2 \cdot CME^b \cdot CH2O^c$

Variable	Initial guess	Value	95% confidence
K	10.	0.1142982	9.764E-07
a	0.1	1.6205	4.181E-06
k2	0.1	0.0019902	3.629E-08
b	0.5	-0.1985344	6.56E-06
c	0.4	1.329767	3.485E-05

Nonlinear regression settings

Max # iterations = 64

Precision

R ²	0.9911632
R ² adj	0.9884441
Rmsd	3.807E-05
Variance	3.613E-08

General

Sample size	18
Model vars	5
Indep vars	3
Iterations	41

Source data points and calculated data points

	CF	CME	CH2O	dFFA	dFFA calc	Delta dFFA
1	.175766812	.010354573	.487120174	.0049214	0.0049357	-1.428E-05
2	.155720112	.047562991	.46178056	.0044848	0.0043095	0.0001753
3	.148092661	.056979632	.383326034	.0040773	0.0041926	-0.0001153
4	.144829752	.07245822	.477636698	.0036976	0.0037367	-3.911E-05
5	.126460184	.065734947	.340167184	.0033445	0.003192	0.0001525
6	.122206162	.06107525	.370291093	.0030167	0.0028652	0.0001515
7	.116983961	.062580538	.527374434	.0018255	0.0020579	-0.0002324
8	.111504128	.086426106	.62162551	.0013388	0.0015475	-0.0002087
9	.093676217	.081338945	.59134034	.0009572	0.0008349	0.0001223
10	.09088181	.0845367	.651323872	.0006657	0.0005077	0.000158
11	.094906622	.066605637	.608817352	.0004508	0.0007547	-0.0003039
12	.092785074	.04325987	.637423753	.0002005	0.0003858	-0.0001853
13	.082406754	.046860409	.678846903	.0001165	-0.0001817	0.0002982
14	.0839979	.079753883	.648373873	.0001247	0.0002165	-9.177E-05
15	.085152819	.088073347	.692048947	.0001674	0.0001346	3.277E-05
16	.083357109	.078413347	.669704284	.0002023	0.0001032	9.908E-05
17	.079792182	.139033914	.715854436	.00008028	1.176E-05	6.852E-05
18	.077543767	.236966009	.772996593	-.00009161	-6.718E-05	-2.443E-05

2.4 อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:20

Model: $dFFA = K \cdot CF^a \cdot k2 \cdot CME^b \cdot CH2O^c$

Variable	Initial guess	Value	95% confidence
K	100.	0.0390245	0.0048016
a	1.	0.9632639	0.0758648
k2	0.01	0.0030361	0.0005157
b	0.5	-0.0693994	0.0482799
c	0.9	0.4248946	0.2247843

Nonlinear regression settings

Max # iterations = 64

Precision

R ²	0.985956
R ² adj	0.9819434
Rmsd	3.732E-05
Variance	3.592E-08

General

Sample size	19
Model vars	5
Indep vars	3
Iterations	61

Source data points and calculated data points

	CE	CME	CH2O	dFFA	dFFA calc	Delta dFFA
1	.175766812	.010354573	.610580174	.0039128	0.0039307	-1.788E-05
2	.155720112	.047562991	.58524056	.0036162	0.0035194	9.68E-05
3	.148092661	.056979632	.506786034	.0033375	0.0034243	-8.684E-05
4	.144829752	.07245822	.601096698	.0030763	0.0031334	-5.706E-05
5	.126460184	.065734947	.463627184	.0028316	0.0026789	0.0001527
6	.122206162	.06107525	.493751093	.002603	0.0024207	0.0001823
7	.116983961	.062580538	.650834434	.0017536	0.0018735	-0.0001199
8	.111504128	.086426106	.73285551	.0013941	0.0015633	-0.0001692
9	.093676217	.081338945	.70257034	.0011029	0.0008776	0.0002253
10	.09088181	.0845367	.762553872	.0008713	0.0006613	0.00021
11	.094906622	.066605637	.720047352	.0006912	0.0008515	-0.0001603
12	.092785074	.04325987	.748653753	.0004549	0.0006128	-0.0001579
13	.082406754	.046860409	.790076903	.0003389	0.0001278	0.0002111
14	.0839979	.079753883	.737753873	.0002962	0.0004103	-0.0001141
15	.085152819	.088073347	.781428947	.0002882	0.0004016	-0.0001134
16	.083357109	.078413347	.759084284	.0002846	0.0003414	-5.68E-05
17	.079792182	.139033914	.905234436	.0001226	7.945E-05	4.315E-05
18	.077543767	.236966009	.962376593	-.0002904	2.315E-05	-0.0003136
19	.069902672	.257435775	1.262553872	-.0004233	-0.0006753	0.000252

2.5 อุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:40

Model: $dFFA = K \cdot CF^a \cdot k_2 \cdot CME^b \cdot CH^c$

Variable	Initial guess	Value	95% confidence
K	10.	0.0422987	7.359E-06
a	0.7	0.9363509	7.693E-05
k2	0.01	0.0008759	1.504E-06
b	0.5	0.1402425	0.0009262
c	1.	-8.335513	0.0266992

Nonlinear regression settings

Max # iterations = 64

Precision

R ²	0.976579
R ² adj	0.9698873
Rmsd	7.987E-05
Variance	1.645E-07

General

Sample size	19
Model vars	5
Indep vars	3
Iterations	47

Source data points and calculated data points

	CF	CME	CH	dFFA	dFFA calc	Delta dFFA
1	.121409368	.01902345	1.134090174	.0065223	0.005697	0.0008253
2	.126299563	.070020388	1.10875056	.0060341	0.0058391	0.000195
3	.128883363	.124464051	1.030296034	.0055752	0.005701	-0.0001258
4	.11927342	.101892096	1.124606698	.0051444	0.0055373	-0.0003929
5	.118886953	.152606106	.987137184	.0047405	0.0050091	-0.0002686
6	.106505825	.150606106	1.017261093	.0043623	0.0046129	-0.0002506
7	.091228355	.13237432	1.12065995	.0040089	0.0042389	-0.00023
8	.059771616	.256736783	.995954434	.0029504	0.002276	0.0006744
9	.054291783	.198766106	1.07797551	.0023466	0.0023909	-4.428E-05
10	.039775334	.140098746	1.107673872	.0014537	0.0017822	-0.0003285
11	.032765765	.178945637	1.065167352	.0011372	0.0013162	-0.000179
12	.023008941	.142179345	1.093773753	.0007024	0.0009217	-0.0002193
13	.010507898	.159200409	1.135196903	.0004602	0.0003587	0.0001015
14	.002324818	.192093883	1.182873873	.0003376	-2.674E-05	0.0003643
15	.002306263	.200413347	1.226548947	.0002762	1.613E-05	0.0002601
16	.003983843	.209033648	1.204204284	.0002325	9.009E-05	0.0001424
17	.003509056	.215670339	1.250354436	-.000009528	0.000103	-0.0001125
18	.001260641	.321123782	1.307496593	-.0002548	1.629E-06	-0.0002564
19	.003132501	.472314524	1.607673872	.0006972	0.0001762	0.000521

2.6 อุณหภูมิ 60°C อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:40

Model: $dFFA = K \cdot CF^a \cdot k_2 \cdot CME^b \cdot CH_2O^c$

Variable	Initial guess	Value	95% confidence
K	100.	0.0167966	8.133E-07
a	1.0E-06	1.000101	2.366E-05
k2	0.1	0.0004171	6.645E-08
b	1.	-0.0010227	7.482E-05
c	0.07	2.779822	0.0005967

Nonlinear regression settings

Max # iterations = 64

Precision

R ²	0.7637723
R ² _{adj}	0.6910868
Rmsd	0.0001234
Variance	3.796E-07

General

Sample size	18
Model vars	5
Indep vars	3
Iterations	32

Source data points and calculated data points

	CR	CMB	CH ₂ O	dFFA	dFFA calc	Delta/dFFA
1	.159550931	.00346345	1.088470174	.0031242	0.0021484	0.0009758
2	.164441126	.034460388	1.06313056	.0029404	0.0022654	0.000675
3	.167024926	.088904051	.984676034	.0027656	0.0024044	0.0003612
4	.157414983	.066332096	1.078986698	.0025995	0.0021269	0.0004726
5	.16371817	.095046106	.971641093	.002292	0.0023635	-7.145E-05
6	.1484407	.07681432	1.07503995	.0021501	0.0019815	0.0001686
7	.123153259	.189113458	1.091737033	.0020157	0.0015349	0.0004808
8	.116983961	.203286783	.939231034	.0017108	0.0016136	9.724E-05
9	.116058461	.086648746	1.050950472	.0010267	0.0014689	-0.0004422
10	.109048892	.125495637	1.008443952	.000863	0.0014034	-0.0005404
11	.099292068	.086456345	1.029417019	.0006114	0.0012142	-0.0006028
12	.095477911	.103477409	1.070840169	.000441	0.0010977	-0.0006567
13	.091663755	.136370883	1.118517139	.0003303	0.0009687	-0.0006384
14	.087849599	.144690347	1.162192213	.0002613	0.0008406	-0.0005793
15	.084035442	.153310648	1.158529927	.0002192	0.0007821	-0.0005629
16	.080221286	.160685839	1.204680079	.000153	0.0006459	-0.0004929
17	.07640713	.266139282	1.261822236	.0001018	0.0004859	-0.0003841
18	.072592973	.417330024	1.561999516	.0001857	-0.0002231	0.0004088

2.7 อุณหภูมิ 80°C อัตราส่วนเชิงโมลของ CPO:MeOH เท่ากับ 1:40

Model: $dFFA = K \cdot CF^a \cdot k_2 \cdot CME^b \cdot CH_2O^c$

Variable	Initial guess	Value	95% confidence
K	10.	0.0451768	1.124E-05
a	0.7	0.8329418	0.0001034
k2	0.1	0.0011375	2.138E-06
b	0.0011	0.2094981	0.0011429
c	0.008	-1.791999	0.008467

Nonlinear regression settings

Max # iterations = 64

Precision

R ²	0.9577785
R ² adj	0.9457152
Rmsd	0.0001311
Variance	4.433E-07

General

Sample size	19
Model vars	5
Indep vars	3
Iterations	23

Source data points and calculated data points

	CF	CME	CH2O	dFEA	dFEA calc	Delta dFEA
1	.113976526	.08236845	1.256435174	.0079033	0.0069533	0.00095
2	.107228781	.133365388	1.23109556	.0072151	0.0065205	0.0006946
3	.109812581	.187809051	1.152641034	.0065713	0.006554	1.728E-05
4	.100202638	.165237096	1.246951698	.0059699	0.006123	-0.0001531
5	.099816171	.185951106	1.109482184	.0054092	0.0059631	-0.0005539
6	.087435044	.173951106	1.139606093	.0048874	0.0053109	-0.0004235
7	.072157574	.15571932	1.24300495	.0044027	0.0045357	-0.000133
8	.046870133	.268018458	1.258591567	.0039535	0.0029589	0.0009946
9	.035221002	.140001346	1.179210045	.0021831	0.0022221	-3.899E-05
10	.01739309	.254914185	1.148924874	.0015542	0.0008801	0.0006741
11	.013694984	.120180877	1.166279697	.0006993	0.0007131	-1.378E-05
12	.00393816	.287299345	1.194886098	.0002515	-0.000188	0.0004395
13	.002102363	.204320409	1.236309248	.00007508	-0.0002916	0.0003667
14	.001932633	.237213883	1.283986218	.00005722	-0.0002896	0.0003469
15	.003841618	.245533347	1.327661292	.0001083	-7.053E-05	0.0001788
16	.001247229	.254153648	1.307316629	.0001615	-0.000356	0.0005175
17	.003628102	.219070339	1.353466781	.0000134	-6.205E-05	7.545E-05
18	.001249136	.324523782	1.410608938	-.0003041	-0.0003127	8.564E-06
19	.000407352	.495714524	1.710786217	.0011398	-0.0003073	0.0014471

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล	นางสาวสุภาวดี เพ็งคง	
รหัสประจำตัวนักศึกษา	4812078	
วุฒิการศึกษา		
วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2548

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

1. ทุนศึกษีก้นกฐิ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์
2. ทุนพัฒนานุคลากรในระดับปริญญาโท
3. ทุนผู้ช่วยวิจัย ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (National Metal and Materials
Technology Center, MTEC)

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Supawadee Pengkong, Sukritthira B. Ratanawilai, Pakamas Jetapatananon, Chakrit Thongurai.

2006. Feasibility of Using Phosphotungstic Acid Catalyst in Esterification for Biodiesel.

Proceedings of the 13th Regional Symposium on Chemical Engineering 2006 (RSCE

2006), Nanyang Technological University, Singapore, Dec 4-5, 2006, 122-123.

DISCUSS SCIENCE

RSCE | SINGAPORE | 2008

EXCHANGE OF IDEAS

NETWORKING

International Symposium on Chemical Engineering

RSCE

ADVANCES IN CHEMICAL AND BIOMOLECULAR ENGINEERING

3 - 5 DECEMBER 2008

NANYANG TECHNOLOGICAL UNIVERSITY

Book of Abstracts

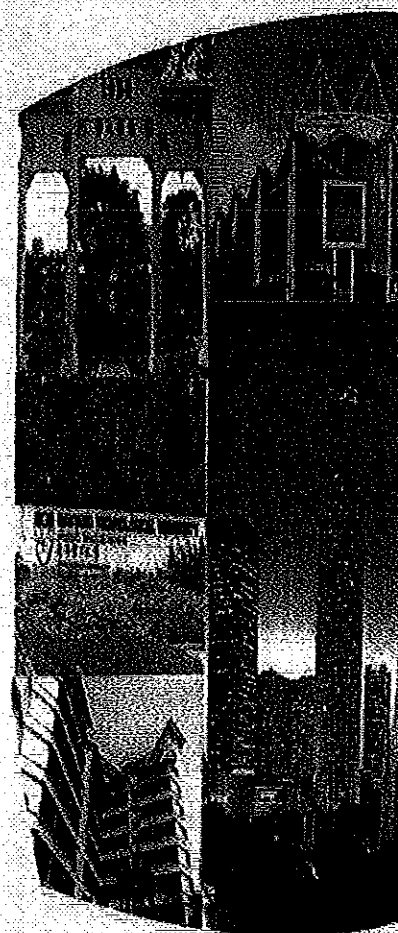
- Nanotechnology
- Energy & Environmental Technology
- Petrochemicals
- Food, Polymer, Fine Chemicals and Pharmaceuticals
- Biochemical Engineering
- Novel Materials Chemical Analysis Techniques
- Molecular Modeling and Simulation
- Chemical Engineering Fundamentals
- Chemical and Biomolecular Engineering Education

Organized by



**NANYANG
TECHNOLOGICAL
UNIVERSITY**

School of Chemical & Biomedical Engineering



Sponsored By



Pfizer Asia Pacific Pte Ltd



Merck Sharp & Dohme (Singapore) Ltd.



Quantachrome Instruments

Supported By



PEACE
STABILITY
COURAGE
DYNAMISM
PROSPERITY



Teltec Semiconductor Pacific (S)
Pte Ltd



天美

Techcomp (Singapore) Pte Ltd



Bruker Singapore

Feasibility of Using Phosphotungstic Acid Catalyst in Esterification for Biodiesel

Supawadee Pengkong*, Sukritthira B. Ratanawilai, Pakamas Jetapatananon,
Chakrit Thongurai.

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,
Prince of Songkla University, Songkhla Thailand 90112

*Email: s4812078@psu.ac.th

Abstract

Esterification of crude palm oil having high amount of free fatty acid (FFA) with methanol has been studied in a heterogeneous solid-liquid reaction system using Al_2O_3 supported phosphotungstic acid (HPW) catalyst. The FFA content in crude palm oil is reduced from 13% to less than 1% by esterification process. The catalysts were characterized by XRD and FT-IR. The optimum operating conditions for esterification including amount of catalyst and % by weight of HPW on Al_2O_3 have been investigated while the molar ratio of crude palm oil to methanol and temperature were held constant. From the results, 4 g of catalyst with 30% HPW/ Al_2O_3 gave the highest FFA conversion.

Key words: esterification; biodiesel; phosphotungstic acid catalyst; feasibility.

Objective

To study the feasibility of esterification of crude palm oil with methanol using Al_2O_3 supported phosphotungstic acid catalyst.

Experimental Procedures

Experiments were conducted in laboratory scale which consisted of 250 ml screw-capped bottles and oil bath for temperature control. The production of biodiesel has been studied in heterogeneous solid-liquid reaction system using Al_2O_3 supported phosphotungstic acid (HPW) catalyst with different amount of catalyst of 2, 4, 6 and 8 g and % by weight of HPW on Al_2O_3 is 5, 10, 15, 20 and 30% HPW/ Al_2O_3 . The catalysts were prepared by suspending dried phosphotungstic acid powder in water support on Al_2O_3 and dried at 70 °C for 24 h. The catalysts were characterized by XRD and FT-IR. Crude palm oil-to-methanol molar ratio was studied at 1:40 and temperature held constant at 70 °C. The rotational speed of the stirrer was set at 350 rpm. The reaction mixtures contain crude palm oil (25 g), methanol and catalyst. Samples were drawn at pre-specified time intervals. Approximately 15 samples were collected during the course of each reaction (60 min). Samples were taken at 1 min and 2 min intervals, early in the reaction, and at 5 to 10 min intervals, later in the reaction. Reaction mixtures were quenched in a beaker filled with iced water. The samples were washed by water and then the percent conversion of FFA was determined by Thin Layer Chromatography (TLC).

Results and discussion

The physico-chemical properties of the catalysts were studied by the combination of XRD and FTIR spectroscopy. XRD patterns of bulk and supported HPW are shown in Fig. 1. The chromatogram of HPW is presented between 5-35 degrees. It can be seen that the HPW chromatogram of each percentage Al_2O_3 supported HPW and pure HPW are similar. The peak of 30% HPW/ Al_2O_3 chromatogram is higher than other percentages of HPW supported on Al_2O_3 which confirms our preparation. Fig. 2 shown the spectra of the sample in the region 1200-600 cm^{-1} . Bands observed at 1080, 985, 891 and 800 cm^{-1} , which are the fingerprint of the keggin structure of HPW are usually assigned to $\nu_{as}(\text{P-O})$, $\nu_{as}(\text{W=O})$, $\nu_{as}(\text{W-O}_b\text{-W})$ in corner shared octahedral and $\nu_{as}(\text{W-O}_e\text{-W})$ in edge shared octahedral respectively. These characteristic bands are regarded as experimental evidences for the existence of HPW molecules or molecular fraction such as phosphorous oxide and/or tungstate ions. There spectra are significantly different from each other, stronger characteristic peak (W=O and

W-O_c-W) of the 30% HPW/Al₂O₃ (e) indicate that the keggin structure is more retained than other sample.

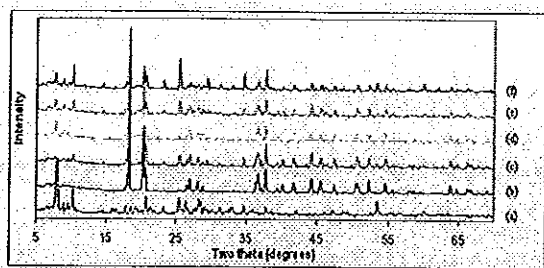


Fig. 1 Powder X-ray diffraction patterns of Pure HPW (a), 5% HPW/Al₂O₃ (b), 10% HPW/Al₂O₃ (c), 15% HPW/Al₂O₃ (d), 20% HPW/Al₂O₃ (e) and 30% HPW/Al₂O₃ (f)

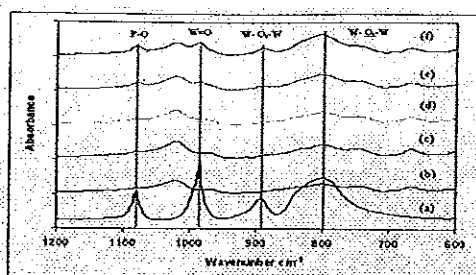


Fig. 2 Powder X-ray diffraction patterns of Pure HPW (a), 5% HPW/Al₂O₃ (b), 10% HPW/Al₂O₃ (c), 15% HPW/Al₂O₃ (d), 20% HPW/Al₂O₃ (e) and 30% HPW/Al₂O₃ (f)

Each sample taken from the reaction was analyzed for 3 times. From Fig. 3, the highest conversion of FFA (97%), was obtained with 4 g of catalyst at reaction time of 15 minutes. From Fig. 4 at 30% HPW/Al₂O₃ % conversion of FFA was highest due to at 30% HPW/Al₂O₃ had HPW more retained than other sample. However, more experiments with longer reaction times should be carried out increase to obtain equilibrium stage of the reaction.

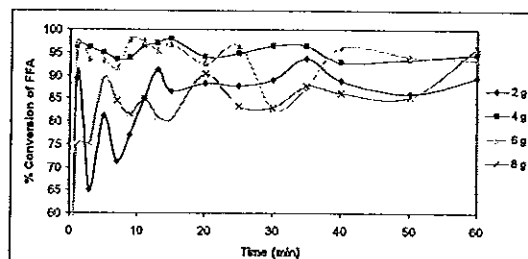


Fig. 3 The average FFA conversion from 3 replications and reaction time for each amount of catalyst at 15% HPW/Al₂O₃.

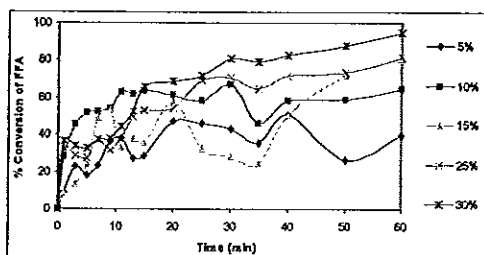


Fig. 4 The average FFA conversion from 3 replications and reaction time for each % by weight of HPW on Al₂O₃ amount of catalyst at 4 g catalyst.

Conclusions

Esterification of crude palm oil with methanol using Al₂O₃ supported HPW can reduce the amount of FFA, which can be feedstock for biodiesel production. The 30% HPW/Al₂O₃ of 4 g gave the greatest FFA conversion at 60 minutes which will be further studied.

References

- [1]. Crabbe, E. *et al.* (2001). *Biodiesel production from crude palm oil and evaluation of butano extraction and fuel properties*. J. Pro. Biochem. 37, 65-71.
- [2]. Jaturong, J. *et al.* (2006). *Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalyst*. J. Chem. Eng. 116, 61-66.
- [3]. Lina Y. *et al.* (2005). *Direct synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 containing heteropolyacid H₃PW₁₂O₄₀*. J. Mol. Cat, 229, 199-205.
- [4]. Nouredium, H. and Zhu, D. (1997). *Kinetics of Transesterification of Soybean Oil*. J. Biocatalysis. 74, 1457-1463.
- [5]. Shanmugam, S. Viswanathan, B. and Varadarajan, T.K. (2004). *Esterification by solid acid catalysts—a comparison*. J. Mol. Cat, 223, 143-147.
- [6]. Shashikant, V. and Hifjur, R. (2005). *Biodiesel production from mahua (Madhuca indica) oil Having high free fatty acids*. J. Biomass and Bioenergy. 28, 601-605.