



กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องจากน้ำมันพืชใช้แล้วด้วยแอลกอฮอล์ผสม  
(เมทานอล/เอทานอล) โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิก

**Continuous Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using Mixed  
Alcohols (Methanol/Ethanol) by Ultrasonic Irradiation**

รุ่งนภา แก้วมีศรี

**Rungnapa Keawmesri**

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**

2554

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



**ชื่อวิทยานิพนธ์** กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องจากน้ำมันพืชใช้แล้วด้วยแอลกอฮอล์ผสม (เมทานอล/เอทานอล) โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิก

**ผู้เขียน** นางสาวรุ่งนภา แก้วมีศรี

**สาขาวิชา** วิศวกรรมเคมี

**ปีการศึกษา** 2554

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบผสมเมทิล-เอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากน้ำมันพืชใช้แล้ว (%FFA  $\approx$  1.2) ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ กำลังงาน 1,000 วัตต์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของฮอร์นเท่ากับ 50 มิลลิเมตร โดยศึกษาอิทธิพลของเวลาค้างไว้ (retention time) ในช่วง 7-15 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นร้อยละ 1.0-1.4 โดยน้ำหนักของน้ำมันพืชใช้แล้ว อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างเมทานอลต่อเอทานอล ในช่วง 6:0 – 4:2 โมล โดยจำนวนโมลแอลกอฮอล์ต่อโมลน้ำมันพืชใช้แล้วเท่ากับ 6:1

ผลการศึกษา พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลด้วยคลื่นอัลตราโซนิกได้แก่ เวลาค้างไว้ 10 นาที โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างเมทานอลต่อเอทานอลเป็น 5:1 ทำปฏิกิริยาดังถึงปฏิกิริมที่ทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 97 มิลลิเมตร ขนาดบรรจุ 4.65 ลิตร ไบโอดีเซลชนิดเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ที่ได้มีร้อยละความบริสุทธิ์เท่ากับ 96.96 และร้อยละผลได้เท่ากับ 93.76 โดยไบโอดีเซลชนิดเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ที่ได้ยังมีสมบัติเทียบได้ตามเกณฑ์มาตรฐานคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ ตามประกาศของกรมธุรกิจพลังงาน

จากการประยุกต์ใช้การส่องกล้องจุลทรรศน์ชนิด Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM) ในการถ่ายรูปเพื่อดูลักษณะการกระจายตัวของกลีเซอรอลในเฟสเอสเทอร์ หลังการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันนั้น พบว่าเมื่ออัตราส่วนเชิงโมลของเอทานอลมากขึ้น จะมีกลีเซอรอลแขวนลอยอยู่มากขึ้นและอยู่ในสภาพเป็นไมเซลล์ของกลีเซอรอล จากการวัดค่ากลีเซอรอลต่อสบู่ (Glycerol/Soap, G/S) พบว่ามีค่า G/S ลดลง นั่นคือเกิดสบู่มาก โดยสบู่ที่เกิดขึ้นจะขัดขวางการแยกชั้นและการเกิดปฏิกิริยา การระเหยแอลกอฮอล์ในเอสเทอร์ก่อนล้างจะช่วยลดปริมาณกลีเซอรอลแขวนลอยและง่ายในการล้างด้วยน้ำ

**คำสำคัญ:** ไบโอดีเซล ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน อัลตราโซนิก เมทิล-เอทิลเอสเทอร์ น้ำมันพืชใช้แล้ว

<b>Thesis Title</b>	Continuous Production of Biodiesel from Waste Cooking Oil Using Mixed Alcohols (Methanol/Ethanol) by Ultrasonic Irradiation
<b>Author</b>	Miss Rungnapa Keawmesri
<b>Major Program</b>	Chemical Engineering
<b>Academic Year</b>	2011

### ABSTRACT

The objective of this research to study the continuous production of methyl-ethyl ester from waste cooking oil (%FFA  $\approx$  1.2) by using ultrasonic irradiation. This work investigated the effects of operating parameters on the methyl-ethyl ester production by using 1,000 W ultrasonic irradiation with low frequency of 20 kHz, diameter of ultrasonic horn of 50 mm. Experiments were conducted under conditions in which molar ratio of methanol to ethanol, potassium hydroxide concentrations, and retention time were in the range of 6:0-4:2, 1.0-1.4 wt.% and 7-15 min with a constant molar ratio of alcohol to waste cooking oil of 6:1. The experimental setup consist of a cylinder stainless steel 304 reactor of 4.65 litre capacity with an internal diameter of 97 mm. The experimental results revealed that at the retention time of 10 minutes, catalyst concentration of 1.4 wt.%, molar ratio of methanol to ethanol as 5:1 is the optimum conditions for the transesterification process for this study. Under this condition, the obtained methyl-ethyl ester's purity and yield were 96.96% and 93.76 wt.%, respectively, which is quilified the Thailand standard of biodiesel.

Moreover, the Confocal Laser Scanning Microscopy (CLSM) was applied in order to observe the apparent characteristics of glycerol-ester emulsions and distribution in transesterification with mixtures of methanol/ethanol in this work. The confocal images showed that as the amount of ethanol in mixtures of methanol/ethanol increased, the formation of the suspended glycerol and micelle also increased. When the amount of ethanol was increased, the reduction of glycerol/soap ration (G/S ratio) was reduced. This could be due to the decrease of soap formation. Since soap is one of the good emulsifier, then it could enhance the emulsion stability. So the emulsion stability is much enough to interrupt the reaction and separation.

However, these suspended of glycerol in ester phase before washing were setting after alcohols was evaporated, soap content in ester will decrease let to more easy in purification with water.

**Keywords :** Biodiesel, Transesterification, Ultrasonic Irradiation, Methyl-Ethyl Ester, Waste Cooking Oil

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร อาจารย์ที่ปรึกษา วิทยานิพนธ์และ ดร.สุธรรม สุขมณี อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ได้กรุณาอุทิศเวลาให้ คำปรึกษา ให้ความรู้ในด้านการทำวิจัย และเอกสารข้อมูลที่เกี่ยวข้องต่างๆ เป็นอย่างดี รวมทั้งจัด เวลากระบวนการคิด และให้แนวทางในการแก้ปัญหา ตลอดจนตรวจทานแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้ ดำเนินไปอย่างสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ คุณชเนศ วัชสูวรรณ วิศวกรผู้ทรงคุณวุฒิ คุณทรงธรรม โพธิ์ถาวร คุณรวมพร นิคม และเจ้าหน้าที่ทุกท่านในหน่วยงาน สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจาก น้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้แนะนำในการ ทำวิจัยอันมีประโยชน์อย่างยิ่งแก่ผู้วิจัย และได้สนับสนุนเงินวิจัย ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือ อุปกรณ์และอำนวยความสะดวกในเรื่องสถานที่ในการทำวิจัย

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์ประธานกรรมการและกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ทุก ท่าน ที่สละเวลา และให้คำแนะนำเพื่อใช้ในการแก้ไขรายงานวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่กรุณาให้ ทุนอุดหนุนในการทำงานวิจัยในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่กรุณาให้ ทุนค่าเล่าเรียนและค่าครองชีพแก่ข้าพเจ้าในระหว่างการศึกษา

ขอขอบพระคุณ บุคลากรทุกท่านในภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความช่วยเหลือในด้านต่างๆ

ขอขอบพระคุณ ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

สุดท้ายนี้ ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อ คุณแม่ และน้องสาว ผู้ซึ่งเป็นแรงบันดาลใจและคอยให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด ตลอดจนขอบคุณทุกท่านที่มีได้กล่าวไว้ ณ ที่นี้ด้วย ที่มีส่วนให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ จนทำให้วิทยานิพนธ์ ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

รุ่งนภา แก้วมีศรี

## สารบัญ

เรื่อง	หน้า
สารบัญ	(7)
รายการตาราง	(10)
รายการภาพประกอบ	(12)
คำย่อ	(16)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำตั้งเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	3
บทที่ 2 การตรวจเอกสาร	4
2.1 ไบโอดีเซล	4
2.2 วัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล	6
2.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (transesterification)	9
2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	10
2.5 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	13
2.6 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับคลื่นอัลตราโซนิก	16
2.7 หัวรับส่งคลื่นอัลตราโซนิก (ฮอร์น, ultrasonic transducer)	19
2.8 ปรากฏการณ์คาวิเทชัน (cavitation)	21
2.9 ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิก (ultrasonic frequency)	23
2.10 กำลังงานของคลื่นอัลตราโซนิก (acoustic power)	24
2.11 ความเร็วของคลื่นอัลตราโซนิก (ultrasonic velocities)	24
2.12 การประยุกต์ใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	25
2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	26

## สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
บทที่ 3 วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการวิจัย	37
3.1 วัสดุ	37
3.2 อุปกรณ์	37
3.3 วิธีการวิจัย	41
บทที่ 4 ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง	50
4.1 การเตรียมน้ำมันพืชใช้แล้ว การวิเคราะห์คุณสมบัติและองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชใช้แล้ว	50
4.2 ผลของการออกแบบหาขนาดของเครื่องปฏิกรณ์	53
4.3 ผลของการศึกษาหา retention time ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่อง	57
4.4 ผลของการศึกษาหาความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม	59
4.5 ผลของการศึกษาหาอัตราส่วนระหว่าง เมทานอล/เอทานอล ต่อ น้ำมันพืชใช้แล้ว	66
4.6 ผลการเปรียบเทียบกำลังงานที่ใช้ในระบบคลื่นอัลตราโซนิกกับระบบแบบดั้งเดิม	74
4.7 การคำนวณค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องจากน้ำมันพืชใช้แล้วด้วยคลื่นอัลตราโซนิก	75
4.8 วิเคราะห์คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลชนิดเมทิล-เอทิลเอสเตอร์	76
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	80
5.1 สรุป	80
5.2 ข้อเสนอแนะ	81
บรรณานุกรม	82
ภาคผนวก	86
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์คุณสมบัติของน้ำมัน	87
ภาคผนวก ข ตัวอย่างการคำนวณ	98
ภาคผนวก ค โครมาโตแกรมและใบรายงานผลการทดลอง	102
ภาคผนวก ง ภาพประกอบการทดลอง	106
ภาคผนวก จ การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน	110



## สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
ประวัติผู้เขียน	115

## รายการตาราง

ตารางที่		หน้า
2-1	กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ.2552	5
2-2	เปรียบเทียบคุณสมบัติต่างๆ ของน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM	6
2-3	ปริมาณน้ำมันพืชที่ใช้และน้ำมันพืชเหลือใช้ในปี พ.ศ. 2548	8
2-4	ขนาดของสอร์นที่ใช้ในการทดลองเพื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่หน้าตัดของสอร์น	28
2-5	การแยกคืนเอสเทอร์บริสุทธิ์จาก 50 กรัมของน้ำมันไขมันสัตว์ใช้แล้ว และเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ที่วัดโดย HPLC	35
4-1	คุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของน้ำมันพืชใช้แล้ว	51
4-2	ชนิดและปริมาณของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันพืชใช้แล้ว	52
4-3	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลงเหลืออยู่และปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นในระบบรวม	62
4-4	เปรียบเทียบปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลงเหลืออยู่ในเฟสเอสเทอร์และกลีเซอรอล - รอล	63
4-5	เปรียบเทียบปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นในเฟสเอสเทอร์และกลีเซอรอล	65
4-6	ร้อยละผลได้และร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์	67
4-7	เปรียบเทียบข้อมูลเชิงคุณภาพของกลีเซอรอลที่แขวนลอยอยู่ในตัวอย่างเอสเทอร์ก่อนผ่านขั้นตอนการล้าง ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอล: เอทานอลต่างกัน	70
4-8	เปรียบเทียบปริมาณกลีเซอรอลและปริมาณสบู่ที่โคเตรตได้ในเฟสเอสเทอร์ก่อนการระเหยแอลกอฮอล์และหลังการระเหยแอลกอฮอล์	73
4-9	รายละเอียดการคำนวณต้นทุนในการผลิตเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ จากน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยการใช้คลื่นอัลตราโซนิก	75
4-10	รายละเอียดการคำนวณรายได้ในการผลิตเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ จากน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยการใช้คลื่นอัลตราโซนิก	76
4-11	แสดงองค์ประกอบของเมทิล-เอทิลเอสเทอร์	78

## รายการตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
4-12	เปรียบเทียบคุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดเมทิลเอสเทอร์และน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ ที่ได้จากการทดลอง	79
ข-1	แสดงค่าการคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันพืชใช้แล้ว	99
ข-2	ข้อมูลดิบและค่าต่างๆ ที่ใช้ยกตัวอย่างในการคำนวณอัตราคาร์บอนของสารตั้งต้น	101

## รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบที่		หน้า
2-1	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์	9
2-2	กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์	9
2-3	การกระจัดออกจากตำแหน่งเดิมของจุดเริ่มต้นกับตำแหน่งต่างๆ ที่คลื่นตามยาวผ่าน	18
2-4	ตัวอย่างรูปแบบของฮอร์น	19
2-5	ชนิดของฮอร์นทั้งสองชนิด (a) Sonochemical Horn (b) Standing-Wave	20
2-6	การขยายตัวจนถึงขนาดวิกฤตและการแตกตัวเข้าด้านในของฟองอากาศทำให้เกิดจุดร้อน (hot spot) ขึ้น	22
2-7	การแตกตัวเข้าด้านในของฟองอากาศที่ทำให้เกิดเจต (jet)	22
2-8	การเกิด shock wave	23
2-9	อิทธิพลของกำลังงานของคลื่นอัลตราโซนิกต่อร้อยละการเปลี่ยน (conversion) ที่อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1 โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 45°C	25
2-10	การทดลองหาผลของการผสมและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา	29
2-11	ลักษณะการหมุนวนของของเหลวภายในภาชนะขณะทำการทดลอง	29
2-12	ระยะเวลาในการผสมที่อัตราส่วนพื้นที่ผิวของฮอร์นต่อพื้นที่ผิวของภาชนะขนาดต่างๆ	31
2-13	ชุดอุปกรณ์การทดลองในระบบ (a) conventional stirring (b) sonochemical reactors	32
2-14	ปฏิกิริยาการเกิดสบู่	32
2-15	ชุดอุปกรณ์การทดลองในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้วด้วยระบบอัลตราโซนิกแบบต่อเนื่อง	36

## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบที่		หน้า
3-1	Chromatograph with Flame Ionization Detector, GC-FID HP 6890	38
3-2	กล้องจุลทรรศน์ชนิด Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM)	38
3-3	ถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	40
3-4	แผนผังการทดลองของงานวิจัยนี้	41
3-5	ลักษณะของฮอว์นที่ใช้ในงานวิจัย	45
4-1	การเกิดควิเทชันภายในถังปฏิกรณ์อย่างทั่วถึง (a) ทำปฏิกิริยาผ่านไป 2 นาที (b) ทำปฏิกิริยาผ่านไป 7 นาที	54
4-2	การเกิดควิเทชันแบบเป็นชั้นภายในถังปฏิกรณ์ (a) ทำปฏิกิริยาผ่านไป 2 นาที (b) ทำปฏิกิริยาผ่านไป 12 นาที	55
4-3	ถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง (a) พลาสติกอะคริลิก (b) สแตนเลส	56
4-4	ปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นที่ retention time 7 ถึง 15 นาที ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$	57
4-5	เปรียบเทียบพลังงานและร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเตอร์ที่ retention time 7 ถึง 15 นาที ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$	58
4-6	ร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเตอร์ ที่ retention time 7 ถึง 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$	60
4-7	ร้อยละของสบู่ที่เกิดขึ้นในระบบรวมเมื่อเปรียบเทียบปริมาณสบู่สูงสุดที่จะเกิดขึ้นได้ ที่ retention time 7 ถึง 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$	61

## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบที่		หน้า
4-8	ร้อยละผลได้ ที่ retention time 7 ถึง 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพีซีใช้แล้วเป็น 6:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$	62
4-9	ร้อยละการลดลงของตัวเร่งปฏิกิริยาในเฟสเอสเทอร์และกลีเซอรอล	64
4-10	ปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นในเฟสเอสเทอร์และเฟสกลีเซอรอล	65
4-11	ปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นที่ retention time 10 นาที ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$	66
4-12	ปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นในระบบรวม ที่ retention time 10 นาที ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$	68
4-13	ตำแหน่งที่เก็บตัวอย่างในเฟสเอสเทอร์ไปส่องกล้อง CLSM	69
4-14	ร้อยละโดยน้ำหนักของกลีเซอรอลลดลง หลังจากการระเหยแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิ $80^{\circ}\text{C}$ เป็นระยะเวลา 5 นาที ด้วยไมโครเวฟ	72
4-15	สัดส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อสบู่ (Glycerol/Soap, G/S) ในตัวอย่างเอสเทอร์ก่อนผ่านขั้นตอนการล้าง เปรียบเทียบก่อนการระเหยแอลกอฮอล์และหลังการระเหยแอลกอฮอล์ ที่อุณหภูมิ $80^{\circ}\text{C}$ เป็นระยะเวลา 5 นาที ด้วยไมโครเวฟ	73
4-16	สัมประสิทธิ์ความไม่ชอบน้ำขององค์ประกอบต่างๆ ที่มีอยู่ใน เมทิล-เอทิลเอสเทอร์	74
4-17	โครมาโตกราฟของเมทิล-เอทิล เอสเทอร์ จากสภาวะการผลิตที่ดีที่สุด	77

## รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบที่		หน้า
ก-1	อุปกรณ์การวัดค่าความหนืด (viscometer)	91
ก-2	การวัดค่าความหนาแน่นจากไฮโดรมิเตอร์	92
ก-3	แผนภาพของทางเดินแสงและส่วนประกอบหลักในกล้อง CLSM	94
ก-4	Karl Fischer Coulometer	95
ก-5	Gas Chromatograph - Flame Ionization Detector (GC-FID)	97
ข-1	โครงสร้างของน้ำมันและไขมัน	98
ค-1	โครมาโตแกรมของน้ำมันใช้แล้วที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ด้วยเครื่อง GC-FID	102
ค-2	ใบรายงานผลการวิเคราะห์กรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้วที่ใช้ในงานวิจัยนี้	103
ค-3	ใบรายงานผลการวิเคราะห์วิเคราะห์ค่าความหนืดของเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ ที่สภาวะในการผลิตที่เหมาะสม	104
ค-4	ใบรายงานผลการวิเคราะห์ค่ากลีเซอรอลอิสระ โมโนกลีเซอรอล ไดกลีเซอรอล ไตรกลีเซอรอล และกลีเซอรอลทั้งหมดของเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ ที่สภาวะในการผลิตที่เหมาะสม	105
ง-1	ระบบการผลิตไบโอดีเซลด้วยเครื่องอัลตราโซนิก	106
ง-2	รูปประกอบระบบการผลิตไบโอดีเซลด้วยเครื่องอัลตราโซนิก	106
ง-3	ถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	107
ง-4	การประกอบเครื่องอัลตราโซนิกเจนเนอเรเตอร์ ฮอรั่น และถังปฏิกรณ์	108
ง-5	ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	108
ง-6	เปรียบเทียบขั้นตอนการล้างชั้นเอสเตออร์ (ไบโอดีเซล) ชนิด (a) เมทิลเอสเตออร์ (b) เมทิล-เอทิลเอสเตออร์	109

## คำย่อ

AOCS	=	american oil chemists' society
ASTM	=	american society for testing and materials
CLSM	=	confocal laser scanning microscopy
°C	=	degree celsius
DG	=	diglyceride
EtOH	=	ethanol
EN	=	european standards
FAEE	=	fatty acid ethyl ester
FAME	=	fatty acid methyl ester
FAMEE	=	fatty acid methyl ethyl ester
FFA	=	free fatty acid
GC	=	gas chromatography
G/S	=	glycerol/soap ratio
HPLC	=	high-performance liquid chromatography
KOH	=	potassium hydroxide
MeOH	=	methanol
MG	=	monoglyceride
TG	=	trinoglyceride
wt.%	=	percentage by weight



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 บทนำต้นเรื่อง

ปัจจุบันประเทศไทยมีปริมาณการใช้ น้ำมันเชื้อเพลิงประเภทน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้นเป็นจำนวนมาก แต่ราคาน้ำมันเชื้อเพลิงมีการปรับตัวสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ด้วยเหตุนี้จึงพยายามหาแหล่งน้ำมันเชื้อเพลิงอื่นมาใช้ทดแทน โดยน้ำมันพืชใช้แล้วจัดเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่ามาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลซึ่งเป็นพลังงานทดแทนได้ ซึ่งพบว่าในแต่ละปีมีน้ำมันพืชที่ใช้แล้วเหลือทิ้งเป็นปริมาณมากถึง 74.4 ล้านลิตรต่อปี (สถานจัดการและอนุรักษ์พลังงาน, 2548) ปริมาณน้ำมันพืชที่ใช้แล้วจากกลุ่มครัวเรือนจะถูกทิ้งลงสู่ธรรมชาติมากที่สุด ทำให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อม หรือมีการนำน้ำมันพืชใช้แล้วกลับมาใช้ใหม่ ทำให้เกิดปัญหาสุขภาพต่อผู้บริโภค ปัจจุบันจึงได้มีหน่วยงานจัดทำโครงการณรงค์กำจัดน้ำมันพืชใช้แล้วโดยการรวบรวมนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซล (เป็นวัตถุดิบที่มีราคาถูกแต่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง) นอกจากเป็นการช่วยประเทศชาติในการอนุรักษ์พลังงานแล้ว ยังสามารถช่วยแก้ปัญหาด้านมลพิษ ลดภาวะโลกร้อน และด้านสุขภาพของผู้บริโภค

ไบโอดีเซล (biodiesel) คือ น้ำมันจากพืชหรือไขมันจากสัตว์ที่ผ่านกระบวนการแปรรูปให้เป็นเอสเทอร์ โดยในปัจจุบันวิธีการผลิตไบโอดีเซลที่นิยมใช้มากที่สุดคือ การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (transesterification) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) แอลกอฮอล์ที่นิยมใช้คือ เมทานอลหรือเอทานอล (ชาคริต และคณะ, 2545) ข้อดีของเมทานอลคือ มีโมเลกุลที่เล็ก จึงมีความไวในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นรุนแรง ส่งผลให้ได้ผลได้ (yield) ที่สูง อีกทั้งยังมีราคาที่ถูกลง และกลีเซอรอลที่ได้จะแยกเฟสออกจากไบโอดีเซลได้ง่าย แต่ข้อเสียคือ มีความเป็นพิษ ส่วนข้อดีของ เอทานอลคือ เป็นแอลกอฮอล์ที่มีความเป็นพิษน้อยกว่าเมทานอล เป็นตัวทำละลายที่ดี และได้มาจากการกลั่นที่สามารถผลิตได้เองภายในประเทศ แต่ข้อเสียคือ กลีเซอรอลที่ได้จะแยกเฟสออกจากไบโอดีเซลค่อนข้างยาก ดังนั้นเพื่อเป็นการนำข้อดีของแอลกอฮอล์ทั้งสองชนิดมาใช้ประโยชน์ ในการวิจัยนี้จึงเลือกใช้แอลกอฮอล์ที่ผสมกันระหว่างเมทานอลและเอทานอล

การผลิตไบโอดีเซลหากทำปฏิกิริยาในถังปฏิกรณ์แบบกะ ต้องให้ความร้อนและการกวน มีค่าใช้จ่ายเรื่องแรงงาน (Kumar *et al.*, 2010) ซึ่งใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาประมาณ 1 ชั่วโมง โดยในระดับอุตสาหกรรมนั้นถือว่านาน จึงเล็งเห็นที่จะแก้ไขปัญหาดังกล่าวด้วยการใช้คลื่น อัลตราโซนิกในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากคลื่นอัลตราโซนิกมีปรากฏการณ์คาวิเทชัน (cavitation) เกิดขึ้น เป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นจากแรงดันอัดและแรงดันขยายของคลื่นอัลตราโซนิก ทำให้มีฟองอากาศขนาดเล็กจำนวนมากปรากฏอยู่ในตัวของเหลวหรือพื้นที่ผิวภายในของภาชนะบรรจุซึ่งไม่เรียบพอ ซึ่งถือเป็นจุดกำเนิดของคาวิเทชัน เมื่อได้รับแรงดันอัดและแรงดันขยายต่อไปอีก ฟองดังกล่าวจะมีขนาดขยายขึ้นและหดตัวลงสลับกันเป็นจังหวะ โดยจะมีอัตราการขยายตัวมากกว่าอัตราการหดตัว จนถึงขนาดวิกฤตจึงเกิดการแตกตัวเข้าด้านใน (implosion) ทำให้เกิดเจ็ต (jet) ซึ่งมีความเร็วสูงซึ่งมีส่วนช่วยในการกวนของเหลว อีกทั้งยังปลดปล่อยอนุภาคนิวเคลียสและความดันออกมาในปริมาณมาก ในระดับโมเลกุล ซึ่งช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี (Suslick, 1989) ทำให้ลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาลงด้วย (Teixeira *et al.*, 2009)

ด้วยเหตุนี้จึงสนใจที่จะศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยใช้แอลกอฮอล์ผสมระหว่างเมทานอลและเอทานอล ด้วยระบบคลื่นอัลตราโซนิก เพื่อออกแบบกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง และหาสภาวะที่เหมาะสมในผลิต เช่น ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและเอทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้ว และเวลาการคงไว้ (retention time) เพื่อพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลด้วยระบบคลื่นอัลตราโซนิกต่อไป

## 1.2 วัตถุประสงค์

- (1) เพื่อผลิตไบโอดีเซลด้วยแอลกอฮอล์ผสมระหว่างเมทานอลและเอทานอล พร้อมทั้งศึกษาปัจจัยและสภาวะที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลในระบบคลื่นอัลตราโซนิก
- (2) เพื่อสร้างและพัฒนาระบบการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง

### 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

(1) ออกแบบระบบการผลิตไบโอดีเซล และจัดสร้างถังปฏิกรณ์เพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ด้วยระบบคลื่นอัลตราโซนิกแบบต่อเนื่อง ที่มีกำลังการผลิตไม่ต่ำกว่า 10 ลิตร/ชั่วโมง จำนวน 1 ชุด สำหรับการทดลองผลิตไบโอดีเซลในระดับห้องปฏิบัติการ

(2) ศึกษาปัจจัยที่ส่งผลในการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องด้วยระบบคลื่นอัลตราโซนิก เช่น เวลาการคงไว้ (retention time) ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอลต่อเอทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้ว 1 โมล ด้วยน้ำมันพืชใช้แล้วที่มีปริมาณของกรดไขมันอิสระน้อยกว่าร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก (%FFA < 2) มีเป้าหมายให้ได้ความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ในไบโอดีเซลไม่ต่ำกว่าร้อยละ 96.5 และมีผลได้ที่สูงที่มากกว่าร้อยละ 90

(3) ใช้การตรวจสอบคุณภาพของไบโอดีเซลในเบื้องต้น โดยใช้กระบวนการทดสอบแบบกะประมาณของปริมาณกลีเซอไรด์ในไบโอดีเซล โดยกระบวนการทรานซ์เอสเตอริฟิเคชันด้วยเตาไมโครเวฟ (proximately analysis total glycerides and ester content) ตามอนุสิทธิบัตรเลขที่ 5060 (ประเทศไทย) โดยตัวอย่างที่ผ่านเกณฑ์จะถูกนำไปตรวจสอบคุณภาพด้วย Gas Chromatography (GC) อีกครั้ง

### 1.4 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

(1) ทราบวิธีการและปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้ว เช่น ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม

(2) ทำให้ทราบอัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมระหว่าง เมทานอลและเอทานอลเพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซลด้วยระบบคลื่นอัลตราโซนิก

(3) ได้รับความรู้ในการใช้เครื่องอัลตราโซนิกเพื่อผลิตไบโอดีเซล

## บทที่ 2

### การตรวจเอกสาร

#### 2.1 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล (biodiesel) เป็นพลังงานทดแทนที่ได้จากธรรมชาติซึ่งสามารถสร้างทดแทนได้ โดยความหมายของไบโอดีเซลคือ สารประกอบประเภทโมโนอัลคิลเอสเทอร์ ซึ่งเป็นผลผลิตจาก ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ไบโอดีเซลเป็นสารประกอบอินทรีย์ ประเภทไตรกลีเซอไรด์ ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์และมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด หรือเบส จะได้ ผลผลิตเป็นเอสเทอร์ (ester) และผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอล (glycerol) ซึ่งจะเรียกชนิด ของไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์นี้ตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น ใช้เมทานอล ในการทำปฏิกิริยา เรียกเอสเทอร์ที่ได้ว่า เมทิลเอสเทอร์ หรือหาก ใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยา เรียกเอสเทอร์ที่ได้ว่า เอทิลเอสเทอร์

ไบโอดีเซลชนิดเอสเทอร์นี้มีคุณสมบัติที่เหมือนกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด เพราะไม่มีปัญหา กับเครื่องยนต์ โดยน้ำมันไบโอดีเซล (B100) ที่ผลิตได้นี้ สามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล โดยใช้กับ เครื่องยนต์ดีเซลได้โดยตรง หรือนำมาผสมกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนที่ต้องการ โดยไม่ต้อง ปรับเปลี่ยนเครื่องยนต์แต่อย่างใด คุณสมบัติเด่นของน้ำมันไบโอดีเซลคือ เป็นเชื้อเพลิงที่เผาไหม้ แล้วให้ก๊าซที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าน้ำมันที่ได้จากปิโตรเลียม เนื่องจากองค์ประกอบ ของไบโอดีเซลไม่มีธาตุกำมะถัน แต่มีออกซิเจนสูงกว่า ทำให้เกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ และลด มลพิษของซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ไฮโดรคาร์บอน คาร์บอนมอนอกไซด์และเขม่า มีสารหล่อลื่นใน ตัวเอง ทำให้เครื่องยนต์สึกหรอน้อยลง มีคุณสมบัติในการทำความสะอาดเครื่องยนต์ ทำให้ห้องเผา ไหม้ของเครื่องยนต์สะอาด สำหรับประเทศไทยการกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลถูก กำหนดโดยกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน มีข้อกำหนดแสดงได้ดังตารางที่ 2-1 ส่วน คุณสมบัติต่างๆ ของน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM แสดงได้ดังตารางที่ 2-2

ตารางที่ 2-1 กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552

ข้อกำหนด	หน่วย	อัตราสูงต่ำ	วิธีทดสอบ
- เมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่ต่ำกว่า	96.5 EN 14103
- ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15°C	กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	860 900 ASTM D 1298
- ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40°C	เซนติสโตกส์	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	3.5 5.0 ASTM D 445
- จุดวาบไฟ	°C	ไม่ต่ำกว่า	120 ASTM D 93
- กำมะถัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.001 ASTM D 2622
- กากถ่าน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.3 ASTM D 4530
- คีซีเทน		ไม่ต่ำกว่า	51 ASTM D 613
- เถ้าซัลเฟต	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.02 ASTM D 874
- น้ำ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.05 EN ISO 12937
- สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.0024 EN 12662
- การกัดกร่อนแผ่นทองแดง		ไม่สูงกว่า	หมายเลข 1 ASTM D 130
- เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110°C	ชั่วโมง	ไม่ต่ำกว่า	10 EN 14112
- ค่าความเป็นกรด	mgKOH/g	ไม่สูงกว่า	0.5 ASTM D 664
- ค่าไอโอดีน	gIodine/100g	ไม่สูงกว่า	120 EN 14111
- กรดคลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	12.0 EN 14103
- เมทานอล	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.2 EN 14110
- โมโนกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.8 EN 14105
- ไดกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.2 EN 14105
- ไตรกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.2 EN 14105

ตารางที่ 2-1 (ต่อ) กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ.2552

ข้อกำหนด	หน่วย	อัตราสูงต่ำ	วิธีทดสอบ
- กลีเซอรอลอิสระ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.02 EN 14105
- กลีเซอรอลทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.25 EN 14105
- ฟอสฟอรัส	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.001 ASTM D 4951

ที่มา : ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ.2552

ตารางที่ 2-2 เปรียบเทียบคุณสมบัติต่างๆ ของน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM

ข้อกำหนด	น้ำมันดีเซล	ไบโอดีเซล
	ASTM D 975	ASTM D 6751
องค์ประกอบ	ไฮโดรคาร์บอน (C10-C21)	เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน
ความหนืด (mm <sup>2</sup> /s)	1.9-4.1 ที่ 40°C	1.9-6.0 ที่ 40°C
ความถ่วงจำเพาะ	0.85	0.88
จุดวาบไป (°C)	60-80	100-170
ปริมาณน้ำ (%)	0.05	0.05
ปริมาณคาร์บอน (%)	87	77
ปริมาณไฮโดรเจน (%)	13	12
ปริมาณออกซิเจน (%)	0	11
ปริมาณกำมะถัน (%)	0.05	0.05
ดัชนีซีเทน	40-55	48-60

ที่มา : Lotero *et al.*, (2005)

## 2.2 วัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลเป็นผลผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน หรือปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ลิซิส คือ การเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ที่มีอยู่ในน้ำมันหรือไขมันด้วยแอลกอฮอล์เพื่อทำให้เกิดผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ของกรดไขมันที่เรียกว่า ไบโอดีเซล วัตถุดิบที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันมีอยู่หลายชนิดด้วยกัน เช่น น้ำมัน แอลกอฮอล์ และตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น

วัตถุดิบหลักหรือสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลคือน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ ซึ่งราคาของวัตถุดิบประเภทน้ำมันหรือไขมันสัตว์คิดเป็นร้อยละ 60-75 ของราคาไบโอดีเซล การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาและกระบวนการต่างๆ ในการผลิตสามารถทำให้ต้นทุนมีราคาถูกลง การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชปกติจะมีราคาแพงกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 10-15 ราคาที่สูงของไบโอดีเซลจึงเป็นอุปสรรคสำคัญทางการค้า ดังนั้นเพื่อลดราคาของวัตถุดิบตั้งต้นจึงมีการนำน้ำมันพืชใช้แล้วมาเป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา ซึ่งในการพิจารณาเลือกน้ำมันชนิดใดมาใช้ต้องคำนึงถึง ราคา ปริมาณ และองค์ประกอบของน้ำมันในน้ำมันชนิดนั้น และความเหมาะสมในการหาวัตถุดิบในพื้นที่นั้นด้วย

### 2.2.1 น้ำมันพืชใช้แล้ว

น้ำมันพืชใช้แล้วเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่สามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลได้ เนื่องจากมีข้อดีคือ หาได้ง่าย ราคาถูกและมีปริมาณมาก แต่ข้อเสียคือ มีการปนเปื้อนมากกว่าน้ำมันพืชที่ยังไม่ได้ใช้ ซึ่งจากการสำรวจปริมาณน้ำมันพืชใช้แล้วในประเทศไทย (สถานจัดการและอนุรักษ์พลังงาน, 2548) พบว่า มีปริมาณน้ำมันพืชใช้แล้วทั้งหมด เท่ากับ 74.4 ล้านลิตร แต่ปัจจุบันถูกนำมาผลิตไบโอดีเซลอยู่เพียง 25 ล้านลิตร ฉะนั้นจึงมีน้ำมันพืชใช้แล้ว เป็นวัตถุดิบที่มีศักยภาพ และสามารถนำมาผลิตไบโอดีเซลได้อย่างต่อเนื่อง โดยกลุ่มครัวเรือนมีปริมาณน้ำมันพืชเหลือใช้มากที่สุดคือ 47.2 ล้านลิตรต่อปี หรือคิดเป็นร้อยละ 63.4 รองลงมาคือสถานประกอบการ มีปริมาณน้ำมันพืชที่เหลือใช้ 22.5 ล้านลิตรต่อปี หรือคิดเป็นร้อยละ 30.3 ส่วนน้ำมันพืชที่เหลือใช้ในกลุ่มของโรงงานอุตสาหกรรมมี 3.4 ล้านลิตรต่อปี หรือคิดเป็นร้อยละ 4.6 ท้ายสุดกลุ่มผู้จำหน่ายของทอดในตลาด มีปริมาณน้ำมันพืชที่เหลือใช้ 1.3 ล้านลิตรต่อปี หรือคิดเป็นร้อยละ 1.7 ตามลำดับแสดงดังตารางที่ 2-3

การนำน้ำมันพืชใช้แล้วกลับมาประกอบอาหารซ้ำ มีความเสี่ยงต่อการก่อให้เกิดโรคมะเร็งได้ เนื่องจากในน้ำมันพืชใช้แล้วที่นำกลับมาใช้ซ้ำมีสารพิษก่อมะเร็งอยู่ 2 กลุ่ม คือ อนุมูลอิสระ และ ไดออกซิน จึงควรนำน้ำมันพืชใช้แล้วเหล่านั้นมาแปรรูปให้เกิดประโยชน์เป็นพลังงานทดแทนน้ำมันจากปิโตรเลียม โดยการนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล

การนำน้ำมันพืชใช้แล้วมาผลิตไบโอดีเซล ต้องใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ปริมาณเอสเทอร์มากกว่าไบโอดีเซลที่ทำจากน้ำมันที่ยังไม่ได้ใช้ประมาณร้อยละ 10 เนื่องจากน้ำมันพืชใช้แล้วมีสิ่งเจือปนอยู่มากกว่าน้ำมันที่ยังไม่ได้ใช้ และมีปริมาณกรดไขมันอิสระที่ไม่สามารถเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลสูงกว่าน้ำมันที่ยังไม่ได้ใช้ซึ่งสามารถตรวจสอบได้โดยการหาค่าความเป็น

กรด (acid value) ด้วยวิธีการไทเทรต (titration) พบว่า น้ำมันพืชใช้แล้วมีค่าความเป็นกรดและมีความหนืดเชิงจลน์ (kinematic viscosity) สูงกว่าน้ำมันที่ยังไม่ได้ใช้ แต่มีข้อดีคือ การใช้วัตถุดิบที่เหลือทิ้ง เช่น น้ำมันจากร้านอาหารหรือโรงงานอุตสาหกรรมมาผลิตไบโอดีเซลจะทำให้ราคาไบโอดีเซลถูกกว่าน้ำมันจากปิโตรเลียม และยังเป็น การช่วยรัฐบาลแบ่งเบาภาระในการกำจัดวัตถุดิบที่ใช้แล้วเหล่านั้น

ตารางที่ 2-3 ปริมาณน้ำมันพืชที่ใช้และน้ำมันพืชเหลือใช้ในปี พ.ศ. 2548

กลุ่ม	น้ำมันพืชที่ใช้		น้ำมันพืชเหลือใช้	
	ล้านลิตรต่อปี	ร้อยละ	ล้านลิตรต่อปี	ร้อยละ
ครัวเรือน	429.2	74.8	47.2	63.4
สถานประกอบการ	83.8	14.6	22.5	30.3
โรงงานอุตสาหกรรม	51.7	9.0	3.4	4.6
ผู้จำหน่ายของทอดในตลาด	9.2	1.6	1.3	1.7
รวม	573.9	100	74.4	100

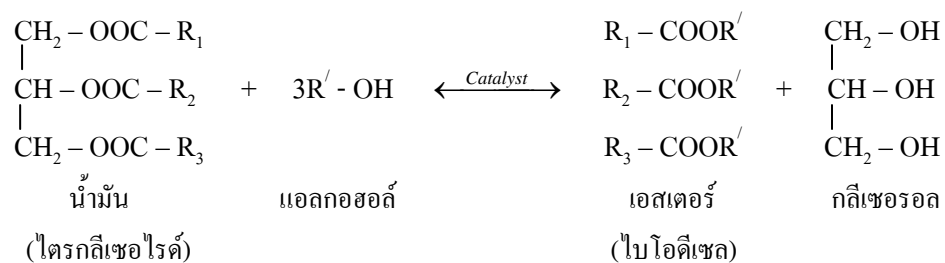
ที่มา : สถานจัดการและอนุรักษ์พลังงาน, 2548

น้ำมันพืชและน้ำมันจากสัตว์เป็นสารประกอบกลีเซอไรด์ มีโครงสร้างเป็น  $-C_3H_5$  เชื่อมต่อกับกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 ถึง 300 ตัว จำนวน 3 โซ่ น้ำมันพืชและไขมันสัตว์มีกรดไขมันหลากหลายชนิดเป็นองค์ประกอบ โดยมีปริมาณกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างถึงร้อยละ 94-96 ของน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้คุณสมบัติของน้ำมันแต่ละชนิดทั้งทางเคมีและทางกายภาพแตกต่างกันตามสมบัติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ น้ำมันพืชส่วนใหญ่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในกรดไขมันระหว่าง 12-18 ตัว มีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวแตกต่างกัน น้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิ่มตัวในปริมาณที่สูง จะมีค่าไอโอดีนต่ำ การเลือกน้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนต่ำเป็นเชื้อเพลิง จะป้องกันการเป็นสารเหนียวอันเนื่องมาจากปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันในการเผาไหม้ในเครื่องยนต์



### 2.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (transesterification)

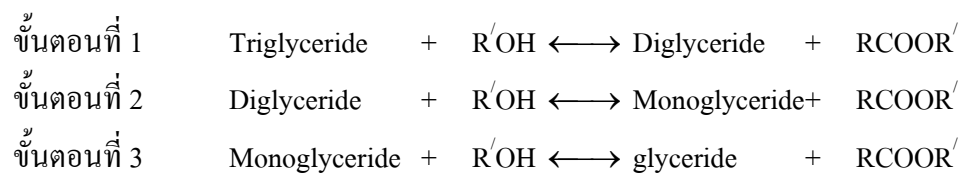
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน คือ การเปลี่ยนหมู่ของชนิดเอสเทอร์ของไตรกลีเซอไรด์แล้ว กลายเป็นเอสเทอร์ (เรียกชื่อเอสเทอร์ที่ได้ตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น ใช้เมทานอลในการผลิต จะได้เอสเทอร์ชนิด เมทิลเอสเทอร์ หรือ ใช้เอทานอลในการผลิต จะได้ เอสเทอร์ชนิด เอทิลเอสเทอร์) และมีกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ที่ความดันบรรยากาศและที่อุณหภูมิ ประมาณ 50-70°C โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ที่มากเกินไป มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส ภายใต้ เงื่อนไขนี้ต้องมีการขจัดกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acid, FFA) ออกจากน้ำมันที่จะนำมาเป็น วัตถุดิบ (FFA < 2%) ก่อนนำเข้าสู่กระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งสามารถแสดงปฏิกิริยา การเกิดเอสเทอร์ดังภาพประกอบที่ 2-1



ภาพประกอบที่ 2-1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์

ที่มา : Kalva *et al.*, 2009

โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันมีกลไกการเกิดด้วยกัน 3 ขั้นตอน ซึ่งเกิดขึ้นต่อเนื่อง แสดงดังภาพประกอบที่ 2-2



ภาพประกอบที่ 2-2 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์

จากภาพประกอบที่ 2-2 ไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) เริ่มต้นทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ได้ ไดกลีเซอไรด์ (diglyceride) และเอสเทอร์ (ester) หลังจากนั้นไดกลีเซอไรด์ที่ได้ทำปฏิกิริยากับ แอลกอฮอล์ เกิดโมโนกลีเซอไรด์ (monoglyceride) และเอสเทอร์ และท้ายสุดโมโนกลีเซอไรด์ทำ ปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ได้เป็นกลีเซอรอล (glycerol) และเอสเทอร์ ดังนั้นเพื่อให้ปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ จำเป็นที่ต้องใช้แอลกอฮอล์ 3 โมล ต่อ ไตรกลีเซอ ไรด์ 1 โมล และผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ กลีเซอรอล 1 โมล และเอสเทอร์ 3 โมล ซึ่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ปฏิกิริยา เป็นปฏิกิริยาย้อนกลับได้ (reversible reaction) โดย Agarwal (2006) กล่าวว่า การใช้ แอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากเกินไปจะช่วยทำให้ปฏิกิริยาเลื่อนไปข้างหน้าได้อย่างสมบูรณ์และเพิ่ม ปริมาณการเกิดเอสเทอร์ โดยอัตราส่วน 6:1 เป็นค่าที่ถูกใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมซึ่งพบว่าได้ เมทิลเอสเทอร์มากกว่าร้อยละ 98 (Fukuda *et al.*, 2001)

#### 2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ในการผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มีปัจจัยสำคัญที่ต้องควบคุมดังนี้

##### 2.4.1 ชนิดของแอลกอฮอล์และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน

แอลกอฮอล์ที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ส่วนใหญ่จะใช้แอลกอฮอล์ที่มีความ เป็นขั้วสูง มีสายโซ่คาร์บอนสั้น หากเป็นแอลกอฮอล์มีกิ่งก้านสูงปฏิกิริยาจะเกิดได้ไม่ดี ชนิดของ แอลกอฮอล์มีผลต่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ความบริสุทธิ์ และร้อยละผลได้ของเอสเทอร์ โดย ส่วนใหญ่นิยมใช้เมทานอล เนื่องจากราคาที่ถูก มีโมเลกุลขนาดเล็ก มีขั้ว ทำให้เมทานอลสามารถ เข้าทำปฏิกิริยากับกลีเซอไรด์ได้อย่างรวดเร็ว และสามารถละลายตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสได้ดี นอกจากนี้ยังมีแอลกอฮอล์ชนิดอื่นที่สามารถนำมาผลิตไบโอดีเซล เช่น เอทานอล ไอโซโพรพา นอล และบิวทานอล เป็นต้น

แอลกอฮอล์แต่ละชนิดที่นำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลนอกจากจะมีความแตกต่างกันในทาง เคมีแล้ว ยังมีปัจจัยอื่นๆ ที่ต้องพิจารณาในการเลือกใช้คือ ราคา ปริมาณที่ต้องการใช้ในการทำ ปฏิกิริยา ปริมาณที่คืนกลับมาเพื่อนำมาใช้ใหม่ และผลในการช่วยลดภาวะโลกร้อน และอีกปัจจัย หนึ่งที่สำคัญในการเลือกใช้แอลกอฮอล์คือ ปริมาณน้ำในแอลกอฮอล์ ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอส เทอร์ฟิเคชันจะต้องไม่มีน้ำปะปนมาเนื่องจากโมเลกุลของน้ำจะทำลายโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณน้ำจะทำให้เกิดสบู่ขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยา โดยสบู่ที่เกิดขึ้นจะไปลดประสิทธิภาพ

ของตัวเร่งปฏิกิริยาลง น้ำมันจะมีลักษณะเป็นเจลทำให้ยากต่อการแยกไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรอล และมีผลต่อขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลให้มีความบริสุทธิ์ นอกจากนี้ยังส่งผลต่อคุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลคือทำให้ค่าความหนืดสูงขึ้น

แอลกอฮอล์บางชนิดต้องใช้เทคนิคบางอย่างที่แตกต่างกันไปในการทำปฏิกิริยา เช่น การใช้แอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่จะมีจุดเดือดสูงกว่าการใช้แอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็ก ทำให้สามารถทำปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิสูง ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (เร็วหรือนาน) หรือความเร็วรอบของใบกวนในการทำปฏิกิริยา และเมื่อเปรียบเทียบราคาและปริมาณ เมทานอลและเอทานอลที่ต้องใช้ในการทำปฏิกิริยา พบว่าราคาที่ต้องจ่ายค่าเอทานอลสูงกว่าเมทานอล สำหรับแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มากเกินไปนั้น สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และพบว่าสามารถนำเมทานอลมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่าเอทานอล เนื่องจากเอทานอลที่มากเกินไปจะก่อตัวเป็นอะซิโโทรกับน้ำ ซึ่งกระบวนการกำจัดน้ำออกจากเอทานอลมีค่าใช้จ่ายสูงและกำจัดยาก ในขณะที่เมทานอลมากเกินไปไม่มีการก่อตัวเป็นอะซิโโทร สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ แต่เอทานอลมีความปลอดภัยมากกว่าเมทานอล เนื่องจากไอของเมทานอลจะทำลายประสาทตาและระบบทางเดินหายใจ และต้องมีการระมัดระวังการใช้งานแอลกอฮอล์ทั้งสองชนิด เนื่องจากจุดวาบไฟของแอลกอฮอล์ทั้งสอง ชนิดนี้มีค่าต่ำ ซึ่งจุดติดไฟได้ง่าย

สำหรับน้ำมันพืชที่ใช้แล้วพบว่า ต้องใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 7:1 จะทำให้ได้เอสเทอร์มากที่สุด โดยมากกว่าการใช้น้ำมันบริสุทธิ์ อาจเป็นเพราะน้ำมันที่ใช้แล้วมีความหนืดสูงกว่า ทำให้ต้องใช้ปริมาณเมทานอลมากเพื่อไปละลายน้ำมันและทำให้เกิดการสัมผัสกันของน้ำมันและเมทานอล

#### 2.4.2 ชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะแบ่งเป็น 3 ชนิด คือ กรด เบส และเอนไซม์ ซึ่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันนั้น การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดเร็วกว่าการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่เท่ากัน แต่หากน้ำมันที่ใช้มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงและมีน้ำผสมอยู่ด้วยการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเหมาะสมกว่า (Ma and Hanna, 1999) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่นิยมใช้ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โซเดียมเมทท็อกไซด์ (CH<sub>3</sub>ONa) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โพแทสเซียมเมทท็อกไซด์ (CH<sub>3</sub>OK) (กลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาเมทท็อกไซด์จัดว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงสุดในกลุ่มตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส แต่มีราคาแพงและไวต่อความชื้นมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มไฮดรอกไซด์)

ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีผลต่อความบริสุทธิ์และร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล หากความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยเกินไปจะไม่เพียงพอต่อการเร่งปฏิกิริยา แต่ถ้าความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไปก็ไม่ได้เป็นการช่วยทำให้ผลิตภัณฑ์เกิดมากขึ้น เนื่องจากมีการขัดขวางการถ่ายเทมวลระหว่างเมทานอลและน้ำมัน นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสมากเกินไปจะทำให้ไตรกลีเซอไรด์เปลี่ยนไปเป็นสบู่ ยังมีตัวเร่งปฏิกิริยาเบสมาก ไตรกลีเซอไรด์ยิ่งเปลี่ยนเป็นสบู่มาก ทำให้เปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ได้น้อยลง และยังต้องเพิ่มค่าใช้จ่ายในขั้นตอนของการล้างเอาตัวเร่งปฏิกิริยาเบสออกจากผลิตภัณฑ์ (Agarwal, 2006) สำหรับกรณีการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะนิยมใช้กรดซัลฟิวริก กรดซัลโฟนิค กรดฟอสฟอริก และกรดไฮโดรคลอริก ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์พบว่า เอนไซม์ไลเปส (lipase) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทางชีวภาพที่มีประสิทธิภาพสูง แต่มีราคาแพง (Fukuda *et al.*, 2001)

#### 2.4.3 การผสมสารตั้งต้น

การผสมสารตั้งต้นทั้งหมดเข้าด้วยกันก็นับเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญมาก สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน เพราะน้ำมันหรือไขมันที่นำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลนั้นไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยา สารทั้งสองมีความสามารถในการละลายที่แตกต่างกัน ถ้าไม่มีการกวนผสมปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเฉพาะบริเวณรอยต่อของชั้นน้ำมันกับแอลกอฮอล์เท่านั้น ดังนั้นจึงต้องมีการกวนผสมให้เนื้อสารสัมผัสกัน ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันจึงจะเกิดและได้เป็นไบโอดีเซล (Meher *et al.*, 2006) แต่ถ้าการกวนผสมมากกว่าค่าหนึ่งแล้วก็จะไม่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วไปกว่านั้น เนื่องจากค่าๆ นั้นเป็นค่าการสัมผัสของน้ำมันกับแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากที่สุด (Rashid *et al.*, 2008)

#### 2.4.4 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นอีกปัจจัยหนึ่ง โดยอัตราการเกิดไบโอดีเซลจะแปรผันตรงกับเวลา (Meher *et al.*, 2004) นั่นคือ ถ้าเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาให้เพียงพอ ปฏิกิริยาก็จะเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ภายใต้อุณหภูมิห้อง ทำให้ได้ปริมาณเอสเทอร์มากขึ้นเช่นกัน ส่วนกลไกการเกิดปฏิกิริยาพบว่า ถ้าใช้เวลา 15 นาทีในการทำปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจะเกิดเร็วในช่วง 5 นาทีแรกโดยเกิดเป็นเอสเทอร์ถึงร้อยละ 90 จากนั้นปฏิกิริยาจะเกิดอย่างช้าๆ จนเกิดสมบูรณ์ที่ 15 นาที และถ้าปล่อยให้ผ่านไปจนกระทั่งอยู่ในช่วง 15-30 นาทีพบว่าปริมาณเอสเทอร์ที่ได้ไม่เพิ่มขึ้น แต่จะ

ไปลดผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเนื่องจากเวลาที่มากจะทำให้เกิดการไฮโดรลิซิสของเอสเทอร์ ทำให้ปริมาณเอสเทอร์ลดลง มีกรดไขมันเพิ่มและเกิดสบู่ในที่สุด ดังนั้นต้องควบคุมไม่ให้ใช้เวลานานเกินไปเนื่องจากจะไปเร่งการเกิดปฏิกิริยาผันกลับ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ลดลง แต่ความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มการผสมกันของสารตั้งต้นและการกระจายตัวของเมทานอลในน้ำมัน

#### 2.4.5 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

สำหรับอุณหภูมิการทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอย่างมาก การใช้อุณหภูมิสูงในการทำปฏิกิริยาจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น โดยอุณหภูมิสูงจะทำให้การแยกตัวของแต่ละเฟสลดลง ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา ( $k$ ) เพิ่มขึ้นและเพิ่มการเข้ากันได้ของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้เวลาในการทำปฏิกิริยาลดลง แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจลดลงตามไปด้วย เนื่องจากการใช้อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดสบู่มากขึ้น โดย Agarwal (2006) กล่าวว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะใช้อุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ เช่น ถ้าใช้เมทานอลอุณหภูมิที่ใช้คือ  $60-70^{\circ}\text{C}$  ที่ความดันบรรยากาศ (โดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา)

#### 2.5 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้วนั้น ต้องระวังเรื่องปริมาณกรดไขมันอิสระ (FFA) โดยต้องกำหนดให้มีค่าไม่เกินร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของน้ำมันพืชใช้แล้ว จึงต้องผ่านขั้นตอนการเตรียมน้ำมันพืชใช้แล้วก่อนนำมาทำปฏิกิริยา โดยนำมาพักให้ตกตะกอนและกรองเอาตะกอนออก แล้วให้ความร้อนเพื่อให้น้ำแยกตัวออกจากน้ำมันเพื่อให้น้ำมันที่นำไปผลิตมีน้ำและสิ่งสกปรกเจือปนให้น้อยที่สุด หากน้ำมันพืชใช้แล้วมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง จำเป็นต้องผ่านการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเสียก่อน ก่อนที่จะนำมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ โดยกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้วมีขั้นตอนการผลิตดังนี้

### 2.5.1 การเตรียมวัตถุดิบน้ำมันพืชใช้แล้วก่อนทำปฏิกิริยา

ก่อนทำการป้อนวัตถุดิบน้ำมันพืชใช้แล้วเข้าสู่ระบบการผลิตไบโอดีเซล ต้องมีการเตรียมให้เหมาะสมก่อน โดยต้องนำน้ำมันมากรองเอาส่วนที่เป็นของแข็งออก (อาจมีการปนเปื้อนของกระดูกและเศษเนื้อ) สำหรับน้ำมันพืชใช้แล้วอาจมีน้ำปนอยู่ถึงร้อยละ 3 จึงต้องนำไปผ่านขั้นตอนการเอาน้ำออก ทำได้โดยแยกตามความหนาแน่น (น้ำมีความหนาแน่นมากกว่าน้ำมันพืชใช้แล้ว) โดยใส่ในถังแนวสูงเพื่อให้เกิดการแยกชั้น จากนั้นนำน้ำมันพืชใช้แล้วมาระเหยเพื่อลดความเข้มข้นของน้ำในน้ำมันพืชใช้แล้วที่ยังคงค้างอยู่ให้เหลือน้อยกว่าร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก สุดท้ายต้องทำการวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด และปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมัน (วิธีการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมัน แสดงในภาคผนวก ก) หากมีปริมาณกรดไขมันอิสระที่สูงทำให้วัตถุดิบประเภทนี้ไม่เหมาะสำหรับการผลิตไบโอดีเซลร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสโดยตรง เนื่องจากอาจเกิดสบู่น้ำปนออกมาด้วย ซึ่งจะมีปัญหาในขั้นตอนการล้างน้ำ ไม่ว่าจะป็นน้ำมันใหม่ หรือน้ำมันพืชใช้แล้ว จะมีค่าความเป็นกรด และปริมาณกรดไขมันอิสระในปริมาณที่แตกต่างกัน การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดก่อนทำปฏิกิริยา จะทำให้ทราบถึงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องใช้ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะส่งผลให้ได้ผลผลิตสูง เกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์ และลดสูญเสียน้ำมันในขั้นตอนการล้างน้ำ สุดท้ายจึงจะป้อนน้ำมันเข้าถังเตรียมวัตถุดิบ และควบคุมอุณหภูมิไว้ตามที่กำหนด โดยทั่วไปจะใช้อุณหภูมิการผลิตที่ 60-70°C

### 2.5.2 การเตรียมสารละลายแอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์ที่ใช้ต้องไม่มีน้ำเจือปนเกินกว่าร้อยละ 1 หรือน้อยกว่าเนื่องจากการมีน้ำจะทำให้เกิดการไฮโดรลิซิสของแอลคิลเอสเทอร์ไปเป็นกรดไขมันอิสระ จากนั้นก็จะเกิดเป็นสบู่ขึ้น การเตรียมสารละลายแอลกอฮอล์ทำได้โดยการนำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส 2.5 - 5 ส่วน ละลายในแอลกอฮอล์ 100 ส่วนโดยน้ำหนัก ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่ต้องเตรียมเป็นไปตามปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในวัตถุดิบ หากกรดไขมันอิสระมีปริมาณสูงก็ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสในสัดส่วนที่สูงขึ้น การทำปฏิกิริยาต้องนำน้ำมันพืชใช้แล้วมาผสมกับสารละลายแอลกอฮอล์ต่อไป

### 2.5.3 การทำปฏิกิริยา

น้ำมันที่ถูขจัดน้ำแล้วถูกทำให้มีอุณหภูมิประมาณ  $80^{\circ}\text{C}$  จากนั้นจึงเติมสารละลาย แอลกอฮอล์ลงไปอย่างช้าๆ สัดส่วนน้ำมันต่อสารละลายแอลกอฮอล์โดยน้ำหนักเท่ากับ 1:6 ทำการกวนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาอย่างทั่วถึงเป็นเวลาประมาณ 30-60 นาที ด้วยอัตราการกวนปานกลาง (500 รอบ/นาที) อุณหภูมิในช่วงนี้ลดลงเหลือประมาณ  $65^{\circ}\text{C}$  การเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วภายใน 15 นาทีแรกของการทำปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์และกลีเซอรอล แต่ปฏิกิริยานี้ผันกลับได้ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องหยุดกวนเพื่อแยกผลผลิตตัวใดตัวหนึ่งออก เมื่อหยุดกวนกลีเซอรอลซึ่งมีความหนาแน่นสูงกว่า (ประมาณ 1.26 กรัม/มิลลิลิตร) จะแยกชั้นออกจากชั้นเอสเทอร์ โดยแยกตัวตกลงมาที่ก้นถัง ดังนั้นในชั้นเอสเทอร์จะเหลือกลีเซอรอลอยู่น้อย ปฏิกิริยาการเกิดเอสเทอร์จะสามารถดำเนินต่อไปอย่างช้าๆ เมื่อทิ้งให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 - 4 ชั่วโมง น้ำมันก็จะทำปฏิกิริยาไปเป็น ไบโอดีเซลได้มากกว่าร้อยละ 95

หลังปฏิกิริยาสิ้นสุด ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นของผสมระหว่าง เอสเทอร์ กลีเซอรอล แอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยา ไตร- , ได- , และ โมโนกลีเซอไรด์ เพราะฉะนั้นการทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์จึงเป็นเรื่องที่ค่อนข้างยาก เพราะถ้าไบโอดีเซลมีส่วนผสมของโมโนกลีเซอไรด์จะทำให้ไบโอดีเซลเกิดการแข็งตัวง่าย ทั้งนี้ถ้ามีสิ่งเจือปนอยู่ในไบโอดีเซลก็จะทำให้จุดหมอกควัน (cloud point) และจุดไหลเท (pour point) มีค่าสูงขึ้นด้วย (Ma and Hanna, 1999)

### 2.5.4 การแยกกลีเซอรอล

กลีเซอรอลจะถูกถ่ายออกไปสู่ภาชนะ โดยการถ่ายออกทางด้านล่างของถังปฏิกรณ์ ในขณะที่ที่ยังร้อนอยู่เพราะหากทิ้งไว้ให้เย็น ชั้นกลีเซอรอลจะกลายเป็นของแข็ง ทำให้ยากต่อการถ่ายแยกกลีเซอรอลออกจากภาชนะ

### 2.5.5 การล้างสิ่งปนเปื้อนออก

แม้ว่าการใช้ของเหลวเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีประสิทธิภาพดี แต่มีปัญหาในด้านการปนเปื้อน และต้องมีขั้นตอนการทำให้เป็นกลาง รวมทั้งความยุ่งยากในการเอาผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นออก ทำให้เสียค่าใช้จ่ายในการแยก เมทิลเอสเทอร์ที่ได้หลังจากผ่านขั้นตอนการแยกกลีเซอรอลออกนั้น ยังปนเปื้อนด้วยสารอื่นๆ เช่น สบู่ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างโซเดียมไฮดรอกไซด์และกรด

ไขมันอิสระหรือน้ำมัน กลีเซอรอลที่ละลายอยู่ในชั้นเมทิลเอสเทอร์ โซเดียมไฮดรอกไซด์ เมทานอล ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาและน้ำมันที่ทำปฏิกิริยาไม่หมด ดังนั้นจึงต้องทำการขจัดออกด้วยการล้าง ด้วยน้ำอุ่นหลายๆครั้ง (ครั้งแรกอาจเป็นน้ำที่มีการเติมกรดอ่อน เพื่อปรับสภาพน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ให้มีค่าความเป็นกลางก็ได้) ปริมาณน้ำอุ่นที่ใช้ล้างในแต่ละครั้งประมาณ 1 ต่อ 4 ของปริมาณเมทิลเอสเทอร์ เมื่อเติมน้ำเพียงพอแล้วรอให้น้ำแยกชั้นจากเมทิลเอสเทอร์เป็นเวลาพอสมควร (ประมาณ 5 - 10 นาที) ก็ถ่ายน้ำออกด้านล่าง เติมน้ำอุ่นเพื่อล้างใหม่ การล้างจะกระทำ 4 - 5 ครั้ง และเพิ่มการกวนในการล้างครั้งหลังๆ โดยล้างจนกระทั่งค่า pH เท่ากับ 7 สุดท้ายจะได้น้ำมันไบโอดีเซลที่ใสขึ้น

### 2.5.6 การขจัดน้ำออกขั้นสุดท้าย

เมื่อล้างสิ่งปนเปื้อนออกหมดแล้ว ขั้นตอนสุดท้าย คือ การขจัดน้ำที่ยังหลงเหลือในชั้นเมทิลเอสเทอร์ออก ซึ่งกระทำโดยการให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิ 120°C เป็นเวลาอย่างน้อย 20 นาที หรือการกรองด้วยชั้นกรองเกลือ และเมื่อทิ้งไว้ให้เย็นก็สามารถนำไปเก็บเพื่อใช้งานต่อไป (ชาคริต และคณะ, 2545) หรือนำไปหาปริมาณองค์ประกอบต่างๆ ได้แก่ เอสเทอร์ของกรดไขมันและกรดไขมันชนิดต่างๆ ที่เหลืออยู่ด้วยวิธีการต่างๆ เช่น HPLC, GC, TLC และ NMR เป็นต้น

## 2.6 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับคลื่นอัลตราโซนิก

คลื่น (wave) เกิดจากการที่มีพลังงานไปรบกวนแหล่งกำเนิดคลื่น พลังงานจะถูกถ่ายทอดผ่านตัวกลางส่งออกไป ซึ่งเรียกว่า คลื่น

คลื่นแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ

คลื่นกล (mechanical wave) คือ คลื่นที่เคลื่อนที่ผ่านตัวกลางยืดหยุ่น ได้แก่ คลื่นเสียง เป็นต้น ตัวกลางจะเคลื่อนที่ไปมาแล้วหยุดที่ตำแหน่งเดิมหลังจากคลื่นเคลื่อนที่ผ่านไปแล้ว

คลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic wave) คือ คลื่นที่ไม่ต้องอาศัยตัวกลางในการส่งถ่ายพลังงาน กระทำโดยการเปลี่ยนความเข้มของสนามแม่เหล็กและสนามไฟฟ้า



### 2.6.1 คลื่นเสียง

คลื่นเสียง จัดเป็นคลื่นเชิงกลที่เกิดจากการสั่นสะเทือนของตัวกลาง คลื่นเสียงสามารถเดินทางได้โดยอาศัยตัวกลางซึ่งอาจเป็นได้ทั้งของแข็ง ของเหลว หรือก๊าซ โดยมีความเร็วเฉพาะตัวค่าหนึ่งในตัวกลางแต่ละชนิด ซึ่งถ้าคลื่นเสียงเคลื่อนที่ผ่านรอยต่อระหว่างตัวกลาง 2 ชนิด คลื่นเสียงจะสะท้อนกลับหรือส่งผ่านไปตามกฎฟิสิกส์ อัตราเร็วของคลื่นเสียงในตัวกลางนั้นจะแตกต่างกันไปโดยขึ้นอยู่กับสถานะของตัวกลาง โดยทั่วไปแล้ว อัตราเร็วของเสียงในของแข็ง จะมากกว่าอัตราเร็วของเสียงในของเหลวและมากกว่าในก๊าซตามลำดับ ดังสมการที่ 2-1

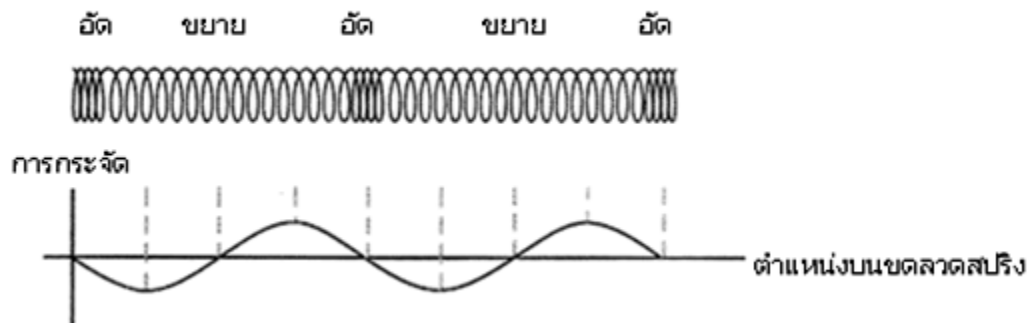
$$V_{\text{solids}} > V_{\text{liquids}} > V_{\text{gases}} \quad \text{สมการที่ 2-1}$$

### 2.6.2 คลื่นอัลตราโซนิก

คลื่นอัลตราโซนิก (ultrasonic wave) จัดเป็นคลื่นเสียงชนิดหนึ่ง การเคลื่อนที่ของคลื่นจะอาศัยตัวกลางในการถ่ายเทพลังงานโดยอนุภาคตัวกลางจะสั่นไปมาหรือย้ายตำแหน่งในแนวเดียวกับทิศทางการเคลื่อนที่ของพลังงาน ซึ่งมีความถี่สูงกว่า 20 กิโลเฮิร์ตซ์ขึ้นไป เป็นคลื่นเสียงที่มนุษย์ไม่ได้ยิน โดยทั่วไปมนุษย์สามารถรับฟังคลื่นในย่านความถี่ประมาณ 20 เฮิร์ตซ์ – 20 กิโลเฮิร์ตซ์ เท่านั้น

คลื่นเสียงที่มีความถี่ต่ำกว่า 20 เฮิร์ตซ์เรียกว่า อินฟราโซนิก (infrasonic) คลื่นเสียงที่มีความถี่สูงกว่า 20 กิโลเฮิร์ตซ์ เรียกว่า อัลตราโซนิก (ultrasonic) การเคลื่อนที่ของคลื่น (propagation of wave) ไปในตัวกลางของเหลว จะทำให้เกิดการสั่นสะเทือน (vibrate หรือ oscillate) จะเกิดบริเวณที่มีการอัดตัว (compression) ซึ่งจะมีความหนาแน่นมาก และ การขยายตัว (expansion) ซึ่งจะมีความหนาแน่นน้อย สลับไปมาแพร่กระจายในตัวกลางอย่างกลมกลืนและมีระเบียบตามทิศทางการแผ่ของคลื่นเสียง ดังภาพประกอบที่ 2-3 บริเวณผิวหน้าของของเหลวจะถูกอัด ทำให้ความหนาแน่นและความดันของของเหลวมากขึ้น เกิดการชนกันของโมเลกุลบริเวณนี้มาก ส่งผลให้เกิดการกดของของเหลวในชั้นถัดไปเรื่อยๆ และบริเวณที่ถูกกดตอนแรกจะกลับมามีอยู่ในสภาพเดิม เมื่ออยู่ในส่วนขยายจะทำให้ความดันและความหนาแน่นลดลง ส่วนอัดและส่วนขยายนี้จะเดินทางด้วยความเร็วค่าหนึ่งขึ้นกับความหนาแน่น และค่าของสัมประสิทธิ์การยืดหยุ่น (compressibility) ของสารที่เป็นตัวกลาง

คลื่นอัลตราโซนิกมี 2 ประเภทตามลักษณะของการสั่นสะเทือน คือ คลื่นตามยาว (longitudinal wave) และคลื่นตามขวางหรือคลื่นเฉือน (shear wave) คลื่นตามยาวเป็นคลื่นที่ทิศทางการเคลื่อนที่ของคลื่นอยู่ในทิศเดียวกับทิศทางการสั่นสะเทือนของตัวกลาง ซึ่งคลื่นอัลตราโซนิกที่ถูกส่งออกจากหัวส่งคลื่นอัลตราโซนิกโดยทั่วไปจัดเป็นคลื่นชนิดนี้ ส่วนคลื่นตามขวางเป็นคลื่นที่ทิศทางการเคลื่อนที่ของคลื่นตั้งฉากกับทิศทางการสั่นสะเทือนของตัวกลาง คลื่นชนิดนี้จะพบเฉพาะในตัวกลางที่เป็นของแข็ง



ภาพประกอบที่ 2-3 การกระจัดออกจากตำแหน่งเดิมของจุดเริ่มต้นกับตำแหน่งต่างๆ ที่คลื่นตามยาวผ่าน

คุณสมบัติของคลื่นอัลตราโซนิกเป็นไปตามคุณสมบัติของคลื่นเสียงโดยทั่วไป กล่าวคือ คลื่นเสียงในตัวกลางแต่ละชนิด ณ สภาวะหนึ่ง จะมีความเร็วคงที่ค่าหนึ่ง โดยมีความสัมพันธ์ดังสมการที่ 2-2

$$V = f\lambda$$

สมการที่ 2-2

เมื่อ	$V$	คือ ความเร็ว (เมตร/วินาที)
	$f$	คือ ความถี่ (เฮิรตซ์, 1/วินาที)
	$\lambda$	คือ ความยาวคลื่น (เมตร)

จากสมการที่ 2-2 ยิ่งคลื่นมีความถี่สูงขึ้นความยาวคลื่นก็จะยิ่งสั้นลง ถ้าความยาวคลื่นยาวกว่าช่องเปิด ( ที่ให้เสียงนั้นออกมา ) ของตัวกำเนิดเสียงความถี่นั้น โดยทั่วไปคลื่นจะหักเบนที่ขอบด้านนอกของตัวกำเนิดเสียงทำให้เกิดการกระจายทิศทางคลื่น แต่ถ้าความถี่สูงขึ้นมาอยู่ในย่านอัลตราโซนิก จะมีความยาวคลื่นในอากาศเล็กกว่ารูเปิดของตัวที่ให้กำเนิดเสียงความถี่นี้มาก คลื่นเสียงจะไม่มี

การเลี้ยวเบนที่ขอบจึงพุ่งออกมาเป็นลำแคบ ๆ หรือที่เราเรียกว่า มีทิศทาง สาเหตุที่มีการนำเอาคลื่นอัลตราโซนิกมาใช้เพราะเป็นคลื่นที่มีทิศทางทำให้เราสามารถเล็งคลื่นเสียงไปยังเป้าหมายที่ต้องการได้โดยเจาะจงเรื่องนี้เป็นคุณสมบัติของคลื่นอย่างหนึ่ง

สำหรับคลื่นอัลตราโซนิกที่ถูกนำมาใช้ประโยชน์ในปัจจุบัน คือ มีการประยุกต์ใช้ในการวินิจฉัยและการรักษาทางการแพทย์ เช่น การตรวจอัลตราซาวด์ทารกในครรภ์มารดา การนำมาประยุกต์ใช้ในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ เช่น นำไปใช้ในเครื่องควบคุมระยะไกล อุปกรณ์ล้างทำความสะอาดด้วยคลื่นอัลตราโซนิก เครื่องวัดความหนาของวัตถุโดยสังเกตระยะเวลาที่คลื่นสะท้อนกลับมา เครื่องวัดความลึกและทำแผนที่ใต้ท้องทะเล กระบวนการแตกเซลล์ การเร่งปฏิกิริยา การเชื่อมด้วยคลื่นอัลตราโซนิก และการตรวจสอบข้อบกพร่องในวัสดุโดยใช้คลื่นอัลตราโซนิก เป็นต้น โดยความถี่ที่ใช้ขึ้นอยู่กับนำไปใช้งาน

## 2.7 หัวรับส่งคลื่นอัลตราโซนิก (ฮอว์น, ultrasonic transducer)

ฮอว์นเป็นอุปกรณ์ที่สามารถแปลงพลังงานในรูปแบบอื่นให้มาเป็นพลังงานทางกลโดยการสั่นไปมา ซึ่งทำให้เกิดคลื่นเสียงในช่วงอัลตราโซนิกกระจายไปในอากาศหรือของเหลวได้ หรือแปลงพลังงานทางกลให้มาเป็นพลังงานในรูปแบบอื่นได้ ในปัจจุบันฮอว์นมีหลายแบบขึ้นอยู่กับนำไปใช้ แสดงดังภาพประกอบที่ 2-4 ฮอว์นส่วนใหญ่ทำจากเซรามิกชนิดหนึ่งเรียกว่า ผลึก piezoelectric ซึ่งเป็นผลึกที่เมื่อถูกกระตุ้นด้วยกระแสไฟฟ้าจนเกิดขั้วทางไฟฟ้า (polarization) จะเกิดการยืดและหดตัวของผลึกจนทำให้เกิดคลื่นเสียงความถี่สูงส่งออกไป ในทางกลับกันเมื่อมีคลื่นเสียงความถี่สูงมากระทบผลึกก็จะทำให้เกิดกระแสไฟฟ้า

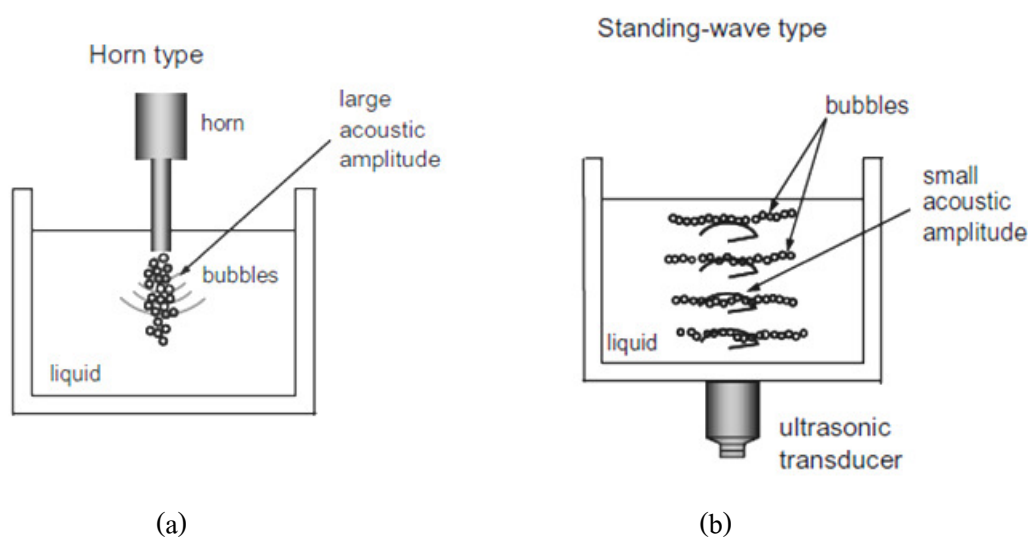


ภาพประกอบที่ 2-4 ตัวอย่างรูปแบบของฮอว์น

ชนิดของฮอร์น แบ่งออกได้ 2 ชนิด คือ

(1) Sonochemical Horn แสดงดังภาพประกอบที่ 2-5 (a) เป็นที่นิยมใช้กันมากที่สุด โดยปกติฮอร์นของเครื่องอัลตราโซนิกจะต้องถูกแช่ในน้ำหรือของเหลวประมาณ 1 เซนติเมตรเป็นอย่างต่ำ โดยจะปล่อยคลื่นอัลตราโซนิกที่มีความเข้มสูงมาก ความดันประมาณ 1,000 บรรยากาศ (Gogate, 2007) ออกมาจากปลายฮอร์นโดยตรง คลื่นอัลตราโซนิกนี้将有ความดันและความกว้างของคลื่นความถี่สูงสุดที่บริเวณใกล้ปลายฮอร์น อย่างไรก็ตามคลื่นอัลตราโซนิกที่ออกจากฮอร์นจะเกิดเป็นคลื่นทรงกลมและจะค่อยๆ สลายตัวจนระยะทางห่างออกจากฮอร์นขึ้นไปประมาณ 2-5 เซนติเมตร จะสลายตัวหมดทันที ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับกำลังไฟฟ้าสูงสุดที่ใช้

(2) Standing-Wave แสดงดังภาพประกอบที่ 2-5 (b) ฮอร์นจะติดกับพื้นผิวด้านนอกของภาชนะที่บรรจุของเหลว และของเหลวจะเป็นตัวปล่อยคลื่นอัลตราโซนิกที่ได้รับมาจากพื้นผิวของภาชนะอีกต่อหนึ่ง คลื่นที่เกิดขึ้นนี้จะเกิดจากโมเลกุลภายในของเหลว โดยทั่วไปคลื่นที่เกิดจากฮอร์นชนิด Standing-Wave จะมีขนาดเล็กมากกว่าคลื่นที่เกิดจากฮอร์นชนิด Sonochemical Horn



ภาพประกอบที่ 2-5 ชนิดของฮอร์นทั้งสองชนิด

(a) Sonochemical Horn (b) Standing-Wave

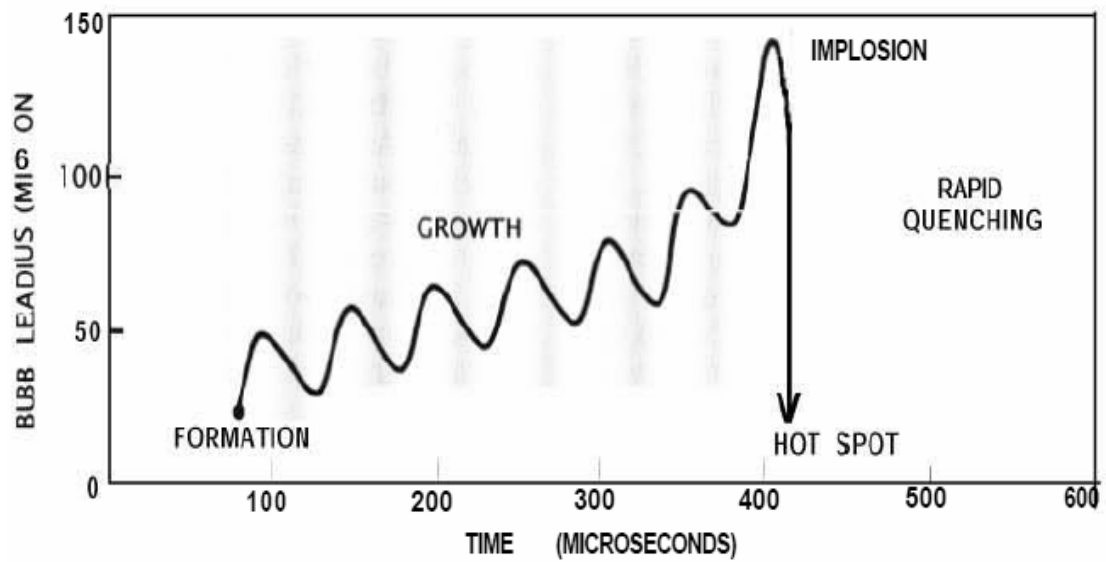
ที่มา : Yasui *et al.*, 2005

## 2.8 ปรากฏการณ์คาวิทชัน (cavitation)

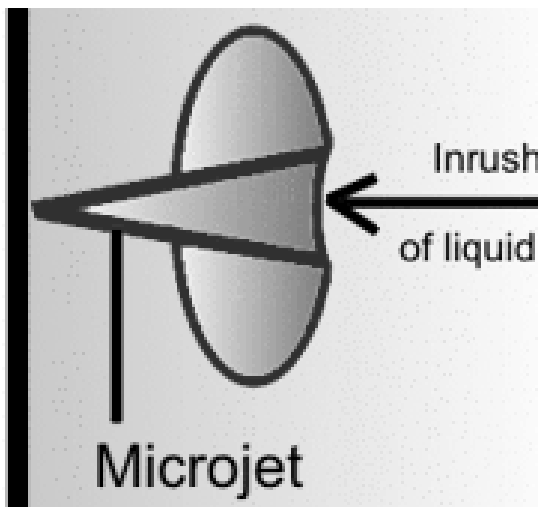
Sonochemistry คือ การนำพลังงานเสียงมาใช้งานผสมสารหรืองานอื่นๆ ในเชิงเคมี โดยในปี ค.ศ. 1927 ได้มีนักวิทยาศาสตร์ที่ค้นพบประโยชน์ของพลังงานจากคลื่นอัลตราโซนิกซึ่งเป็นพลังงานเสียงมาใช้ในด้านเคมีในระดับห้องปฏิบัติการ คือ Alfred L. Loomis โดยปฏิกิริยาที่ Loomis เฝ้าติดตามอยู่นั้น ไม่ได้เป็นผลของการใช้ความร้อน แต่เป็นผลจากการใช้คลื่นอัลตราโซนิก กลไกในการเกิดปรากฏการณ์คาวิทชันที่ทำให้เกิดผลต่างๆ ในปฏิกิริยาเคมี เช่น มีผลในการเพิ่มพื้นที่ผิวระหว่างสสาร มีการเพิ่มความเร็วในการเกิดปฏิกิริยา มีการเพิ่มขึ้นของผลผลิตที่ได้จากปฏิกิริยา เร่งการละลาย การใช้พลังงานอย่างมีประสิทธิภาพ มีการปรับเปลี่ยนเส้นทางในการเกิดปฏิกิริยา และเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น ทั้งนี้การนำเอาความรู้ทางด้าน Sonochemistry มาใช้ในระดับอุตสาหกรรมนั้น ยังมีข้อจำกัดในเรื่องของประสิทธิภาพและค่าใช้จ่ายที่สูงในการดำเนินการอยู่

พลังงานของคลื่นอัลตราโซนิกที่เกิดขึ้นมีผลกระทบทั้งทางเคมี ชีวภาพ และกายภาพ โดยผ่านปรากฏการณ์ที่เรียกว่า “คาวิทชัน” (cavitation)

Suslick (1989) ได้นิยาม คาวิทชัน ว่าเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่อฟองอากาศขนาดเล็กจำนวนมาก ซึ่งปรากฏอยู่ภายในตัวของเหลว ซึ่งถือเป็นจุดกำเนิดของคาวิทชัน เมื่อถูกแรงกระทำโดยแรงดันอัดและแรงดันขยาย เนื่องจากความดันของคลื่นอัลตราโซนิกทำให้ฟองอากาศขยายตัวขึ้นและหดตัวลงสลับกันเป็นจังหวะตามแรงดันของคลื่นอัลตราโซนิก สามารถสร้างฟองอากาศที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 100 ไมครอนได้ และเมื่อฟองอากาศเหล่านี้ขยายและหดตัวสลับกันไป ซึ่งอัตราการขยายตัวจะมากกว่าอัตราการหดตัว แสดงดังภาพประกอบที่ 2-6 จนถึงขนาดวิกฤตจึงเกิดการแตกตัวเข้าด้านใน (implosion) อย่างรวดเร็ว ภายในระยะเวลาสั้นกว่าวินาที ทำให้เกิดเจ็ต (jet) ขึ้น แสดงดังภาพประกอบที่ 2-7 ซึ่งมีความเร็วถึง 400 กิโลเมตรต่อชั่วโมง ซึ่งสามารถสร้างอุณหภูมิถึง 5,500°C ความดัน 500 บรรยากาศ ในระดับโมเลกุลได้ ลักษณะการระเบิดเช่นนี้ทำให้เกิดการเคลื่อนที่ไปในทิศทางเดียวอย่างรวดเร็วสวนทางกับของเหลวที่เฉื่อย (inert liquid) ซึ่งมีลักษณะคล้ายเป็นการกวนของเหลว อุณหภูมิและความดันที่เกิดขึ้นจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี ทำให้ลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาลงได้



ภาพประกอบที่ 2-6 การขยายตัวจนถึงขนาดวิกฤตและการแตกตัวเข้าด้านในของฟองอากาศทำให้เกิดจุดร้อน (hot spot) ขึ้น



ภาพประกอบที่ 2-7 การแตกตัวเข้าด้านในของฟองอากาศที่ทำให้เกิดเจต (jet)

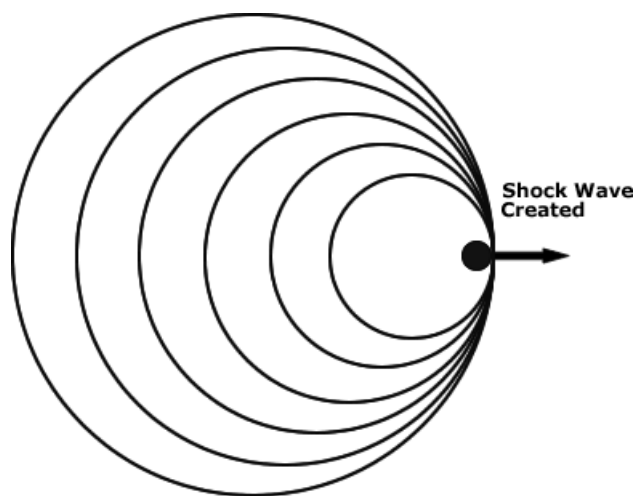
ที่มา : Mason *et al.*, (1997)

คาวีเทชัน ที่เกิดขึ้นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ชนิด คือ

(1) คาวีเทชันชนิดที่มีเสถียรภาพ (stable cavitation) จะเกิดขึ้นในสภาวะที่ความถี่และความเข้มของเสียงเหมาะสมกับคุณสมบัติทางกายภาพของสารละลาย ฟองมีขนาดค่อนข้างคงที่ในหลายช่วงคลื่น

(2) คาวีเทชันชนิดที่ไม่มีเสถียรภาพ (transient cavitation) ฟองจะมีขนาดใหญ่ขึ้นในสภาวะขยายของคลื่น และยุบตัวอย่างรวดเร็วในส่วนอัด การยุบตัวนี้จะเกิดเป็นฟองเล็กๆ ซึ่งเป็นจุดเริ่มต้นสำหรับการเกิดฟองต่อไปและทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงความดันอย่างรวดเร็ว (shock wave) แสดงดังภาพประกอบที่ 2-8 เนื่องจากการยุบตัวของฟองนี้จะเกิดขึ้นในเวลาทีรวดเร็วมากในระดับนาโนวินาที

โดยทั่วไปคาวีเทชันจะเกิดได้ดีในตัวทำละลายที่มีความดันไอสูง มีความหนืดต่ำ และมีค่าแรงตึงผิวต่ำ



ภาพประกอบที่ 2-8 การเกิด shock wave

## 2.9 ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิก (ultrasonic frequency)

ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกมีผลต่อการเกิดปรากฏการณ์คาวีเทชัน นั่นคือ มีผลต่อขนาดวิกฤต (critical size) และความหนาแน่น (intensity) ของฟองอากาศคาวีเทชัน เช่น ที่ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกในช่วงต่ำ (20 กิโลเฮิรตซ์ – 100 เฮิรตซ์) จะเกิดคาวีเทชันรุนแรง และนำไปสู่การปลดปล่อยอนุมูลอิสระและความดันระดับอนุภาคที่สูง ส่วนที่ความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกสูงจะเกิดคาวีเทชันไม่รุนแรงและความหนาแน่นไม่มากนัก แต่มีข้อดีในเรื่องการเกิดลดการใช้พลังงานที่ดี

## 2.10 กำลังงานของคลื่นอัลตราโซนิก (acoustic power)

กำลังงานของคลื่นอัลตราโซนิกมีผลโดยตรงในเรื่องของการผสม (mixing) ส่งผลที่ดีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา และยังลดการเพิ่มขึ้นของการใช้พลังงานอีกด้วย แต่หากใช้กำลังงานสูงเกินไป จะเกิดความหนาแน่นของควาเวชันที่บริเวณปลายฮอร์นมาก ซึ่งเป็นการขัดขวางการส่งผ่านพลังงาน (energy transmit) จากฮอร์นไปสู่ของเหลวได้ โดยกำลังงานของคลื่นอัลตราโซนิกที่เหมาะสมขึ้นอยู่กับความถี่ที่ใช้ด้วย

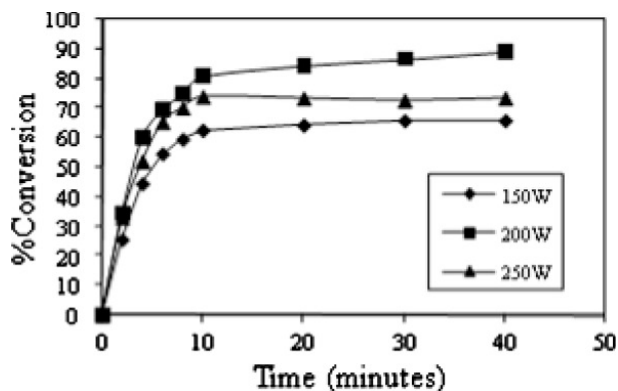
Hingu *et al.*, 2010 ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลด้วยคลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยเปลี่ยนแปลงกำลังงาน 150, 200 และ 250 วัตต์ ดังภาพประกอบที่ 2-9 พบว่า เมื่อเพิ่มกำลังที่ใช้ในการผสมเพิ่มจาก 150 วัตต์ ไปเป็น 200 วัตต์ conversion ของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น นั่นคือ มีกำลังงานเพียงพอในการผสมของเหลวที่ไม่สามารถผสมกันได้ (immiscible liquid) แต่เมื่อเพิ่มกำลังที่ใช้ในการผสมเพิ่มจาก 200 วัตต์ ไปเป็น 250 วัตต์ conversion ของไบโอดีเซลลดลง เนื่องจากเกิดควาเวชันแบบลดกระแทก (cushioning effect) ซึ่งลดการถ่ายโอนพลังงานลง conversion จึงต่ำลง

## 2.11 ความเร็วของคลื่นอัลตราโซนิก (ultrasonic velocities) ในของเหลวบริสุทธิ์และของเหลวผสม

ความเร็วของคลื่นอัลตราโซนิกในของเหลวบริสุทธิ์จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของของเหลวและจำนวนคาร์บอนอะตอม (Wang and Nur, 1991) ดังสมการที่ 2-3

$$C = a + \frac{b}{C_n} - \left( d + \frac{e}{C_n} \right) T \quad \text{สมการที่ 2-3}$$





ภาพประกอบที่ 2-9 อิทธิพลของกำลังงานของคลื่นอัลตราโซนิกต่อร้อยละการเปลี่ยน (conversion) ที่อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1 โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 45°C

โดยในงานวิจัยของ Wang และ Nur ได้ทำการทดลองเพื่อประมาณค่าคงที่ a, b, d และ e ของ n-alkanes ไว้ดังนี้  $a = 1585.6$ ,  $b = -2482.1$ ,  $d = 3.2594$  และ  $e = 7.4070$  (เมื่อใช้หน่วย C เป็น เมตรต่อวินาที และ T เป็น องศาเซลเซียส) พบว่า ความเร็วของคลื่นอัลตราโซนิกเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิของเหลวลดลง

## 2.12 การประยุกต์ใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

ในงานวิจัยนี้จะประยุกต์ใช้คลื่นอัลตราโซนิกซึ่งเป็นพลังงานเสียงรูปแบบหนึ่ง มาใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้หลักการที่ว่า การใช้คลื่นอัลตราโซนิกที่ความถี่สูงนั้น จะทำให้มีการคังโมเลกุลออกจากกันทำให้เกิดช่องว่าง ฟองอากาศ และเกิดปรากฏการณ์ควิเทชันที่มีไอของก๊าซหรือของเหลว หลังจากเกิดการคังหลายๆ ครั้งด้วยวัฏจักรของเสียง ฟองจะแตกออกและปลดปล่อยพลังงานมหาศาลออกมา อุณหภูมิประมาณ 5,500°C ที่ความดัน 500 บรรยากาศ (ในระดับโมเลกุล) ฟองอากาศเหล่านี้เป็นช่องทางในการที่จะให้พลังงานกลเปลี่ยนแปลงและถ่ายเทมาเป็นพลังงานซึ่งสามารถถูกใช้ในเชิงปฏิกิริยาเคมีได้ โดยเกิดได้ดีในปฏิกิริยาเคมีที่มีตัวกลางเป็นของเหลว

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้จากสารตั้งต้นของปฏิกิริยาซึ่งประกอบด้วยของเหลวสองชนิดคือ น้ำมันและแอลกอฮอล์ซึ่งไม่สามารถผสมกันได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นคลื่นอัลตราโซนิกจึงถูกนำมาช่วยในการผสม โดยปรากฏการณ์คาวิตชันจะสร้างฟองอากาศเล็กๆ ซึ่งเป็นการปั่นป่วนระบบ เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสและเป็นแหล่งให้ความร้อน (ในระดับอนุภาค) จึงเกิดการเร่งปฏิกิริยาได้นอกเหนือจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว หากใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการผลิตไบโอดีเซล จะเพิ่มจลนศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงอาจลดการใช้แอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยา และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาลงได้

### 2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Babajide และคณะ (2010) ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันจากน้ำมันพืชใช้แล้ว พบว่า อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 6:1 อุณหภูมิ 30°C ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 0.75 โดยน้ำหนัก ซึ่งสามารถลดตัวเร่งปฏิกิริยาลงได้ถึงร้อยละ 25 และเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันทานตะวัน พบว่า น้ำมันพืชใช้แล้วมีสายโซ่คาร์บอนของกรดไขมันสั้น (C16:0) มากที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันทานตะวัน โดยการมีสายโซ่คาร์บอนสั้นเหล่านี้เป็นจำนวนมาก จะทำให้มี steric hindrance น้อยกว่า จึงมีโอกาสที่จะไปสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาได้มาก ทำให้ลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาและเพิ่มร้อยละผลได้ขึ้นได้

Lee และคณะ (2010) ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันจากน้ำมันต่างชนิดกัน พบว่า อุณหภูมิของน้ำมันจะสูงขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาในระบบคลื่นอัลตราโซนิก โดยน้ำมันคาโนลา จะมีอุณหภูมิสูงที่สุด รองลงมาคือ น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันข้าวโพด ตามลำดับ สิ่งที่ได้คือค่าความจุความร้อน ( $C_p$ ) สูงขึ้นดังสมการที่ 2-3 การที่มีค่าความจุความร้อนเพิ่มขึ้นนั้นสามารถช่วยให้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาลดลงด้วย

$$C_p = A + BT + CT^2$$

สมการที่ 2-3

Mittelbach และ Enzelsberger (1999) ได้ทำการทดลองโดยให้ความร้อนกับน้ำมันงูที่อุณหภูมิ 180°C เป็นระยะเวลา 20 ชั่วโมง แล้วจึงนำน้ำมันงูนี้มาทำปฏิกิริยากับเมทานอล โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง เมื่อวิเคราะห์เอสเทอร์ที่ได้ด้วยวิธี HPSEC Analysis พบว่ามี Dimeric Fatty Acid Methyl Ester และมีสารประกอบโพลิโกลเมอริก (oligomeric) เกิดขึ้นทำให้น้ำมันมีน้ำหนักโมเลกุลเพิ่มขึ้น และยังทำให้ค่าการละลายลดลง นอกจากนี้เอสเทอร์ที่ผลิตได้จากน้ำมันที่ผ่านการใช้ทอดแล้วจะมีคุณสมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงต่างออกไป เช่น มีความหนืดเพิ่มขึ้น ค่าความสามารถในการเผาไหม้ลดลง ทำให้เกิด Conradson Carbon Residue (CCR) ซึ่งจากผลดังกล่าวจะทำให้เพิ่มปริมาณของกลีเซอไรด์และสบู่ขึ้นอีกด้วย

Lowe และคณะ (1998) ได้ทำการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านการไฮโดรจีเนต (hydrogenated) และน้ำมันทอดมันฝรั่ง (ปริมาณกรดไขมันอิสระเท่ากับ 0.1971 มิลลิกรัม โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม) โดยทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1 ให้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นร้อยละ 1.43 และเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาการเกิดอิมัลชัน (emulsion) ในขั้นตอนการล้างผลิตภัณฑ์ จึงต้องเติมออกทานอล (1-octanol) และ กรดแทนนิก (tannic acid) ลงไปในน้ำที่ใช้ล้างไบโอดีเซลด้วย ผลการทดลองพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงเป็นไบโอดีเซลเท่ากับ 92

Issariyakul และคณะ (2007) ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้วที่มีกรดไขมันอิสระสูง ทำปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน โดยการใช้แอลกอฮอล์เป็นเอทานอลร่วมกับเมทานอลในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากเมทานอล มีสารตัวกลางในการทำปฏิกิริยา (intermediate) คือ เมทอกไซด์ ซึ่งมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง ทำให้ได้ร้อยละของผลผลิตสูง แต่น้ำมันสามารถละลายในเมทานอลได้น้อย ดังนั้นขั้นตอนการควบคุมความเร็วในการเกิดปฏิกิริยา คือ ขั้นตอนการถ่ายโอนมวล สำหรับเอทานอลนั้นน้ำมันสามารถละลายได้ดีกว่าเมทานอล และเป็นพลังงานทดแทนที่สามารถผลิตขึ้นใหม่ได้ แต่ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน การใช้แอลกอฮอล์เป็นเอทานอลจะง่ายต่อการเกิดสบู่ ซึ่งทำให้ยากในการทำความสะอาด ดังนั้นจึงได้ใช้เมทานอลและเอทานอลร่วมกันในการทำปฏิกิริยา เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีที่สุด ซึ่งจากการทดลอง พบว่าการใช้ เมทานอล 5 โมล และเอทานอล 1 โมลต่อน้ำมันพืชใช้แล้ว 1 โมล โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 50°C ให้ร้อยละผลได้สูงสุดเท่ากับ 90 และร้อยละความบริสุทธิ์เท่ากับ 94

Joshi และคณะ (2010) ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากน้ำมันถั่วเหลือง โดยใช้แอลกอฮอล์ผสมระหว่างเมทานอลและเอทานอล อัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันถั่วเหลืองคงที่ที่ 12:1 โมล ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30°C เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าในทุกๆ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและเอทานอล การเกิดเมทิลเอสเทอร์จะเร็วกว่าการเกิดเอทิลเอสเทอร์เสมอ

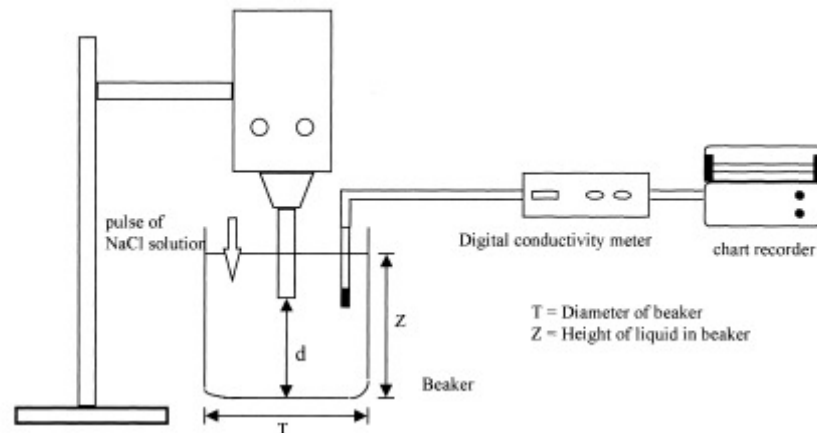
Meher และคณะ (2006) พบว่าการใช้แอลกอฮอล์เป็นเมทานอลในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันพืชจะเกิดอิมัลชันขึ้นอย่างรวดเร็วและพันธะจะขาดได้อย่างรวดเร็วเช่นกัน ทำให้เกิดการแยกชั้นของกลีเซอรอลและไบโอดีเซล แต่ในกรณีที่ใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ อิมัลชันที่เกิดขึ้นมีความเสถียรมากกว่า ซึ่งขัดขวางการแยกชั้นของกลีเซอรอลและไบโอดีเซล สาเหตุเกิดจากการรวมตัวระหว่างเอทานอลกับโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้มีทั้งด้านที่มีขี้ว คือ กลุ่มไฮดรอกซิล (hydroxyl groups) และ ด้านที่ไม่มีขี้ว คือ สายโซ่ไฮโดรคาร์บอน แต่อย่างไรก็ตาม ในกรณีที่วัตถุดิบมีโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์อยู่น้อย จะส่งผลกระทบต่อ การแยกชั้นของกลีเซอรอลและไบโอดีเซลน้อยลงด้วย และสามารถแก้ไขปัญหการแยกชั้นด้วยการลดความเข้มข้นของโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ให้น้อยลง

Vichare และคณะ (2001) ได้ทำการศึกษาผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (mixing time) โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิคความถี่ 22.7 กิโลเฮิร์ตซ์ กำลังงาน 240 วัตต์ ในการผสมสารระหว่างโซเดียมคลอไรด์กับน้ำ ในภาชนะขนาด 1 และ 2 ลิตร ดังภาพประกอบที่ 2-10 และภาพประกอบที่ 2-11 โดยทำการเปลี่ยนแปลงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของฮอร์นดังตารางที่ 2-4 ระหว่างการผสมได้มีการวัดค่าการนำไฟฟ้าเพื่อดูระยะเวลาในการผสม

**ตารางที่ 2-4** ขนาดของฮอร์นที่ใช้ในการทดลองเพื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่หน้าตัดของฮอร์น

ลำดับการทดลอง	ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของฮอร์น, $d_h$ (เซนติเมตร)	พื้นที่หน้าตัดของฮอร์น (ตารางเซนติเมตร)
1	1.20	1.13
2	1.50	1.77
3	1.80	2.54
4	2.00	3.14
5	2.50	4.91

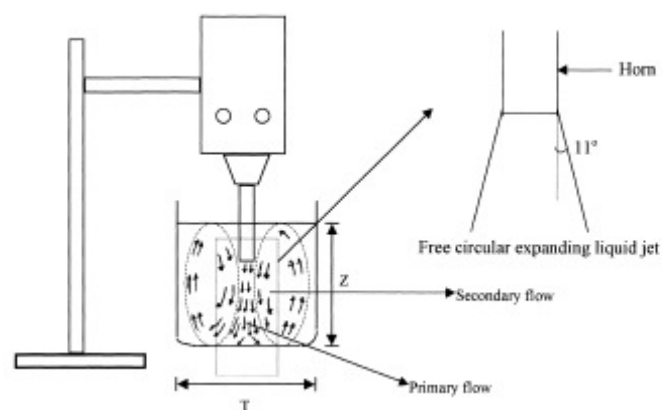
ที่มา : Vichare *et al.*, (2001)



ภาพประกอบที่ 2-10 การทดลองหาผลของการผสมและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

ที่มา : Vichare *et al.*, 2001

- เมื่อ  $d$  คือ ความยาวของเจต (เมตร)  
 $T$  คือ เส้นผ่านศูนย์กลางของภาชนะ (เมตร)  
 $Z$  คือ ความสูงของของเหลวในภาชนะ (เมตร)



ภาพประกอบที่ 2-11 ลักษณะการหมุนวนของของเหลวภายในภาชนะขณะทำการทดลอง

ที่มา : Vichare *et al.*, 2001

จากภาพประกอบที่ 2-10 ทำการประมาณค่าความเร็วที่ของเหลวหมุนวนในระบบ ได้จากสมการที่ 2-4

$$L = T + 2Z \quad \text{สมการที่ 2-4}$$

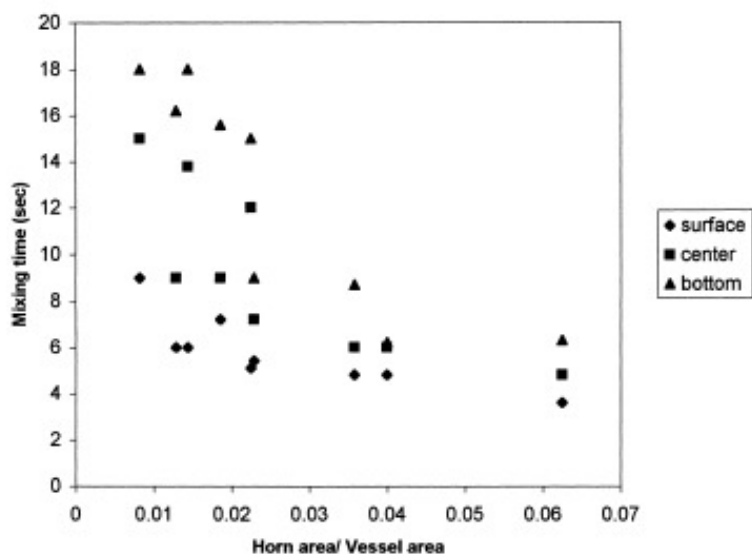
เมื่อ  $L$  คือ ความยาวของลูกกรวน (เมตร)

นำค่า  $L$  ที่ได้มาแทนในสมการที่ 2-5 เพื่อหาความเร็วของของเหลวในการหมุนวน ( $v_c$ , m/s) โดยสมมติให้ความเร็วต่ำสุดในการหมุนวนที่ต้องการทำให้การผสมเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ เป็น 5 เท่าของ  $L$  ดูสมการที่ 2-5 ซึ่งความเร็วของของเหลวในการหมุนวนที่ได้จะเป็นตัวบ่งบอกถึงประสิทธิภาพในการผสม หากความเร็วของของเหลวในการหมุนวนมีค่าสูง จะทำให้เกิดความปั่นป่วน ดังนั้นระยะเวลาในการผสมจะน้อยลง

$$v_c = \frac{5 \times L}{\theta_{mix}} \quad \text{สมการที่ 2-5}$$

เมื่อ  $\theta_{mix}$  คือ ระยะเวลาในการผสม (วินาที)

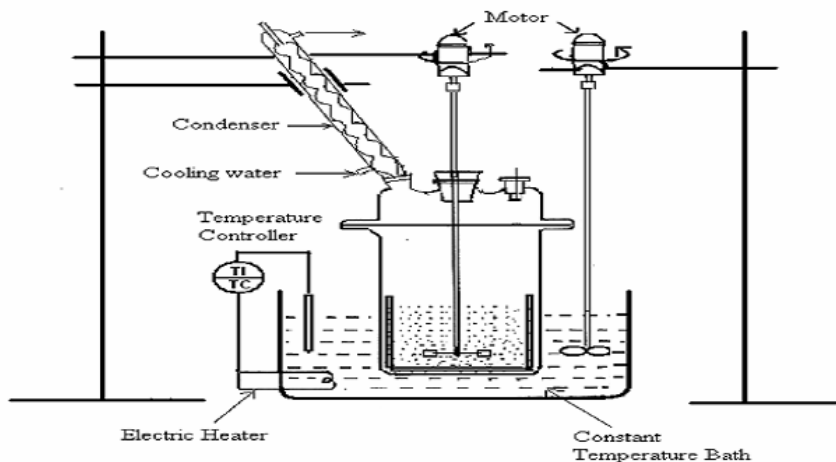
อีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อระยะเวลาในการผสมคือ ตำแหน่งการจุ่มสอร์นลงไปของเหลว โดยทำการทดลอง 3 บริเวณคือ ที่บริเวณพื้นผิวบนสุดของของเหลว ตรงกลางของระดับความสูงของของเหลว และใกล้ ๆ กันของภาชนะ แสดงได้ดังภาพประกอบที่ 2-12 พบว่าเมื่อขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของสอร์นใหญ่ขึ้น จะส่งผลให้ความเร็วของของเหลวในการหมุนวนสูงขึ้นด้วย ทำให้ระยะเวลาในการผสมน้อยลงในทุกตำแหน่งที่จุ่มสอร์นลงไป เนื่องมาจากกรณีการกระจายตัวของคลื่นอัลตราโซนิกที่ปล่อยออกมามากที่สุดจะมีขนาด  $11^\circ$  (ดูภาพประกอบที่ 2-11) ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของสอร์นเล็กลง จะทำให้อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวของสอร์นต่อพื้นที่ผิวของภาชนะมีค่าน้อยลง ในขณะที่ปล่อยคลื่นอัลตราโซนิกออกมาในปริมาณเท่าเดิม จะทำให้มีบางส่วนไม่ทำปฏิกิริยาหรือไม่เกิดการผสม จึงต้องใช้ระยะเวลาในการผสมนานกว่า



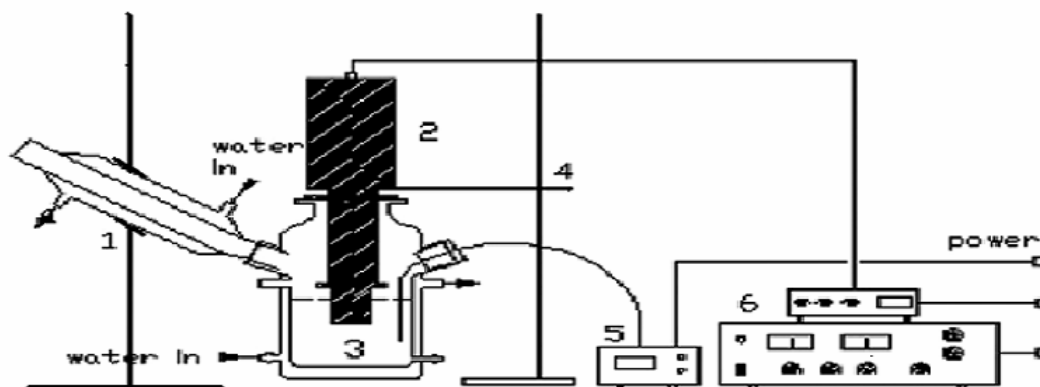
ภาพประกอบที่ 2-12 ระยะเวลาในการผสมที่อัตราส่วนพื้นที่ผิวของฮอร์นต่อพื้นที่ผิวของภาชนะ  
ขนาดต่างๆ

Hingu *et al.*, (2010) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้ว (ปริมาณกรดไขมันอิสระ (%FFA) < 3 และทำการระเหยน้ำออกจากน้ำมันพืชใช้แล้วที่อุณหภูมิ 180-190°C เป็นเวลา 5-6 ชั่วโมง) ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ โดยปฏิบัติการทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน แอลกอฮอล์ที่ใช้คือ เมทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เพื่อศึกษาผลของอัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้ว (4:1, 5:1, 6:1 และ 7:1) ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (0.5, 0.75, 1 และ 1.25 ร้อยละโดยน้ำหนัก) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (35, 45 และ 55°C) และกำลังไฟฟ้า (150, 200 และ 250 วัตต์) โดยออกแบบการทดลองดังภาพประกอบที่ 2-13

จากการทดลองพบว่าที่อัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วที่เหมาะสมคือ 6 : 1 หากมากกว่านี้จะเป็นการสิ้นเปลืองและยังสามารถแยกกลีเซอรอลได้ยากอีกด้วย ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของน้ำมันพืชใช้แล้ว หากมากกว่านี้จะเกิดสบู่มากเกินไป ปริมาณที่มาก ปฏิกิริยาการเกิดสบู่มากแสดงได้จากภาพประกอบที่ 2-14



(a) conventional stirring

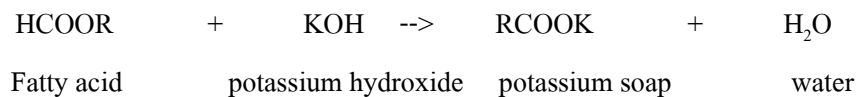


(b) sonochemical reactors : 1. condenser, 2. transducers, 3. reactor (500 ml), 4. stand support,  
5. temperature sensor, 6. ultrasonic generator

ภาพประกอบที่ 2-13 ชุดอุปกรณ์การทดลองในระบบ

(a) conventional stirring (b) sonochemical reactors

ที่มา : Hingu *et al.*, 2010



ภาพประกอบที่ 2-14 ปฏิกริยาการเกิดสบู่



อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ  $45^{\circ}\text{C}$  หากมากกว่านี้ ร้อยละการเปลี่ยน (conversion) จะลดลง เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้เมทานอลเกิดการละลายไปในเฟสอื่นได้ กำลังไฟฟ้าที่เหมาะสมคือ 200 วัตต์

เฉลิมพร และคณะ (2551) ได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชกับเมทานอล ที่อัตราส่วนโมล 1:6 โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวแปรที่ใช้ในการศึกษา คือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ในช่วง  $50-90^{\circ}\text{C}$  และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ในช่วง 10-50 นาที ผลการทดลอง พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมไบโอดีเซล คือ ใช้อุณหภูมิ  $60^{\circ}\text{C}$  และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน 40 นาที วิธีนี้ให้ผลผลิตร้อยละเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 96.65 ซึ่งสูงกว่ามาตรฐานของไบโอดีเซลตามข้อกำหนดของ DIN V 51606 นอกจากนี้ได้พัฒนาการเตรียมไบโอดีเซลโดยได้ประยุกต์ใช้พลังงานอัลตราโซนิกให้เป็นแหล่งพลังงานในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้ความถี่ต่างๆ กันในช่วง 6.60-33.33 กิโลเฮิร์ตซ์ พบว่า ที่ความถี่ 6.60 กิโลเฮิร์ตซ์ ให้ผลผลิตร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สูงกว่าวิธีการทำให้เกิดปฏิกิริยาโดยวิธีกวนธรรมดา คือ ร้อยละ 97.25 ทั้งนี้เนื่องจากการใช้พลังงานอัลตราโซนิกจะทำให้เกิดอิมัลชันฟิเคชันระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำมันได้ดีกว่าวิธีการกวนแบบธรรมดา

Stavarache *et al.*, (2006) ศึกษาการกระจายตัวของ Fatty Acid Methyl Ester (FAME) จากน้ำมันต่างชนิดกัน (Canola, Corn, Grape, Palm, Synthetic, Sesame) ในระบบอัลตราโซนิก เปรียบเทียบกับระบบดั้งเดิม พบว่า การกระจายตัวของ FAME มีลักษณะคล้ายกัน

Teixeira *et al.*, (2009) ศึกษาการทำไบโอดีเซลจากไขมันวัวโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันด้วยคลื่นอัลตราโซนิก (กำลังไฟฟ้า 400 วัตต์ คลื่นความถี่ 24 กิโลเฮิร์ตซ์) โดยใช้ไขมันวัวปริมาณ 200 กรัม (%FFA = 0.31) แอลกอฮอล์ที่ใช้คือ เมทานอล โดยใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อไขมันวัวเป็น 6:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60^{\circ}\text{C}$  ซึ่งได้ร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 91 จากนั้นนำข้อมูลมาเปรียบเทียบกับระบบถังปฏิกรณ์อัลตราการกวน 600 รอบ/นาที เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง โดยใช้ปริมาณแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมือนกับระบบคลื่นอัลตราโซนิก พบว่าไบโอดีเซลที่ได้นั้นมีร้อยละการเปลี่ยนเท่ากับ 92 และยังมีคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงใกล้เคียงกัน แต่อย่างไรก็ตามการผลิตไบโอดีเซลด้วยคลื่นอัลตราโซนิกสามารถลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาได้ โดยจากการทดลองใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 70 วินาทีเท่านั้น

Issariyakul *et al.*, (2007) ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันจากน้ำมันไขมันสัตว์ใช้แล้ว (Waste fryer grease: WFG) ซึ่งมีปริมาณ FFA ร้อยละ 5-6 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เป็น 1:6 ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ใช้แอลกอฮอล์ผสมระหว่าง เมทานอลและเอทานอล ซึ่งวิธีการทำเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์มีทั้งข้อดีและข้อเสียในตัวเอง กรณีของ methanolysis การละลายของน้ำมันในเมทานอลจะทำให้ยากและเกิดการถ่ายโอนมวลได้จำกัด ในทางตรงกันข้ามเมทานอลจะทำให้เกิดการเปลี่ยนสมดุล (equilibrium conversion) สูง เนื่องจากการเกิด methoxide เพิ่มขึ้นระหว่างการทำปฏิกิริยา แตกต่างจากเอทานอลซึ่งมีคุณสมบัติเป็นตัวทำละลายที่ดีและผลิตได้จากทรัพยากรหมุนเวียน แต่จะเกิดการสะสมของอิมัลชันหลังการทำปฏิกิริยาของน้ำมันกับเอทานอลทำให้การแยกของเอสเทอร์ยากมาก หากผสมเอทานอลและเมทานอลแล้ว จะได้ใช้ประโยชน์จากคุณสมบัติของตัวทำละลายที่ดีของเอทานอลและต้องการสมดุลการเปลี่ยนโดยใช้เมทานอล นอกจากนี้ส่วนผสมที่ได้จากส่วนผสมของแอลกอฮอล์อาจทำหน้าที่เป็นสารเพิ่มการหล่อลื่นที่ดี อย่างไรก็ตามประโยชน์ของการใช้ส่วนผสมของเมทานอลและเอทานอลคือ ถ้าสามารถแทนที่เมทานอลได้ด้วยเอทานอลนั้นจะมีข้อดีในการที่ไม่ต้องพึ่งพาการสังเคราะห์เมทานอล

ในการทดลองจะมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง น้ำมัน (W) เมทานอล (M) และเอทานอล (E) ในการทำเป็นเอสเทอร์ (E) เป็นดังตารางที่ 2-5

เพื่อดูความบริสุทธิ์ของเฟสเอสเทอร์ที่แยกคืนได้มาจาก 50 กรัมของ WFG พบว่าที่ WEE นั้นได้เอสเทอร์กลับมาเพียง 31 กรัม เนื่องจากเกิด emulsification โดยในการใช้เมทานอล หรือ ผสมระหว่าง เมทานอลและเอทานอล จะสามารถแยกกลีเซอรอลได้ง่ายกว่า ร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์อยู่ในช่วงร้อยละ 88-97 หลังจากนำตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วย GC-MS chromatogram พบว่าทั้งเมทิล เอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์จะมีองค์ประกอบของกรดโอเลอิกอยู่เป็นส่วนใหญ่ สำหรับค่ากรด ค่าความหนืด และค่าซีเทนของส่วนผสมทั้งหมดที่เตรียมจาก WFG มีอยู่ในช่วงที่ผ่านมาตรฐาน ASTM

ตารางที่ 2-5 การแยกคีนเอสเทอร์บริสุทธิ์จาก 50 กรัมของน้ำมันไขมันสัตว์ใช้แล้ว และร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ที่วัดโดย HPLC

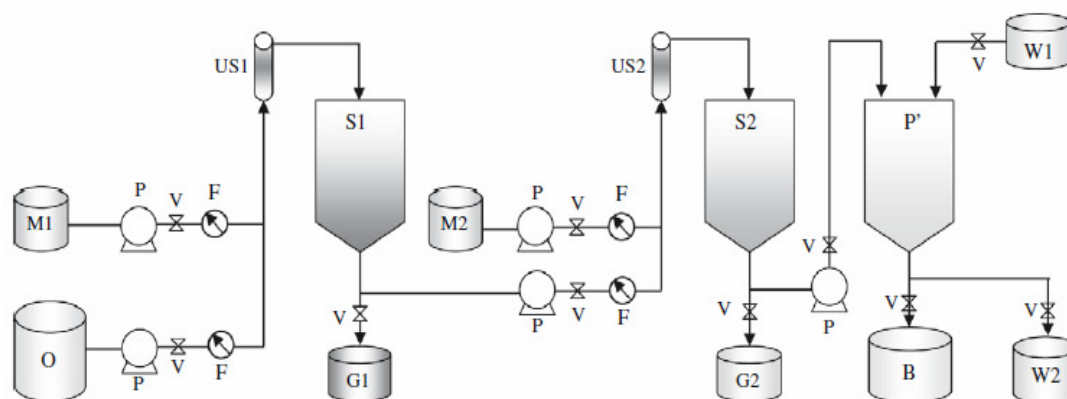
เอสเทอร์	เอสเทอร์บริสุทธิ์ ที่ถูกแยกคีน (กรัม)	ร้อยละความบริสุทธิ์ ของเอสเทอร์ โดย HPLC (%)
WME	41	96
WMEE (3:3)	41	88
WMEE (3.5:2.5)	42	91
WMEE (4:2)	43	94
WMEE (4.5:1.5)	45	91
WMEE (5:1)	45	94
WEE	31	97

ที่มา : Issariyakul *et al.*, 2007

Thanh *et al.*, (2010) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันคาโนลา ทำปฏิกิริยาด้วยคลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ กำลังงาน 1 กิโลวัตต์ ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 5:1 โพลีเอทิลีนไกลคอลไอโซโพรพิลเอท 0.7 โดยน้ำหนัก โดยมีการระเหยเพื่อแยกเอทานอลกลับไปใช้ในการทำปฏิกิริยาใหม่

Armenta *et al.*, (2007) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปลาโดยใช้เอทานอล ร่วมกับคลื่นอัลตราโซนิก พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมเอทอกไซด์ ( $C_2H_5ONa$ ) มีประสิทธิภาพดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และการใช้ KOH ความเข้มข้นร้อยละ 0.75 และ 1 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันปลา 6:1 นั้น เกิดปัญหาทกเลเซอร์อลไม่แยกเฟส เนื่องจากกรดไขมันก่อตัวเป็นสบู่ไปขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

Thanh *et al.*, (2010) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้ว (WCO) ด้วยระบบอัลตราโซนิกแบบต่อเนื่อง ความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ กำลังไฟฟ้า 1 กิโลวัตต์ ใช้เมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนแรก ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อ WCO เป็น 2.5: 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.7 โดยน้ำหนัก ได้ผลได้เป็นเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 81 จากนั้นนำไปทำปฏิกิริยาขั้นที่สองด้วยอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อ WCO ตอนเริ่มต้นเป็น 1.5: 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 0.3 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิห้อง โดยออกแบบการทดลองไว้ดังภาพประกอบที่ 2-15



O: Oil tank; M1, M2: Methanol and catalyst tanks; P: Liquid pumps; V: Valves; F: Flow meters

US1, US2: Ultrasonic reactors; S1, S2: Separation tanks; G1, G2: Glycerin tanks

P': Purification tank; B: Biodiesel product tank; W1, W2: fresh and waste water tanks

ภาพประกอบที่ 2-15 ชุดอุปกรณ์การทดลองในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้วด้วยระบบอัลตราโซนิกแบบต่อเนื่อง

ที่มา : Thanh *et al.*, 2010

โดยสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันคือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 4:1 โพลีเอสเตอร์ไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก และ residence time 0.93 นาที สำหรับกระบวนการทั้งหมด ภายใต้เงื่อนไขเหล่านี้จะได้ไบโอดีเซลจาก WCO เป็นร้อยละ 93.8 โดยน้ำหนัก คุณสมบัติของไบโอดีเซลที่ได้ผ่านมาตรฐาน JIS K2390 และ EN14214 กระบวนการที่ผลิตนี้สามารถลดการใช้เมทานอลได้เมื่อเทียบกับ วิธีการแบบดั้งเดิม (mechanical stirring)

Kumar *et al.*, (2010) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าว โดยใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยา ด้วยคลื่นอัลตราโซนิก ความถี่ 24 กิโลเฮิร์ตซ์ กำลังงาน 200 วัตต์ พบว่าใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมันเป็น 6:1 ตัวเร่งปฏิกิริยาโพลีเอสเตอร์ไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.7 โดยน้ำหนัก ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 7 นาที ซึ่งลดลงถึง 15-40 เท่าเมื่อเปรียบเทียบกับระบบดั้งเดิม

## บทที่ 3

### วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการวิจัย

#### 3.1 วัสดุ

3.1.1 วัตถุดิบ คือ น้ำมันพืชใช้แล้ว ได้รับจากสถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์ม และพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ โดยกำหนดปริมาณกรดไขมันอิสระไม่เกินร้อยละ 2 ปริมาณน้ำไม่เกินร้อยละ 0.15

#### 3.1.2 สารเคมี

- (1) โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (ความบริสุทธิ์ 90 เปอร์เซ็นต์)
- (2) เมทานอล (ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์)
- (3) เอทานอล (ความบริสุทธิ์ 99.5 เปอร์เซ็นต์)
- (4) โบรโมฟินอลบลูอินดิเคเตอร์
- (5) ฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์
- (6) 2-โพรพานอล
- (7) สารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล
- (8) กรดซिटริก

#### 3.2 อุปกรณ์

##### 3.2.1 เครื่องมือวิเคราะห์

(1) เครื่องมือวิเคราะห์ Gas Chromatograph with Flame Ionization Detector, GC-FID HP 6890 เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้สำหรับแยกองค์ประกอบของสารเนื้อเดียวที่มีองค์ประกอบของสารตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ละลายในของเหลวเดียวกัน โดยอาศัยหลักการว่า สารแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายต่างกัน และมีสมบัติในการซึมผ่านตัวดูดซับบางชนิดต่างกัน ดังนั้น

เครื่องมือวิเคราะห์ GC-FID จึงประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วน คือ ตัวดูดซับและตัวทำละลาย การ  
ใช้ GC-FID แยกสารเนื้อเดียวกันชนิดเดียวกัน แต่ใช้ตัวดูดซับหรือตัวทำละลายต่างกัน อาจทำให้ผลที่  
ได้ต่างไปด้วย ซึ่งสารที่ถูกดูดซับได้น้อยจะเคลื่อนที่ไปได้ไกล สารที่ถูกดูดซับได้มากจะเคลื่อนที่ไป  
ได้ใกล้ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ GC-FID ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-1



ภาพประกอบที่ 3-1 Chromatograph with Flame Ionization Detector, GC-FID HP 6890

(2) เครื่องมือวิเคราะห์ กล้องจุลทรรศน์ชนิด Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM)  
เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้สำหรับศึกษาลักษณะอิมัลชันของเฟสกลีเซอรอลที่เกิดขึ้น โดยเทคนิค  
การเชื่อมสีกับเฟสกลีเซอรอล แล้วบันทึกภาพถ่ายเก็บไว้ โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ CLSM ที่ศูนย์  
เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-2



ภาพประกอบที่ 3-2 กล้องจุลทรรศน์ชนิด Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM)

### 3.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- (1) เครื่องกวนสารละลายพร้อมทั้งเตาเพื่อให้ความร้อน (50-500°C Hotplate and Magnetic Stirrer ยี่ห้อ IKA รุ่น C-MAG HS7)
- (2) เครื่องไมโครเวฟ (50 เฮิร์ต 1,200 วัตต์ ยี่ห้อ LG รุ่น MS-1822C ความจุ 18ลิตร)
- (3) เครื่องชั่ง ทศนิยม 2 ตำแหน่ง (ยี่ห้อ SARTORIUS AG รุ่น TE 1502S ชั่งได้มากที่สุด 1,500 กรัม) จากเยอรมนี
- (4) kW-hr มิเตอร์ ทศนิยม 2 ตำแหน่ง รุ่น DDS-1Y
- (5) เทอร์โมมิเตอร์แบบอินฟราเรด รุ่น DIGICON DP-88
- (6) Centrifuge tube ซึ่งมีสเกลละเอียด 0.01 มิลลิลิตร
- (7) เครื่องแก้ว เช่น บีกเกอร์ กรวยแยก และกระบอกตวง เป็นต้น

### 3.2.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

- (1) เครื่องอัลตราโซนิค (Generator type : Intelligent ultrasonic generator V2.0) กำลัง 1,000 วัตต์ ความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์
- (2) ถังปฏิกรณ์ขนาด 4.65 ลิตร ดังแสดงในภาพประกอบที่ 3-3 เป็นถังสแตนเลส สตีล เกรด 304 สำหรับใส่สารเพื่อทำปฏิกิริยา
- (3) ป้อน 2 ตัว (ยี่ห้อ GRUNDFOS รุ่น DME 48-3A-PP/V/C-F-3122F อัตราการไหลสูงสุด 48 ลิตร/ชั่วโมง และ DME 19-6A-PP/V/C-F-3122F อัตราการไหลสูงสุด 18.5 ลิตร/ชั่วโมง) จากประเทศฝรั่งเศส

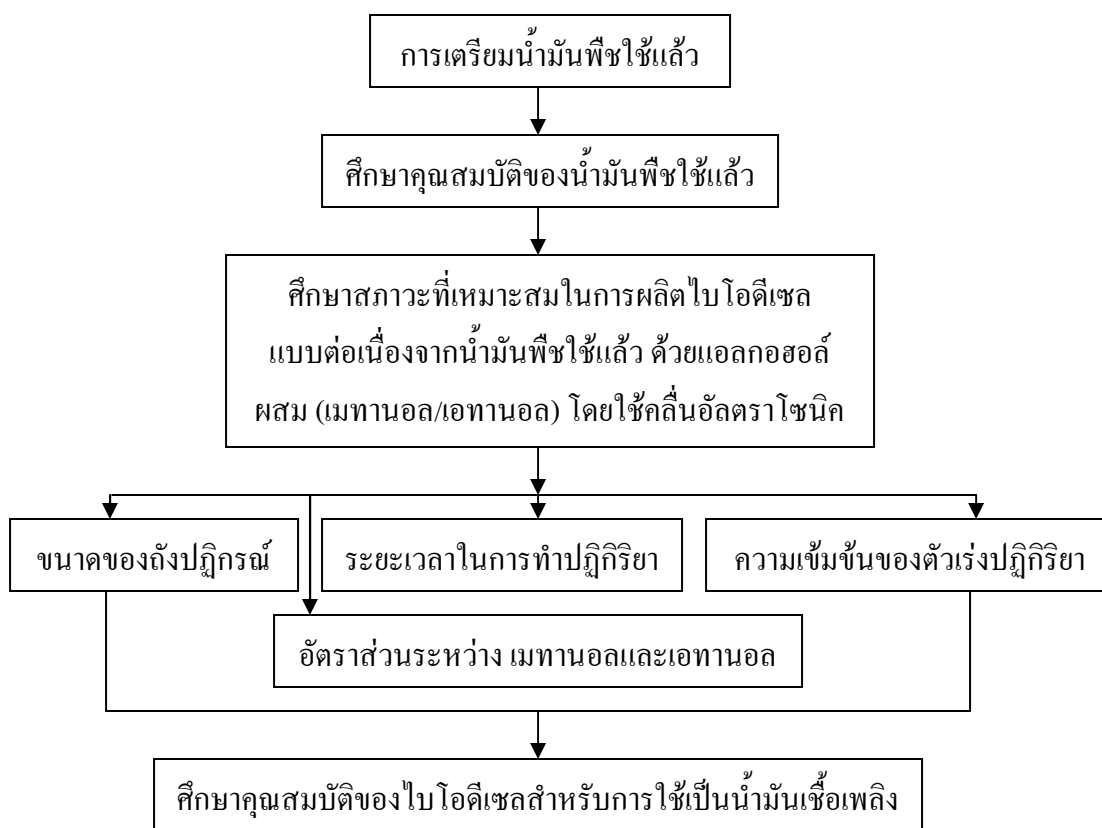


ภาพประกอบที่ 3-3 ถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน



### 3.3 วิธีการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการวิจัยกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องจากน้ำมันพืชใช้แล้ว ด้วย แอลกอฮอล์ผสม (เมทานอล/เอทานอล) โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิก โดยมีขั้นตอนการทดลอง แสดง ดังภาพประกอบที่ 3-4



ภาพประกอบที่ 3-4 แผนผังการทดลองของงานวิจัยนี้

### 3.3.1 ขั้นตอนการเตรียมน้ำมันพืชใช้แล้ว การวิเคราะห์คุณสมบัติและองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชใช้แล้ว

#### 3.3.1.1 การเตรียมน้ำมันพืชใช้แล้ว

เนื่องจากน้ำมันพืชใช้แล้วที่ใช้ในการทดลอง ซึ่งสถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ รับซื้อมานั้น มาจากการที่ครัวเรือนหรือสถานประกอบการเก็บรวบรวมเพื่อนำมาขาย ซึ่งมีวิธีการเก็บรักษาที่แตกต่างกัน คุณภาพน้ำมันจึงแตกต่างกัน ก่อนนำมาเข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจึงต้องมีการเตรียมน้ำมันพืชใช้แล้วให้เหมาะสมก่อน ดังนี้

(1) นำน้ำมันพืชใช้แล้วที่รวบรวมไว้ในปริมาณที่เพียงพอ มาตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เกิดการแยกชั้นระหว่างน้ำมันพืชใช้แล้วและน้ำ จากนั้นนำส่วนน้ำมันพืชใช้แล้วกรองเพื่อเอาตะกอนของแข็งออก

(2) นำมาขจัดน้ำออกโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 80°C ภายใต้สภาวะสุญญากาศ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีการกวนเพื่อให้การระเหยของน้ำเป็นไปได้ทั่วถึงยิ่งขึ้น

#### 3.3.1.2 การวิเคราะห์คุณสมบัติและองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชใช้แล้ว

น้ำมันพืชใช้แล้วที่ผ่านกระบวนการเตรียมวัตถุดิบ ก่อนที่จะนำไปผลิตเป็น ไบโอดีเซลต้องนำมาการศึกษาคุณสมบัติ โดยวิเคราะห์คุณสมบัติดังต่อไปนี้

- (1) ร้อยละกรดไขมันอิสระ (%Free Fatty Acid) ตามมาตรฐานวิเคราะห์ AOCS Ca 5a-40
- (2) ค่าสะพอนิฟิเคชัน (saponification value) ตามมาตรฐานวิเคราะห์ AOAC 920.160
- (3) ค่าไอโอดีนัมเบอร์ (iodine number) ตามมาตรฐานวิเคราะห์ AOAC 993.20
- (4) ร้อยละความชื้น (%moisture)
- (5) ชนิดและปริมาณของกรดไขมันในน้ำมันพืชใช้แล้ว

วิธีการวิเคราะห์คุณสมบัติของน้ำมันพืชใช้แล้ว และการวิเคราะห์ชนิดและองค์ประกอบของกรดไขมันนั้นจะส่งตัวอย่างไปวิเคราะห์ที่ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ด้วยเครื่อง Gas Chromatography (GC)

### 3.3.2 การออกแบบหาขนาดของถังปฏิกรณ์ที่เหมาะสม

#### 3.3.2.1 หาขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของถังปฏิกรณ์ที่เหมาะสม

ทำการทดลองเบื้องต้น โดยเปลี่ยนแปลงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังปฏิกรณ์ เพื่อหาอัตราส่วนที่เหมาะสมระหว่างพื้นที่ผิวตัดขวางของฮอว์นต่อพื้นที่ผิวตัดขวางของถังปฏิกรณ์ เนื่องมาจากรัศมีการกระจายตัวของคลื่นอัลตราโซนิคจะปล่อยออกมาตามแนวรัศมีบ้างเล็กน้อย โดยแผ่ทำมุมกับแนวตั้งประมาณ  $11^\circ$  และคลื่นอัลตราโซนิคจะปล่อยออกมามากที่สุดที่ปลายฮอว์น ดังนั้นหาขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังปฏิกรณ์สูงเกินไป จะทำให้อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ผิวของฮอว์นต่อพื้นที่ผิวของถังปฏิกรณ์มีค่าน้อยลง ในขณะที่ปล่อยคลื่นอัลตราโซนิคออกมาในปริมาณเท่าเดิม อาจทำให้มีบางส่วนไม่ทำปฏิกิริยาหรือไม่เกิดการผสมได้ จึงต้องใช้ระยะเวลาในการผสมนานกว่า โดยฮอว์นที่ใช้ในการทดลองมีเส้นผ่านศูนย์กลางมีขนาด 50 มิลลิเมตร จึงทำการทดลองใช้ถังปฏิกรณ์ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2 เท่าของขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของฮอว์น เมื่อได้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังปฏิกรณ์ที่เหมาะสมแล้ว การทดลองต่อไปคือ การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบกะด้วยน้ำมันพืชใช้แล้วและเมทานอลเป็นสารตั้งต้น โดยอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1 มีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของน้ำมันพืชใช้แล้ว

ในการทดลองนั้น ได้มีการกำหนดรูปร่างของถังปฏิกรณ์ที่เป็นทรงกระบอกเพื่อให้สอดคล้องกับการกระจายตัวของคลื่นอัลตราโซนิคที่ปล่อยออกมาตามแนวรัศมีของฮอว์น และเพื่อให้เห็นลักษณะของปรากฏการณ์ควิเทชันที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยา จึงใช้ท่อพลาสติกอะคริลิกทำเป็นถังปฏิกรณ์เพื่อใช้สำหรับการทดลองในเบื้องต้น โดยมีขั้นตอนการทดลองดังนี้

#### (ก) ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบกะ

(1) นำน้ำมันพืชใช้แล้วมาผสมกับสารละลายแอลกอฮอล์ (โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของน้ำมันพืชใช้แล้วละลายในเมทานอล) ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1 มาเทลงในถังปฏิกรณ์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 97 มิลลิเมตร

(2) จุ่มฮอว์นลึกลงไปให้ของเหลวท่วมฮอว์นให้หมด

(3) เปิดเครื่องอัลตราโซนิกเพื่อทำปฏิกิริยาแบบกะเป็นระยะเวลา 3 นาที

(4) ปิดเครื่องอัลตราโซนิกและสังเกตผลิตภัณฑ์ที่ได้ กล่าวคือ สังเกตลักษณะโดยทั่วไปของ กลิเซอรอลที่เกิดขึ้น เช่น มีกลีเซอรอลเกิดขึ้นในสัดส่วนที่เหมาะสมตามทฤษฎีหรือไม่ กลิเซอรอลที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นของแข็งหรือของเหลว สี และลักษณะการตกจมของกลีเซอรอลเป็นอย่างไร

(5) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ (1)-(4) โดยเปลี่ยนระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาแบบกะเป็น 5, 7, 10 และ 15 นาที ตามลำดับ

### (ข) ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่อง

(1) คิดตั้งถังปฏิกรณ์เข้ากับฮอร์นให้แน่น จากนั้นทำการปัมน้ำมันพืชใช้แล้วและปั๊ม สารละลายแอลกอฮอล์ ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้ว 6:1 มาผสมกัน ก่อนที่จะเข้าสู่ถังของถังปฏิกรณ์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 97 มิลลิเมตร ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะออกจากถังปฏิกรณ์ทางด้านบน

(2) เปิดเครื่องอัลตราโซนิกเพื่อทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่อง โดยให้มีเวลาคงไว้ (retention time) 3 นาที

(3) ในระหว่างการทำปฏิกิริยาให้สังเกตลักษณะปรากฏการณ์คาวิเทชันที่เกิดขึ้น เช่น มีปรากฏการณ์คาวิเทชันเกิดขึ้นอย่างทั่วถึงในทุกส่วนของถังปฏิกรณ์หรือไม่ ในระหว่างการทำปฏิกิริยามีกลีเซอรอลเกิดขึ้นและขังอยู่ในระบบหรือไม่

(4) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ (1)-(3) โดยเปลี่ยน retention time เป็น 5, 7, 10 และ 15 นาที ตามลำดับ

### 3.3.2.2 หาความสูงของของเหลวใต้ฮอร์นที่เหมาะสม

เนื่องจากฮอร์นที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีความยาว 47.5 เซนติเมตร ดังภาพประกอบที่ 3-5 จึงกำหนดความสูงตลอดทั้งถังปฏิกรณ์เป็น 75 เซนติเมตร ทำให้มีส่วนต่างความยาวนับจากใต้ฮอร์น ลงไปจนถึงก้นของถังปฏิกรณ์ 27.5 เซนติเมตร ระยะเวลาดังกล่าวจะทำให้เกิดปริมาตรส่วนหนึ่งขึ้น ซึ่งเพื่อไว้สำหรับการใช้พลังงานจากคลื่นอัลตราโซนิกในการอุ่นสารผสมที่เข้ามาในระบบ

จากนั้นทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบกะและแบบต่อเนื่องเช่นเดียวกับการทดลอง ก่อนหน้านี้ เพื่อสังเกตดูความยาวเขตที่ฮอร์นจะสามารถปล่อยออกมาได้ ซึ่งจะมีผลต่อบริเวณในการทำปฏิกิริยา ( reaction zone)



ภาพประกอบที่ 3-5 ลักษณะของฮอว์นที่ใช้ในงานวิจัย

### 3.3.3 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ (analytical product)

#### 3.3.3.1 วิเคราะห์ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลงเหลือและปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้น

ดึงตัวอย่างเอสเทอร์ออกจากระบบเพียงเล็กน้อย ณ เวลาที่ต้องการจะศึกษา โดยวิเคราะห์ตามวิธีการไตเตรต กรด-เบส (AOCS Cc17-79) ตัวอย่างเอสเทอร์จะถูกละลายด้วยเอทานอล 50 มิลลิลิตร แกว่งให้เข้ากัน จากนั้นนำไปไตเตรตด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลินเป็นอินดิเคเตอร์สำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้โบรโมฟีนอลบลูเป็นอินดิเคเตอร์สำหรับการวิเคราะห์ปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้น

#### 3.3.3.2 วิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล

ปริมาณกลีเซอรอลที่แขวนลอยอยู่ในเอสเทอร์สามารถวิเคราะห์ได้ตามวิธี มอก. 336 (2523) โดยการทำให้ปฏิกิริยาออกซิเดชันกับกลีเซอรอลด้วยสารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอดेट จากนั้นไตเตรตด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.125 นอร์มัล

### 3.3.3.3 ตรวจสอบคุณภาพของไบโอดีเซลโดยใช้กระบวนการทดสอบแบบกะประมาณของปริมาณไรด์ในไบโอดีเซล

ตรวจสอบคุณภาพของไบโอดีเซล โดยใช้กระบวนการทดสอบแบบกะประมาณของปริมาณกลีเซอไรด์ในไบโอดีเซลโดยกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันด้วยเตาไมโครเวฟ (proximately analysis total glycerides and ester content) ตามอนุสิทธิบัตรเลขที่ 5060 (ประเทศไทย) โดยไตรกลีเซอไรด์ที่หลงเหลือในเอสเทอร์ จะถูกทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันด้วยเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลอีกครั้ง ปริมาณของกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นหลังจากทำปฏิกิริยานั้นอยู่ในรูปของร้อยละ โดยน้ำหนัก เมื่อนำไปเปรียบเทียบกับกราฟ (calibration curve) ที่ได้จากเครื่องมือวิเคราะห์ GC แล้วจะสามารถประมาณค่าร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ได้

### 3.3.3.4 สังเกตลักษณะการกระจายตัวของกลีเซอรอลในเฟสเอสเทอร์

ตัวอย่างเอสเทอร์หลังการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันจะถูกนำมาเชื่อมด้วยสี Nile blue A (5 มิลลิกรัมของสีเชื่อมต่อ 1 มิลลิลิตรของตัวอย่าง) เขย่าให้เข้ากัน เพื่อป้องกันการตกจมในระหว่างการวิเคราะห์ นำตัวอย่างเอสเทอร์ที่ถูกเชื่อมสีแล้วไปส่องด้วยกล้องจุลทรรศน์ชนิด Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM) ในทันที เพื่อสังเกตการกระจายตัวของกลีเซอรอลในเฟสเอสเทอร์ โดยใช้กำลังขยาย 10X โหมด XY และใช้ laser combiner เป็น red helium-neon (543 nm)

### 3.3.4 การทดลองหาเวลาคงไว้ (retention time) ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่อง

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่องนั้น retention time ถือเป็นปัจจัยสำคัญที่จะส่งผลต่อร้อยละผลได้และความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ ทำการทดลองโดยใช้น้ำมันพืชใช้แล้วและเมทานอลเป็นสารตั้งต้น โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยทำการทดลองด้วยถังปฏิกรณ์ที่ได้จากหัวข้อที่ 3.3.2 มีขั้นตอนการทดลองดังนี้

(1) ป้อนน้ำมันพืชใช้แล้วไปตามสายยางเพื่อเข้าสู่หน่วยให้ความร้อน อุ่นน้ำมันพืชใช้แล้วให้มีอุณหภูมิประมาณ  $55^{\circ}\text{C}$  ก่อนจะผ่านสายไปยังจุดต่อเชื่อมสามทางเพื่อผสมกับสารละลายเมทานอล (เมทานอลผสมกับ โซเดียมไฮดรอกไซด์)

(2) ป้อนสารละลายเมทานอลไปตามสาย (อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1) หลังจากผ่านจุดต่อเชื่อมสามทาง เมทานอลจะไปผสมกับน้ำมันพืชใช้แล้วเพื่อเข้าสู่ถังถึงปฏิกรณ์ โดย ณ จุดนี้ สารผสมจะมีอุณหภูมิประมาณ  $50^{\circ}\text{C}$  โดยมีการปรับอัตราการไหลของป้อนทั้ง 2 ตัว เพื่อให้สารผสมนี้มี retention time เท่ากับ 7 นาที (วิธีการคำนวณอัตราการไหลดูได้จากภาคผนวก ข)

(3) ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่องด้วยเครื่องอัลตราโซนิก โดยอุณหภูมิภายในระบบจะเพิ่มขึ้นจาก  $50^{\circ}\text{C}$  เป็น  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$  ตามความสูงของถังปฏิกรณ์ ทำปฏิกิริยาจนกระทั่ง 40 นาทีผ่านไป (ระยะเวลาที่เข้าสู่สภาวะคงตัว) จึงจะเริ่มเก็บตัวอย่างไปวิเคราะห์ได้

(4) เก็บตัวอย่างสารละลายที่ได้จากข้อ (3) ภายในระยะเวลาหนึ่ง ไปแยกโดยใช้กรวยแยกและตั้งทิ้งไว้ประมาณ 30 นาที ซึ่งจะแยกออกเป็น 2 ชั้น ทำการไขแยกชั้นล่างซึ่งเป็นกลีเซอรอลที่มีเมทานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปะปนอยู่ออก นำส่วนบนซึ่งเป็นชั้นของเอสเทอร์ที่มีเมทานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์ปะปนอยู่ไปล้าง

(5) ชั่งน้ำหนักของเอสเทอร์ที่ได้ เพื่อนำมาคำนวณหาร้อยละผลได้ และนำตัวอย่างเอสเทอร์ที่ได้ไปตรวจสอบคุณภาพของไบโอดีเซลโดยใช้กรรมวิธีแบบประมาณ (proximate analysis) โดยใช้ไมโครเวฟ เพื่อดูร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์

(6) ทำการทดลองซ้ำตั้งแต่ข้อ (1)-(5) โดยเปลี่ยนอัตราการไหลของป้อนทั้ง 2 ตัว เพื่อให้มี retention time เท่ากับ 8, 9, 10, 12 และ 15 นาที ตามลำดับ และเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วจาก 6:1 เป็น 5:1 ตามลำดับ (แต่ละการทดลองนั้น ทำการทดลอง 5 ซ้ำ)

### 3.3.5 การทดลองหาความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม

ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันนั้นถือเป็นปัจจัยสำคัญที่จะส่งผลต่อร้อยละผลได้และความบริสุทธิ์ของเอสเตอร์ ทำการทดลองโดยใช้ retention time และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วที่เหมาะสม ที่ได้จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.4 โดยเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองเป็น 1, 1.2 และ 1.4 ร้อยละโดยน้ำหนักของน้ำมันพืชใช้แล้ว

### 3.3.6 การทดลองหาอัตราส่วนระหว่าง เมทานอล/เอทานอล ต่อน้ำมันพืชใช้แล้ว

ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยใช้ retention time และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชใช้แล้วที่เหมาะสม ที่ได้จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.4 ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสม ที่ได้จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.5 โดยทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอล/เอทานอล ต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:0, 5.5:0.5, 5:1 และ 4: 2 ตามลำดับ

### 3.3.7 การคำนวณพลังงานที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันจากน้ำมันพืชใช้แล้วแบบต่อเนื่องด้วยคลื่นอัลตราโซนิก

ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยใช้ retention time และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชใช้แล้วที่เหมาะสม ที่ได้จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.4 ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสม ที่ได้จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.5 และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอล/เอทานอล ที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.6 โดยคิดพลังงานที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เพื่อเปรียบเทียบกับระบบการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยการให้ความร้อนและกวน (conventional stirring batch process)



### 3.3.8 การคำนวณค่าใช้จ่ายที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันจากน้ำมันพืชใช้แล้วแบบต่อเนื่องด้วยคลื่นอัลตราโซนิก

ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยใช้ retention time และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง แอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชใช้แล้วที่เหมาะสม ที่ได้จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.4 ความเข้มข้นของ โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสม ที่ได้จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.5 และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอล/เอทานอล ที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.6 พลังงานที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ได้จากหัวข้อ 3.3.6 พร้อมทั้งคำนวณค่าใช้จ่ายทั้งในขั้นตอนการทำปฏิกิริยา ขั้นตอนการทำบริสุทธิ์ จนถึงขั้นตอนการระเหย เพื่อคิดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลที่ได้จากการวิจัยนี้

### 3.3.9 วิเคราะห์คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลชนิดเมทิล-เอทิล เอสเตอรั

ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยใช้ retention time และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง แอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชใช้แล้วที่เหมาะสม ที่ได้จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.4 ความเข้มข้นของ โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เหมาะสม ที่ได้จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.5 และอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอล/เอทานอล ที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองในหัวข้อที่ 3.3.6 โดยนำไบโอดีเซลชนิด เมทิล-เอทิลเอสเตอรัที่ได้ ไปวิเคราะห์ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิล-เอทิลเอสเตอรัองค์ประกอบของกรดไขมันในเอสเตอรั และคุณสมบัติด้านเชื้อเพลิง

## บทที่ 4

### ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ได้ทำการวิจัยกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องจากน้ำมันพืชใช้แล้วด้วย แอลกอฮอล์ผสม (เมทานอล/เอทานอล) โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิก โดยทำการทดลองตั้งแต่การเตรียมน้ำมันพืชใช้แล้ว กำหนดปริมาณกรดไขมันอิสระไม่เกินร้อยละ 2 และศึกษาคุณสมบัติของน้ำมันพืชใช้แล้วที่จะนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล จากนั้นนำน้ำมันพืชใช้แล้วมาผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่อง โดยใช้ เมทานอล/เอทานอลเป็นตัวทำปฏิกิริยา และใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่เหมาะสม คือ ขนาดของถังปฏิกรณ์ retention time ตั้งแต่ 7 ถึง 15 นาที ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 ถึง 1.4 โดยน้ำหนักของน้ำมันพืชใช้แล้ว และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและเอทานอล เป็น 6:0 ถึง 4:2 ที่อุณหภูมิ  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$  นอกจากนี้ยังได้ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ และร้อยละ เมทิล-เอทิล เอสเตอร์ เพื่อเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน ไบโอดีเซล ซึ่งมีผลการทดลองดังต่อไปนี้

#### 4.1 การเตรียมวัตถุดิบน้ำมันพืชใช้แล้ว การวิเคราะห์คุณสมบัติ และองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชใช้แล้ว

หลังจากนำน้ำมันพืชใช้แล้วมาตั้งทิ้งไว้เพื่อแยกเอาน้ำส่วนเกินออก จากนั้นนำเฉพาะส่วนน้ำมันพืชใช้แล้วมารองเพื่อเอาตะกอนของแข็งออก และขจัดน้ำที่ยังหลงเหลือออกโดยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ  $80^{\circ}\text{C}$  ภายใต้สภาวะสูญญากาศ เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง โดยมีการกวนเพื่อให้การระเหยของน้ำเป็นไปได้ทั่วถึงยิ่งขึ้น จะได้น้ำมันพืชใช้แล้วที่ผ่านกระบวนการเตรียมวัตถุดิบแล้ว โดยก่อนที่จะนำไปผลิตเป็นไบโอดีเซลต้องนำมาทำการศึกษาคุณสมบัติของน้ำมันก่อน โดยผลการวิเคราะห์คุณสมบัติแสดงดังตารางที่ 4-1 และตารางที่ 4-2

ตารางที่ 4-1 คุณสมบัติทางเคมีและกายภาพของน้ำมันพืชใช้แล้ว

คุณสมบัติ	หน่วย	น้ำมันพืชใช้แล้ว	วิธีทดสอบ
ค่ากรดไขมันอิสระ (ในรูปปาล์มมิติก)	%FFA	1.23	AOCS Ca 5a-40
ค่าสะพอนิฟิเคชัน	mgKOH/g	207.30	AOAC 920.160
ค่าไอโอดีน	gIodine/100g	69.52	AOAC 993.20
ความชื้น	wt. %	0.14	

หมายเหตุ: วิเคราะห์โดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ค่าไอโอดีนหมายถึง ค่าที่แสดงถึงการมีอยู่ของสารประกอบที่ไม่อิ่มตัวทั้งหมดในไขมันหรือน้ำมัน ดังนั้นถ้าน้ำมันพืชตั้งต้นที่มีค่าไอโอดีนสูงไปผลิตเป็นไบโอดีเซล ก็จะได้ไบโอดีเซลที่มีค่าไอโอดีนสูงด้วยเช่นกัน ส่งผลให้น้ำมันไบโอดีเซลมีความหนืด เป็นอุปสรรคต่อการป้อนสู่หัวฉีด และเกิดการสันดาปไม่สมบูรณ์ ดังนั้นควรเลือกใช้น้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนต่ำมาเป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซล โดยน้ำมันพืชตั้งต้นที่มีกรดไขมันอิ่มตัวในปริมาณสูงจะมีค่าไอโอดีนต่ำ จากตารางที่ 4-1 พบว่าน้ำมันพืชใช้แล้วที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีค่าไอโอดีนเท่ากับ 69.52 gIodine/100g ซึ่งถือว่ามีค่าต่ำ แสดงให้เห็นว่ามีกรดไขมันชนิดที่อิ่มตัวเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย

ส่วนค่าสะพอนิฟิเคชันคือ จำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ต้องใช้ในการไฮโดรไลซ์ไขมันหรือน้ำมันอย่างสมบูรณ์หนัก 1 กรัม ไขมันและน้ำมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์แต่ละชนิด มักมีส่วนประกอบของไตรกลีเซอไรด์ค่อนข้างแน่นอน ดังนั้นปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อไขมันหรือน้ำมันจำนวนหนึ่งจะมีค่าแน่นอนและเป็นค่าเฉพาะ ซึ่งสามารถใช้เป็นตัวบ่งชี้สมบัติเฉพาะของไขมันหรือน้ำมันแต่ละชนิดนั้นได้ หากค่าสะพอนิฟิเคชันสูงหมายถึงการมีเปอร์เซ็นต์ไตรกลีเซอไรด์ที่มีโซ่สั้นๆ และน้ำหนักโมเลกุลต่ำอยู่เป็นจำนวนมาก โดยน้ำมันพืชใช้แล้วที่ใช้ในงานวิจัยนี้มีค่าสะพอนิฟิเคชันเท่ากับ 207.30 mgKOH/g ซึ่งอยู่ในช่วงของน้ำมันจากพืชชนิดน้ำมันปาล์ม

สำหรับค่ากรดไขมันอิสระ มีค่าเฉลี่ยเท่ากับร้อยละ 1.23 ซึ่งอยู่ในขอบเขตของงานวิจัยนี้ที่ได้กำหนดให้ค่ากรดไขมันอิสระไม่เกินร้อยละ 2

ตารางที่ 4-2 ชนิดและปริมาณของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันพืชใช้แล้ว

กรดไขมัน (Fatty Acid)		น้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	ส่วนประกอบของกรดไขมัน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
ชื่อ	จำนวนคาร์บอน อะตอม		
Caprylic acid	C8:0	144.21	0.02
Capric acid	C10:0	172.26	0.03
Lauric acid	C12:0	200.32	0.21
Myristic acid	C14:0	228.37	0.99
Palmitic acid	C16:0	256.42	32.84
Palmitoleic acid	C16:1	254.41	1.10
Stearic acid	C18:0	284.48	5.84
Oleic acid	C18:1	282.46	42.69
Linoleic acid	C18:2	280.45	15.11
Linolenic acid	C18:3	278.43	0.63
Eicosenoic acid	C20:1	310.51	0.39
Nervonic acid	C24:1	366.62	0.15
รวม			100

หมายเหตุ: วิเคราะห์โดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ด้วยเครื่อง Gas Chromatography (GC)

กรดไขมันมีอยู่ 2 ชนิด คือ กรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acid) ซึ่งพบมากในไขมันพืชและไขมันสัตว์ทั่วไป และกรดไขมันไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid) ซึ่งพบมากในน้ำมันจากพืช จากการวิเคราะห์ชนิดและองค์ประกอบของกรดไขมันด้วยเครื่อง Gas Chromatography (GC) ดังตารางที่ 4-2 พบชนิดและปริมาณของกรดไขมันในน้ำมันพืชใช้แล้วที่ใช้ในงานวิจัยที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันชนิดอิ่มตัว และกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว รวมร้อยละ 39.93 และ 60.07 โดยน้ำหนักตามลำดับ โดยพบกรดโอเลอิกมากที่สุดมีค่าเท่ากับร้อยละ 42.69 โดยน้ำหนัก รองลงมาคือ กรดปาล์มมิติก มีค่าเท่ากับร้อยละ 32.84 โดยน้ำหนัก และสามารถคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันพืชใช้แล้วได้เท่ากับ 856.63 กรัมต่อโมล (รายละเอียดการคำนวณแสดงดังตารางผนวกที่ ข)

## 4.2 ผลของการออกแบบหาขนาดของเครื่องปฏิกรณ์

### (1) ผลการทดลองหาขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของถังปฏิกรณ์ที่เหมาะสม

ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยใช้น้ำมันพืชใช้แล้ว และเมทานอลเป็นสารตั้งต้น โดยอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1 มีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ความเข้มข้นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของน้ำมันพืชใช้แล้ว ในถังปฏิกรณ์รูปร่างเป็นทรงกระบอกที่ทำมาจากพลาสติกอะคริลิก ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 97 มิลลิเมตร โดยฮอร์นที่ใช้ในการทดลองมีเส้นผ่านศูนย์กลางมีขนาด 50 มิลลิเมตร ได้ผลการทดลองดังนี้

#### (1.1) ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบกะ

หลังจากทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบกะด้วยคลื่นอัลตราโซนิคที่ระยะเวลา 3, 5, 7, 10 และ 15 นาที ตามลำดับ พบว่า

- อุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละการทดลองมีค่าไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ยิ่งระยะเวลานานขึ้น อุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะสูงขึ้น ซึ่งจากการทดลองจะได้ อุณหภูมิที่อยู่ในช่วง  $40 \pm 5^{\circ}\text{C}$  ถึง  $50 \pm 5^{\circ}\text{C}$

- ในทุกๆ การทดลอง ที่ระยะเวลาประมาณ 2 นาที ดังแสดงในภาพประกอบที่ 4-1 การเกิดปรากฏการณ์ควาเวชันจึงจะทั่วถึงทั้งถังปฏิกรณ์ และสามารถสังเกตสีของสารผสมที่เริ่มมีสีคล้ำ นั่นคือมีกลีเซอรอลเกิดขึ้นในระบบ (มีการเกิดปฏิกิริยา)

- เมื่อหยุดปฏิกิริยาและนำผลิตภัณฑ์ที่ได้เทใส่ในกรวยแยกเพื่อสังเกตลักษณะของกลีเซอรอลที่เกิดขึ้น พบว่า มีกลีเซอรอลเกิดขึ้นในสัดส่วนที่เหมาะสมตามปริมาณสารสัมพันธ์ และกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นของเหลว มีสีแดงน้ำตาลคล้ำ มีการตกจมตั้งแต่เริ่มเทจนกระทั่งแยกชั้นกับไบโอดีเซลอย่างชัดเจนภายในระยะเวลา 30 นาที



(a)



(b)

ภาพประกอบที่ 4-1 การเกิดควาเเทซันภายในถังปฏิกรณ์อย่างทั่วถึง  
(a) ทำปฏิกิริยาผ่านไป 2 นาที (b) ทำปฏิกิริยาผ่านไป 7 นาที

### (1.2) ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่อง

หลังจากทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่องด้วยคลื่นอัลตราโซนิค โดยให้เวลาคงไว้ (retention time) 3, 5, 7, 10 และ 15 นาที ตามลำดับ พบว่า

- อุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละการทดลองมีค่าไม่เท่ากัน ขึ้นอยู่กับ retention time เช่น สารผสมมี retention time เพียง 3 นาที อุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ  $40 \pm 5^{\circ}\text{C}$  และเมื่อสารผสมมี retention time 15 นาที อุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ  $50 \pm 10^{\circ}\text{C}$  ซึ่งอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน คือ  $60 \pm 5^{\circ}\text{C}$  ทำให้ retention time มีผลต่อการทำปฏิกิริยา ดังนั้นในการทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องจึงต้องทำการทดลองเพื่อหาอัตราการไหลด้วย

- ในทุกๆ การทดลอง ที่ระยะเวลาประมาณ 2 นาที การเกิดปรากฏการณ์ควาเเทซันจะทั่วถึงทั้งถังปฏิกรณ์ แต่จะมีลักษณะเป็นชั้นๆ แสดงในภาพประกอบที่ 4-2 เนื่องจากมีสารผสมไหลเข้าและออกจากระบบตลอดเวลา และสามารถสังเกตสีของสารผสมที่เริ่มมีสีคล้ำ นั่นคือมีกลีเซอรอลเกิดขึ้นในระบบ (มีการเกิดปฏิกิริยา) เช่นเดียวกับกับการทำปฏิกิริยาแบบกะ

- เมื่อหยุดปฏิกิริยาและนำผลิตภัณฑ์ที่ได้เทใส่ในกรวยแยกเพื่อสังเกตลักษณะของกลีเซอรอลที่เกิดขึ้น พบว่า มีกลีเซอรอลเกิดขึ้นในสัดส่วนที่เหมาะสมตามปริมาณสารสัมพัทธ์ และ

กลีเซอรอลที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นของเหลว มีสีแดงน้ำตาลคล้ำ มีการตกจมตั้งแต่เริ่มเทจนกระทั่งแยกชั้นกับไบโอดีเซลอย่างชัดเจนภายในระยะเวลา 30 นาที



(a)



(b)

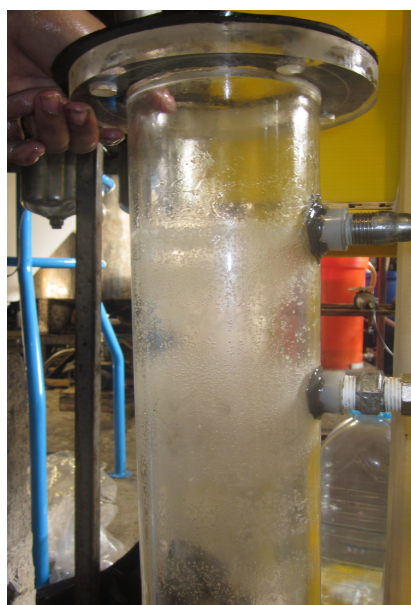
**ภาพประกอบที่ 4-2** การเกิดควิเทชันแบบเป็นชั้นภายในถังปฏิกรณ์

(a) ทำปฏิกิริยาผ่านไประยะเวลา 2 นาที (b) ทำปฏิกิริยาผ่านไประยะเวลา 12 นาที

## (2) ผลการทดลองหาความสูงของถังปฏิกรณ์ที่เหมาะสม

จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบกะและแบบต่อเนื่องในสภาวะเช่นเดียวกับ การทดลองก่อนหน้านี้ เพื่อสังเกตความยาวเขตที่ปล่อยออกมา ซึ่งมีผลต่อบริเวณในการทำปฏิกิริยา (reaction zone) เมื่อเกิดปฏิกิริยาจะเกิดผลิตภัณฑ์พลอยได้เป็น กลีเซอรอล และเนื่องจากกลีเซอรอล มีความหนาแน่นสูงกว่าทุกองค์ประกอบในสารผสม ดังนั้นอาจจะตกจมลงสู่ก้นถังปฏิกรณ์ในขณะที่ยังทำปฏิกิริยาและยังคงขังอยู่ในระบบได้ ดังนั้นพลังงานจากคลื่นอัลตราโซนิก ที่ปล่อยออกมาจะถูกดูดซับอยู่ภายในมวลของกลีเซอรอลได้มากกว่าที่จะใช้ในการทำปฏิกิริยา เมื่อพื้นที่ ในการทำปฏิกิริยาลดลงอาจส่งผลกระทบต่อคุณภาพของไบโอดีเซลได้ ซึ่งจากการทดลองในงานวิจัยนี้ พบว่า ความยาวเขตสามารถส่งผ่านไประยะเวลา 30 นาทีจนถึงก้นของถังปฏิกรณ์ ทำให้เกิดปฏิกิริยา ได้อย่างดี

หลังจากทำการทดลองเบื้องต้นจนได้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางและความสูงของถังปฏิกรณ์ที่เหมาะสมแล้ว จึงได้เปลี่ยนวัสดุในการสร้างถังปฏิกรณ์จากพลาสติกอะคริลิกมาเป็นสแตนเลส แสดงดังภาพประกอบที่ 4-3 เนื่องจากพลาสติกอะคริลิกไม่สามารถทนทานต่อสารเคมีและความแรงจากปรากฏการณ์คาวิตีชันได้ จึงมีลักษณะพรุณเป็นหลุมลึก ซึ่งจะเป็จุดกำเนิดคาวิตีชันเฉพาะที่ และเนื่องจากอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาคือ  $60^{\circ}\text{C}$  จึงได้ติดตั้งหน่วยให้ความร้อน (heater) เพิ่มเติมเพื่อใช้ในการอุ่นน้ำมันพีซีใช้แล้ว (ก่อนผสมกับแอลกอฮอล์) ทั้งนี้เพื่อเพิ่มอุณหภูมิภายในถังปฏิกรณ์ให้สูงขึ้น ลดการสูญเสียพลังงานของคลื่นอัลตราโซนิกในการให้ความร้อนซึ่งเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพและเพิ่ม reaction zone ในการทำปฏิกิริยา



(a)



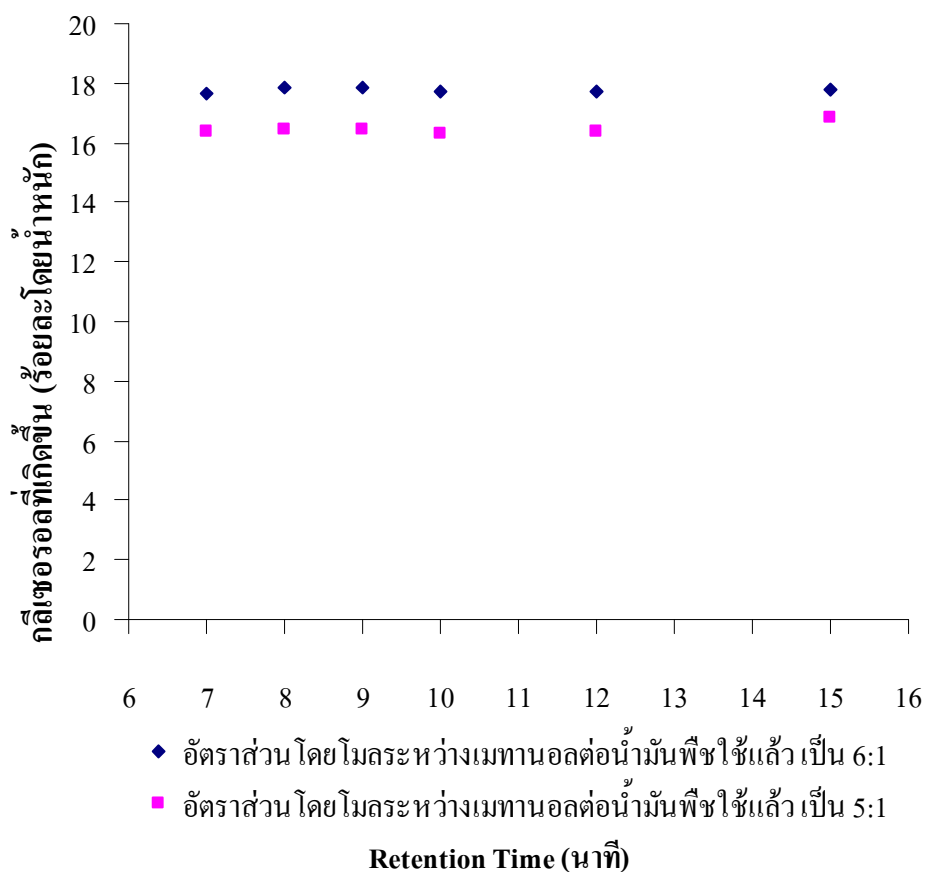
(b)

ภาพประกอบที่ 4-3 ถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง (a) พลาสติกอะคริลิก (b) สแตนเลส สตีล



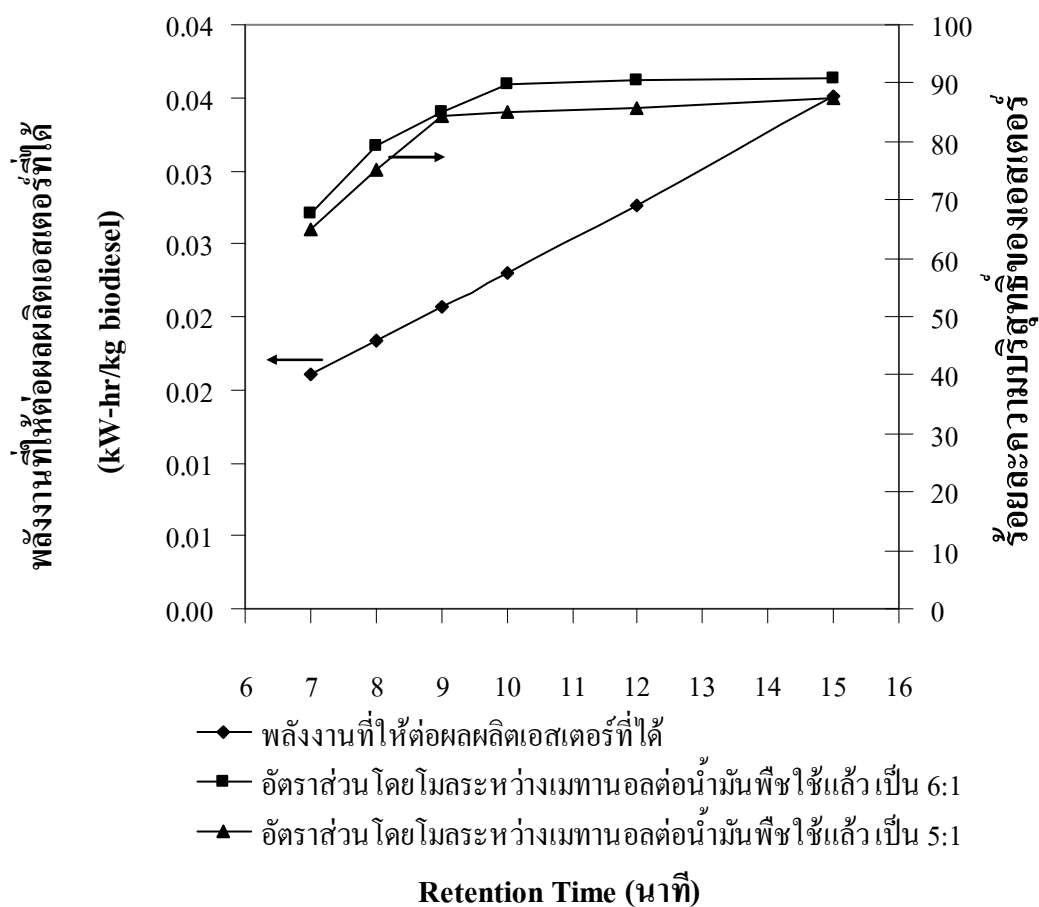
#### 4.3 ผลของการศึกษาหา retention time ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่อง

จากการศึกษาหา retention time ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันแบบต่อเนื่องด้วยเครื่องอัลตราโซนิก โดยปรับอัตราการใช้ของปื้มทั้ง 2 ตัว (ปื้มน้ำมันพืชใช้แล้ว และปื้เมทานอลผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์) เพื่อให้สารตั้งต้นอยู่ในระบบด้วย retention time เป็น 7, 8, 9, 10, 12 และ 15 นาที ตามลำดับ ทำการทดลองโดยให้ตัวแปรเหล่านี้คงที่ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$  และความเข้มข้นของ โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 5:1 และ 6:1 ผลการทดลองแสดงดังภาพประกอบที่ 4-4 และภาพประกอบที่ 4-5



ภาพประกอบที่ 4-4 ปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นที่ retention time 7 ถึง 15 นาที ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$

จากภาพประกอบที่ 4-4 พบว่า เมื่อ retention time มากขึ้น ปริมาณกลีเซอรอลเกิดมากขึ้นด้วย นั่นหมายถึงมีการเกิดปฏิกิริยาได้เป็นผลิตภัณฑ์ (ไบโอดีเซลและกลีเซอรอล) มากขึ้น และเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วจาก 5:1 เป็น 6:1 ปริมาณกลีเซอรอลจะมากขึ้นด้วย โดยเป็นไปตามคูลมวลของปฏิกิริยาการเปลี่ยน (conversion)



ภาพประกอบที่ 4-5 เปรียบเทียบพลังงานและร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ที่ retention time 7 ถึง 15 นาที ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$

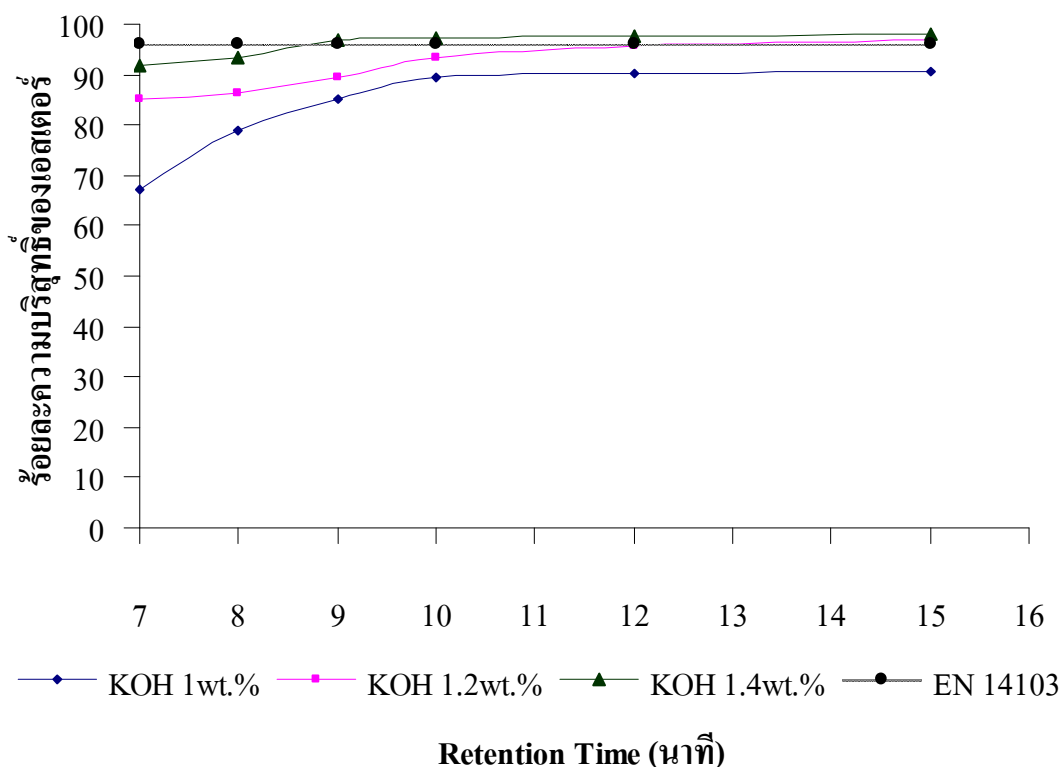
จากภาพประกอบที่ 4-5 พบว่าในทุกอัตราส่วนโดยโมลนั้น ร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตั้งแต่ retention time ที่ 7 นาที ถึง retention time ที่ 10 นาที หลังจาก retention time ที่ 10 นาที เป็นต้นไป ร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์เพิ่มขึ้นไม่มาก แต่พลังงานที่ใช้ไปเมื่อเทียบกับเอสเทอร์ที่ได้นั้นมีแนวโน้มสูงขึ้นเมื่อ retention time เพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ retention time ต่ำ พลังงานที่คลื่นอัลตราโซนิกส่งเข้าสู่ระบบต่อกิโกรัมไปโอดีเซลก็ต่ำด้วย ของผสมเข้าสู่ถึงปฏิกิริยาด้วยอัตราการไหลที่สูงเกินไปและมีเวลาที่จะเกิดปฏิกิริยาน้อยเกินไป ร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์จึงต่ำ แต่เมื่อเพิ่ม retention time ขึ้น ของผสมคงอยู่ในระบบนานขึ้น พลังงานที่คลื่นอัลตราโซนิกส่งเข้าสู่ระบบต่อกิโกรัมไปโอดีเซลจึงสูงขึ้น ของผสมเข้าสู่ถึงปฏิกิริยาด้วยอัตราการไหลที่ต่ำ สารตั้งต้นจึงสามารถสัมผัสกันได้อย่างทั่วถึง ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี ส่งผลให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์มีแนวโน้มสูงขึ้นตามลำดับ โดยในงานวิจัยนี้เลือกใช้ retention time ที่ 10 นาที ในการทำการทดลองเพื่อหาปัจจัยอื่นๆ ต่อไป

เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วจาก 5:1 เป็น 6:1 ร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 85.95 เป็น 90.44 เนื่องจากปรากฏการณ์คาวิตชันจะเกิดขึ้นอย่างรุนแรงและมีความเข้มข้น (intensity) สูงขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณของสัดส่วนของเมทานอลมากขึ้น โดยจะส่งผลให้ความหนืดของระบบโดยรวมลดลง ซึ่งผลการทดลองมีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Hingu *et al.*, 2010 โดยที่ปริมาณการเกิดคาวิตชันมากขึ้นส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี ร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์จึงเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นในการทดลองต่อไป จะใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1

#### 4.4 ผลของการศึกษาหาความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม

จากการศึกษาปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละ 1, 1.2, และ 1.4 โดยนำหนักของน้ำมันพืชใช้แล้ว ที่ retention time ต่างๆ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$  ผลการทดลองดังแสดงในภาพประกอบที่ 4-6 ซึ่งพบว่า เมื่อความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์สูงขึ้น ร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 90.44 เป็น 97.86 โดยการใส่ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณที่น้อยนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนหนึ่งจะเกิดปฏิกิริยาสะเทินกับกรดไขมันอิสระอย่างรวดเร็ว อีกทั้งยังทำปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันกับไตรกลีเซอไรด์ หรือเอสเทอร์ซึ่งเป็นผลผลิตของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันอีกด้วย ดังนั้นจึงมีความเข้มข้นเหลือเพื่อทำหน้าที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เพียงพอ ทำให้ไตรกลีเซอไรด์เปลี่ยนแปลงเป็นเอสเทอร์ได้อย่างไม่บริบูรณ์มากนัก ผลที่ได้คือทำให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของ

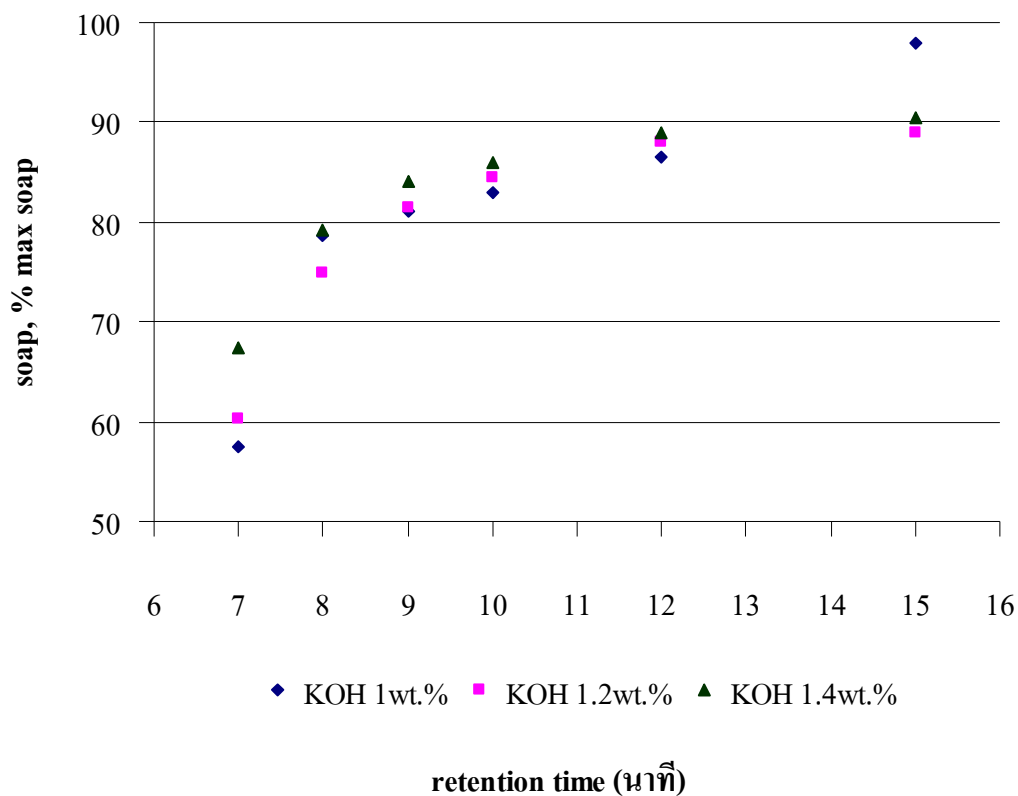
เอสเทอร์ต่ำ และเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาให้มากกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก จะมีจำนวนโมลตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลืออยู่มากขึ้น ดังนั้นปฏิกิริยาจึงเกิดได้ดีกว่า ส่งผลให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์สูงขึ้นตามลำดับ โดยมาตรฐาน EN 14013 ได้กำหนดร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ที่ได้ต้องไม่ต่ำกว่า 96.25 ซึ่งจากการทดลอง พบว่า ที่ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก จะได้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ผ่านเกณฑ์มาตรฐานตั้งแต่ retention time ที่ 10 นาที ดังนั้นในงานวิจัยนี้จะเลือกใช้ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนักในการทำการทดลองอื่นๆ ต่อไป



ภาพประกอบที่ 4-6 ร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ ที่ retention time 7 ถึง 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$

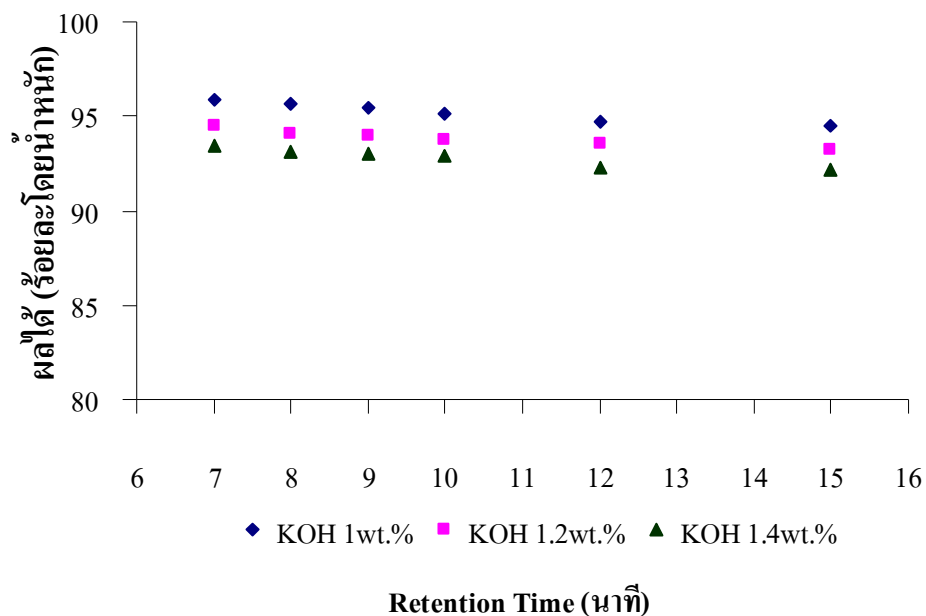
การเพิ่มความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเพิ่มร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ได้ แต่ต้องตามมาด้วยการมีสบู่ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาสะaponิฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ในปริมาณที่ค่อนข้างสูงและเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ดังภาพประกอบที่ 4-7 และ เมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น ความเป็นไปได้ที่ตัวเร่งปฏิกิริยาจะไปทำปฏิกิริยากับกรดไขมัน เอสเทอร์ และกลีเซอไรด์ แล้วเกิดเป็นสบู่ขึ้นนั้นเป็นไปได้สูง สบู่ที่เกิดขึ้นมีความเป็นอิมัลชัน ส่งผลต่อขั้นตอน

การล้างทำความสะอาดเอสเทอร์ คือ สูญเสียเอสเทอร์ส่วนหนึ่งไป ทำให้ร้อยละผลได้ต่ำลงด้วย ดังภาพประกอบที่ 4-8



ภาพประกอบที่ 4-7 ร้อยละของสบู่ที่เกิดขึ้นในระบบรวมเมื่อเปรียบเทียบปริมาณสบู่สูงสุดที่จะเกิดขึ้นได้ ที่ retention time 7 ถึง 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้ว เป็น 6:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$

เมื่อ retention time สูงขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลงเหลืออยู่หลังจากถูกใช้ไปในปฏิกิริยาข้างเคียงมีค่าลดลง แต่ในขณะเดียวกันปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นมีค่ามากขึ้นด้วย ดังตารางที่ 4-3 แสดงข้อมูลเปรียบเทียบปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลงเหลืออยู่ในระบบรวม (เฟสเอสเทอร์และกลีเซอรอล) พบว่า ในทุกๆ retention time ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก มีตัวเร่งปฏิกิริยาเหลืออยู่มากที่สุด แสดงถึงการความมีตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงพอที่จะดำเนินปฏิกิริยาต่อไปได้อย่างสมบูรณ์มากขึ้น



ภาพประกอบที่ 4-8 ร้อยละผลได้ที่ retention time 7 ถึง 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอลต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$

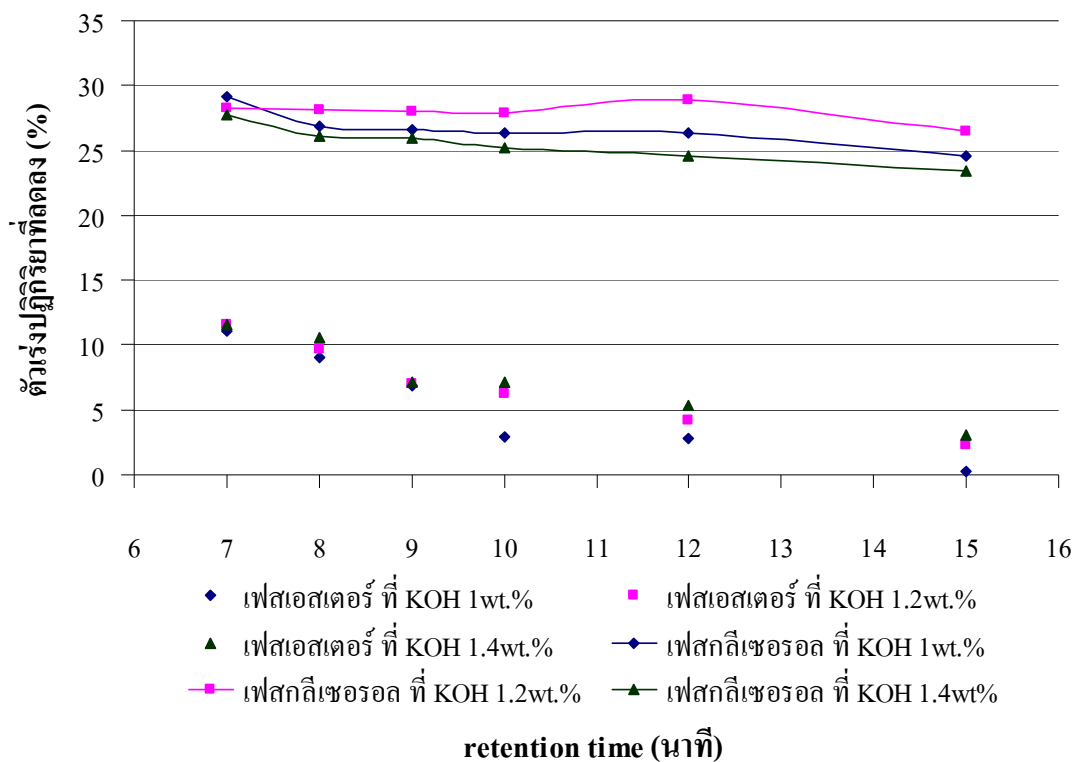
ตารางที่ 4-3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลงเหลืออยู่และปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นในระบบรวม

KOH ที่ใส่เข้าระบบ (mol)	KOH 1wt.%			KOH 1.2wt.%			KOH 1.4wt.%		
	ปริมาณ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่หลงเหลือ (mol)			ปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้น (mol)					
Retention time (min)	KOH 1wt.%	KOH 1.2wt.%	KOH 1.4wt.%	KOH 1wt.%	KOH 1.2wt.%	KOH 1.4wt.%			
7	0.27	0.32	0.37	0.36	0.48	0.56			
8	0.24	0.30	0.34	0.41	0.49	0.59			
9	0.23	0.28	0.31	0.42	0.52	0.62			
10	0.20	0.27	0.30	0.45	0.53	0.63			
12	0.20	0.26	0.28	0.46	0.54	0.65			
15	0.17	0.23	0.25	0.49	0.56	0.68			

หลังจากคั่งตัวอย่างแล้วนำมาหยุดปฏิกิริยาคั่วน้ำเย็น และทำการแยกเฟสระหว่างเอสเทอร์และกลีเซอรอล แล้วไตเตรตหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังคงหลงเหลืออยู่อีกครั้ง ดังตารางที่ 4-4 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะกระจายตัวอยู่ในเฟสกลีเซอรอลมากกว่าเฟสเอสเทอร์ และเนื่องจากในแต่ละความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกใส่เข้าไปในระบบในปริมาณที่ต่างกััน จึงได้คำนวณร้อยละการลดลงของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแสดงดังภาพประกอบที่ 4-9 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มลดลงทั้งในเฟสเอสเทอร์และเฟสกลีเซอรอล

ตารางที่ 4-4 เปรียบเทียบปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่หลงเหลืออยู่ในเฟสเอสเทอร์และเฟสกลีเซอรอล

KOH ที่ใส่เข้าระบบ (mol)	KOH 1wt.%		KOH 1.2wt.%		KOH 1.4wt.%	
	0.67		0.8		0.93	
ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่หลงเหลือ (mol)						
Retention time (min)	เอสเทอร์			กลีเซอรอล		
	KOH 1wt.%	KOH 1.2wt.%	KOH 1.4wt.%	KOH 1wt.%	KOH 1.2wt.%	KOH 1.4wt.%
7	0.074	0.093	0.108	0.198	0.226	0.258
8	0.061	0.077	0.098	0.183	0.225	0.243
9	0.046	0.056	0.066	0.181	0.224	0.242
10	0.020	0.050	0.066	0.179	0.223	0.234
12	0.019	0.034	0.050	0.179	0.222	0.229
15	0.002	0.018	0.028	0.167	0.212	0.218



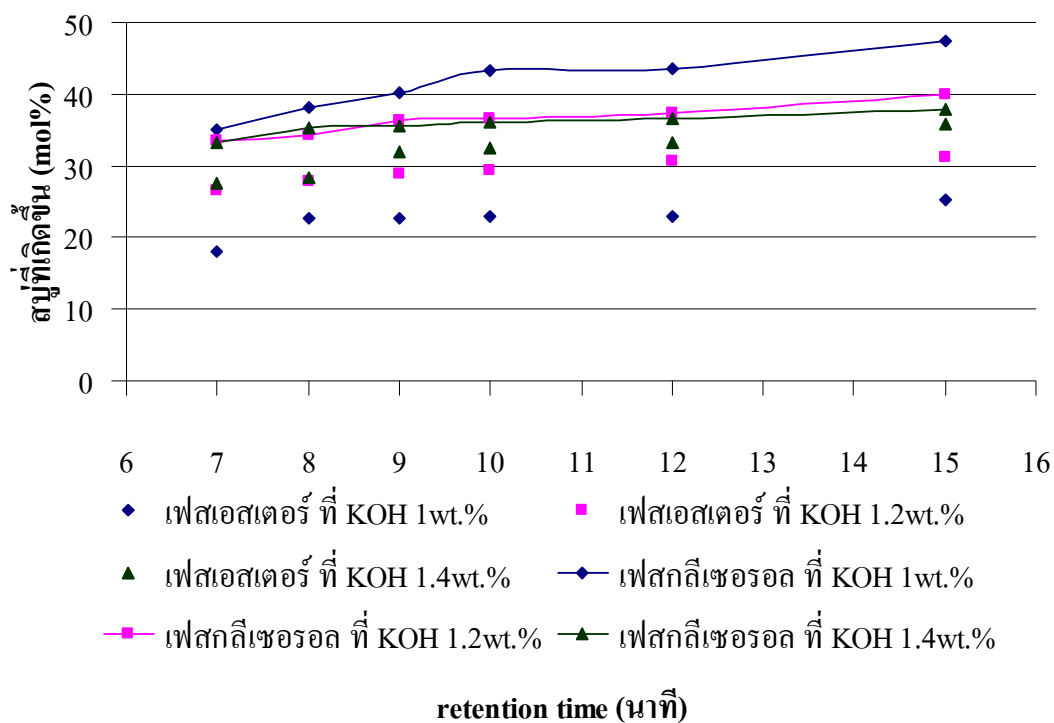
ภาพประกอบที่ 4-9 ร้อยละการลดลงของตัวเร่งปฏิกิริยาในเฟสเอสเตอร์และเฟสกลีเซอรอล

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ลดลงนั้น อาจถูกใช้ไปในปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันเกิดเป็นสบู่ขึ้นได้ จึงได้ตรวจหาปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้น ดังตารางที่ 4-5 พบว่าสบู่ในเฟสกลีเซอรอลมีปริมาณไม่แตกต่างกันมากนัก แต่ในเฟสเอสเตอร์มีปริมาณสบู่เกิดในแนวโน้มที่สูงขึ้น เมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น ดังภาพประกอบที่ 4-10 โดยที่ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก มีปริมาณสบู่เกิดขึ้นในปริมาณที่ใกล้เคียงกันทั้งสองเฟส



ตารางที่ 4-5 เปรียบเทียบปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นในเฟสเอสเทอร์และเฟสกลีเซอรอล

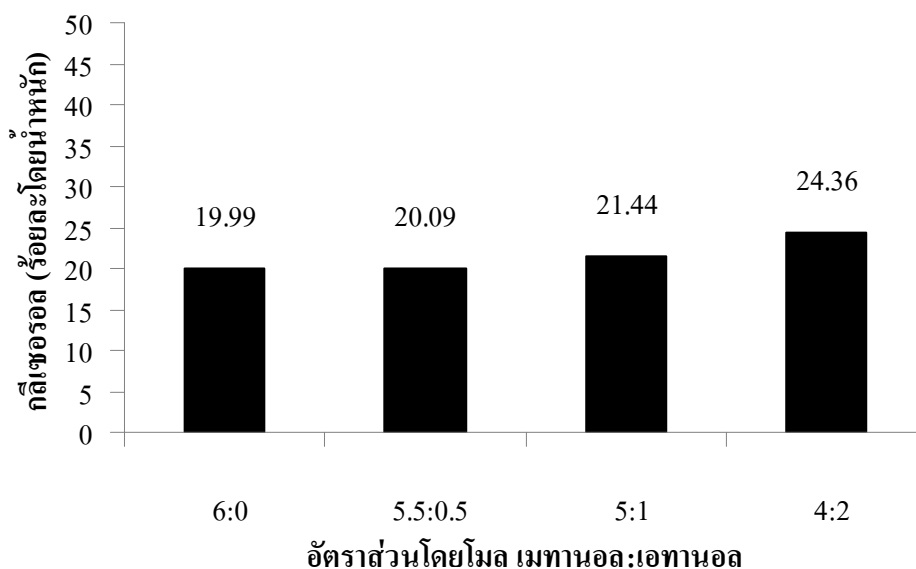
KOH ที่ใส่เข้าระบบ (mol)	KOH 1wt.%		KOH 1.2wt.%		KOH 1.4wt.%	
	ปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้น (mol)					
Retention time (min)	เอสเทอร์			กลีเซอรอล		
	KOH 1wt.%	KOH 1.2wt.%	KOH 1.4wt.%	KOH 1wt.%	KOH 1.2wt.%	KOH 1.4wt.%
7	0.123	0.212	0.256	0.238	0.269	0.310
8	0.155	0.223	0.264	0.260	0.275	0.328
9	0.154	0.231	0.296	0.273	0.291	0.330
10	0.155	0.236	0.303	0.295	0.293	0.336
12	0.156	0.245	0.309	0.296	0.298	0.341
15	0.171	0.249	0.333	0.323	0.320	0.353



ภาพประกอบที่ 4-10 ปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นในเฟสเอสเทอร์และเฟสกลีเซอรอล

#### 4.5 ผลของการศึกษาหาอัตราส่วนระหว่าง เมทานอล/เอทานอล ต่อ น้ำมันพืชใช้แล้ว

ผลการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยใช้ retention time 10 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1 ความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$  โดยทำการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอล/เอทานอล เป็น 6:0, 5.5:0.5, 5:1 และ 4: 2 แสดงดังภาพประกอบที่ 4-11 ซึ่งพบว่าทุกการทดลองเอสเตอริฟิเคชันสามารถแยกเฟสออกจากกลีเซอรอลได้ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Nikhom, 2011 โดยเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลขึ้น ปริมาณกลีเซอรอลดิบที่เกิดขึ้นจะเพิ่มมากขึ้นด้วย ซึ่งหมายถึงปริมาณสบู่ที่เกิดมากขึ้นและดึงเอาสารอินทรีย์เอสเตอริฟิเคชัน ไตรกลีเซอไรด์เข้าไปรวมอยู่ในเฟสกลีเซอรอลสูงขึ้น



ภาพประกอบที่ 4-11 ปริมาณกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นที่ retention time 10 นาที ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$

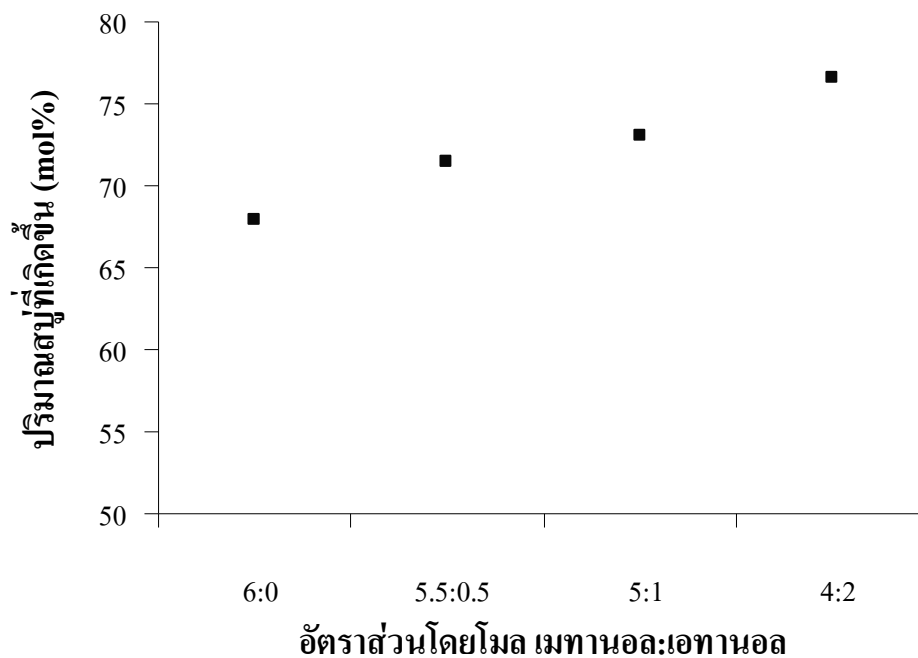
ร้อยละผลได้และร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเตอริฟิเคชันแสดงดังตารางที่ 4-6 ซึ่งพบว่า ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอล:เอทานอล เท่ากับ 5.5:0.5 และ 5:1 ร้อยละความบริสุทธิ์ของเฟสเอสเตอริฟิเคชัน เท่ากับ 97.19 และ 96.96 ตามลำดับ ส่วนที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอล:เอทานอล เท่ากับ 4:2 นั้นร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเตอริฟิเคชันที่ได้ต่ำกว่ามาตรฐาน EN 14013 โดยเมื่อเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้เมทานอลในการทำปฏิกิริยาทั้งหมด (6:0) ซึ่งจะได้ร้อยละความบริสุทธิ์

ของเอสเทอร์ 97.32 จะเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอล:เอทานอล เท่ากับ 5:1 จะได้ ร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งจะสามารถลดปริมาณการใช้เมทานอลลงได้ถึง ร้อยละ 17.88 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 4-6 ร้อยละผลได้และร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์

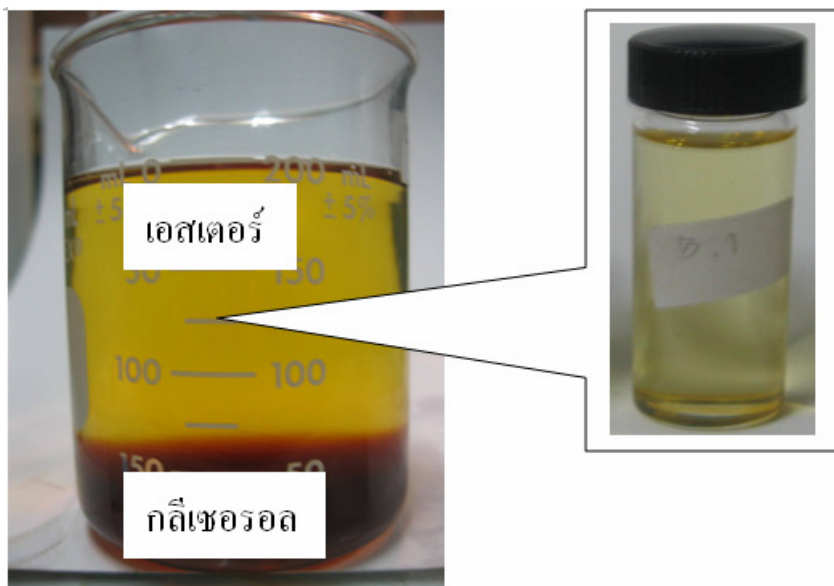
เอสเทอร์	ผลได้ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ (ร้อยละ)
FAME (6:0)	95.93	97.32
FAMEE (5.5:0.5)	94.84	97.19
FAMEE (5:1)	93.76	96.96
FAMEE (4:2)	91.88	95.93

เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลสูงขึ้น ร้อยละผลได้ของเฟสเอสเทอร์ลดลง เนื่องมาจากเกิดการรวมตัวระหว่างเอทานอลกับ โมโนกลีเซอไรด์ และไดกลีเซอไรด์ ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีทั้งด้านมีขั้ว คือ กลุ่มไฮดรอกซิล (Hydroxyl groups) และด้านไม่มีขั้ว คือ สายโซ่ไฮโดรคาร์บอน ส่งผลให้เกิดอิมัลชันที่มีความเสถียรมากกว่าการใช้เมทานอลในการทำปฏิกิริยา ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะขัดขวางการแยกชั้นของไบโอดีเซลและกลีเซอรอล นอกจากนั้นอาจยังคงมีปริมาณกลีเซอรอล แขนงลอยอยู่ในเฟสเอสเทอร์บ้าง ทำให้เกิดเป็นสบู่ขึ้นในระหว่างการล้าง ดังภาพประกอบที่ 4-12 พบว่า เมื่อใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยาอัตราการเกิดสบู่เป็นร้อยละ 67.87 (mol%) แต่เมื่อใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ในสัดส่วนที่สูงขึ้นจะมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันสูงถึงร้อยละ 76.53 (mol%) ปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นนอกจากจะขัดขวางการแยกเฟสระหว่าง เมทิล-เอทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอลแล้ว ยังขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน รวมถึงยังสามารถบ่งบอกได้ว่าระบบมีการสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาไปกับปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันอีกด้วย ทำให้สูญเสีย เมทิล-เอทิลเอสเทอร์ในขั้นตอนการแยกเฟสและขั้นตอนการล้าง ร้อยละผลได้ของเฟสเอสเทอร์จึงลดลง



ภาพประกอบที่ 4-12 ปริมาณสบู่อที่เกิดขึ้นในระบบรวม ที่ retention time 10 นาที ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$

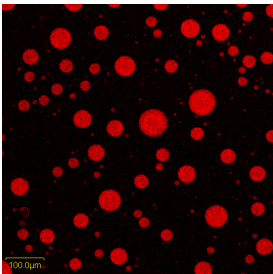
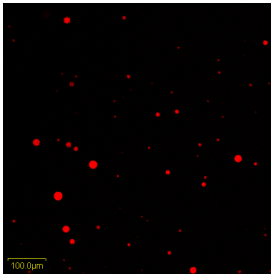
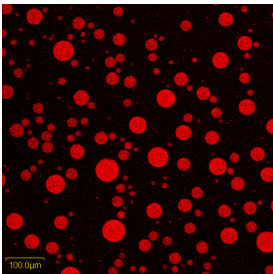
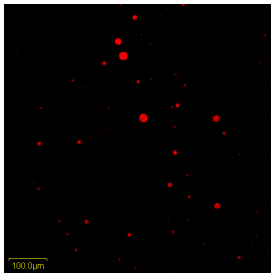
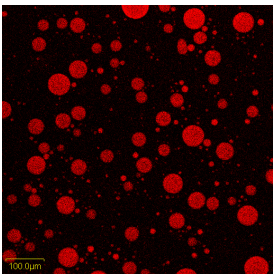
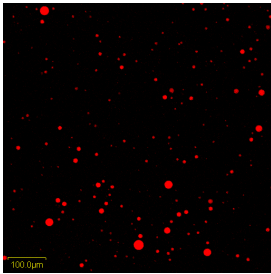
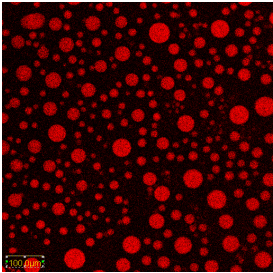
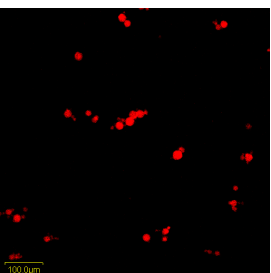
เมื่อนำตัวอย่างไบโอดีเซลหลังจากแยกชั้นเป็นระยะเวลา 10 นาที (ดังภาพประกอบที่ 4-13) ไปย้อมสีและถ่ายรูป โดยประยุกต์ใช้การส่องกล้องจุลทรรศน์ชนิด Confocal Laser Scanning Microscope (CLSM) โดยใช้กำลังขยาย 200 เท่า เพื่อดูลักษณะการกระจายตัวของเฟสกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นหลังการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยเปรียบเทียบระหว่างก่อนและหลังการระเหยแอลกอฮอล์ที่เหลือออกด้วย ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4-7



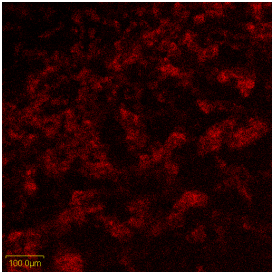
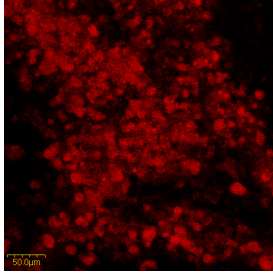
ภาพประกอบที่ 4-13 ตำแหน่งที่เก็บตัวอย่างในเฟสเอสเทอร์ไปส่องกล้อง CLSM

จากตารางที่ 4-7 พบว่า ตัวอย่างเอสเทอร์หลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันก่อนระเหย แอลกอฮอล์มีปริมาณกลีเซอรอล (บริเวณสีแดง) แขนงลอยอยู่ในเฟสเอสเทอร์ (บริเวณสีดำ) มาก ที่ FAME (6:0) กลีเซอรอลมีลักษณะกลมโต นำไปสู่การตกจมได้ด้วยแรงโน้มถ่วงโลกภายในระยะเวลาไม่นาน แต่ที่ FAEE (0:6) กลีเซอรอลที่แขวนลอยอยู่ในเฟสเอสเทอร์เป็นกลุ่มหมอก ไม่แยกตัวออกจากเอสเทอร์ ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Issariyakul *et al.*, 2007 ที่กล่าวว่า ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันสามารถเกิดได้ดีในสารละลายเอทานอลสูงกว่าเมทานอล แสดงให้เห็นถึงการก่อเกิดอิมัลชันที่มีความเสถียร ขัดขวางการรวมตัวของอนุภาคกลีเซอรอลในการตกแยกเฟสออกจากเอทิลเอสเทอร์

ตารางที่ 4-7 เปรียบเทียบข้อมูลเชิงคุณภาพของกลีเซอรอลที่แขวนลอยอยู่ในตัวอย่างเอสเทอร์ก่อนผ่านขั้นตอนการล้าง ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอล:เอทานอลต่างกัน

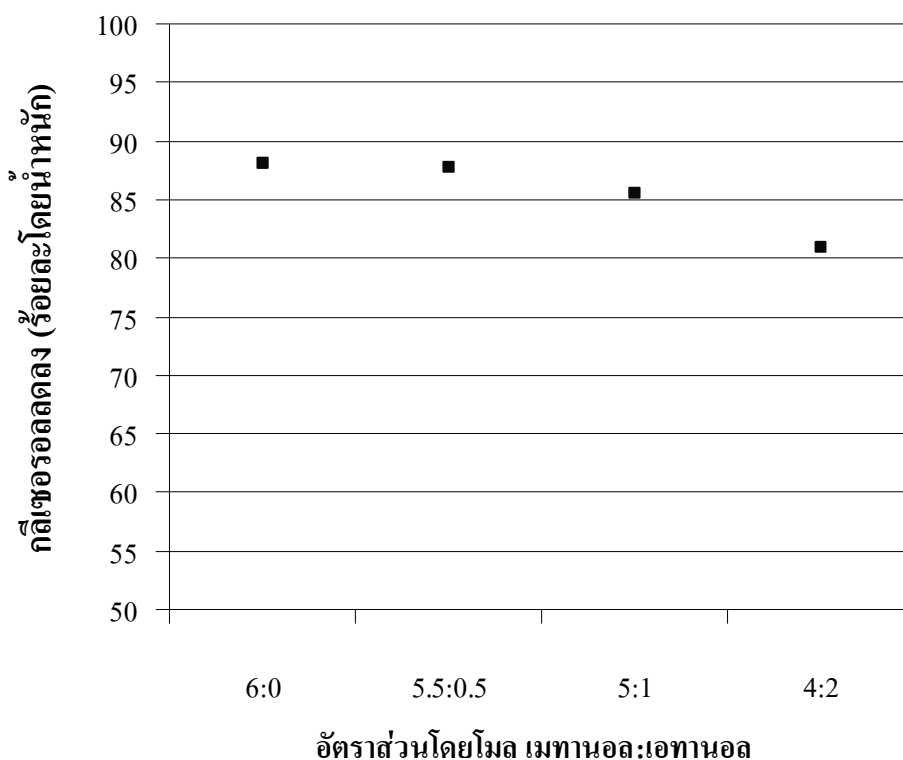
เอสเทอร์	ก่อนระเหยแอลกอฮอล์	หลังระเหยแอลกอฮอล์	หมายเหตุ
FAME (6:0)			อนุภาคกลีเซอรอล : กลมโต หนาแน่น และ การกระจายตัวอยู่ทั่ว บริเวณ
FAMEE (5.5:0.5)			อนุภาคกลีเซอรอล : กลมโตเป็นส่วนใหญ่ แต่ยังมีอนุภาคเล็กที่ไม่ รวมตัวแขวนลอยและ กระจายตัวอยู่ทั่วบริเวณ
FAMEE (5:1)			อนุภาคกลีเซอรอล : ค่อนข้างกลม ความหนา แน่นเริ่มลดลง ขนาด อนุภาคเล็กกลง กระจาย ตัวอยู่ทั่วบริเวณ
FAMEE (4:2)			อนุภาคกลีเซอรอล : ค่อนข้างกลม และมีไม เซลล์ของกลีเซอรอล แขวนลอยอยู่ทั่วไป

ตารางที่ 4-7 (ต่อ) เปรียบเทียบข้อมูลเชิงคุณภาพของกลีเซอรอลที่แขวนลอยอยู่ในตัวอย่างเอสเทอร์ ก่อนผ่านขั้นตอนการล้าง ที่อัตราส่วน โดยโมลระหว่าง เมทานอล:เอทานอลต่างกัน

เอสเทอร์	ก่อนระเหยแอลกอฮอล์	หลังระเหยแอลกอฮอล์	หมายเหตุ
FAEE (0:6)			อนุภาคกลีเซอรอล : แขวนลอยเป็นกลุ่ม หมอก ไม่แยกตัวออก จากเอสเทอร์

หมายเหตุ : (X:Y) ในคอลัมน์เอสเทอร์ คือ (จำนวน โมลของเมทานอล : จำนวน โมลของเอทานอล)

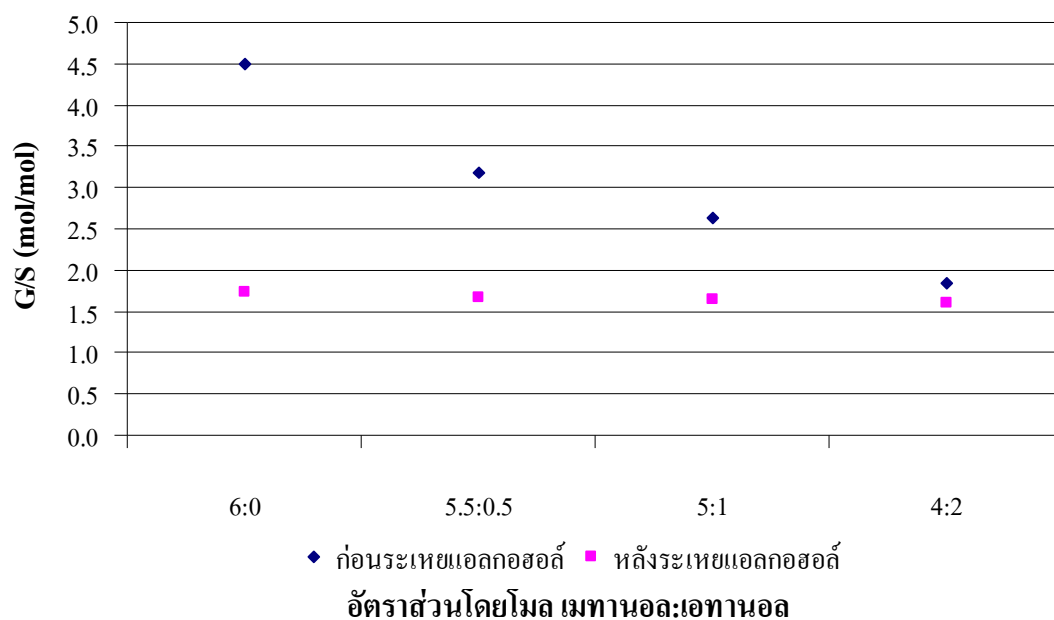
หลังจากนำตัวอย่างเอสเทอร์ก่อนล้างไประเหยแอลกอฮอล์ออกแล้วถ่ายรูปอีกครั้ง พบว่า กลีเซอรอลยังมีการตกจมได้ด้วยแรงโน้มถ่วงโลก เนื่องจากแอลกอฮอล์สามารถกระจายตัวอยู่ได้ทั้งในเฟสของเอสเทอร์และเฟสของกลีเซอรอล เมื่อระเหยแอลกอฮอล์ออก ปริมาณตัวทำละลายลดลง และในขั้นตอนของการระเหยนั้นอาจทำให้ไมเซลล์ (micelle) ของสบู่และกลีเซอรอลแตกออก และกลีเซอรอลจะสามารถแยกตัวออกจากเฟสไฮโดรฟิลซึ่งไม่มีขั้วได้อีกครั้งหนึ่ง การที่กลีเซอรอลตกจมนั้นนำเอาสบู่บางส่วนตกจมตามไปด้วย ดังนั้น ทั้งปริมาณกลีเซอรอลและปริมาณสบู่ที่ไต่เตรคได้จึงมีค่าลดลง แสดงดังตารางที่ 4-8 แต่ยังมีกลีเซอรอลบางส่วนที่มีขนาดอนุภาคเล็กมาก ไม่สามารถตกจมได้อีก ดังแสดงได้ในภาพประกอบที่ 4-14 แสดงร้อยละการลดลงของกลีเซอรอล โดยไต่เตรคตามวิธีการหาปริมาณกลีเซอรอล (มอก. 336 (2523)) พบว่า ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอล:เอทานอล เป็น 4:2 กลีเซอรอลลดลงน้อยที่สุด



ภาพประกอบที่ 4-14 ร้อยละ โดยน้ำหนักของกลีเซอรอลลดลง หลังจากการระเหยแอลกอฮอล์ที่ อุณหภูมิ 80°C เป็นระยะเวลา 5 นาที ด้วยไมโครเวฟ

จากการศึกษาถึงปัจจัยที่ส่งผลต่อการแยกเฟสของกลีเซอรอลและ เมทิล-เอทิลเอสเทอร์ พบว่า ปัญหาหลักคือการเกิดอิมัลชัน จึงได้ทำการศึกษาซึ่งสัดส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อสบู่ (Glycerol/Soap, G/S) ผลการทดลองดังภาพประกอบที่ 4-15 พบว่า ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอล:เอทานอล เป็น 4:2 มีค่า G/S น้อยที่สุด นั่นคือ 1.84 mol/mol การที่ค่า G/S ลดลงนั้น เนื่องจากอนุภาคของกลีเซอรอลที่แขวนลอยอยู่นั้นมีขนาดเล็กมาก ทำให้มีพื้นที่ผิวมากขึ้นตามไปด้วย สบู่ที่เกิดขึ้นจึงไปเกาะล้อมรอบไมเซลล์ของกลีเซอรอล โดยสบู่ที่เกิดจากปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันนั้น มีสมบัติเป็นตัวประสาน (emulsifier) ที่ดี เมื่อมีปริมาณมากขึ้น ในขณะที่กลีเซอรอลมีปริมาณที่แตกต่างกันไม่มากนักนั้นจะทำให้ค่า G/S ลดลง อิมัลชันมีความเสถียรมากจนสามารถขัดขวางการแยกเฟสได้ดังนั้นการเลือกสภาวะในการผลิตไบโอดีเซลที่ดี และลดการเกิดปัญหาความเสถียรของอิมัลชันจึงควรเลือกสภาวะการผลิตที่มีค่า G/S สูง



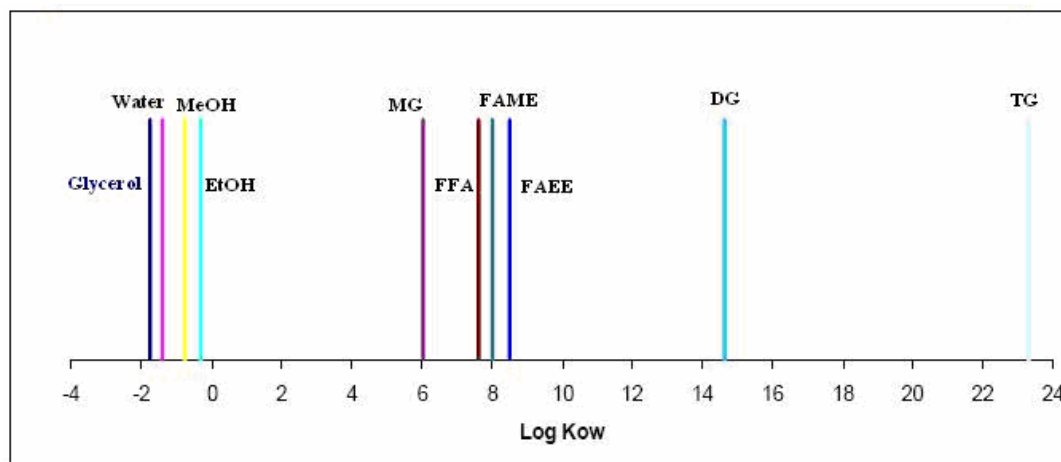


ภาพประกอบที่ 4-15 สัดส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อสบู่ (Glycerol/Soap, G/S) ในตัวอย่าง เอสเตอร์ก่อนผ่านขั้นตอนการล้าง เปรียบเทียบก่อนการระเหยแอลกอฮอล์และหลังการระเหย แอลกอฮอล์ ที่อุณหภูมิ 80°C เป็นระยะเวลา 5 นาที ด้วยไมโครเวฟ

ตารางที่ 4-8 เปรียบเทียบปริมาณกลีเซอรอลและปริมาณสบู่ที่ไต่เตรตได้ในเฟสเอสเตอร์ก่อนการ ระเหยแอลกอฮอล์และหลังการระเหยแอลกอฮอล์

การทดลอง	กลีเซอรอล (mol)	สบู่ (mol)	G/S (mol/mol)
ก่อนการระเหย แอลกอฮอล์	0.0409	0.0091	4.49
	0.0318	0.0100	3.18
	0.0278	0.0106	2.63
	0.0204	0.0111	1.84
หลังการระเหย แอลกอฮอล์	0.0049	0.0028	1.73
	0.0039	0.0024	1.66
	0.0040	0.0025	1.64
	0.0039	0.0025	1.59

อีกปัจจัยหนึ่งที่น่าจะเป็นไปได้ที่จะส่งผลต่อการแยกเฟสของกลีเซอรอล และเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ อาจมาจากสภาพความเป็นขั้ว ดังแสดงด้วยภาพประกอบที่ 4-16 ซึ่งต้องทำการศึกษาเพิ่มเติมอีกมาก



Hydrophilic

Hydrophobic

ภาพประกอบที่ 4-16 สัมประสิทธิ์ความไม่ชอบน้ำขององค์ประกอบต่างๆ ที่มีอยู่ใน เมทิล-เอทิลเอสเทอร์

#### 4.6 ผลการเปรียบเทียบกำลังงานที่ใช้ในระบบคลื่นอัลตราโซนิกกับระบบแบบดั้งเดิม

ที่สภาวะในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อเอทานอล เป็น 5:1 retention time 10 นาที และ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$  พบว่าในระบบดั้งเดิม ตั้งแต่ขั้นตอนในการบำบัดน้ำมันในเบื้องต้นจนถึงการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่ 1 ใช้พลังงาน 0.105 kw-hr/litre biodiesel (ข้อมูลไม่เผยแพร่: สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน) ส่วนระบบต่อเนื่องด้วยคลื่นอัลตราโซนิก ใช้พลังงานเพียง 0.0198 kw-hr/litre biodiesel ซึ่งพบว่าใช้พลังงานเพียง 19% เมื่อเทียบกับระบบดั้งเดิม

#### 4.7 การคำนวณค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องจากน้ำมันพืชใช้แล้ว ด้วยคลื่นอัลตราโซนิก จากแอลกอฮอล์ผสมระหว่างเมทานอลและเอทานอล

หลังจากได้สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องจากน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อเอทานอล เป็น 5:1 retention time 10 นาที และ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$  แล้วนั้น ในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมงทำการคำนวณต้นทุนในการผลิตเมทิล-เอทิล เอสเตอร์ ได้ดังตารางที่ 4-9 รวมต้นทุนในการผลิตเท่ากับ 20.38 บาท/ลิตรเอสเตอร์ ทั้งนี้ต้นทุนวัตถุดิบน้ำมันพืชใช้แล้วเท่ากับ 14.68 บาท/ลิตรเอสเตอร์ คิดเป็นร้อยละ 72.03 ของต้นทุนการผลิต (ไม่รวมแรงงานและค่าเสื่อมสภาพของเครื่องจักร) และตารางที่ 4-10 แสดงรายละเอียดการคำนวณรายได้ในการผลิตเมทิล-เอทิลเอสเตอร์ กำหนดฐานการคำนวณ 1 ชั่วโมง ซึ่งผลิตเมทิล-เอทิลเอสเตอร์ได้ 21.66 ลิตร

ตารางที่ 4-9 รายละเอียดการคำนวณต้นทุนในการผลิตเมทิล-เอทิล เอสเตอร์ จากน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยการใช้คลื่นอัลตราโซนิก

รายละเอียด	ราคา, บาท/หน่วย	ปริมาณ ที่ใช้	ต้นทุน, บาท/ลิตร เอสเตอร์
<b>องค์ประกอบ</b>			
น้ำมันพืชใช้แล้ว (กิโลกรัม)	16	19.88	14.68
KOH (กิโลกรัม)	48.15	0.3	0.67
<sup>1</sup> เมทานอล (กิโลกรัม)	20.06	3.72	3.45
<sup>2</sup> เอทานอล (กิโลกรัม)	30.77	1.07	1.52
กรดซิตริก (กิโลกรัม)	51.36	0.002	0.004
<sup>3</sup> น้ำล้าง (กิโลกรัม)	0.01	0.69	0.0003
ค่าไฟฟ้า (อัตรา 3 บาท/kW-h)	3	0.48	0.06
<b>รวมต้นทุน</b>			<b>20.38</b>

หมายเหตุ : <sup>1</sup>สถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน

<sup>2</sup>เอทานอล 24.28 บาท/ลิตร ที่มา : <http://www.eppo.go.th/petro/B100/E100-2554-07.pdf>

<sup>3</sup>ชาคริต และคณะ (2554)

ตารางที่ 4-10 รายละเอียดการคำนวณรายได้ในการผลิตของเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ จากน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยการใช้คลื่นอัลตราโซนิก

รายละเอียด	ราคา, บาท/หน่วย	ปริมาณ	รายได้, บาท
<b>องค์ประกอบ</b>			
ไบโอดีเซล (ลิตร)	24.00	21.67	520.88
กลีเซอรอล (กิโลกรัม)	5.00	5.12	25.6
<sup>1</sup> แอลกอฮอล์ที่ระเหยได้จากเอสเทอร์ (กิโลกรัม)	22.22	0.68	15.1
<b>รวมรายได้</b>			<b>561.58</b>

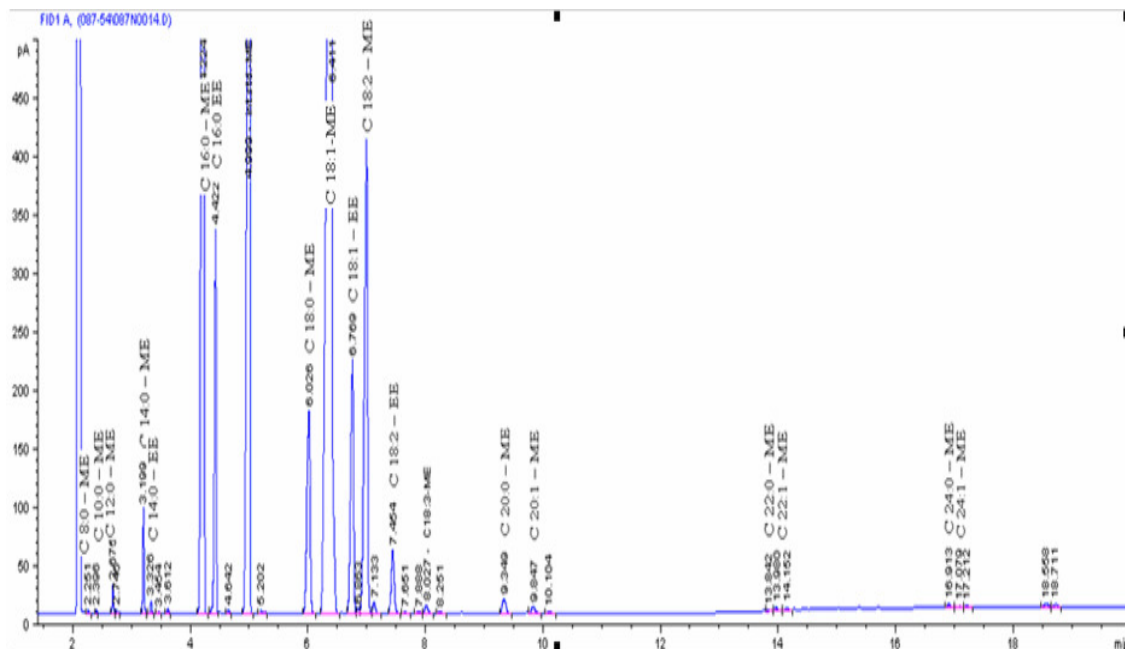
หมายเหตุ : <sup>1</sup>ระเหยเพื่อนำกลับมาใช้ในกระบวนการผลิต

#### 4.8 วิเคราะห์คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลชนิดเมทิล-เอทิลเอสเทอร์

ร้อยละความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลชนิดเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ ที่ได้จากสถานะการผลิตที่ดีที่สุด ได้แก่ สัดส่วนเชิงโมลระหว่างเมทานอลต่อเอทานอลเท่ากับ 5:1 ปริมาณความเข้มข้นของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ  $60 \pm 10^{\circ}\text{C}$  และ retention time 10 นาที ตามลำดับ จะนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ดังนี้

##### (1) องค์ประกอบของเอสเทอร์

ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากสถานะที่เหมาะสมที่สุด ประกอบด้วยเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์ในอัตราส่วน 9.24:1 mol/mol แสดงในตารางที่ 4-11 โดยองค์ประกอบของเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลองแสดงดังภาพประกอบที่ 4-17



ภาพประกอบที่ 4-17 โครมาโตกราฟของเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ จากสถานะการผลิตที่ดีที่สุด

## (2) สมบัติด้านเชื้อเพลิง

ผลการวิเคราะห์สมบัติด้านเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลชนิดเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ที่ได้ แสดงดังตารางที่ 4-12 พบว่ามีคุณสมบัติเป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐานกรมธุรกิจพลังงาน เมื่อเปรียบเทียบกับคุณสมบัติไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน

หากพิจารณาถึงน้ำหนักโมเลกุลของเอทิลเอสเทอร์ซึ่งมีค่าสูงกว่าเมทิลเอสเทอร์ อาจทำให้ค่าความหนืดของเอทิลเอสเทอร์สูงกว่าเมทิลเอสเทอร์ได้ โดยเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลองนั้น ยังมีค่าความหนืดอยู่ในช่วงที่เกณฑ์มาตรฐานกำหนด

ตารางที่ 4-11 แสดงองค์ประกอบของเมทิล-เอทิลเอสเทอร์

องค์ประกอบ	สัดส่วน (wt.%)	สัดส่วน (mol%)
methyl caprylate	0.02	0.03
methyl caprate	0.02	0.03
methyl laurate	0.18	0.26
methyl myristate	0.83	1.00
ethyl myristate	0.10	0.12
methyl palmitate	34.22	36.34
ethyl palmitate	4.23	4.40
methyl stearate	3.99	3.95
methyl oleate	40.20	38.91
ethyl oleate	4.40	4.16
methyl linoleate	9.12	8.96
ethyl linoleate	1.07	1.10
methyl linoleate	1.04	0.15
methyl arachidate	0.30	0.29
methyl eicosenoate	0.13	0.13
methyl behenate	0.04	0.05
methyl erucate	0.03	0.03
methyl lignocerate	0.04	0.05
methyl nervonate	0.04	0.04

ตารางที่ 4-12 เปรียบเทียบคุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดเมทิลเอสเทอร์และน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลอง

ข้อกำหนด	หน่วย	ค่ามาตรฐาน (EN 14214)	ผลการ ทดลอง
เอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	$\leq 96.5$	96.96
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40°C	เซนติสโตกส์	$\geq 3.5$ และ $\leq 5.0$	4.65
กากถ่าน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	$\leq 0.3$	<0.10
ค่าความเป็นกรด	mgKOH/g	$\leq 0.5$	0.30
ค่าไอโอดีน	gIodine/100g	$\leq 120$	53.3
กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	$\leq 12.0$	0.2
โมนอกลิเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	$\leq 0.8$	0.37
ไดกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	$\leq 0.2$	0.08
ไตรกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	$\leq 0.2$	0.01
กลีเซอรอลอิสระ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	$\leq 0.02$	0.0042
กลีเซอรอลทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	$\leq 0.25$	0.11

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลอง

#### 5.1 สรุป

จากการศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องจากน้ำมันพืชใช้แล้ว ด้วยแอลกอฮอล์ผสม (เมทานอล/เอทานอล) โดยใช้คลื่นอัลตราโซนิคความถี่ 20 กิโลเฮิร์ตซ์ กำลังงาน 1,000 วัตต์ ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของฮอร์นเท่ากับ 50 มิลลิเมตร ทำปฏิกิริยาดังปฏิกิริยาที่ทรงกระบอก ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 97 มิลลิเมตร ขนาดบรรจุ 4.65 ลิตรนั้น พบว่า

(1) สภาพที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล คือ retention time 10 นาที ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชใช้แล้วเป็น 6:1 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อเอทานอลเป็น 5:1

(2) ไบโอดีเซลชนิดเมทิล-เอทิลเอสเทอร์ที่ได้มีคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงผ่านเกณฑ์มาตรฐาน และได้ร้อยละความบริสุทธิ์ของ เมทิล-เอทิล เอสเทอร์ 96.96 และร้อยละผลได้ 93.76

(3) สามารถลดปริมาณการใช้เมทานอลลงได้ถึงร้อยละ 17.88 โดยน้ำหนัก

(4) สามารถลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาได้ 6 เท่า เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับกระบวนการดั้งเดิมที่ใช้เวลาทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง

(5) ในทุกอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อเอทานอล (6:0, 5.5:0.5, 5:1 และ 4:2) นั้น เอสเทอร์สามารถจะแยกเฟสออกจากกลีเซอรอลได้ภายในระยะเวลา 30 นาที โดยเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลขึ้น จะทำให้มีค่า G/S ลดลง นั่นคือเกิดสบู่มากขึ้นและสบู่อะจะขัดขวางการแยกชั้นของไบโอดีเซลและกลีเซอรอล

(6) การระเหยแอลกอฮอล์ของเอสเทอร์ก่อนล้าง จะช่วยให้กลีเซอรอลที่แขวนลอยตกจม (settling) เพิ่มขึ้น ช่วยทำให้ขั้นตอนการล้างง่ายและใช้ปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ช่วยในการล้างน้อยลง



## 5.2 ข้อเสนอแนะ

### 5.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ในการผลิตเอสเทอร์ด้วยคลื่นอัลตราโซนิกมีข้อดีในเรื่องการเกิดปรากฏการณ์คาวิเทชัน ทำให้เกิดความปั่นป่วนขึ้นในระบบ สารตั้งต้นทั้งหมดจะผสมเข้ากันได้เป็นอย่างดี ดังนั้นอาจเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ในการผลิตเอสเทอร์ได้ เนื่องจากสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

### 5.2.2 ถังปฏิกรณ์ (Reactor)

ควรรออกแบบรูปร่างของถังปฏิกรณ์ให้มีความเหมาะสมกับระบบมากกว่านี้ เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพของคลื่นอัลตราโซนิกให้มีความเข้มของคลื่น (intensity) สูงขึ้น เช่น ลดขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของถังปฏิกรณ์ลง เพื่อลดปริมาตรของเหลวลง ในขณะที่ใช้กำลังงานเชิงเสียง (acoustic power) เท่าเดิม จะได้ความเข้มของคลื่นอัลตราโซนิกสูงขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดได้ดี หรืออาจปรับเปลี่ยนรูปร่างของถังปฏิกรณ์ให้ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของถังปฏิกรณ์ช่วงที่อยู่ใต้ฮอร์นมียขนาดใหญ่มากกว่าช่วงที่อยู่เหนือฮอร์น เพื่อกักเก็บของเหลวให้เจอกับคลื่นบริเวณปลายฮอร์นได้นานขึ้น

### 5.2.3 ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่สอง

งานวิจัยได้สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อเอทานอลเป็น 5:1 โปแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้นร้อยละ 1.4 โดยน้ำหนัก retention time 10 นาที ได้ร้อยละความบริสุทธิ์ของ เมทิล-เอทิล เอสเตอร์ 96.96 ภายในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันเพียงครั้งเดียว (ในงานวิจัยนี้มีเครื่องกำเนิดคลื่นอัลตราโซนิกเพียงเครื่องเดียว) หากต้องการให้ได้ร้อยละความบริสุทธิ์ของ เมทิล-เอทิล เอสเตอร์ที่สูงกว่านี้ ควรทดลองทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่สอง โดยอาจลดอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและเอทานอลลงหรือลดความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาลงได้อีก แนวทางในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันครั้งที่สองนั้น อาจจะวนเอสเตอร์กลับมาที่ระบบเดิม หรืออาจทำปฏิกิริยาแบบดั้งเดิมก็ได้

### บรรณานุกรม

กรมธุรกิจพลังงาน. 2552. ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ.2552. ราชกิจจานุเบกษา, เล่ม 126 ตอนพิเศษ 98 ง, 13 กรกฎาคม 2552: 43-45.

เฉลิมพร ทองพูน, จักรกฤษ ศรีระอ และ สุขสมาน สังโยคะ. 2551. การเตรียมไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันร่วมกับการใช้พลังงานอัลตราโซนิก. การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วทท) ครั้งที่ 34 31 ตุลาคม - 2 พฤศจิกายน 2551

ชาคริต ทองอุไร, สัมพันธ์ กลิ่นพิกุล, วรวิษ วิสุทธิเมฆางกูล และ จรรย์ บุญกาญจน์. 2545. การผลิตเมทิลเอสเทอร์จากไขปาล์มสเดียร์ขนาด pilot scale. การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 12, โรงแรมโซลทวินทาวเวอร์ กรุงเทพฯ, ประเทศไทย, 8-9 พฤศจิกายน 2545: 124-130.

ชาคริต ทองอุไร, สัมพันธ์ กลิ่นพิกุล, ชิต ลีมวรพันธ์, เสถียร วาณิชวิริยะ. 2545. รายงานการวิจัยเพื่อการแปรรูปน้ำมันปาล์มเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลสำหรับเครื่องจักรกลการเกษตร. คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

สถานจัดการและอนุรักษ์พลังงาน. 2548. โครงการอบรมการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสัตว์/น้ำมันพืชที่ใช้แล้ว. สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน  
Available online: <http://www.erd.or.th/biodiesel-2.php>, accessed March 2010

Agarwal, A.K. and Das, L.M. 2001. Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines. Trans. ASAE., Vol 123, pp. 440-447.

- Armenta, R.T., Vinatoru, M., Burja, A.M., Kralovec, J.A., barrow, C.J., 2007. Transesterification of Fish Oil to Produce Fatty Acid Ethyl Esters Using Ultrasonic Energy, *J Am Oil Chem Soc*, Vol 84, pp. 1045-1052.
- Babajide, O., Petrik, L., Amigun, B. and Ameer, F., 2010. Low-Cost Feedstock Conversion to Biodiesel via Ultrasound Technology, *Energies*, Vol 3, pp. 1691-1703.
- Cvengros, J. and Cvengrosova, Z., 2004. Used frying oils and fats and their utilization in the production of methyl esters of higher fatty acids, *Biomass and Bioenergy*, Vol. 27, pp. 173-181.
- Claxton, N.S., Fellers, T.J. and Davidson, M.W., N/A. *Laser Scanning Confocal Microscopy*, pp. 1-37.
- Enciner, J.M., González, J.F., Rodriguez, J.J. and Tajedor, A., 2002. Biodiesels fuel from vegetable oils : transesterification of *Cynara cardunculus* L. oils with ethanol. *Energy Fuels*, Vol 16, pp. 443-450.
- Fukuda, H., Kondo, A. and Noda, H., 2001. Review Biodiesel fuel production by transesterification of oils, *journal of bioscience and bioengineering*, Vol 92, pp. 405-416.
- Gogate, P., 2008. Cavitation reactors for process intensification of chemical processing applications: A critical review, *Chemical Engineering and processing* 47, pp. 515-527.
- Hingu, S., Gogate, P. and Rathod, V., 2010. Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 17, pp.827-832.
- Issariyakul, T., Kulkarni, M., Dalai, A. and Bakhshi, N., 2007. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system, *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, pp. 429-436.

- Joshi, H., Moser, B.R., Toler, J. and Walker, T., 2010. Preparation and fuel properties of mixtures of soybean oil methyl and ethyl esters, *Biomass Bioenergy*, Vol. 34, pp. 14-20.
- Kalva, A., Sivasankar, T., Moholkar, P.V., 2009. Physical Mechanism of Ultrasound – Assisted Synthesis of Biodiesel, *Ind. Eng. Chem. Res.*, Vol. 48, pp.534-544.
- Kumar, D., Kumar, G., Singh, P.C.P., 2010. Fast, easy ethanolysis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 17, pp.555-559.
- Lee, S.B., Lee, J.D. and Hong, I.K., 2010. Ultrasonic energy effect on vegetable oil based biodiesel synthetic process, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, Vol 17, pp. 138-143.
- Lowe, G. A., Peterson, C. L. and Taberski, J. S., 1998. Producing HYSEE Biodiesel from Used French Fry Oil and Ethanol for An Over-The-Road Truck, Presented at ASAE Annual Meeting. Orlando,FL, July 12-16, 1998.
- Marchetti, J.M., Miguel, V.U. and Errazu, A.F., 2007. Possible methods for biodiesel production, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol. 11, pp. 1300-1311.
- Mason, T.J., 1997. Ultrasound in synthetic organic chemistry, *Chemical Society Reviews*, Vol 26, pp. 443-450.
- Meher, L.C., Sagar, D.V. and Naik, S.N., 2006. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, Vol 10, pp. 248-268.
- Mittelbach, M. and Enzelsberger, H. J., 1999. Transesterification of Heated Rapeseed Oil for Extending Diesel Fuel, *Am. Oil Chem. Soc*, Vol 76(5), pp. 545-550.

Nikhom, R., 2011. Continuous Ethyl Ester Production from Refined Palm Oil, Thesis.

Stavarache, C., Vinatoru, M. and Maeda, Y., 2006. Ultrasonic Versus silent methylation of vegetable oils, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol 13, pp. 401-407.

Suslick, K., 1989., The Chemical Effects of Ultrasound, *Scientific American*, pp. 80-86.

Teixeira, L., Assis, J., Mendonça, D., Santos, I., Guimarães, P., Pontes, L. and Teixeira, J., 2009. Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel, *Fuel Processing Technology*, Vol.90, pp.1164-1166.

Thanh, L.T., Okitsu, K., Sadanaga, Y., Takenaka, N., Maeda, Y. and Bandow, H., 2010. A two-step continuous ultrasound assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel fuel, *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp. 5394–5401.

Thanh, L.T., Okitsu, K., Sadanaga, Y., Takenaka, N., Maeda, Y. and Bandow, H., 2010. Ultrasound-assisted production of biodiesel fuel from waste cooking oils in a small scale circulation process, *Bioresource Technology*, Vol. 101, pp. 639–645.

Vichare, N.P., Gogate, P.R., Dindore, V.Y., Pandit, A.B., 2001. Mixing time analysis of a sonochemical reactor, Vol. 8, pp. 23-33.

Yasui, K., Tuziuti, T. and Iida, Y., 2005. Dependence of the characteristics of bubbles on types of sonochemical reactors, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 12, pp. 43–51.

<http://eppo.go.th> (Accessed October 1, 2011)

**ภาคผนวก**

## ภาคผนวก ก

### การวิเคราะห์คุณสมบัติของน้ำมัน

ในการทดลองเพื่อการวิจัยนี้ ต้องมีการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่ได้ในแต่ละขั้นตอนการทดลอง เพื่อประเมินแนวโน้มของผลการทดลอง และยืนยันผลการทดลองในงานวิจัย โดยแต่ละวิธีการวิเคราะห์จะมีมาตรฐานที่แตกต่างกันไป เพื่อให้ผลการทดลองเป็นมาตรฐานสากล และเปรียบเทียบกับผู้อื่นได้

#### 1. การวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระ ตามมาตรฐาน AOCS Official method Ca 5a-40

##### สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

(1) เมทิลแอลกอฮอล์ 90 เปอร์เซ็นต์

(2) สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.1 นอร์มัล เตรียมโดยชั่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 4 กรัม ละลายในน้ำกลั่น ปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร เก็บสารละลายต่างในขวดแก้ว

(3) ฟีนอล์ฟทาลีน เข้มข้นร้อยละ 1

##### วิธีการวิเคราะห์

(1) ชั่งตัวอย่างให้ได้น้ำหนักแน่นอน 0.5-1 กรัม ในขวดรูปชมพู่ขนาด 250 มิลลิลิตร

(2) เตรียมสารละลายเมทิลแอลกอฮอล์ให้เป็นกลาง โดยเติมฟีนอล์ฟทาลีน 1 หยด และปรับให้เป็นกลางด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มัล หยดต่างที่ละลายพร้อมทั้งเขย่าหรือคนจนได้สีชมพูถาวร

(3) เติมเมทิลแอลกอฮอล์ที่เป็นกลาง 10 มิลลิลิตร ลงในตัวอย่าง เขย่าอย่างแรงให้ตัวอย่างละลายในแอลกอฮอล์ ถ้าละลายได้ไม่ดีให้อุ่นที่อุณหภูมิ 60-65°C

(4) ไตเตรตสารละลายตัวอย่างด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.1 นอร์มัล ขณะไตเตรตต้องเขย่าอย่างแรง จนกระทั่งได้สีชมพูคงที่อยู่ประมาณ 1 นาที

(□) คำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระจากสูตร  
 กรดไขมันอิสระร้อยละในรูปกรดโอเลอิก = 
$$\frac{\text{ปริมาตรต่างที่ใช้ (มิลลิลิตร)} \times \text{ความเข้มข้นต่าง (นอร์มัล)} \times 2.6}{\text{น้ำหนักตัวอย่าง (กรัม)}}$$

## 2. วิธีการหาปริมาณกลีเซอรอล (มอก. 336 (2523))

### วิธีวิเคราะห์

- (□) ชั่งตัวอย่าง 0.000 กรัม ด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- (2) ถ่ายตัวอย่างลงบีกเกอร์ เติมน้ำกลั่นประมาณ 0 มล. หยดโบรโมโทมอลบลูอินดิเคเตอร์ □ - 7 หยด แล้วทำให้เป็นกรดด้วยสารละลายกรดซัลฟิวริก 0.1 โมล/ลิตร โดยสีของสารละลายจะเปลี่ยนเป็นสีเหลือง บันทึกปริมาณสารละลายกรดที่ใช้
- (3) ทำสารละลายให้เป็นกลางด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 โมล/ลิตร อย่างระมัดระวังจนได้สารละลายสีฟ้าซึ่งไม่มีสีเขียวปนอยู่เลย บันทึกปริมาณสารละลายต่างที่ใช้
- (4) ทำแบลนด์โดยใช้ น้ำกลั่น 0 มล. แทนตัวอย่างแล้วปฏิบัติเช่นเดียวกับข้อ 2 และ 3 โดยใช้ อินดิเคเตอร์ ปรับความเป็นกรด - ต่าง ก่อนที่จะเติมสารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอดेट
- (□) ใช้ปิเปตดูดสารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอดेटมาครั้งละ 0 มล. ใส่ลงในสารละลาย ตัวอย่างและแบลนด์แก้วบีกเกอร์เบาๆ แล้วปิดด้วยกระดาษพิก้าหรือใช้แผ่นอลูมิเนียมปิดให้สนิท ตั้งทิ้งไว้ในที่มืดที่อุณหภูมิห้อง (ไม่เกิน 3 องศาเซลเซียส) เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นเติม สารละลายอีเทนไดออล 0 มล. แก้วบีกเกอร์เบาๆ แล้วตั้งทิ้งไว้ในที่มืดที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 20 นาที
- (6) เติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตรรวม 300 มล. (น้ำกลั่นที่เติม เท่ากับ 300 - ( ปริมาณน้ำกลั่น 0 มล. + ปริมาณ โซเดียมเปอร์ฯ 0 มล. + ปริมาณอีเทนไดออล 0 มล. + สลล. ซัลฟิวริก 0.1 โมล/ ลิตร + สลล. โซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 โมล/ลิตร)) นำไปไตเตรตกับสารละลายมาตรฐาน โซเดียมไฮดรอกไซด์ (0.02 โมล/ลิตร) หยดโบรโมโทมอลบลูอินดิเคเตอร์ □ 7 หยด สีสารละลาย จะเปลี่ยนเป็นสีฟ้าเมื่อถึงจุดยุติ แล้วบันทึกปริมาตรสารละลายมาตรฐาน โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ จากบิวเรต ให้ละเอียดถึง 0.01 มล.

หมายเหตุ หากตัวอย่างเป็นของแข็งอาจต้องให้ความร้อนเล็กน้อย ในขั้นตอนที่ 2 เพื่อให้เกิด การละลายดีขึ้น



### วิธีคำนวณ

$$\text{ปริมาณกลีเซอรอล ร้อยละของน้ำหนัก} = \frac{9.209 \times N(T_1 - T_2)}{W}$$

เมื่อ N คือ ความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเท่ากับ 0.2 โมล/ลิตร

$T_1$  คือ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไตเตรตกับตัวอย่างเป็นมิลลิลิตร

$T_2$  คือ ปริมาตรของสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไตเตรตกับเบลงก์เป็นมิลลิลิตร

W คือ น้ำหนักของตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์เป็นกรัม

### สารเคมีที่ใช้

(1) สารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอเดต นำสารละลายโซเดียมเปอร์ไอโอเดต 60 กรัม ละลายด้วยน้ำกลั่น 100 มล. เติมกรดซัลฟูริกความเข้มข้น 0.1 โมล/ลิตร 60 มล. แล้วเติมน้ำกลั่นจนมีปริมาตร 1,000 มล. ละลายโซเดียมเปอร์ไอโอเดตโดยไม่ต้องใช้ความร้อน ถ่ายใส่ขวดสีน้ำตาลพร้อมจุกแก้วปิดสนิทแล้วเก็บในที่มืด ห้ามโดนแสงแดด

(2) สารละลายอีเทนไดออล ผสมอีเทนไดออลที่เป็นกลางและปราศจากกลีเซอรอล 1 ส่วนกับน้ำกลั่น 1 ส่วน (โดยปริมาตร)

(3) สารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ปราศจากคาร์บอเนต ความเข้มข้น 0.2 โมล/ลิตร

(4) สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 0.01 โมล/ลิตร

(5) สารละลายกรดซัลฟูริก ความเข้มข้นประมาณ 0.1 โมล/ลิตร

(6) โบรโมโทมอลบลูอินดิเคเตอร์ ละลายโบรโมโทมอลบลูที่แห้ง 0.1 กรัม ในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.01 โมล/ลิตร 16 มล. ถ่ายใส่ขวดแก้วปรับปริมาตร ขนาด 100 มล. เติมน้ำจนได้ปริมาตร 100 มล.

### ขั้นตอนการเตรียมสารเคมีที่ให้

(1) โซดาไฟ (NaOH) 0.2 โมล/ลิตร

โซดาไฟที่ใช้เป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent (A.R.)) มีความเข้มข้น 99 เปอร์เซ็นต์ ชั่งโซดาไฟมา 0.0 กรัม เทให้ขวดปรับปริมาตรขนาด 1 ลิตร ใช้น้ำกลั่นปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร

(2) โซดาไฟ (NaOH) 0.0 โมล/ลิตร

โซดาไฟที่ใช้เป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent (A.R.)) มีความเข้มข้น 99 เปอร์เซ็นต์ ชั่งโซดาไฟมา 2.02 กรัม เทให้ขวดปรับปริมาตรขนาด 1 ลิตร ใช้น้ำกลั่นปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร

(3) โซดาไฟ (NaOH) 0.0 โมล/ลิตร

โซดาไฟที่ใช้เป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent (A.R.)) มีความเข้มข้น 99 เปอร์เซ็นต์ ชั่งโซดาไฟมา 0.404 กรัม เทให้ขวดปรับปริมาตรขนาด 1 ลิตร ใช้น้ำกลั่นปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร

(4) กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) 0. โมล/ลิตร

กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) ที่ใช้เป็นเกรดวิเคราะห์ (Analytical Reagent (A.R.)) มีความเข้มข้น 96 เปอร์เซ็นต์ ดูดกรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) 1.1 มล. เทใส่ขวดปรับปริมาตรขนาด 1 ลิตร ใช้น้ำกลั่นปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร

### 3. การวิเคราะห์หาความหนืดโดยใช้ Viscometer (ASTM D 445)

#### วิธีการวิเคราะห์

(1) เติมน้ำมันลงไปใน viscometer

(2) ใช้จุกยางอุดตัวอย่างน้ำมันที่ตำแหน่งหลอดเล็กๆ จนผิวน้ำมันที่ดูคืบขึ้นมาอยู่เหนือขีดบน (ขีด E ดังแสดงในภาพประกอบ ก-1) จากนั้นปล่อยของไหล (ตัวอย่างน้ำมัน) ให้ไหลลงไปยังจุกยางออก

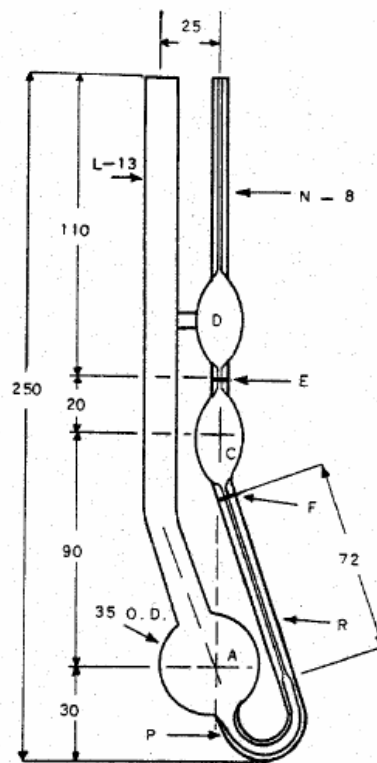
(3) จับเวลาเมื่อของไหลไหลภายใต้แรงโน้มถ่วงโลกผ่านขีด E และหยุดจับเวลาจนกระทั่งของไหลไหลผ่านขีดล่าง F ในเครื่องวัดความหนืดที่  $40^{\circ}C$

(4) คำนวณหาค่า kinematics viscosity ได้จากสมการ ก-1

$$v = ct$$

สมการ ก-□

โดยที่  $v$  คือ kinematics viscosity (cSt)  
 $c$  คือ ค่าคงที่จากการทำมาตรฐานของเครื่อง (cSt/s)  
 $t$  คือ เวลาที่ใช้ในการไหล (วินาที)



ภาพประกอบ ก-1 อุปกรณ์การวัดค่าความหนืด (viscometer)

4. การวิเคราะห์หาความหนาแน่นโดยใช้วิธีไฮโดรมิเตอร์ (standard practice for density, relative density (Specific Gravity, S.G.), or API)

อุปกรณ์ในการวัด

(1) ไฮโดรมิเตอร์ ตามมาตรฐาน ASTM

(2) เทอร์โมมิเตอร์ ตามมาตรฐาน ASTM

(3) กระจกบอควงที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางภายในอย่างน้อย 2 มิลลิเมตร และต้องใหญ่กว่าเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอกของไฮโดรมิเตอร์ที่ใช้ มีความสูงพอเหมาะให้ไฮโดรมิเตอร์ลอยในตัวอย่าง โดยมีระยะระหว่างก้นของไฮโดรมิเตอร์และก้นของกระจกบอควง อย่างน้อย 2 มิลลิเมตร

(4) อ่างควบคุมอุณหภูมิ

### วิธีการวิเคราะห์

(1) ปรับอุณหภูมิของตัวอย่าง กระจกบอควง และเทอร์โมมิเตอร์ ให้มีอุณหภูมิที่เท่ากัน

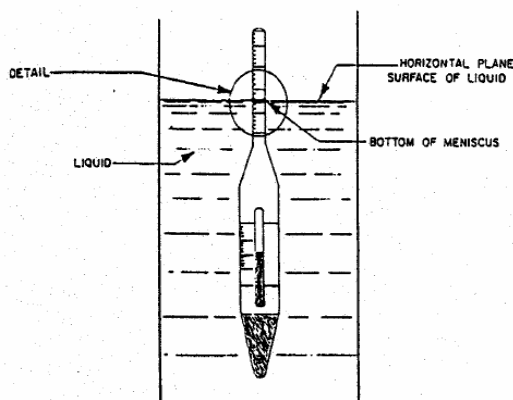
(2) เทตัวอย่างลงในกระจกบอควงที่สะอาดและแห้งสนิท อย่าให้มีฟองอากาศที่ผิวหน้าของตัวอย่าง ถ้ามีฟองอากาศที่ผิวหน้าของตัวอย่าง ให้ใช้กระดาษกรองและที่ผิวหน้าของตัวอย่าง เพื่อให้ฟองอากาศหมดไป

(3) วางกระจกบอควงลงในแนวตั้ง โดยขณะทำการวิเคราะห์อุณหภูมิต้องไม่เปลี่ยนแปลงตลอดการทดลอง ต้องไม่มีกระแสลม และไม่มีแรงสั่นสะเทือน

(4) ค่อยๆ วางไฮโดรมิเตอร์ลงในตัวอย่าง พร้อมกับคนตัวอย่างด้วยเทอร์โมมิเตอร์ บันทึกอุณหภูมิ แล้วเอาเทอร์โมมิเตอร์ออก

(5) กดไฮโดรมิเตอร์ลงในตัวอย่างประมาณสองสเกล แล้วปล่อยทันที ก้านของไฮโดรมิเตอร์ที่อยู่เหนือตัวอย่างจะต้องแห้ง ไฮโดรมิเตอร์จะต้องนิ่ง และลอยตัวอย่างอิสระ ไม่มีส่วนใดส่วนหนึ่งสัมผัสกับกระจกบอควง

(6) อ่านค่าความหนาแน่นจากไฮโดรมิเตอร์ (แสดงดังภาพประกอบ ก-2)

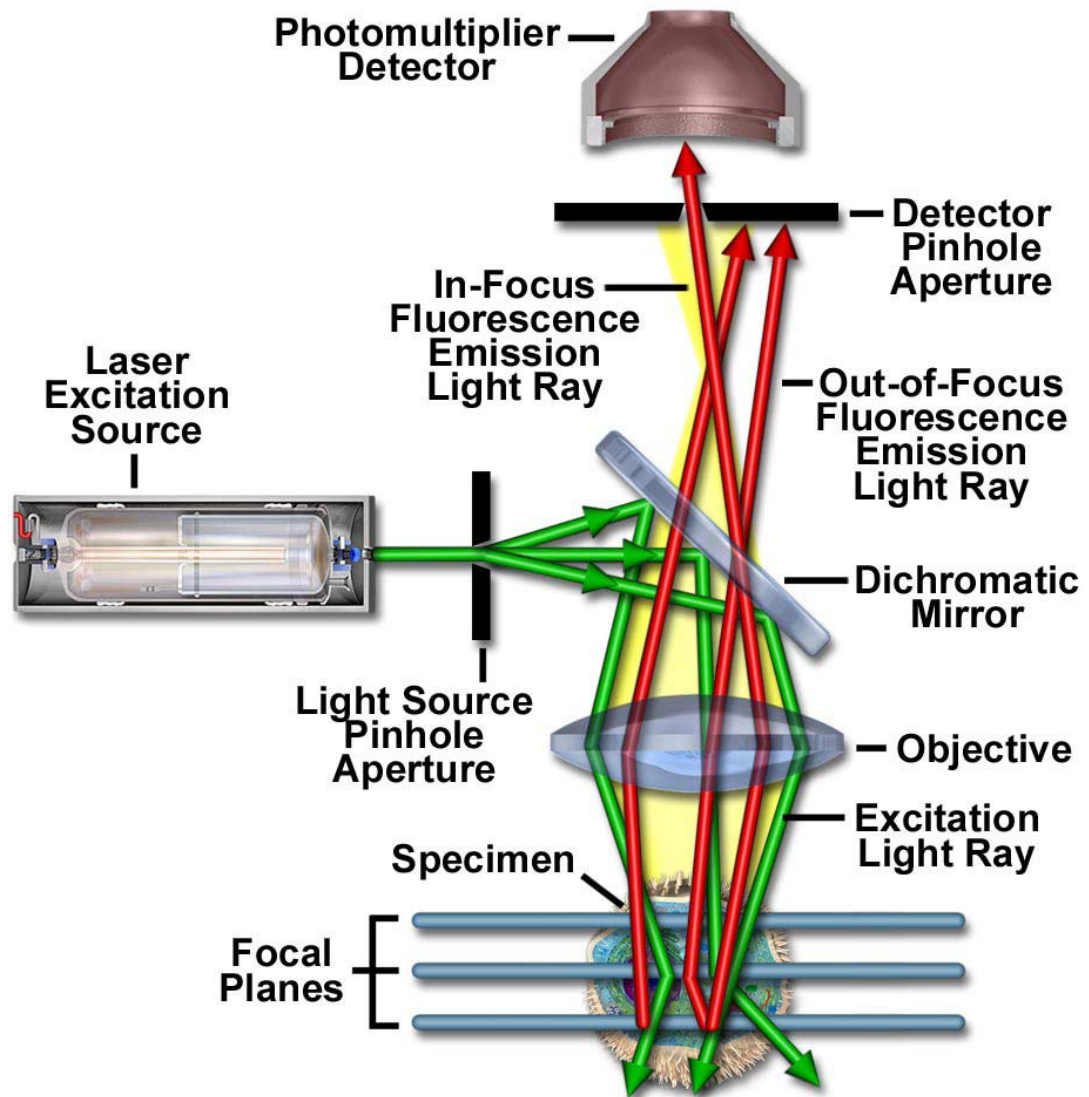


ภาพประกอบ ก-2 การวัดค่าความหนาแน่นจากไฮโดรมิเตอร์

## 5. การวิเคราะห์ลักษณะของกลีเซอรินที่แขวนลอยอยู่ในเฟสไบโอดีเซลโดยวิธีการส่องกล้อง Laser Scanning Confocal Microscopy (LSCM)

### หลักการและทฤษฎีของ Laser Scanning Confocal Microscopy

แสงจากเลเซอร์ (ดังภาพประกอบ ก-3) จะวิ่งผ่านกระจก dichromatic mirror ซึ่งกระจกนี้จะให้แสงที่มีความยาวคลื่นค่าหนึ่งผ่านไปได้นั้น แต่ถ้าความยาวคลื่นสั้นกว่าค่าที่ dichromatic mirror กำหนดไว้ จะทำให้แสงเกิดการสะท้อนกลับ เกิดการสะท้อนเนื่องจากเลเซอร์เป็นแสงสีน้ำเงินซึ่งมีความยาวคลื่นสั้นกว่าค่าที่กำหนด แสงเลเซอร์จะไปกระทบกับตัวอย่าง ทำให้ตัวอย่างเรืองแสง (luminescence) ออกมาซึ่งมีพลังงานต่ำกว่าแสงเลเซอร์ (ความยาวคลื่นยาว) ผ่านไปยังกระจกสแกนนิ่ง (สามารถบิดเปลี่ยนมุมทำให้เห็นภาพได้) และผ่านไปยัง dichromatic mirror ซึ่งยอมให้ความยาวคลื่นมากผ่านได้ จากนั้นจึงเข้าสู่ตัวตรวจจับ (detector) ซึ่งเชื่อมต่อเข้ากับคอมพิวเตอร์เพื่อประมวลผลสร้างออกมาเป็นภาพ ข้อดีของการประยุกต์ใช้กล้อง CLSM คือ สามารถใช้กับตัวอย่างที่มีขนาดบางมากๆได้ และให้ภาพเป็น 3 มิติชัดเจน ให้ผลในแนวขวางได้ดีพอๆกับแนวตั้ง สามารถทดสอบได้ละเอียด



ภาพประกอบ ก-3 แผนภาพของทางเดินแสงและส่วนประกอบหลักในกล้อง CLSM

ที่มา : Claxton *et al.*, (N/A)

สถานะในการวิเคราะห์ รุ่น : FV300, Olympus, Japan

สีย้อม : Nile blue A

Scanning mode : XY

Objective lens : UPLAPO 10X

## 6. การวิเคราะห์ปริมาณน้ำด้วยเครื่องคาลฟีชเชอร์ (Karl Fischer Coulometer)



ภาพประกอบที่ ก-4 Karl Fischer Coulometer

ยี่ห้อและรุ่นของเครื่องมือ : Karl Fischer Coulometer ยี่ห้อ Mettler Toledo รุ่น DL39

สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์ : เมทานอลความเข้มข้น 99.□%

### การเตรียมสารตัวอย่างและการวิเคราะห์

กรณีสารตัวอย่างมีองค์ประกอบของน้ำเกินร้อยละ □ โดยน้ำหนัก ต้องเจือจางสารตัวอย่างด้วยเมทานอล ให้มีปริมาณน้ำน้อยกว่าร้อยละ □ โดยน้ำหนัก เนื่องจากเครื่องสามารถวิเคราะห์ได้แม่นยำในสารตัวอย่างที่มีปริมาณน้ำน้อยมากๆ และสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ควรมีค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH) ในช่วง □-7 จุดยุติของการไทเทรตของเครื่องจะมีค่าคงที่ที่แน่นอน หลังจากนั้นจึงจะนำ สารไปวิเคราะห์ได้

### วิธีการวิเคราะห์

(□) เปิดเครื่องคาลฟีชเชอร์ กดที่ปุ่ม  $\text{run}$  หน้าจอจะขึ้นคำว่า  $\text{method}$  และกดที่ปุ่ม  $\text{run}$  อีกครั้ง โดยให้เครื่อง  $\text{pretitration}$  ให้เสร็จ

(2) ดูเครื่องหมายที่หน้าจอให้อยู่ในแนวตั้งหรือแนวนอน (  $\uparrow$ ,  $\rightarrow$  ) เท่านั้นถึงเริ่มการวิเคราะห์ได้

(3) กดปุ่ม  $i$  เพื่อเช็คค่า  $\text{capacity}$  (ถ้าค่าต่ำกว่า □00 ควรเปลี่ยนน้ำยาคาลฟีชเชอร์)

(4) กดปุ่ม  $\text{run}$  จะขึ้นคำว่า  $\text{sample}$  ให้กดปุ่ม  $\text{F3}$

(□) กดที่ปุ่ม  $\text{OK}$  จำนวน 2 ครั้ง

(6) ล้างกระบอกฉีดยา (syringe) ด้วยเมทานอล และกลั้วกระบอกฉีดยาด้วยสารตัวอย่างที่เราจะวิเคราะห์

(7) ใส่สารตัวอย่างในกระบอกฉีดยาปริมาตร  มิลลิลิตร และขับปลายเข็มด้วยกระดาษทิชชู

(8) เปิดเครื่องชั่ง 4 ตำแหน่ง

(9) ชั่งทั้งกระบอกฉีดยา และกคปุ่ม tare

(10) นำกระบอกฉีดยาไปฉีดเข้าเครื่องคาลพิชเซอร์โดยหยดสารตัวอย่างประมาณ 2-3 หยด

(11) กดปุ่ม OK เพื่อให้เครื่องไทเทรต พร้อมนำกระบอกฉีดยาไปชั่งที่เครื่องชั่ง เพื่อจดน้ำหนักที่หายไป ซึ่งเป็นน้ำหนักของสารที่เราหยดลงในเครื่องคาลพิชเซอร์

(12) เครื่องคาลพิชเซอร์จะขึ้นให้ใส่น้ำหนัก และกดปุ่ม OK จะได้เปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่าง

(13) กรณีวิเคราะห์หลายครั้งให้กลับไปเริ่มวิเคราะห์ที่ข้อ (9) ใหม่ เมื่อได้จำนวนซ้ำที่เราต้องการวิเคราะห์ ให้กดปุ่ม X เพื่อดูค่าเฉลี่ยและค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (SD)

(14) ลบข้อมูลการวิเคราะห์ซ้ำทุกครั้งโดยกดปุ่ม result และเลือก statistics series กดปุ่ม OK และปุ่ม yes

(15) ปิดเครื่องโดยกดปุ่ม run ตามด้วยปุ่ม reset

\*\*\* กรณีเจือจางสารตัวอย่างด้วยเมทานอล ต้องทำการวิเคราะห์ปริมาณน้ำในเมทานอลที่ใช้เป็น ตัวเจือจาง เพื่อใช้ในการคำนวณปริมาณน้ำที่แท้จริงในสารตัวอย่าง

**สูตรการคำนวณเปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่างกรณีเจือจางสารตัวอย่างด้วยเมทานอล**

- กำหนดให้
- A ปริมาตรของสารตัวอย่างที่ใช้ในการเจือจาง
  - B ปริมาตรของเมทานอลที่ใช้ในการเจือจาง
  - C ปริมาตรรวม (สารตัวอย่าง + เมทานอล)
  - D เปอร์เซ็นต์ของน้ำในสารตัวอย่างที่ผ่านการเจือจางด้วยเมทานอล
  - E เปอร์เซ็นต์ของน้ำในเมทานอล

- หาปริมาตรรวมของน้ำทั้งหมดในสารตัวอย่างที่ผ่านการเจือจางด้วยเมทานอล

$$(D/\square{00}) \times (C) = F$$



- หาปริมาณน้ำในเมทานอล

$$(E/100) \times (B) = G$$

- หาปริมาณของน้ำเฉพาะในสารตัวอย่าง

$$F - G = H$$

ดังนั้น เปอร์เซ็นต์ของน้ำ (%w/w) ในสารตัวอย่าง =  $(H/A) \times 100$

## 7. การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Gas Chromatograph – Flame Ionization Detector (GC-FID)



ภาพประกอบที่ ก-5 Gas Chromatograph - Flame Ionization Detector (GC-FID)

ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Gas Chromatography with Flame Ionization Detector ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น 6890 ในการวิเคราะห์ในการหาชนิดและปริมาณของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันพืชใช้แล้วซึ่งเป็นวัตถุประสงค์ตั้งต้นในงานวิจัย นอกจากนี้ยังใช้ในการวิเคราะห์เพื่อหาร้อยละความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบต่อเนื่องด้วยคลื่นอัลตราโซนิกอีกด้วย

### สภาวะการทดลองของ Gas Chromatograph ยี่ห้อ Hewlett Packard รุ่น HP 6890

- Inlet temperature: 290 °C
- Detector temperature: 300 °C
- Oven initial temperature: 200 °C, hold 2 min
- Hydrogen flow: 30 mL/min
- Ramp to: 200 °C, at 20 °C/min, hold 1 min
- Oxidizer flow: 300 mL/min
- Column: Select Biodiesel for FAME, length 30 m., 320 µm I.D, 0.2 µm film thickness

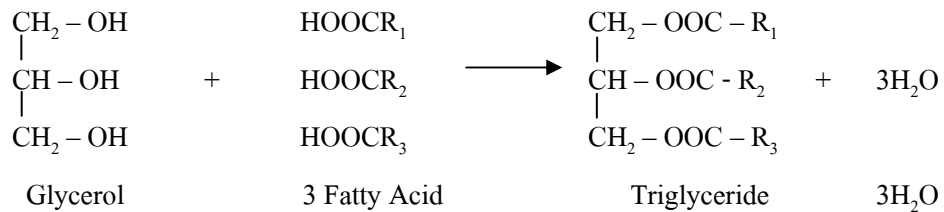
## ภาคผนวก ข

### ตัวอย่างการคำนวณ

#### 1. การคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันพืชใช้แล้ว

ในการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องนั้น จำเป็นที่จะต้องรู้องค์ประกอบทั้งทางกายภาพและทางเคมีของวัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ เพื่อประโยชน์ในการคำนวณต่างๆ เช่น คำนวณอัตราการใช้ คำนวณอัตราส่วนในการผสมสารเป็นต้น โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้สารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลเป็นน้ำมันพืชใช้แล้ว ซึ่งไม่ใช่สารบริสุทธิ์ จึงต้องมีการคำนวณน้ำหนักโมเลกุล เพื่อใช้ประโยชน์ในการทดลองต่อไป

โครงสร้างของน้ำมันและไขมัน (ไตรกลีเซอไรด์) เป็นไตรเอสเทอร์ของกลีเซอรอลกับกรดไขมัน 3 โมเลกุล (อ้างอิง) ดังภาพประกอบ ข-1



ภาพประกอบ ข-1 โครงสร้างของน้ำมันและไขมัน

จากภาพประกอบ ข-1 น้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันหรือไตรกลีเซอไรด์ จะเกิดจากน้ำหนักโมเลกุลของกลีเซอรอลรวมกับน้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันและลบออกด้วยน้ำหนักโมเลกุลของไฮโดรเจนที่ถูกตัดพันธะออกไป ดังนั้นสามารถนำมาคำนวณหาน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันพืชใช้แล้วได้จากสมการโครงสร้างของน้ำมันดังนี้

$$\begin{aligned} \text{โดยที่} \quad MW_{\text{WCO}} &= MW_{\text{G}} + 3 (MW_{\text{FA,X}}) - 3 (MW_{\text{H}}) \\ MW_{\text{FA,X}} &= \sum \left( \frac{(\% \text{FA}_i \times MW_i)}{100} \right) \end{aligned}$$

เมื่อ	$MW_{WCO}$ = น้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันพืชใช้แล้ว (กรัมต่อโมล)
	$MW_G$ = น้ำหนักโมเลกุลของกลีเซอรอล (92.09 กรัมต่อโมล)
	$MW_{FA,X}$ = น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของกรดไขมัน (กรัมต่อโมล)
	$MW_H$ = น้ำหนักโมเลกุลของน้ำ (18.01 กรัมต่อโมล)
	$\%FA_i$ = เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกรดไขมันแต่ละตัว
	$MW_i$ = น้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันแต่ละตัว (กรัมต่อโมล)

จากการวิเคราะห์ปริมาณและชนิดของกรดไขมันด้วยเครื่อง Gas Chromatography ของน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยมีรายละเอียดการคำนวณดังตารางที่ ข-1

ตารางที่ ข-1 แสดงค่าการคำนวณน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันพืชใช้แล้ว

กรดไขมัน (Fatty Acid)	น้ำหนักโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	ส่วนประกอบของกรดไขมัน (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	น้ำหนักโมเลกุล เฉลี่ยของกรดไขมัน (กรัมต่อโมล)
Caprylic acid (C8:0)	144.21	0.02	0.03
Capric acid (C10:0)	172.26	0.03	0.05
Lauric acid (C12:0)	200.32	0.21	0.42
Myristic acid (C14:0)	228.37	0.99	2.26
Palmitic acid (C16:0)	256.42	32.84	84.21
Palmitoleic acid (C16:1)	254.41	1.10	2.80
Stearic acid (C18:0)	284.48	5.84	16.61
Oleic acid (C18:1)	282.46	42.69	120.58
Linoleic acid (C18:2)	280.45	15.11	42.38
Linolenic acid (C18:3)	278.43	0.63	1.75
Eicosenoic acid (C20:1)	310.51	0.39	1.21
Nervonic acid (C24:1)	366.62	0.15	0.55
รวม		100	272.86
น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย			

หมายเหตุ: วิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันด้วยเครื่อง Gas Chromatography (GC) โดยศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

วิธีการคำนวณ

$$MW_{FA,X} = \sum \left( \frac{(0.02 \times 14421) + (0.03 \times 17226) + (0.21 \times 20032) + \dots + (0.15 \times 36662)}{100} \right)$$

$$= 272.86 \text{ กรัมต่อโมล}$$

$$\text{แทนค่า } MW_{WCO} = 92.09 + (3 \times 272.86) - (3 \times 18.01)$$

$$= 856.63 \text{ กรัมต่อโมล}$$

## 2. การคำนวณหาระยะเวลากักเก็บ (Retention Time, RT)

ขนาดบรรจุของเหลวในถังปฏิกรณ์      ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.097 เมตร  
 ความสูง      0.68 เมตร

$$\text{ดังนั้นปริมาตรของเหลวในถังปฏิกรณ์} = \pi r^2 h$$

$$= 3.14 \times \left( \frac{0.097}{2} \right)^2 \times 0.68$$

$$= 5.02 \times 10^{-3} \text{ ลบ.เมตร} = 5.02 \text{ ลิตร}$$

เมื่อหักปริมาตรของฮอร์นออก จะเหลือปริมาตรในการทำปฏิกิริยา (V) = 4.65 ลิตร

ข้อมูลต่างที่ใช้ในการคำนวณแสดงดังตารางที่ ข-2 ดังนี้

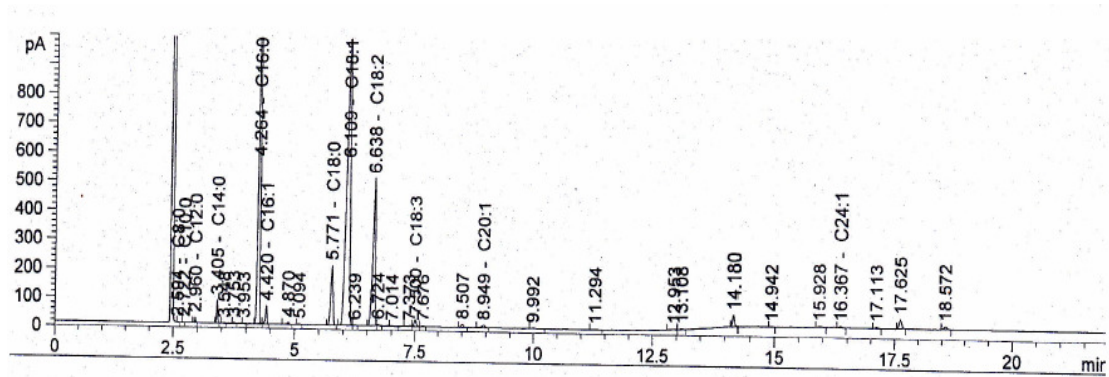
ตารางที่ ข-2 ข้อมูลดิบและค่าต่างๆ ที่ใช้ยกตัวอย่างในการคำนวณอัตราการไหลของสารตั้งต้น

ค่าในการคำนวณ	สารตั้งต้น	
	เมทานอล	น้ำมันพืชใช้แล้ว
น้ำหนักโมเลกุล(กรัม/โมล)	32	856.63
ค่าความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร)	0.791	0.91
ค่าในทฤษฎี (โมล)	6	1
ค่าในทฤษฎี (กรัม)	$6 \times 32 = 192$	$1 \times 856.63 = 856.63$
อัตราส่วนโดยปริมาตร (มิลลิลิตร/มิลลิลิตร)	$\frac{\left(\frac{192}{0.791}\right)}{\left(\frac{192}{0.791}\right) + \left(\frac{856.63}{0.91}\right)} = 0.205$	$\frac{\left(\frac{856.63}{0.91}\right)}{\left(\frac{192}{0.791}\right) + \left(\frac{856.63}{0.91}\right)} = 0.795$
ค่าที่ใช้จริง (มิลลิลิตร)	$0.205 \times 4650 = 953.25$	$0.795 \times 4650 = 3696.75$
หากต้องการระยะเวลาพักเก็บ 7 นาที ต้องป้อนสารผสมเข้าระบบด้วยอัตราการไหล (q) ดังนี้		
อัตราการไหล (ลิตร/ชั่วโมง)	$\left(\frac{953.25}{1000}\right) \times \left(\frac{60}{7}\right) = 8.17$	$\left(\frac{3696.75}{1000}\right) \times \left(\frac{60}{7}\right) = 31.69$

## ภาคผนวก ก

### โครมาโตแกรมและใบรายงานผลการทดลอง

#### 1. กราฟโครมาโตแกรมของน้ำมันพืชใช้แล้ว



ภาพประกอบที่ ๓ โครมาโตแกรมของน้ำมันใช้แล้วที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ด้วยเครื่อง GC-FID

## 2. ใบรายงานผลการวิเคราะห์ กรดไขมัน นิ สระในน้ำมันพืช ใช้ แล้ว



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
 ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110  
 Scientific Equipment Center, Prince of Songkla University  
 Central Academic Administrator Bld. Hat-Yai Campus, Songkhla 90110 Tel.0 7428 6904-7 Fax.0 7421 2813

F-RES-003T ฉบับที่ 6 บังคับใช้ 20/10/53

เลขที่ 1052/54 หน้า 1/1

### รายงานผลการทดสอบ

ชื่อและที่อยู่ลูกค้า: นางสาวรุ่งนภา แก้วมีศรี  
 สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

เลขที่ใบขอใช้บริการฯ: 1027/54

วันที่รับตัวอย่าง: 5 เมษายน 2554

วันที่ขอใช้บริการฯ: 5 เมษายน 2554

ผู้ทดสอบ: นายวิรัตน์ รอดเกลี้ยง

วันที่ทำการทดสอบ: 8 เมษายน 2554

วิธีการทดสอบ: อ้างอิง WI-RES-Wet Lab-001 และ REF-RES-007

เครื่องมือทดสอบ: -

เทคนิคการทดสอบ: Titrimetric Method (Free Fatty Acid)

สภาวะการทดสอบ: -

รายละเอียดตัวอย่าง: น้ำมันพืชใช้แล้ว จำนวน : 1 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ:

ลำดับที่	ชื่อตัวอย่าง	กรดไขมันอิสระร้อยละในรูปกรดพาลมิติก, (%RSD)*
1	น้ำมันพืชใช้แล้ว	1.23, (0.60)

\*%RSD คือ %Relative standard deviation

(นางรุสนี กุลสิทวาร)

หัวหน้าฝ่ายบริการเครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์

๑๘ เมษายน 2554

หมายเหตุ รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาเพียงบางส่วน  
 ยกเว้นทำทั้งฉบับ โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

ภาพประกอบที่ ๑ ใบรายงานผลการวิเคราะห์กรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชใช้แล้ว

ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

### 3. ใบรายงานผลการวิเคราะห์ ค่า ความหนืด ของเมทิล-เอทิล เอสเตอ



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
 ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110  
**Scientific Equipment Center, Prince of Songkla University**  
 Central Academic Administrator Bld. Hat-Yai Campus, Songkhla 90110 Tel.0 7428 6904-7 Fax.0 7421 2813

F-RES-003E Rev. 6 20/10/53

No. 2988/54 Page 1/1

#### TEST REPORT

**Customer Name and Address:** Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University  
**Test Request Form No.:** 2918/54  
**Test Item(s) Received Date:** September 16, 2011  
**Test Request Date:** September 16, 2011  
**Analyst:** Ms. Songsuda Promthong  
**Test Performed Date:** September 21, 2011  
**Test Method Used:** In house method refer to WI-RES-Visco at 40 °C-001 and REF-RES-ASTM D445-06-001  
**Test Equipment:** Viscometer at 40 °C  
**Test Technique:** Kinetic Viscosity  
**Test Condition:** Temperature at 40 °C  
**Test Item(s) Description:** Biodiesel **Quantity:** 1 sample  
**Test Result (s):**

No.	Sample Name	Viscosity at 40 °C (cSt)	%RSD*	Standard Criteria (cSt)
1	MEE	4.65	0.10	≥ 3.5 and ≤ 5.0

\* %RSD = % Relative standard deviation

(Mrs. Roosanee Kulvijitra)

Head of Research Equipment Service

September 29, 2011

Remark This test report is valid only for the tested sample.

This test report shall not be reproduced except in full, without written approval of the Scientific Equipment Center.

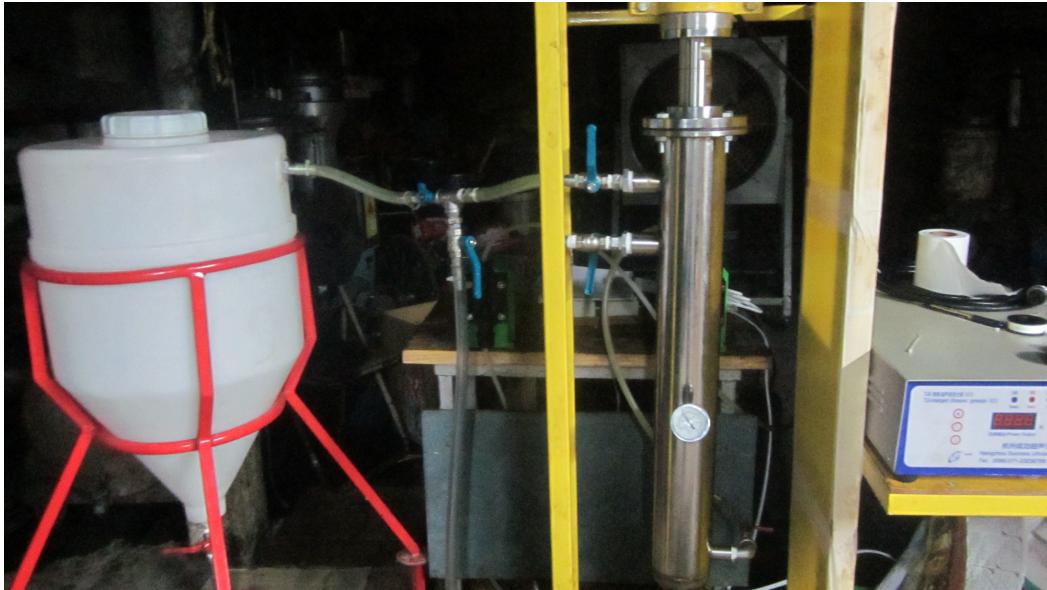
ภาพประกอบที่ ๓ ใบรายงานผลการวิเคราะห์ค่าความหนืดของเมทิล-เอทิลเอสเตอ  
 ที่สภาวะในการผลิตที่เหมาะสม



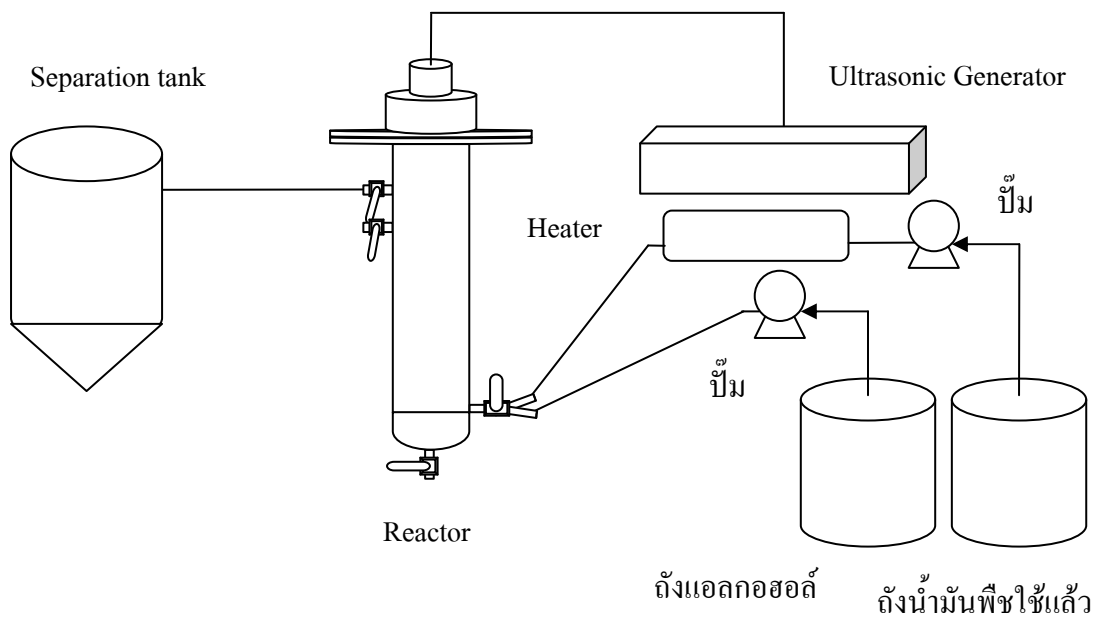


## ภาคผนวก ง

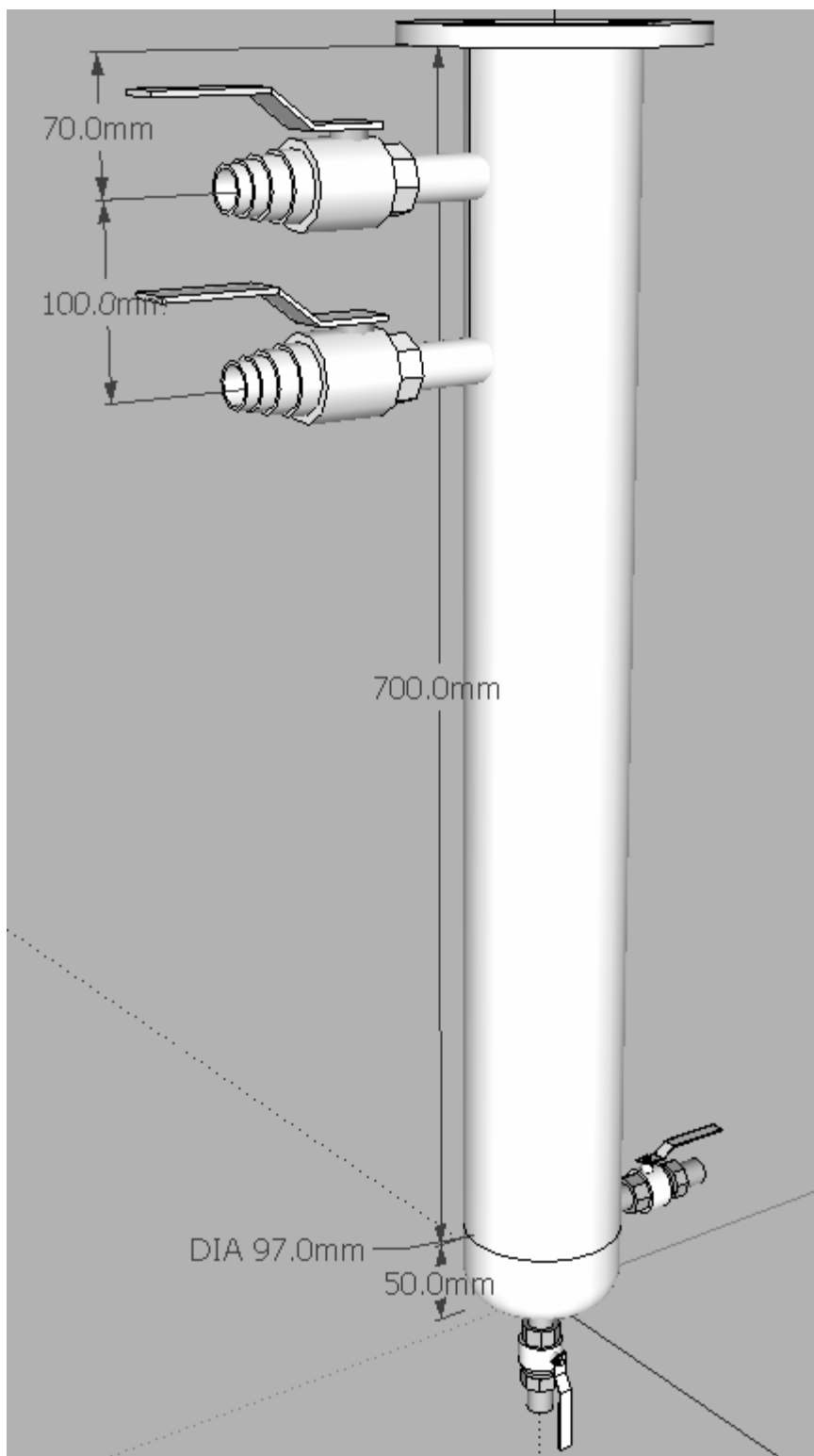
### ภาพประกอบการทดลอง



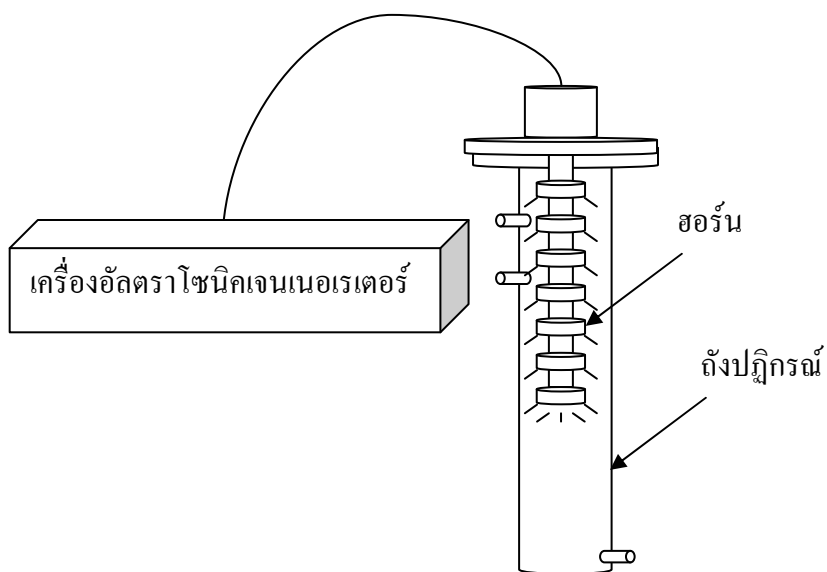
ภาพประกอบที่ ง-1 ระบบการผลิตไบโอไอโอดีเซลด้วยเครื่องอัลตราโซนิก



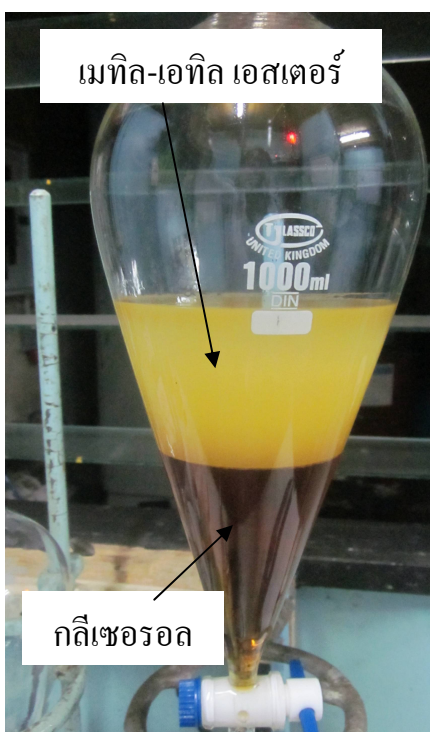
ภาพประกอบที่ ง-2 รูปประกอบระบบการผลิตไบโอไอโอดีเซลด้วยเครื่องอัลตราโซนิก



ภาพประกอบที่ ง-3 ถังปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน



ภาพประกอบที่ ง-4 การประกอบเครื่องอัลตราโซนิกเจนเนอเรเตอร์ สอรั้น และถังปฏิกรณ์



ภาพประกอบที่ ง-5 ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน



(a)



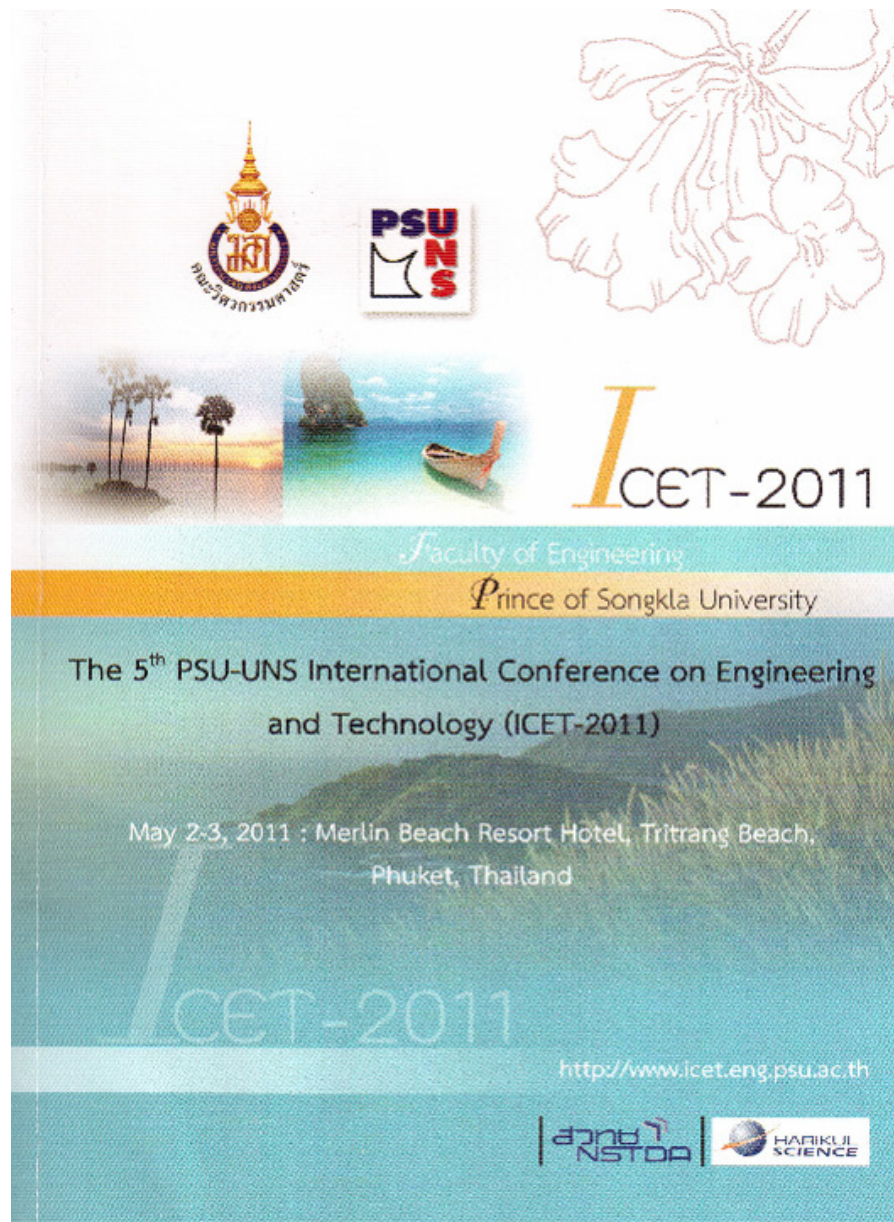
(b)

ภาพประกอบที่ ง-6 เปรียบเทียบขั้นตอนการล้างชั้นเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) ชนิด  
(a) เมทิลเอสเทอร์ (b) เมทิล-เอทิลเอสเทอร์

ภาคผนวก จ

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

เรื่อง Fatty Acid Methyl Ester Production by Ultrasound Irradiation





The 5<sup>th</sup> PSU-UNS International Conference on Engineering and Technology (ICET-2011), Phuket, May 2-3, 2011  
 Prince of Songkla University, Faculty of Engineering  
 Hat Yai, Songkhla, Thailand 90112

# Fatty Acid Methyl Ester Production by Ultrasound Irradiation

Rungnapa Keawmesri<sup>1\*</sup>, Thanet Waisuwan<sup>2</sup>, Chakrit Tongurai<sup>3</sup>  
<sup>1,2,3</sup>Prince of Songkla University, Faculty of Engineering, Thailand

\*Authors to correspondence should be addressed via email: f-e-a-r-n@hotmail.com

**Abstract:** *This research was aimed to study biodiesel production (fatty acid methyl ester) by transesterification batch process of refined palm oil with methanol (MeOH) as reactants and potassium hydroxide (KOH) as a catalyst, and investigated by using ultrasonic irradiation (400 watt, frequency 24 kHz). The optimum condition of the process was obtained as molar ratio of MeOH to oil of 6:1, KOH of 1 wt%, reaction time of 3 min, amplitude of 100% and final temperature occurred at 64°C. The results of yield and ester content were 96.46% and 97.30%, respectively. This process can enhance the production rate and performance.*

**Key Words:** *Biodiesel, Transesterification, Ultrasonic Irradiation, Methyl Ester, Taguchi Method*

## 1. INTRODUCTION

Biodiesel can be produced by the transesterification of triglycerides with alcohol, in the present of methanol (MeOH), and base catalyst into fatty acid methyl esters (FAME). Biodiesel production with conventional batch process required heating system approximately 65-70 °C and there must be mixing throughout the reaction time of 1 hour. Batch process requires large reactors and separation glycerol phase in the same tank. Longer reaction and higher operating costs [1, 7].

Ultrasonic irradiation referring to the used of cavitation for intensification of biodiesel synthesis, there are enhanced mass transfer and interphase mixing between phases and also can lower the requirement of the severity of the operating conditions in terms of temperature and pressure. Cavitation is the origin (nuclei), when it is compressed and expansion that can form bubbles, it's expansion rate is greater than the rate of compressed. Size is critical to the disintegration of implosion and causes jet at higher speeds. And this contributes to the mixing liquid. The bubbles from the ultrasonic waves are very small, it can increase surface area for reaction than the mechanical agitation up to 67 times [2]. Moreover, the temperature and pressure release came out in large quantities, and heated thoroughly all the particles in space. This resulted in a

better and improved reaction rate [3]. It therefore can concluded that biodiesel production assisted with ultrasonic irradiation has several advantages such as decreasing the irradiated reaction time [4], reduce the size of the reactor tank, lower reaction temperature, reduce the molar ratio of methanol to oil, reduction in concentration catalyst, and especially there is no need for external heat sources to support system. The properties of other fuels were the same as the standard [1, 4]. Finally, this process can enhance the production rate and performance.

This research was aimed to study the FAME production by ultrasonic irradiation for design the manufacturing process, different operating parameters used in the present work include the molar ratio of methanol to oil, concentration of catalyst, irradiation time and amplitude of ultrasonic. Develop process for production of FAME by ultrasonic irradiation in small industry.

## 2. EXPERIMENTAL

### 2.1. Materials and reagents

The refined palm oil (RPO) used in the transesterification reaction were received gratis from Specialized R&D Center for Alternative Energy from Palm Oil and Oil Crops, as the free fatty acids content in the RPO obtained was observed to be 0.13% and water content less than 0.1%. Potassium hydroxide (KOH, 95%), Methanol (MeOH, 99.5%), purchased from the P.general group Company, all reagents used in the experimental work were of commercial grade.

### 2.2. Equipment

An ultrasonic procedure model UP 400S from Hielscher ultrasonic GmbH was used to the transesterification, ultrasonic processes operate at 400 W of ultrasonic power and 24 kHz of frequency. Diameter of ultrasonic horn of 22 mm.

### 2.3. Transesterification

Transesterification reaction of RPO (FFA 0.13%). The experimental setup consist of a cylinder glass reactor of 300 g capacity with an internal diameter of 60 mm. Considering the theory of free circular jets, the angle with which they expand is 11° show in Fig. 1. and liquid bulk movement circulation loops in the vessel [5].

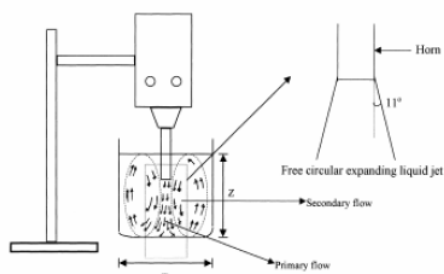


Fig. 1. Circulation loops in the vessel.

Define the diameter of reactor is 2 time of diameter of horn. With an decrease in the ratio of diameter of vessel/diameter of horn, mixing time will increased.

Table 1. The different operating parameters used in present work

Parameters	Symbol	Level 1	Level 2	Level 3
KOH amount (wt%)	A	0.5	0.75	1
Molar ratio of methanol to RPO	B	4:1	5:1	6:1
Irradiation reaction time (min)	C	3	5	7
Amplitude (%)	D	50	75	100

The experimental design used catalyst concentration (A), molar ratio of methanol to RPO (B), irradiation reaction time (C) and amplitude (D) were selected as independent variables. The levels of independent variables determined from preliminary experiments are shown value in Table 1. Horn was used to transmit the ultrasound into the liquid show in Fig. 2. with submerge depth 20 mm.

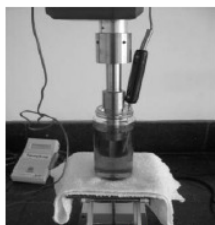


Fig. 2. Experimental setup of ultrasonic procedure.

Temperature recorded at the end of the reaction. During the experiment one can observe the formation of

flock of glycerin separation. After the end of the reaction all the liquid went to complete the phase separation about 30 minutes. The lower layer, containing glycerin, catalyst and excess methanol, was carried out glycerin. The upper layer, mainly FAME was to remove contaminants by washing and remove water content in the FAME by heating to 120 °C through 20 min.

### 2.4. Analysis

FAME in each experiment were preliminary determined by proximate analysis of the total amount of glycerides using microwave, and measuring the %yield of FAME.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Taguchi Method Orthogonal Array $L_9 (3^4)$

Investigation into experiments with a three-level-four-factor array used Taguchi Method Orthogonal Array  $L_9 (3^4)$  to design experiment. This method can reduce the number of full factorial from 81 experiments into 9 experiments. Finally, the result in Table 2. The average %FAME content (x) is 92.18 and the average %FAME yield (y) is 94.24. It can be summarized relationship each factor shown in Table 3.

Table 2. Orthogonal Array  $L_9 (3^4)$

Run No.	A	B	C	D	FAME Yield (%)	FAME content (%)
1	1	1	1	1	92.41	85.03
2	1	2	2	2	94.95	89.98
3	1	3	3	3	96.37	94.58
4	2	1	2	3	93.68	86.67
5	2	2	3	1	95.88	92.39
6	2	3	1	2	96.42	96.49
7	3	1	3	2	92.75	89.94
8	3	2	1	3	91.47	96.41
9	3	3	2	1	94.26	98.12

Table 3. Analysis of the relationship between each factor affecting %FAME content.

Factor	A	B	C	D
1	89.86	87.21	92.64	91.85
2	91.85	92.93	91.59	92.14
3	94.82	96.40	92.30	92.55
Delta	4.96	9.18	1.05	0.71
Order	2	1	3	4
Select	A3	B3	C1	D3
$\mu = x + (A3 - x) + (B3 - x) = 99.04\%$				

Result from delta factor of irradiation time and amplitude less than molar ratio and concentration of catalyst, When on increase the irradiation time and amplitude there is no change in %FAME content, are neglect to calculate  $\mu$  (%FAME content expected from experiment with the optimum condition).

Interaction graph between each factor shown in Fig. 3(a-f). Intersection of graph refer to dependent. If graph be parallel, it mean between each factor are independent.



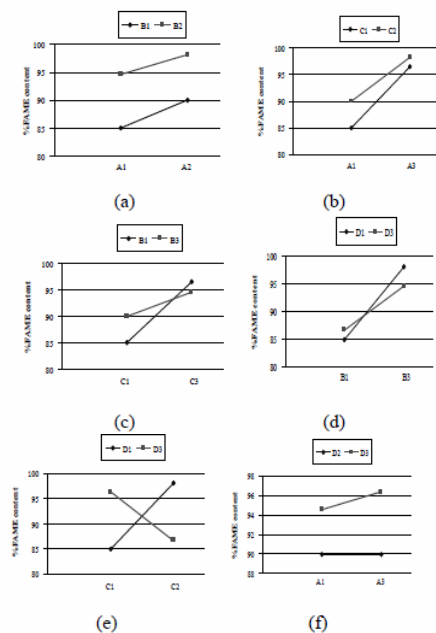


Fig. 3. Interaction graph : (a) Effect of concentration of catalyst on the methanol ratio, (b) Effect of concentration of catalyst on time, (c) Effect of time on methanol ratio, (d) Effect of methanol ratio on amplitude, (e) Effect of time on amplitude, and (f) Effect of concentration of catalyst on amplitude.

### 3.2. Effect of molar ratio of methanol to RPO

The most important variable affecting the conversion of TG (oil) to biodiesel esters is known to be the molar ratio of methanol to RPO. The results confirmed that to maximize the %FAME content, an excess of methanol over the stoichiometric ratio was required. The results have been given in Fig. 4. It has been observed that with an increase in the molar ratio from 4:1 to 6:1, the %FAME content increases. The obtained results effects of using excess methanol leading to enhanced number of cavitation events and enhanced %FAME content. A 6:1 molar ratio gave the best FAME content 96.39% and should be nearly the optimal ratio for this process.

Infurtherance, If continuous process is used can reduced molar ratio of methanol to RPO.

### 3.3. Effect of catalyst amount

The amount of catalyst used in the process was varied as 0.5, 0.75 and 1 wt%. The results is shown in the Fig. 5. It can be seen that increase in the amount of catalyst results in an increase in %FAME content. Initially, insufficiency amount of KOH results in incomplete conversion of TG into the esters as indicated from its lower %FAME content. An appropriate amount of KOH

base catalyst was 1 wt% as it gave maximum amount of %FAME content.

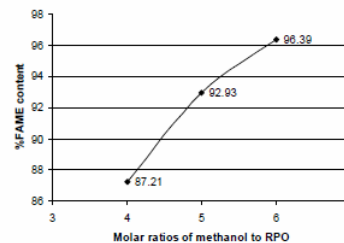


Fig. 4. Effect of molar ratios of methanol to RPO on %FAME content.

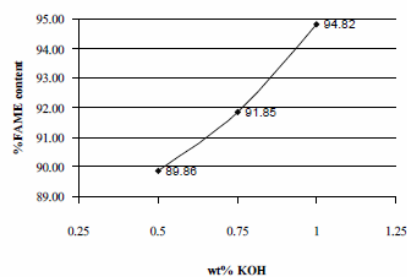


Fig. 5. Effect of amount of catalyst on %FAME content.

### 3.4. Effect of irradiation reaction time

From the results shown in Table 3, Increasing the reaction time slightly decreased %FAME content. Correspondingly, ultrasonication increases the chemical reaction speed of the transesterification. Ultrasonic irradiation reduces time from conventional 1-4 h batch process to less than 3 min.

### 3.5. Effect of ultrasonic amplitude

Experimental changes in the amplitude, is a 45%, 75% and 100%, respectively, from Table 3 showed will be seen that increasing the small implicit higher amplitude results in %FAME content increased only slightly (about 0.92%) is considered insignificant when compared to other factors. The results of amplitude 100% gave the best FAME content 92.55% should be a nearly optimal ratio for this process.

### 3.6. Confirmation run

Confirmation run condition molar ratio of MeOH to RPO of 6:1, concentration of catalyst of 1 wt%, amplitude at 100% and irradiation reaction time of 3 min. The results of %FAME yield and %FAME content were 96.46% and 97.30% ( $\mu = 99.04\%$ ), respectively. %FAME content passed the biodiesel standard. %yield is

low because the RPO in used a small amount, and weight loss in washing process.

#### 4. CONCLUSIONS

In this process, the %FAME content increased with increasing amount of catalyst and molar ratio of methanol to RPO because of excess methanol leading to enhanced number of cavitation. In addition, a reaction time of 3 min was necessary to obtain a high conversion, this process indicated that the reaction under ultrasonic irradiation are much faster than those under the conventional procedure. Moreover, further experiments could be focused in the use of mixed methanol/ethanol as reactant and use waste cooking oil as raw material for biodiesel production using ultrasonic irradiation, this can reduce raw material cost.

#### 5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors are grateful to Specialized R&D Center for Alternative Energy from Palm Oil and Oil Crops, Prince of Songkla University for financial support and a long-term research fellowship.

#### 6. REFERENCES

- [1] D. Kumar, G. Kumar, P.C.P. Singh, "Fast, easy ethanolsis of coconut oil for biodiesel production assisted by ultrasonication", *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, pp. 555-559.
- [2] L.T. Thanh, K. Okitsu, Y. Sadanaga and N. Takenaka, "Ultrasound-assited production of biodiesel fuel from vegetable oils in a small scale circulation process", *Bioresource Technology*, 2010, pp. 639-645.
- [3] K. Suslick, "The Chemical Effects of Ultrasound", *Scientific American*, 1989, pp. 80-86.
- [4] L. Teixeira, J. Assis, D. Mendonça, I. Santos, P. Guimarães, L. Pontes and J. Teixeira, "Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel", *Fuel Processing Technology*, 2009, pp. 1164-1166.
- [5] N.P. Vichare, P.R. Gogate, V.Y. Dindore and A.B. Pandit, "Mixing time analysis of a sonochemical reactor", *Ultrasonics Sonochemistry*, 2001, pp. 23-33.
- [6] L.T. Thanh, K. Okitsu, N. Takenaka and Y. Maeda, "A two-step continuous assisted production of biodiesel fule from waste cooking oils: A practical and economical approach to produce high quality biodiesel", *fule*, 2010, pp. 5394-5401.
- [7] S.M. Hingu, P.R. Gogate, V.K. Rathod, "Synthesis of biodiesel from waste cooking oil using sonochemical reactors", *Ultrasonics Sonochemistry*, 2010, pp. 827-832.

