



การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์  
คลื่นเสียงอัลตราโซนิคชนิดเคลมป์ท่อ  
Continuous Ethyl Ester Production from Palm Fatty Acid Distillate  
Using Ultrasound Clamps on a Tubular Reactor

ดุญยาววัชร พันธ์ยูโซะ  
Dunyawat Phanyusoh

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Engineering in Mechanical Engineering  
Prince of Songkla University

2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์



การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์  
คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดเคลมป์ท่อ  
Continuous Ethyl Ester Production from Palm Fatty Acid Distillate  
Using Ultrasound Clamps on a Tubular Reactor

ดุญยาวัวร์ พันธ์ยูโซ๊ะ  
Dunyawat Phanyusoh

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญา  
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเครื่องกล  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the  
Degree of Master of Engineering in Mechanical Engineering  
Prince of Songkla University

2562

ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ชื่อวิทยานิพนธ์      การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่อง  
 ปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดเคลมพ์ท้อ

ผู้เขียน                นายศุภยาวัชร พันธุ์ชูโช๊ะ

สาขาวิชา              วิศวกรรมเครื่องกล

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

.....

.....ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.กฤษ สมนึก)

(ดร.บุญรอด สัจจกุลนุกิจ)

.....กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.กฤษ สมนึก)

.....กรรมการ

(ดร.ฐานันตร์ศักดิ์ เทพญา)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยนี้เป็น  
 ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชา  
 วิศวกรรมเครื่องกล

.....

(ศาสตราจารย์ ดร.ดำรงศักดิ์ ฟาร์รุ่งสา)

คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้มาจากการศึกษาวิจัยของนักศึกษาเอง และได้แสดงความขอบคุณบุคคลที่มีส่วนช่วยเหลือแล้ว

ลงชื่อ .....

(รองศาสตราจารย์ ดร.กฤษ สมนึก)

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ลงชื่อ .....

(นายดุสิตวิชัย พันธุ์ยูโซ๊ะ)

นักศึกษา

ข้าพเจ้าขอรับรองว่า ผลงานวิจัยนี้ไม่เคยเป็นส่วนหนึ่งในการอนุมัติปริญญาในระดับใดมาก่อน และ  
ไม่ได้ถูกใช้ในการยื่นขออนุมัติปริญญาในขณะนี้

ลงชื่อ .....

(นายศุภยาวัชร พันธุ์ยูโซ๊ะ)

นักศึกษา

ชื่อวิทยานิพนธ์	การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ
ผู้เขียน	นายดุลยาวัชร พันธุ์ชูชีพ
สาขาวิชา	วิศวกรรมเครื่องกล
ปีการศึกษา	2562

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากส่วนกลั่นกรดไขมัน (palm fatty acid distillate, PFAD) ด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ซึ่งส่วนกลั่นกรดไขมันเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (refined palm oil, RPO) นิยมนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมโพลีเอทิลีน ผลิตสบู่ และจาระบี เป็นต้น น้ำมันปาล์มดิบเป็นวัตถุดิบหลักที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลภายในประเทศ แต่เพื่อหาวัตถุดิบทางเลือกชนิดอื่นๆ ส่วนกลั่นกรดไขมันเป็นวัตถุดิบที่น่าสนใจเนื่องจากมีราคาถูกกว่าน้ำมันปาล์มดิบ แต่ปัญหาหนึ่งของส่วนกลั่นกรดไขมันคือมีกรดไขมันอิสระ (free fatty acid, FFA) เป็นองค์ประกอบหลัก จึงจำเป็นต้องเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอสเทอร์ด้วยกระบวนการเอสเทอริฟิเคชัน อุปกรณ์ที่ใช้ในการผสม คือ เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ความถี่ เท่ากับ 20 kHz กำลังของคลื่น เท่ากับ 400W ติดตั้งอัลตราโซนิกแคลมป์ท้อจำนวนทั้งหมด 16 หัว และท่อผสมแบบสถิติชนิดขดเกลียวมีความยาว เท่ากับ 5 m ทำหน้าที่ผสมส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม เอทานอล และกรดซัลฟิวริก ก่อนไหลเข้าเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ โดยออกแบบการทดลองด้วยวิธีการออกแบบประสมกลาง (central composite design, CCD) และวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิคพื้นผิวตอบสนอง (response surface methodology, RSM) เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม การทดลองมี 3 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนที่ 1 เป็นกระบวนการปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ได้ศึกษาค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เมื่อช่วงของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 19.8-70.2 vol.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 0.6-7.4 vol.% และความยาวท่ออัลตราโซนิก เท่ากับ 100-700 mm จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่แนะนำของกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันขั้นตอนที่ 1 คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 46.5 vol.% กรดซัลฟิวริก เท่ากับ 0.7 vol.% และความยาวท่ออัลตราโซนิก เท่ากับ 400 mm สามารถผลิตน้ำมันลดกรดไขมันอิสระได้ความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 66.68 wt.% และปริมาณผลได้ เท่ากับ 135.25 vol.% เทียบกับส่วนกลั่นกรดไขมันเริ่มต้น จากนั้นนำน้ำมันลดกรดไขมันอิสระจากขั้นตอนที่ 1 ไปลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน เมื่อช่วงของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 26.4-93.6 vol.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก

เท่ากับ 0.6-7.4 vol.% และความยาวท่ออัลตราโซนิก เท่ากับ 100-700 mm จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่แนะนำของกระบวนการปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2 คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 57.0 vol.% กรดซัลฟิวริก เท่ากับ 2.1 vol.% และความยาวท่ออัลตราโซนิก เท่ากับ 400 mm สามารถผลิตน้ำมันลดกรดไขมันอิสระได้ความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 95.32 wt.% และปริมาณผลได้ เท่ากับ 135.41 vol.% เทียบกับส่วนกลั่นกรดไขมันเริ่มต้น ต่อมานำน้ำมันลดกรดไขมันอิสระจากขั้นตอนที่ 2 ไปผลิตไปโอดีเซลขั้นตอนที่ 3 ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อช่วงของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 2.9-17.1 vol.% และปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 1.2-6.8 g.L<sup>-1</sup> จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสม คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 14.6 vol.% และปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 3.9 g.L<sup>-1</sup> สามารถผลิตเอทิลเอสเทอร์ได้มากที่สุด เท่ากับ 98.15 wt.% และปริมาณผลได้ เท่ากับ 64.87 vol.% เทียบกับส่วนกลั่นกรดไขมันเริ่มต้น ปริมาณผลได้หลังจากผ่านกระบวนการล้าง เท่ากับ 59.13 vol.% เทียบกับส่วนกลั่นกรดไขมันเริ่มต้น ซึ่งทั้ง 3 ขั้นตอนใช้ปริมาณเอทานอลรวมทั้งหมด เท่ากับ 118.1 vol.% ปริมาณกรดซัลฟิวริกวมทั้งหมด เท่ากับ 2.8 vol.% ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์รวมทั้งหมด เท่ากับ 3.9 g.L<sup>-1</sup> และใช้เวลาทำปฏิกิริยาด้วยคลื่นเสียงรวม 40.1 s มีสารเคมีในการผลิตเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 45.93 THB.L<sup>-1</sup> และต้นทุนการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากพลังงานไฟฟ้าทั้งหมด เท่ากับ 0.81 THB.L<sup>-1</sup> ได้เอทิลเอสเทอร์ที่มีความบริสุทธิ์ เท่ากับ 98.15 wt.%

<b>Thesis</b>	Continuous ethyl ester production from palm fatty acid distillate using ultrasound clamps on a tubular reactor
<b>Author</b>	Mr. Donyawat Phanyusoh
<b>Major Program</b>	Mechanical Engineering
<b>Academic Year</b>	2019

## ABSTRACT

This research studied the ethyl ester production from palm fatty acid distillate (PFAD) using ultrasound clamps on a tubular reactor. The by-product from the refined palm oil (RPO) production process, PFAD was used as a raw material in the oleochemical industry to produce soap and grease. In Thailand the crude palm oils (CPO) are mainly used to produce biodiesel. According to seeking alternative feedstock, PFAD are cheaper than CPO, however, its property contain a high free fatty acid (FFA) content. Therefore, the FFA content in PFAD should be converted to ester using the acid-catalyzed esterification process. In the experiment equipment for first-step continuous process consisted of 5 meters of helical static mixer, and ultrasound clamp. The helical static mixer of 5 m in length was installed for premixing the PFAD, ethanol, and sulfuric acid. The ultrasound clamps has 16 units of ultrasonic clamps on a tubular reactor. Each unit was operated at a frequency of 20 kHz with 400W power. For optimizing the ester purity in each step, the central composite design (CCD) in design the experiments and the response surface methodology (RSM) were used to analyze the results. For first step esterification, three independent parameters were ethanol (19.8-70.2 vol.%), sulfuric acid (0.6-7.4 vol.%), and length of ultrasonic tubular reactor (100-700 mm). It was found that the first step recommended condition was 46.5 vol.% ethanol, 0.7 vol.% sulfuric acid, and 400 mm length of ultrasonic tubular reactor. As a result, 66.68 wt.% ester purity and 135.25 vol.% yield were achieved under suitable condition. The first-step esterified oil was then used as feedstock of second-step esterification process. Three independent parameters of second-step processes were ethanol (26.4-93.6 vol.%), sulfuric acid (0.6-7.4 vol.%), and length of ultrasonic tubular reactor (100-700 mm). It was found that the high purity of 95.32 wt.% and 135.41 vol.%



yield were achieved under the second step recommended condition was 57.0 vol.% ethanol, 2.1 vol.% sulfuric acid, and 400 mm length of ultrasonic tubular reactor. Subsequent, the second-step esterified oil was used to produce ethyl ester with third-step transesterification. For the design experiment, two independent parameters were ethanol (2.9-17.1 vol.%), and potassium hydroxide (1.2-6.8 g.L<sup>-1</sup>). It was found that the maximum ethyl ester purity was 98.15 wt.%, and yields was 64.87 vol.% PFAD under the optimum condition was 14.6 vol.% ethanol, and 3.9 g.L<sup>-1</sup> potassium hydroxide. After biodiesel purification by washing method, 98.15 wt.% of ethyl ester purity and 59.13 vol.% yields of ethyl ester were obtained. In conclusions, the total chemical consumptions were 118.1 vol.% ethanol, 2.8 vol.% sulfuric acid, 3.9 g.L<sup>-1</sup> potassium hydroxide and total residence time was 40.1 s using three step process. When consideration of production costs, 45.93 THB.L<sup>-1</sup> of chemical cost and 0.81 THB.L<sup>-1</sup> electricity cost were consumed in continuous three step process.

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.กฤษ สมนึก อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้คำแนะนำและข้อเสนอแนะในการทำวิทยานิพนธ์ จนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ดร.บุญรอด สัจจกุลนุกิจ และ ดร.ฐานันดรศักดิ์ เทพญา ที่กรุณา สละเวลามาเป็นกรรมการสอบและให้คำแนะนำที่เป็นประโยชน์จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ มากยิ่งขึ้น

ขอขอบคุณ บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์

ขอขอบคุณ สำนักนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน ที่สนับสนุนเงินจากการได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงานในการทำวิจัย

ขอขอบคุณ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่กรุณามอบทุนการศึกษาประเภททุนโครงการศิษย์ก้นกุฏิ ระดับปริญญาโท

ขอขอบคุณ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่อำนวยความสะดวกด้านเครื่องมือและสถานที่ในการทำวิจัย

ศุภยาวัชร พันธ์ชูไช้ะ

## สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(10)
รายการตาราง	(15)
รายการรูปประกอบ	(17)
สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ	(21)
บทที่	
1 บทนำ	1
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 การตรวจเอกสาร	2
1.2.1 ที่มาของส่วนกลั่นกรดไขมัน	2
1.2.2 คุณสมบัติและองค์ประกอบของส่วนกลั่นกรดไขมัน	4
1.2.3 เอทานอล	5
1.2.3.1 วัตถุดิบในการผลิตเอทานอลภายในประเทศ	6
1.2.3.2 เทคโนโลยีในการผลิตเอทานอลภายในประเทศ	6
1.2.3.3 การนำเอทานอลไปใช้ประโยชน์	8
1.2.4 การผลิตไบโอเซลจากน้ำมันชนิดกรดไขมันอิสระสูง	9
1.2.5 การผลิตไบโอดีเซลแบบกะ	10
1.2.6 การผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง	10
1.2.7 การผลิตไบโอดีเซลด้วยท่อผสมแบบสถิต	11
1.2.8 การผลิตไบโอดีเซลด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิก	12
1.2.8.1 การผลิตไบโอดีเซลด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบกะ	12
1.2.8.2 การผลิตไบโอดีเซลด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบต่อเนื่อง	13
1.3 วัตถุประสงค์	14
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	14
1.5 ขอบเขตงานวิจัย	15
2 ทฤษฎี	16
2.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	16
2.2 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเอทานอล	16

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
2.3 ท่อผสมแบบสถิต	17
2.4 คลื่นเสียงอัลตราโซนิก	18
2.5 การประยุกต์ใช้คลื่นเสียงอัลตราโซนิก	19
2.5.1 คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบอ่างล้าง	19
2.5.2 คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบโพรบ	20
2.5.3 คลื่นเสียงอัลตราโซนิกเครื่องปฏิกรณ์ชนิดแคลมป์ท่อ	21
2.6 การออกแบบการทดลองและวิธีแสดงผล	21
2.6.1 การออกแบบส่วนประสมกลาง	22
2.6.2 วิธีการแสดงผลตอบสนองแบบโครงร่างพื้นผิว	22
3 อุปกรณ์และขั้นตอนการวิจัย	23
3.1 วัตถุประสงค์และสารเคมี	23
3.1.1 วัตถุประสงค์ที่ใช้ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์	23
3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์	23
3.1.3 สารเคมีเกรดวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ห้องค้ประกอบน้ำมันพืช และไปโอดีเซล	24
3.2 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	24
3.2.1 การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วย กระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว	24
3.2.1.1 อุปกรณ์ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่น กรดไขปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบ ขั้นตอนเดียว	24
3.2.1.2 ขั้นตอนในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่น กรดไขปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบ ขั้นตอนเดียว	25
3.2.2 การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วย กระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน	26

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.2.1 อุปกรณ์ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน	26
3.2.2.2 ขั้นตอนในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน	26
3.2.3 การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ	27
3.2.3.1 อุปกรณ์ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ	27
3.2.3.2 ขั้นตอนในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ	27
3.2.3.2.1 กระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมแบบสถิตร่วมกับคลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ ขั้นตอนที่ 1	27
3.2.3.2.2 กระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ ขั้นตอนที่ 2	28
3.2.3.2.3 กระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดโพรบ ขั้นตอนที่ 3	28
3.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมัน	31
3.3.1 เทคนิคการไทเทรต	31
3.3.2 เทคนิค thin layer chromatography with flame ionization detection	31
3.4 การออกแบบการทดลอง	32

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.5 การหารูปแบบสมการทำนายความสัมพันธ์	34
4 ผลการทดลอง	36
4.1 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขปาอล์ม ด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว	36
4.2 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขปาอล์ม ด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน	39
4.2.1 ผลการทดลองเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1	39
4.2.2 ผลการทดลองเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2	44
4.3 การเปรียบเทียบปริมาณสารเคมี เวลาในการทำปฏิกิริยาและคุณสมบัติ ของไบโอดีเซลด้วยกระบวนการ single-step esterification และ double-step esterification	48
4.4 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไข ปาอล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ	50
4.4.1 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่น กรดไขปาอล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ ท่อขั้นตอนที่ 1	50
4.4.2 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่น กรดไขปาอล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ ท่อขั้นตอนที่ 2	55
4.4.3 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่น กรดไขปาอล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดโพรบ ขั้นตอนที่ 3	61
4.5 การศึกษาปริมาณการใช้สารเคมี เวลาทำปฏิกิริยา และปริมาณผลได้ของ การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาอล์มด้วยเครื่อง ปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ	64
4.5.1 ปริมาณสารและเวลาทำปฏิกิริยา	64
4.5.2 ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์	67
4.6 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของไบโอดีเซลตามมาตรฐาน	70

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
4.7 การวิเคราะห์ด้านเศรษฐศาสตร์	70
4.7.1 ต้นทุนวัตถุดิบและสารเคมี	70
4.7.2 ต้นทุนอัตราการใช้ไฟฟ้า	70
5 บทสรุปและข้อเสนอแนะ	74
5.1 บทสรุป	74
5.1.1 สภาพที่เหมาะสมในการผลิตเอทิลเอสเทอร์	74
5.1.2 ปริมาณการใช้สารเคมี เวลาทำปฏิกิริยา และปริมาณผลได้	74
5.1.3 คุณสมบัติของเอทิลเอสเทอร์	75
5.1.4 ต้นทุนในการผลิตเอทิลเอสเทอร์	75
5.2 ข้อเสนอแนะ	75
บรรณานุกรม	77
ภาคผนวก	81
ก ตัวอย่างการคำนวณ	82
ข การออกแบบการทดลอง	84
ค ผลการวิเคราะห์หาค่าประกอบของน้ำมัน	90
ง ขั้นตอนการพิจารณาค่าทางสถิติของสมการทำนายความสัมพันธ์	94
จ ตารางแจกแจงแบบเอฟ	102
ฉ ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซล	104
ช ผลการวิเคราะห์	108
ซ การเผยแพร่ผลงานวิชาการ	114
ประวัติผู้เขียน	138

## รายการตาราง

ตารางที่		หน้า
1.1	ปริมาณการผลิตน้ำมันปาล์มของประเทศในภูมิภาคอาเซียน	4
1.2	การประมาณค่าปริมาณการผลิตส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มของประเทศในภูมิภาคอาเซียน	4
1.3	คุณสมบัติทางกายภาพของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม	5
1.4	องค์ประกอบกรดไขมันของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม	5
1.5	ปริมาณการผลิตเอทานอลจำแนกตามวัตถุดิบ	6
1.6	ปริมาณวัตถุดิบที่ใช้ผลิตเอทานอล	6
3.1	ช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว	33
3.2	ช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน	33
3.3	ช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดเคลมพ์ท้อ	34
4.1	ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว	37
4.2	ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบกะแบบขั้นตอนเดียว	38
4.3.	การออกแบบและผลการทดลองในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1	41
4.4	ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการที่ 4.4	42
4.5	การออกแบบและผลการทดลองในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2	45
4.6	ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการที่ 4.6	46
4.7	เปรียบเทียบปริมาณสารเคมี เวลาในการทำปฏิกิริยาและคุณสมบัติของไบโอดีเซลของกระบวนการ single-step esterification กับ double-step esterification	49
4.8	ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดเคลมพ์ท้อ ขั้นตอนที่ 1	52
4.9	ค่าทางสถิติของขั้นตอนที่ 1 (สมการที่ 4.8)	53
4.10	สภาวะที่เหมาะสมและสภาวะที่แนะนำของขั้นตอนที่ 1	55



### รายการตาราง (ต่อ)

ตารางที่		หน้า
4.11	ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ชั้นตอนที่ 2	57
4.12	ค่าทางสถิติของชั้นตอนที่ 2 (สมการที่ 4.10)	58
4.13	สภาวะที่เหมาะสมและสภาวะที่แนะนำของชั้นตอนที่ 2	60
4.14	ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ชั้นตอนที่ 3	62
4.15	ค่าทางสถิติของชั้นตอนที่ 3 (สมการที่ 4.12)	63
4.16	ปริมาณการใช้สารเคมีและเวลาทำปฏิกิริยาของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ	65
4.17	ปริมาณผลได้ของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ	67
4.18	คุณสมบัติของเอทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ	71
4.19	ต้นทุนสารเคมีที่ใช้ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ	72
4.20	ต้นทุนจากพลังงานไฟฟ้าที่ใช้การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ	73

## รายการรูปประกอบ

รูปที่		หน้า
1.1	ส่วนกลั่นกรดไขมันพาล์ม (PFAD ) (ก) PFAD ที่อุณหภูมิห้อง 30°C (ข) PFAD ที่อุณหภูมิ 43°C	3
1.2	แผนผังแสดงที่มาของส่วนกลั่นกรดไขมันพาล์ม	3
1.3	แสดงกระบวนการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาล	8
1.4	เครื่องปฏิกรณ์ spiral	11
1.5	ชุดทดลองลดกรดไขมันอิสระด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบกะ	12
1.6	ชุดการทดลองสำหรับการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิก	13
1.7	เครื่องปฏิกรณ์แบบเกลียวร่วมกับคลื่นเสียงอัลตราโซนิก	14
2.1	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยแอลกอฮอล์	16
2.2	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเอทานอล	17
2.3	ท่อผสมแบบสถิต (ก) ใ้ท่อผสม mixing elements (ข) ใ้ท่อภายในท่อสแตนเลส 304L (ค) แบบร่างใ้ท่อผสม	17
2.4	การเกิดฟองอากาศในของเหลวและการระเบิดภายใน	19
2.5	เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบอ่างน้ำ	20
2.6	เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบโพรบ	20
2.7	เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบท่อ	21
2.8	การออกแบบส่วนประสมกลางสำหรับ 3 ตัวแปร	22
2.9	ภาพ 3 มิติของผลตอบสนองแบบโครงสร้างพื้นผิว (ก) response surface plot (ข) contour plot and response surface plot	22
3.1	ส่วนกลั่นกรดไขมันพาล์ม (PFAD) (ก) PFAD ที่อุณหภูมิห้อง 30°C (ข) PFAD ที่อุณหภูมิ 43°C	23

### รายการรูปประกอบ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
3.2	แผนภาพชุดทดลองผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีแบบกะ	25
3.3	แผนผังเครื่องผลิตเอทิลเอสเทอร์จากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มแบบต่อเนื่องด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ	30
4.1	แสดง contour plot ระหว่างความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์กับตัวแปรอิสระของปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันแบบกะแบบขั้นตอนเดียว (ก) เอทานอลกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ข) กรดซัลฟิวริกกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ค) เอทานอลกับซัลฟิวริก	39
4.2	กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระต่าง ๆ ในกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1 (ก) ปริมาณเอทานอลและกรดซัลฟิวริก (ข) ปริมาณเอทานอลและเวลาในการทำปฏิกิริยา (ค) ปริมาณกรดซัลฟิวริกและเวลาในการทำปฏิกิริยา	43
4.3	กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระต่าง ๆ ในกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2 (ก) ปริมาณเอทานอลและกรดซัลฟิวริก (ข) ปริมาณเอทานอลและเวลาในการทำปฏิกิริยา (ค) ปริมาณกรดซัลฟิวริกและเวลาในการทำปฏิกิริยา	47
4.4	แสดงวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ของกระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน (ก) ส่วนกลั่นกรดไขปาล์มที่อุณหภูมิ 30 °C (ข) น้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 (ค) ไบโอดีเซลดิบ (ง) ไบโอดีเซลบริสุทธิ์จากส่วนกลั่นกรดไขปาล์ม	48
4.5	กราฟแสดงความสัมพันธ์ของเอทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน	48

### รายการรูปประกอบ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.6	กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระต่างๆในขั้นตอนที่ 1 (ก) ปริมาณเอทานอลและความท้อของอัลตราโซนิก (ข) ปริมาณกรดซัลฟิวริกและความท้อของอัลตราโซนิก (ค) ปริมาณเอทานอลและกรดซัลฟิวริก	54
4.7	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเอทานอลและความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ของขั้นตอนที่ 1	55
4.8	กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระต่างๆในขั้นตอนที่ 2 (ก) ปริมาณเอทานอลและความท้อของอัลตราโซนิก (ข) ปริมาณกรดซัลฟิวริกและความท้อของอัลตราโซนิก (ค) ปริมาณเอทานอลและกรดซัลฟิวริก	59
4.9	กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเอทานอลและความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ของขั้นตอนที่ 2	60
4.10	กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระปริมาณเอทานอลและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในขั้นตอนที่ 3	63
4.11	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์และเวลาทำปฏิกิริยาของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ	64
4.12	วัตถุดิบตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ (ก) ส่วนกลั่นกรดไขปาล์มที่อุณหภูมิ 30°C (ข) ส่วนกลั่นกรดไขปาล์มที่อุณหภูมิ 43°C (ค) น้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 (ง) น้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 (จ) เอทิลเอสเทอร์ดิบและสบู่ (ฉ) เอทิลเอสเทอร์บริสุทธิ์จากส่วนกลั่นกรดไขปาล์ม	66
4.13	แผนภาพสมดุลปริมาตรของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ	68

## รายการรูปประกอบ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.14	แผนภาพสมดุลมวลของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรด ไซปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ	69

## สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ

คำย่อ/ตัวย่อ	ชื่อเต็มภาษาอังกฤษ	ชื่อเต็มภาษาไทย
AED	acoustic energy density	ความหนาแน่นพลังงานของคลื่นเสียงอัลตราโซนิก
AV	acid value	ค่าความเป็นกรด
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OK	potassium ethoxide	โพแทสเซียมเอทอกไซด์
CCD	central composite design	-
cm	centimeter	เซนติเมตร
CO	carbon monoxide	ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์
CO <sub>2</sub>	carbon dioxide	ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์
CPO	crude palm oil	น้ำมันปาล์มดิบ
DG	diglyceride	ไดกลีเซอไรด์
E	ethanol	เอทานอล
EE	ethyl ester	เอทิลเอสเทอร์
ETBE	ethyl tertiary butyl ether	เอทิลเทอเทียรีบิวทิลอีเทอร์
EtOH	ethanol	เอทานอล
FAAE	fatty acid alkyl esters	แอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน
FFA	free fatty acid	กรดไขมันอิสระ
g	gram	กรัม
g.L <sup>-1</sup>	gram per liter	กรัมต่อลิตร
GC	gas chromatography	-
h	hour	ชั่วโมง
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	sulfuric acid	กรดซัลฟิวริก
HT	heater	ฮีตเตอร์
k	number of variable	จำนวนตัวแปรอิสระ
K	potassium hydroxide	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
kg	kilogram	กิโลกรัม
kHz	kilohertz	กิโลเฮิรต์
KOH	potassium hydroxide	โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
kW	kilowatt	กิโลวัตต์

## สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ (ต่อ)

คำย่อ/ตัวย่อ	ชื่อเต็มภาษาอังกฤษ	ชื่อเต็มภาษาไทย
L	length of US reactor	ความยาวท่ออัลตราโซนิก
L	liter	ลิตร
L.h <sup>-1</sup>	liter per hour	ลิตรต่อชั่วโมง
L.min <sup>-1</sup>	liter per minute	ลิตรต่อนาที
m	meter	เมตร
min	minute	นาที
MG	monoglyceride	โมนอกลิเซอไรด์
mgKOH.g <sup>-1</sup>	milligram potassium hydroxide per gram	มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม
MHz	megahertz	เมกะเฮิรต์
mL	milliliter	มิลลิลิตร
mL.min <sup>-1</sup>	milliliter per minute	มิลลิลิตรต่อนาที
mm	millimeter	มิลลิเมตร
MCPO	mixed crude palm oil	น้ำมันปาล์มดิบหีบรวม
mol.L <sup>-1</sup>	mole per liter	โมลต่อลิตร
MPa	megapascal	เมกะปาสคาล
MTBE	methyl tertiary butyl ether	เมทิลเทอเทียรีบิวทิลอีเทอร์
NO <sub>x</sub>	nitrogen oxide	ไนโตรเจนออกไซด์
P	pump	ปั๊ม
PFAD	palm fatty acid distillate	กรดไขมันปาล์ม
ppm	parts per million	หนึ่งในล้านส่วน
R <sup>2</sup>	coefficient of multiple determination	สัมประสิทธิ์การตัดสินใจเชิงซ้อน
rpm	revolution per minute	รอบต่อนาที
RPO	refined palm oil	น้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์
RSM	response surface methodology	วิธีพื้นผิวตอบสนอง
s	second	วินาที
S	sulfuric acid	กรดซัลฟิวริก

## สัญลักษณ์คำย่อและตัวย่อ (ต่อ)

คำย่อ/ตัวย่อ	ชื่อเต็มภาษาอังกฤษ	ชื่อเต็มภาษาไทย
S	sampling	เก็บตัวอย่าง
SM	static mixer	ท่อผสมสถิต
T	reaction time	เวลาทำปฏิกิริยา
T	tank	ถัง
TC	temperature control	ตัวควบคุมอุณหภูมิ
TG	Triglyceride	ไตรกลีเซอไรด์
THB	Thai baht	บาท
TLC-FID	thin layer chromatography with flame ionization detection	-
UG	ultrasonic generator	แหล่งกำเนิดคลื่นเสียงอัลตราโซ นิก
UI	ultrasonic intensity	กำลังของคลื่นเสียงอัลตราโซนิค ต่อพื้นที่การปล่อยคลื่น
US	ultrasound	คลื่นเสียงอัลตราโซนิค
USDA	United States Department of Agriculture	กระทรวงเกษตรสหรัฐอเมริกา
v	valve	วาล์ว
V	volume	ปริมาณของต่าง
vol.%	percentage by volume	ร้อยละโดยปริมาตร
W	watt	วัตต์
W.cm <sup>-2</sup>	watts per centimeter squared	วัตต์ต่อตารางเซนติเมตร
wt.%	percentage by weight	ร้อยละโดยน้ำหนัก
°	degree	องศา
°C	degree Celsius	องศาเซลเซียส



## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 บทนำต้นเรื่อง

ปัจจุบันราคาเชื้อเพลิงฟอสซิลภายในประเทศมีราคาลดลง เพื่อเป็นการรองรับสภาวะราคาเชื้อเพลิงฟอสซิลที่สูงขึ้นในอนาคตเหมือนกับที่เคยเกิดขึ้นในอดีต จึงได้มีการค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับพลังงานทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล ไบโอดีเซลจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่เกิดจากทรัพยากรหมุนเวียนที่มีอยู่ภายในประเทศ เช่น น้ำมันพืช และไขมันสัตว์ ซึ่งไบโอดีเซลมีคุณสมบัติการเผาไหม้ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล สามารถใช้ทดแทนกันได้โดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ (Boffito et al., 2013; Somnuk et al., 2013; Praptijanto et al., 2015) เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและลดการปล่อยก๊าซที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม (Boffito et al. 2013; Andrade-Tacca et al., 2014; Hayyan et al., 2014; Mostafaei et al., 2015; Noipin and Kumar, 2015; Praptijanto et al., 2015) สำหรับประเทศไทยการผลิตไบโอดีเซลนิยมใช้น้ำมันปาล์มดิบเป็นวัตถุดิบหลักในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยในปี พ.ศ. 2561 สามารถผลิตน้ำมันปาล์มดิบได้ 2.9 ล้านตัน (USDA, 2019) ดังนั้นการนำน้ำมันปาล์มดิบมาผลิตเป็นไบโอดีเซลปริมาณมากเกินไป จะทำให้ปริมาณน้ำมันปาล์มดิบที่ใช้เพื่อการบริโภคในตลาดการค้ามีปริมาณลดลงจนถึงขั้นขาดแคลนได้ จึงมีการศึกษาผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นบริสุทธิ์น้ำมันปาล์มดิบ คือ ส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม (palm fatty acid distillate, PFAD) เพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มเป็นวัตถุดิบที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมโพลิเอสเตอร์และมีความต่ำ สามารถนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซลได้ แต่ส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มมีกรดไขมันอิสระ (free fatty acid, FFA) เป็นองค์ประกอบหลักจึงจำเป็นต้องเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอสเทอร์ด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Pisarello et al., 2010; Somnuk et al., 2013; Andrade-Tacca et al., 2014; Hayyan et al., 2014; Praptijanto et al., 2015; Hykkerud and Marchetti, 2016; Oliveira et al., 2017) ในงานวิจัยนี้ได้ใช้แอลกอฮอล์ในการผลิตไบโอดีเซลคือ เอทานอล ซึ่งเอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่สามารถผลิตได้จากผลผลิตทางการเกษตรภายในประเทศ เช่น อ้อย มันสำปะหลัง และกากน้ำตาล เป็นต้น (ธนาकरแห่งประเทศไทย, 2019) เป็นการนำวัตถุดิบซึ่งเป็นทรัพยากรจากพลังงานหมุนเวียนมากกว่าการใช้เมทานอลซึ่งได้มาจากกระบวนการกลั่นปิโตรเลียม แม้ปัจจุบันราคาเอทานอลภายในประเทศมีราคาสูงกว่าเมทานอลและความสามารถในการทำปฏิกิริยาของเอทานอลดีน้อยกว่าเมทานอล แต่เอทานอลสามารถผลิตได้

ภายในประเทศ ไม่ต้องนำเข้ามาจากต่างประเทศ เป็นการเพิ่มทางเลือกในการผลิตไบโอดีเซลจากทรัพยากรที่มีภายในประเทศไทย และไบโอดีเซลประเภทเอทิลเอสเทอร์มีเลขซีเทนสูงกว่าไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์

สำหรับวัตถุประสงค์และแนวคิดของงานวิจัยนี้ คือ ต้องการทราบถึงสภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยกระบวนการแบบต่อเนื่อง ซึ่งใช้อุปกรณ์ผสม คือ เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ซึ่งเทคโนโลยีคลื่นเสียงอัลตราโซนิกคาดว่าช่วยลดระยะเวลาในกระบวนการผลิต ลดปริมาณสารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และลดต้นทุนต่อหนึ่งหน่วยเอทิลเอสเทอร์หรือน้ำมันไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขมันที่ผลิตได้ โดยคลื่นเสียงอัลตราโซนิกจะทำให้เกิดปรากฏการณ์แคปพิเทชัน (cavitation) ทำให้ของเหลวผสมกันได้ดี ช่วยเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ใบกวนในการผสม เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิก ชนิดแคลมป์ท้อจะลดปัญหาการชำรุดเนื่องจากการกัดกร่อน หลีกเลี่ยงการปนเปื้อนของเครื่องปฏิกรณ์และสามารถควบคุมอัตราการไหลได้ งานวิจัยนี้มีตัวแปรอิสระคือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และความยาวของท่ออัลตราโซนิก ที่ส่งผลต่อความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์

## 1.2 การตรวจเอกสาร

### 1.2.1 ที่มาของส่วนกลั่นกรดไขมัน

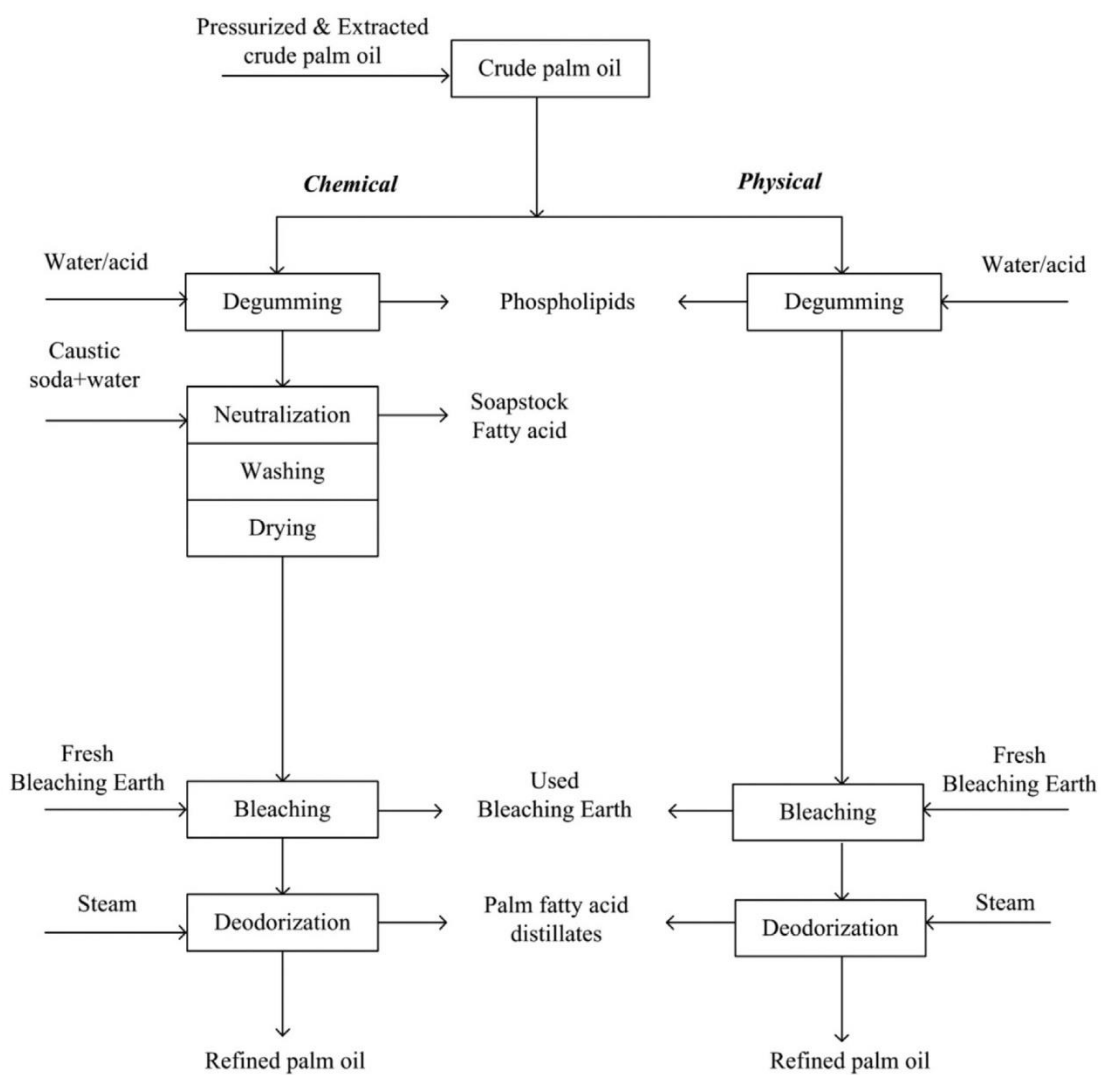
ส่วนกลั่นกรดไขมัน (PFAD) ได้มาจากกระบวนการสกัดน้ำมันปาล์มดิบเป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ มีลักษณะทางกาย คือ เป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง 30°C และมีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 43°C ดังแสดงในรูปที่ 1.1 ผลปาล์มที่ผ่านกระบวนการสกัดน้ำมันปาล์มและการที่บจะได้น้ำมันปาล์มดิบออกมา และเมื่อนำน้ำมันปาล์มดิบมาเข้ากระบวนการกลั่นบริสุทธิ์ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือน้ำมันปาล์มกลั่นบริสุทธิ์ (refined palm oil, RPO) ดังแสดงในรูปที่ 1.2 (Kantama et al., 2015) และผลพลอยได้ของกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลสำหรับงานวิจัยนี้ คือ ส่วนกลั่นกรดไขมัน (palm fatty acid distillate, PFAD) ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมโอเลโอเคมีคอล อุตสาหกรรมผลิตสบู่ และอุตสาหกรรมผลิตจารบี ส่วนกลั่นกรดไขมันเป็นส่วนกลั่นที่เลือกราคาที่ต่ำกว่าน้ำมันปาล์มดิบที่จะสามารถนำมาผลิตไบโอดีเซลได้ เพราะส่วนกลั่นกรดไขมันไม่นิยมนำมาบริโภคเป็นอาหารและอีกทั้งยังเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันพืชบริสุทธิ์อยู่แล้ว



(ก)

(ข)

รูปที่ 1.1 ส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม (PFAD) (ก) PFAD ที่อุณหภูมิห้อง 30°C, (ข) PFAD ที่อุณหภูมิ 43°C



รูปที่ 1.2 แผนผังแสดงที่มาของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม (Kantama et al., 2015)

น้ำมันปาล์มมีปริมาณการผลิตจำนวนมากอยู่ในแถบภูมิภาคอาเซียนซึ่งได้แก่ประเทศอินโดนีเซีย มาเลเซีย และไทย ดังแสดงในตารางที่ 1.1 น้ำมันปาล์มดิบที่ถูกนำมาเข้ากระบวนการกลั่นบริสุทธิ์จะได้ปริมาณ PFAD ประมาณ 4 wt.% ของปริมาณน้ำมันปาล์ม (Gapor Md Top, 2010) เช่น ในปี พ.ศ.2561 ประเทศไทยสามารถผลิตน้ำมันปาล์มได้ 2.9 ล้านตัน และสามารถประมาณค่าปริมาณของ PFAD ได้ประมาณ 116,000 ตัน ดังแสดงในตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.1 ปริมาณการผลิตน้ำมันปาล์มของประเทศในภูมิภาคอาเซียน (หน่วย : ตัน) (USDA, 2019)

ประเทศ	พ.ศ. 2557	พ.ศ. 2558	พ.ศ. 2559	พ.ศ. 2560	พ.ศ. 2561
อินโดนีเซีย	33,000,000	32,000,000	36,000,000	39,500,000	41,500,000
มาเลเซีย	19,879,000	17,700,000	18,858,000	19,683,000	21,000,000
ไทย	2,068,000	2,100,000	2,500,000	2,780,000	2,900,000

ตารางที่ 1.2 การประมาณค่าปริมาณการผลิตส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มของประเทศในภูมิภาคอาเซียน (หน่วย : ตัน)

ประเทศ	พ.ศ. 2557	พ.ศ. 2558	พ.ศ. 2559	พ.ศ. 2560	พ.ศ. 2561
อินโดนีเซีย	1,320,000	1,280,000	1,440,000	1,580,000	1,660,000
มาเลเซีย	795,160	708,000	754,320	787,320	840,000
ไทย	82,720	84,000	100,000	111,200	116,000

#### 1.2.2 คุณสมบัติและองค์ประกอบของ PFAD

ณัฐพล (2017) ได้ทำการศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพของ PFAD พบว่าส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มมีปริมาณของกรดไขมันอิสระ (free fatty acids, FFA) ประมาณ 90.609 wt.% ดังแสดงในตารางที่ 1.3 นอกจากนี้ Kantama et al. (2015) ได้ทำการศึกษาองค์ประกอบกรดไขมันของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มดังแสดงตารางที่ 1.4

ตารางที่ 1.3 คุณสมบัติทางกายภาพของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม (ณัฐพล, 2017)

คุณสมบัติ	
Mean molecular weight (g.mol <sup>-1</sup> )	265.5
Density (kg.L <sup>-1</sup> ) at 60°C	0.861
Free fatty acid (wt.%)	90.609
Triglyceride (wt.%)	1.312
Diglyceride (wt.%)	2.332
Monoglyceride (wt.%)	4.792
Ester (wt.%)	0.955

ตารางที่ 1.4 องค์ประกอบกรดไขมันของส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม (Kantama et al., 2015)

Fatty acid	Profile	Content (wt.%)
Lauric acid	(C12:0)	0.18
Myristic acid	(C14:0)	1.04
Palmitic acid	(C16:0)	48.3
Stearic acid	(C18:0)	4.41
Oleic acid	(C18:1)	35.1
Linoleic acid	(C18:2)	9.23
Arachidic acid	(C20:0)	0.29
Others		14.5

### 1.2.3 เอทานอล

เอทานอล (ethanol) หรือเอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) เป็นสารประกอบอินทรีย์ที่ประกอบด้วย คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน สามารถละลายในน้ำได้ดีและสารละลายอินทรีย์อื่นๆ เป็นเชื้อเพลิงที่สามารถผลิตได้จากวัสดุทางการเกษตร และพืชที่มีแป้งหรือน้ำตาลเป็นองค์ประกอบ เช่น กากน้ำตาล อ้อย และมันสำปะหลัง สามารถนำไปผสมในน้ำมันเบนซินใช้เป็นเชื้อเพลิงเพื่อเติมในเครื่องยนต์เชื้อเพลิงชนิดนี้ เรียกว่า แก๊สโซฮอล์ เป็นพลังงานทางเลือกที่สามารถใช้ทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงได้อย่างยั่งยืน เพราะเป็นพลังงานหมุนเวียนซึ่งผลิตจากพืชที่ปลูกได้ในประเทศไทย เอทานอลเกรดเชิงการค้า (commercial grade) มีด้วยกัน 2 ชนิด คือ เอทานอลความเข้มข้น 95.6 vol.% (hydrous ethanol) และเอทานอลความเข้มข้น 99.5 vol.% หรือเอทานอลปราศจากน้ำ (anhydrous ethanol)

### 1.2.3.1 วัตถุดิบในการผลิตเอทานอลภายในประเทศ

ประเทศไทยเป็นประเทศเกษตรกรรมจึงมีพืชหลายชนิดที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตเอทานอลได้ เช่น อ้อย มันสำปะหลัง ข้าวโพด ข้าวฟ่างหวาน เป็นต้น แต่เมื่อพิจารณาความคุ้มค่าทางด้านเศรษฐศาสตร์ วัตถุดิบหลักในอุตสาหกรรมเอทานอลในปัจจุบันประกอบด้วยกากน้ำตาล และมันสำปะหลัง ซึ่งมีปริมาณเพียงพอใช้เพื่อการผลิตเอทานอล แต่ต้องมีการแบ่งน้ำอ้อยจากการผลิตน้ำตาลบางส่วนมาทำการผลิตเอทานอลแทน

สำหรับปริมาณการผลิตเอทานอลของไทยปี พ.ศ. 2561 มีปริมาณ 4.02 ล้านลิตรต่อวัน (ธนาคารกรุงศรีอยุธยา, 2019) โดยเป็นเอทานอลที่ผลิตจากกากน้ำตาลและน้ำอ้อย 1,048.83 ล้านลิตร และจากมันสำปะหลัง 436.01 ล้านลิตร คิดเป็นสัดส่วน 71:29 ของผลิตรวม สำหรับปริมาณวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเอทานอล พบว่าในปี 2561 ใช้กากน้ำตาล 4.075 ล้านตัน น้ำอ้อย 0.953 ล้านตัน และมันสำปะหลัง 2.729 ล้านตัน (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2019) ดังแสดงในตารางที่ 1.5 และ ตารางที่ 1.6

ตารางที่ 1.5 ปริมาณการผลิตเอทานอลจำแนกตามวัตถุดิบ (ล้านลิตร)

วัตถุดิบ	พ.ศ. 2557	พ.ศ. 2558	พ.ศ. 2559	พ.ศ. 2560	พ.ศ. 2561
กากน้ำตาล/น้ำอ้อย	760.43	827.81	813.42	938.49	1,048.83
มันสำปะหลัง	297.87	345.98	400.15	522.64	436.01
รวมทั้งหมด	1,058.30	1,173.79	1,213.57	1,461.13	1,484.84

ตารางที่ 1.6 ปริมาณวัตถุดิบที่ใช้ผลิตเอทานอล (ตัน)

วัตถุดิบ	พ.ศ. 2557	พ.ศ. 2558	พ.ศ. 2559	พ.ศ. 2560	พ.ศ. 2561
กากน้ำตาล	2,895,081	3,165,801	3,145,702	3,616,699	4,075,328
น้ำอ้อย	882,046	914,704	787,136	948,789	953,494
มันสำปะหลัง	1,864,640	2,165,803	2,504,939	3,271,695	2,729,444
รวมทั้งหมด	5,641,767	6,246,308	6,437,777	7,837,183	7,758,266

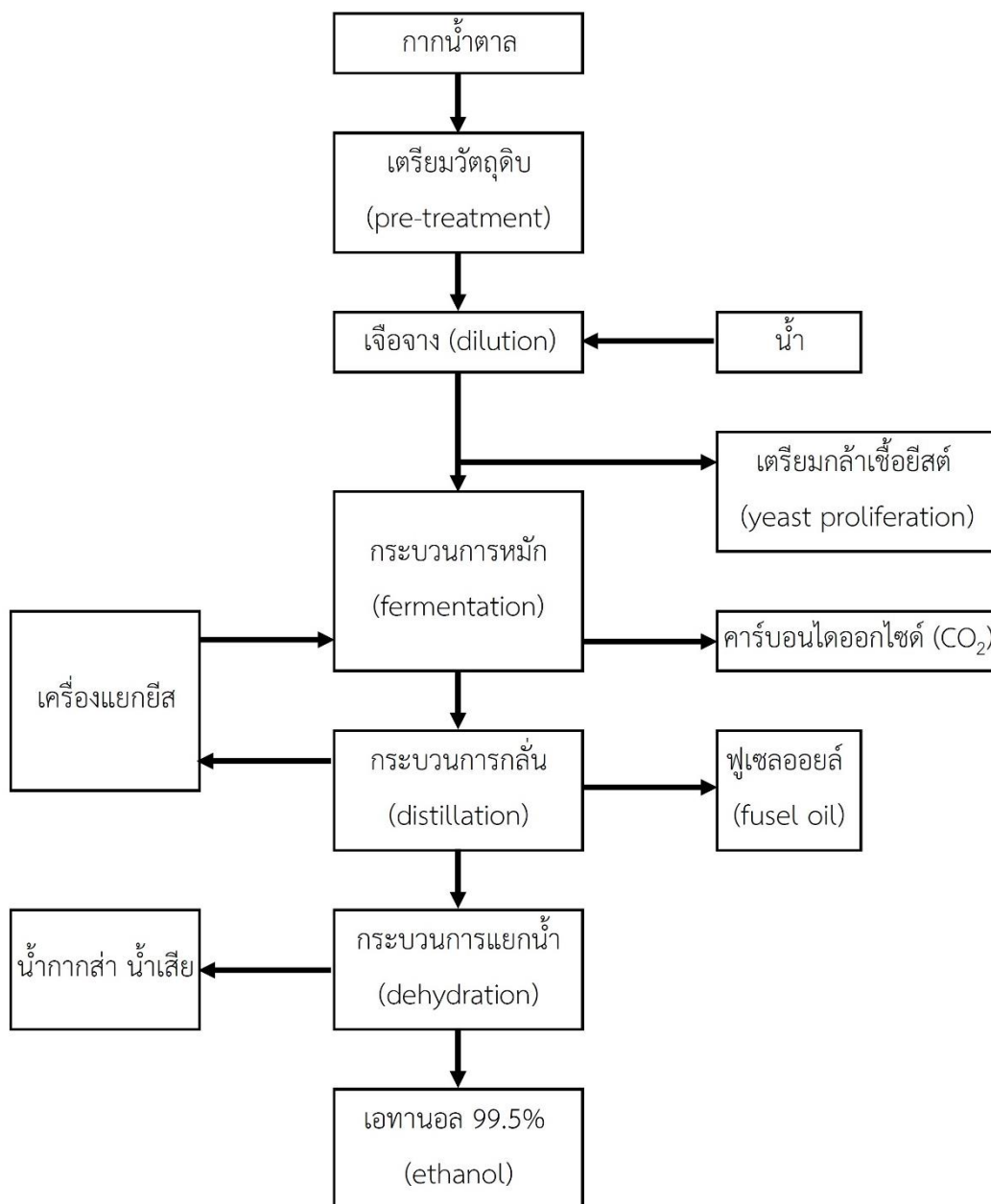
### 1.2.3.2 เทคโนโลยีในการผลิตเอทานอลภายในประเทศ

กระบวนการผลิตเอทานอล ประกอบด้วยกระบวนการเตรียมวัตถุดิบสำหรับผลิตเอทานอล กระบวนการหมักและการแยกผลิตภัณฑ์เอทานอลและการทำให้บริสุทธิ์ ซึ่งในขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบประเภทแป้งหรือเซลลูโลส เช่น มันสำปะหลัง จะต้องนำไปผ่านกระบวนการย่อยแป้งหรือเซลลูโลสให้เป็นน้ำตาลก่อนด้วยการใช้กรดหรือเอนไซม์ ส่วนวัตถุดิบประเภทน้ำตาล เช่น

กากน้ำตาล และน้ำอ้อย ต้องปรับความเข้มข้นให้เหมาะสมก่อนจึงจะนำไปหมักได้เลย ในกระบวนการหมักจะเปลี่ยนน้ำตาลให้เป็นแอลกอฮอล์โดยใช้เชื้อจุลินทรีย์ ซึ่งส่วนใหญ่จะใช้ยีสต์ การเลือกใช้ชนิดของเชื้อจุลินทรีย์ที่เหมาะสมกับวัตถุดิบที่นำมาหมัก จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการหมัก ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการหมัก คือ เอทิลแอลกอฮอล์ หรือเอทานอล น้ำหมักที่ได้จากกระบวนการหมัก จะนำมาแยกเอทานอลออกโดยใช้กระบวนการกลั่นลำดับส่วนซึ่งสามารถแยกเอทานอลให้ได้ความบริสุทธิ์ประมาณ 95 vol.% จากนั้นจึงเข้าสู่กระบวนการในการแยกน้ำโดยใช้ molecular sieve separation เอทานอลที่ความบริสุทธิ์ 95 vol.% จะผ่านเข้าไปในหอดูดซับที่บรรจุตัวดูดซับที่บรรจุตัวดูดซับประเภทซีโอไลต์ โมเลกุลของเอทานอลจะไหลผ่านช่องว่างของซีโอไลต์ออกไปได้ แต่โมเลกุลของน้ำจะถูกดูดซับไว้ ทำให้เอทานอลที่ไหลออกไปมีความบริสุทธิ์มากขึ้น 99.5 vol.% ส่วนซีโอไลต์ที่ดูดซับน้ำไว้จะถูกทำให้กลับคืนสู่สภาพเดิม (regenerate) โดยการไล่ไอน้ำออก

ปัจจุบันการผลิตเอทานอลในประเทศไทย จะใช้วัตถุดิบ เช่น มันสำปะหลัง อ้อย และกากน้ำตาล ซึ่งกากน้ำตาลเป็นผลพลอยได้จากโรงงานผลิตน้ำตาลจากอ้อย และยังเป็นวัตถุดิบหลักในการนำมาผลิตเอทานอลของประเทศไทย เช่น ในปี พ.ศ. 2561 กากน้ำตาลถูกนำมาผลิตเป็นเอทานอลมีปริมาณ เท่ากับ 4,075,328 ตัน หรือ คิดเป็น 52.5 % ของวัตถุดิบทั้งหมด ดังแสดงในตารางที่ 1.6

ในการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาล ดังแสดงในรูปที่ 1.3 เริ่มจากการนำกากน้ำตาลมาเจือจางด้วยการผสมกับน้ำ แล้วหมักด้วยยีสต์ระยะเวลาประมาณ 48 h ซึ่งกระบวนการดังกล่าวจะเกิดก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เมื่อหมักแล้วจะส่งเข้าหอกลั่นข้างด้านหลัง ขณะที่มีการกลั่นส่วนคงเหลือจากการกลั่นจะมียีสต์ปนอยู่ด้วยซึ่งจะมีการนำยีสต์กลับเข้าสู่กระบวนการหมักอีกครั้ง หลังจากที่ยีสต์แล้วจะได้แอลกอฮอล์ 95% และจะถูกส่งไปตามท่อเพื่อจัดเก็บในถังรวม จากนั้นจะนำเป็นวัตถุดิบตั้งต้น โดยนำมาผ่านกระบวนการแยกน้ำเพื่อให้ได้แอลกอฮอล์ 99.5% ต่อไปรวมระยะเวลาการผลิตประมาณ 72 h



รูปที่ 1.3 แสดงกระบวนการผลิตเอทานอลจากกากน้ำตาล

### 1.2.3.3 การนำเอทานอลไปใช้ประโยชน์

- 1) เอทานอลที่ใช้รับประทานได้โดยตรง ส่วนใหญ่จะถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมสุรา เครื่องสำอาง และเวชภัณฑ์
- 2) เอทานอลที่ไม่ได้ใช้รับประทานโดยตรง สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมทางการแพทย์ อุตสาหกรรมเส้นใย และโลหะ



3) เอทานอลที่มีความบริสุทธิ์ 99.5% สามารถนำไปใช้ทำเป็นเชื้อเพลิงได้ 3 รูปแบบ ได้แก่ (1) ใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงโดยตรงเพื่อทดแทนน้ำมันเบนซินและน้ำมันดีเซล (2) ใช้ผสมกับน้ำมันเบนซิน เรียกว่า แก๊สโซฮอล์ (gasohol) หรือผสมกับน้ำมันดีเซลเรียกว่า ดีโซฮอล์ (diesohol) (3) ใช้เป็นสารเพิ่มค่าออกเทนของน้ำมันให้กับเครื่องยนต์ โดยเปลี่ยนรูปเอทานอลมาเป็นสาร ETBE (ethyl tertiary butyl ether) สามารถทดแทนสาร MTBE (methyl tertiary butyl ether) นอกจากนี้หากพิจารณาในเรื่องเศรษฐกิจ ประโยชน์ของการใช้เอทานอลเป็นพลังงานทดแทนมีดังนี้ 1) ลดการนำเข้าสารเพิ่มค่าออกเทนจากต่างประเทศ ใช้ทดแทนสาร Methyl tertiary butyl ether (MTBE) ,2) แก้ปัญหาผลผลิตทางการเกษตรล้นตลาด อาทิ อ้อย มันสำปะหลัง โดยจำหน่ายได้ในราคาที่ดีขึ้น และ 3) การสร้างความมั่นคงทางด้านพลังงานจากการใช้วัตถุดิบที่ผลิตได้เองในภายในประเทศ

#### 1.2.4 การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันชนิดกรดไขมันอิสระสูง

สำหรับวัตถุดิบหรือน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง ก่อนนำวัตถุดิบไปผลิตไบโอดีเซล จะต้องทำการลดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันให้เหลือน้อยกว่า 1 wt.% เนื่องจากกรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างเกิดเป็นสบู่ ทำให้กระบวนการสังเคราะห์เอสเทอร์ได้ยากและได้ร้อยละผลได้ต่ำ หลังจากลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันแล้วนำน้ำมันมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างจำพวกมอนอกลิเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นเอสเทอร์ Soysuwan and Somnuk (2015) ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขมันโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน วัตถุดิบที่ใช้คือส่วนกลั่นกรดไขมันซึ่งเป็นวัตถุดิบที่มีค่าความเป็นกรดไขมันอิสระสูง จำเป็นต้องนำส่วนกลั่นกรดไขมันมาลดค่าความเป็นกรดโดยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน วิธีการคือนำส่วนกลั่นกรดไขมันผสมกับเมทานอลและใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ควบคุมอุณหภูมิโดยการใช้เครื่อง circulating hot water bath และเก็บตัวอย่างที่เวลาต่างๆ จากนั้นตรวจสอบความบริสุทธิ์โดยการใช้เครื่อง TLC/FID แล้วใช้วิธี response surface methodology (RSM) ในการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดคือ ส่วนกลั่นกรดไขมัน 100 wt.% เมทานอล 100.6 wt.% กรดซัลฟิวริก 9.4 wt.% เวลา 91.5 min และที่อุณหภูมิทำปฏิกิริยา 60°C ได้น้ำมันไบโอดีเซลความบริสุทธิ์ 97.028 wt.% ซึ่งในการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันอิสระสูงได้มีที่มวิจัยศึกษา เช่น Zanuttini et al. (2014) ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันจากน้ำมันปาล์มกับเอทานอลโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันปาล์มที่ใช่มาจากต้นปาล์มสายพันธุ์ *Butia yatay* ซึ่งนิยมปลูกในทวีปอเมริกาใต้ น้ำมันชนิดนี้มีค่าความเป็นกรดอยู่ระหว่าง 109-140 mgKOH.g<sup>-1</sup> และมีฟอสฟอรัสอยู่ในน้ำมัน 600 ppm ขั้นตอนในการผลิตไบโอดีเซล เริ่มแรกใช้วิธี degumming เพื่อลดความเข้มข้นของ

พอสฟอรัส จากนั้นใช้วิธีปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันกับเอทานอลโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อลดความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ ทำปฏิกิริยากันด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบกะปริมาตร 250 mL จากนั้นใช้วิธีปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นเอทิลเอสเทอร์ โดยในการวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และประเภทของแอลกอฮอล์ที่มีต่อค่าความเป็นกรด และเปรียบเทียบระหว่างปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันชั้นเดียว กับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน 2 ชั้นตอน ผลการวิจัยพบว่าเมื่อความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาแปรผกผันกับค่าความเป็นกรด และช่วยลดเวลาการเกิดปฏิกิริยาให้น้อยลง ใช้แสดงการเปรียบเทียบประเภทของแอลกอฮอล์พบว่าเมทานอลสามารถลดค่าความเป็นกรดได้ดีกว่าเอทานอล และการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน 2 ชั้นตอนสามารถลดค่าความเป็นกรดได้มากกว่าการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันชั้นตอนเดียว

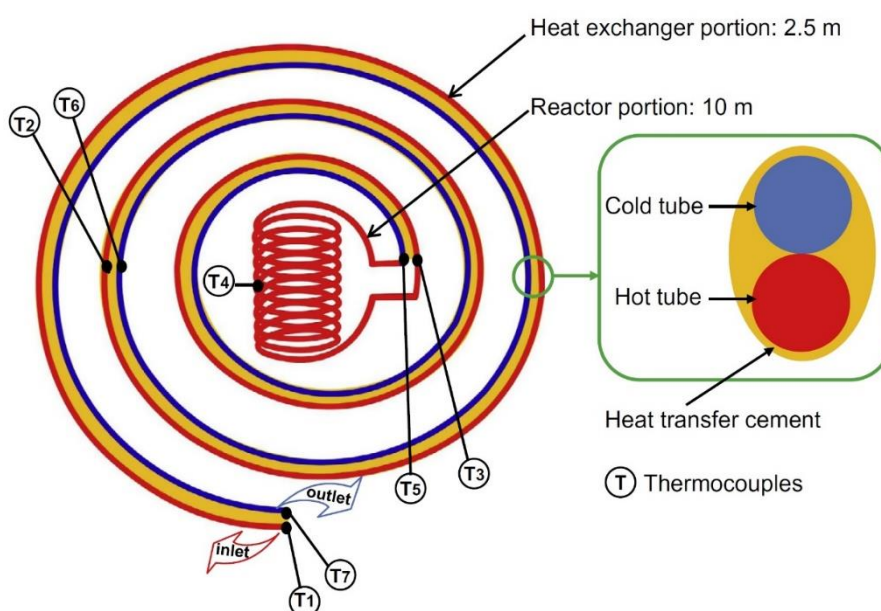
#### 1.2.5 การผลิตไบโอดีเซลแบบกะ

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบกะ (batch process) เป็นการนำสารตั้งต้นทั้งหมดป้อนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ แล้วจึงเริ่มทำปฏิกิริยา เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนด จากนั้นนำสารผสม (สารตั้งต้นที่เหลืออยู่และผลิตภัณฑ์) ออกจากเครื่องปฏิกรณ์ โดยทั่วไปจะใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนโดยมีใบกวนช่วยในการกวนสารทำปฏิกิริยากัน ทำให้มีอุณหภูมิและมีความเข้มข้นของสารผสมเท่ากันตลอดภายในเครื่องปฏิกรณ์ Pisarello et al. (2010) ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบที่มีค่าความเป็นกรดสูงด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วัตถุดิบ คือ น้ำมันดอกทานตะวันและน้ำมันมะพร้าว ใช้แอลกอฮอล์ที่ต่างกัน 3 ชนิดเพื่อเปรียบเทียบ คือ เมทานอล เอทานอล (anhydrous ethanol) และเอทานอล 96% ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการศึกษาพบว่าปริมาณของกรดซัลฟิวริกและปริมาณของแอลกอฮอล์มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยา และค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลเป็นฟังก์ชันของเวลา ผลจากชนิดของแอลกอฮอล์ที่ต่างกันพบว่า เมทานอลสามารถทำปฏิกิริยาลดค่าความเป็นกรดได้ดีกว่าเอทานอล และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาของเอทานอลที่อุณหภูมิ 70°C ทำปฏิกิริยาลดค่าความเป็นกรดได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ 60°C แสดงว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยา

#### 1.2.6 การผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้กระบวนการแบบกะมีข้อด้อยเมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการแบบต่อเนื่อง (continuous process) คือเครื่องปฏิกรณ์ถังกวนแบบกะต้องมีปริมาตรที่มีขนาดใหญ่กว่าเมื่อเทียบกับปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ ใช้เงินลงทุนที่มากกว่า มีความแตกต่างด้าน

คุณภาพของผลิตภัณฑ์ในแต่ละกะ ทั้งยังสิ้นเปลืองพลังงานและแรงงานอีกด้วย กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องเป็นการนำสารตั้งต้นป้อนเข้าที่ทางเข้าของเครื่องปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่อง และได้ผลิตภัณฑ์ไหลออกมาอย่างต่อเนื่องที่ทางออก Farobie et al. (2015) ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันคาโนลา (canola oil) กับเอทานอล โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ spiral ดังแสดงในรูปที่ 1.4 ที่ความดัน 20 MPa พบว่าเงื่อนไข อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเอทานอล เท่ากับ 1:40 ที่อุณหภูมิ เท่ากับ 350°C ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 30 min ผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 93.7%



รูปที่ 1.4 เครื่องปฏิกรณ์ spiral

### 1.2.7 การผลิตไบโอดีเซลด้วยท่อผสมแบบสเถิต

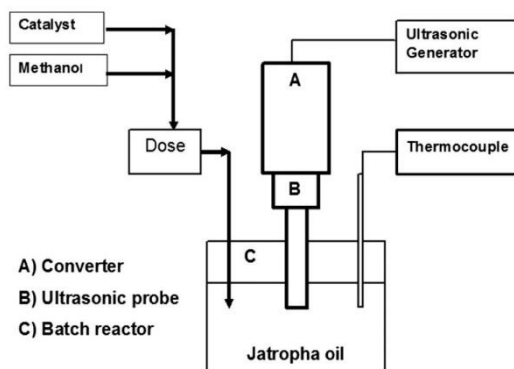
เทคโนโลยีที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล นอกจากใช้ใบกวนในการช่วยผสมแล้ว ยังมีการนำท่อผสมแบบสเถิตมาประยุกต์ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล Sungwornpatansakul et al. (2013) ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการผลิตไบโอดีเซลด้วยท่อผสมแบบสเถิต โดยเปรียบเทียบเทคโนโลยีการผสม 2 วิธี คือ ใช้ใบกวนช่วยในการกวนผสมแบบกะ และใช้ท่อผสมแบบสเถิตช่วยในการผสมแบบต่อเนื่อง ใช้วัตถุดิบและสารเคมี คือ น้ำมันข้าวโพด และเมทานอล ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ท่อผสมแบบสเถิตมีประสิทธิภาพในการผสมดีกว่า เนื่องจากเมทานอลสามารถกระจายตัวในน้ำมันได้ดีกว่า และขนาดหยดของเมทานอลมีขนาดเล็กกว่า นอกจากนี้การใช้ท่อผสมแบบสเถิตในการผลิตไบโอดีเซลยังใช้เวลาในการผลิตที่เร็วกว่าการใช้ใบกวน

### 1.2.8 การผลิตไบโอดีเซลด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิก

ในปัจจุบันได้มีการวิจัยทำการศึกษากันอย่างแพร่หลายสำหรับการนำคลื่นเสียงอัลตราโซนิกมาประยุกต์ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล จากการค้นคว้าข้อมูลงานวิจัยสามารถแบ่งออกเป็น 2 กลุ่ม คือ การผลิตไบโอดีเซลด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบกะ และการผลิตไบโอดีเซลด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบต่อเนื่อง

#### 1.2.8.1 การผลิตไบโอดีเซลด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบกะ

Andrade-Tacca et al. (2014) ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันสบูดำด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้คลื่นเสียงอัลตราโซนิกโดยตรง ใช้เมทานอลในการผสมและใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ชุดทดลองดังแสดงในรูปที่ 1.5 โดยตัวแปรที่ศึกษา คือ เวลาในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เวลาของปฏิกิริยาที่เริ่มเข้าสู่สมดุล อุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด ปริมาณไอโอดีน ความหนืด ความหนาแน่น และปริมาณของน้ำที่เกิดขึ้น จากผลการศึกษาพบว่าระบบดังกล่าวสามารถเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ได้เท่ากับ 99.35% ที่เงื่อนไขการเติมสารผสมเมทานอลกับกรดซัลฟิวริกปริมาณ 5 mL ต่อครั้ง เติมทั้งหมด 20 ครั้ง ที่อุณหภูมิ 108.9-120°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 167.39 min เอสเทอร์ที่ได้มีค่าความกรดเท่ากับ 0.24 mgKOH.g<sup>-1</sup> และมีปริมาณของน้ำเท่ากับ 0.3 wt.% นอกจากนี้ยังมีที่มงานวิจัยของ Hayyan et al. (2014) ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มคุณภาพต่ำด้วยปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันโดยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิก จากผลการศึกษาพบว่าได้เงื่อนไขที่ดีที่สุด คือ ปริมาณกรดซัลฟิวริก 2% อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 10:1 และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 50°C กรดไขมันอิสระของน้ำมันปาล์มลดลงจาก 20% เหลือน้อยกว่า 3%

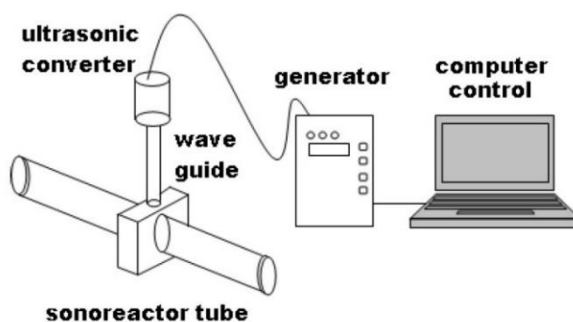


รูปที่ 1.5 ชุดทดลองลดกรดไขมันอิสระด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบกะ

(Andrade-Tacca et al., 2014)

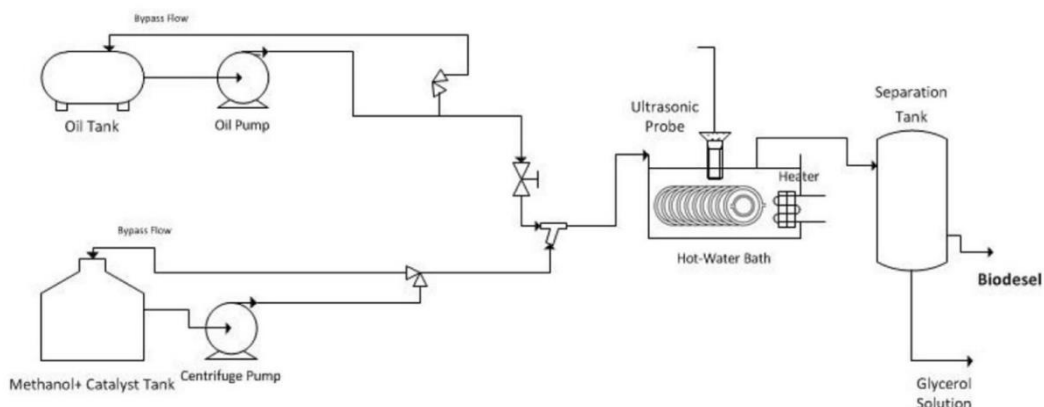
### 1.2.8.2 การผลิตไบโอดีเซลด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบต่อเนื่อง

Soon et al. (2013) ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบหนีบบนผนังท่อ ชุดการทดลองดังแสดงในรูปที่ 1.6 คลื่นเสียงอัลตราโซนิกช่วยให้กระบวนการผสมระหว่างน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์เปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ ใช้ระยะเวลาที่สั้น โดยทำให้ของเหลวเคลื่อนที่เร็ว เกิดปรากฏการณ์แคปเวิตชัน และของเหลวแตกตัวเป็นฟอง ผลการทดลองที่ดีที่สุดคือการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบหนีบบนท่อใช้เวลา เท่ากับ 3 นาที สามารถทำปฏิกิริยาเปลี่ยนให้เป็นเอสเทอร์ได้ เท่ากับ 90% เงื่อนไขที่ใช้คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน เท่ากับ 12:1, กรดซัลฟิวริก เท่ากับ 1.25 wt.% และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 64°C และมีทีมงานวิจัยของ Delavari et al. (2015) ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องจากน้ำมันทอดที่ใช้แล้วด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบเกลียวโดยใช้คลื่นเสียงอัลตราโซนิก ดังแสดงในรูปที่ 1.7 จากผลการศึกษาพบว่าใช้กำลังคลื่นเสียงอัลตราโซนิก 1500W, ท่อเกลียวมีความยาว เท่ากับ 20 m ซึ่งติดตั้งอยู่ในอ่างน้ำร้อนควบคุมอุณหภูมิ เท่ากับ 45°C ที่เงื่อนไขอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน เท่ากับ 8.6:1 , ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5 wt.%, อัตราการไหล 1 L.min<sup>-1</sup> และเวลาในการทำปฏิกิริยา 150 s สามารถได้ผลได้ของปฏิกิริยามีค่ามากกว่า 90%



รูปที่ 1.6 ชุดการทดลองสำหรับการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิก

(Soon et al., 2013)



รูปที่ 1.7 เครื่องปฏิกรณ์แบบเกลียวร่วมกับคลื่นเสียงอัลตราโซนิก (Delavari et al., 2015)

จากการทบทวนเอกสารข้างต้นสรุปว่า ในปัจจุบันได้มีงานวิจัยการผลิตไบโอดีเซลกันอย่างแพร่หลาย โดยมีการนำเทคโนโลยีต่างๆ มาช่วยในการผลิต แต่ยังไม่มีการวิจัยที่นำส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม ซึ่งมีกรดไขมันอิสระสูงมากกว่า 80 wt.% และเอทานอล มาผลิตเป็นไบโอดีเซลประเภทเอทิลเอสเทอร์โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ด้วยเหตุผลข้างต้นจึงนำมาสู่การศึกษาในงานวิจัยนี้

### 1.3 วัตถุประสงค์

เพื่อหาเงื่อนไขที่เหมาะสมในการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มแบบต่อเนื่องด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ให้มีค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์สูงกว่า 96.5 wt.%

### 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.4.1 ได้สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ

1.4.2 ได้เอทิลเอสเทอร์จากส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์มที่มีความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์มากกว่า 96.5 wt.%

## 1.5 ขอบเขตงานวิจัย

1.5.1 ส่วนกลั่นกรดไขมันมีค่ากรดไขมันอิสระมากกว่า 80 wt.%

1.5.2 ทดสอบกระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากส่วนกลั่นกรดไขมันแบบต่อเนื่องด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ที่มีกำลังการผลิต  $20 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  โดยควบคุมความถี่เท่ากับ  $20 \pm 2 \text{ kHz}$  และกำลังของคลื่นเสียงอัลตราโซนิก เท่ากับ 400W

1.5.3 ตัวแปรที่ต้องการศึกษา เช่น ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และความยาวของท่ออัลตราโซนิก

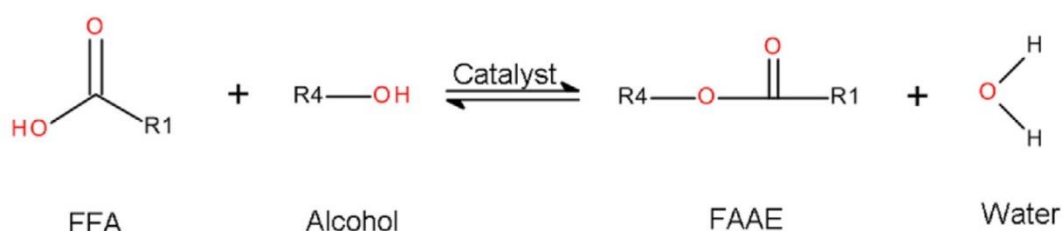
1.5.4 ทดสอบหาเงื่อนไขที่เหมาะสมของระบบผลิตเอทิลเอสเทอร์จากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ โดยสามารถผลิตเอทิลเอสเทอร์ที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 96.5 wt.% และมีค่าต้นทุนต่ำ

## บทที่ 2

### ทฤษฎี

#### 2.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกริยาระหว่างกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกริยา ผลลัพธ์ที่ได้คือ เอสเทอร์และน้ำ ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกริยาแบบผันกลับได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 ปฏิกริยานี้จะเปลี่ยนกรดไขมันอิสระของน้ำมันให้เป็นเอสเทอร์ หรือเป็นปฏิกริยาที่สามารถช่วยลดกรดไขมันอิสระของน้ำมันที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูง

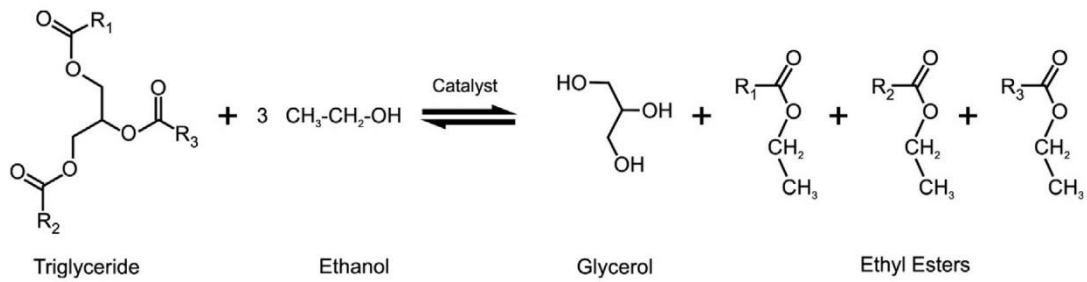


รูปที่ 2.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันด้วยแอลกอฮอล์ (Hykkerud and Marchetti, 2016)

#### 2.2 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเอทานอล

ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นกระบวนการเคลื่อนย้ายหมู่เอสเทอร์หรือแอลกอฮอล์ไลซิส เป็นปฏิกริยาแบบผันกลับได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดยไตรกลีเซอไรด์จะทำปฏิกริยากับแอลกอฮอล์เกิดเป็นเอสเทอร์และกลีเซอรอล กระบวนการนี้เป็นที่นิยมใช้เพื่อปรับปรุงคุณภาพเชื้อเพลิงโดยเฉพาะการลดค่าความหนืดของน้ำมันพืช หรือไขมันสัตว์ เพื่อผลิตเป็นไบโอดีเซล ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถทำปฏิกริยาที่ความดันบรรยากาศ และในการทำปฏิกริยาควรควบคุมอุณหภูมิไม่สูงเกินกว่าจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ หากทำปฏิกริยาที่อุณหภูมิต่ำแล้วจะทำให้ปฏิกริยาเกิดขึ้นได้ช้า ดังนั้นจึงต้องใช้ตัวเร่งปฏิกริยาเพื่อเร่งอัตราการเกิดของปฏิกริยาให้ดำเนินไปข้างหน้าได้เร็วขึ้น และควรเพิ่มปริมาณของแอลกอฮอล์ตั้งต้นให้เกินพอจากทฤษฎีเพื่อให้สมดุลของปฏิกริยาเลื่อนไปทางผลลัพธ์มากขึ้น

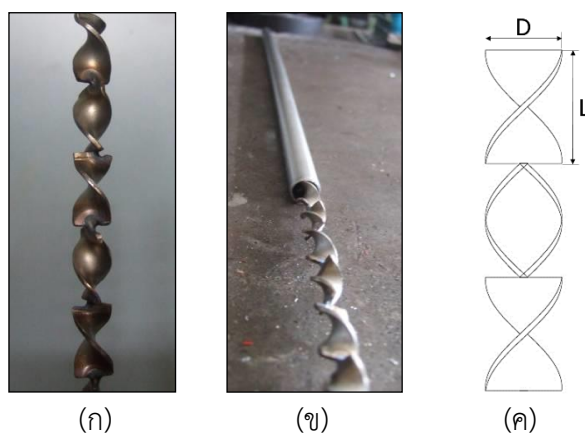




รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเอทานอล (Oliveira et al., 2017)

### 2.3 ท่อผสมแบบสถิต

ท่อผสมแบบสถิต (static mixer) เป็นอุปกรณ์ที่ช่วยในการผสมโดยไม่มีชิ้นส่วนใดเคลื่อนไหวหรือรู้จักในชื่อ motionless mixer ท่อผสมแบบสถิตจะถูกติดตั้งภายในท่อดังแสดงในรูปที่ 2.3 ข้อดีของท่อผสมแบบสถิตเมื่อเปรียบเทียบกับถังปฏิกรณ์แบบกวน คือ ต้องการพื้นที่ติดตั้งน้อยกว่า ต้นทุนต่ำ ค่าใช้จ่ายสำหรับดำเนินงานต่ำ ค่าใช้จ่ายบำรุงรักษาต่ำ และเวลาการทำปฏิกิริยาที่เร็วกว่า ในการออกแบบท่อผสมแบบสถิตในระดับห้องปฏิบัติการ ใช้ท่อสแตนเลสขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 10 mm และทำการติดตั้งแผ่นปิดภายในที่สร้างขึ้นจากสแตนเลส 304L ความหนา 1 mm แต่ละอิลิเมนต์มีอัตราส่วนความยาวต่อความกว้างเท่ากับ 1.5 บิดให้เป็นเกลียวทำมุม 180° เชื่อมกันด้วยวิธีเชื่อมแบบจุด (spot welding) ซึ่งแต่ละอิลิเมนต์ทำมุม 90° มีความยาว 15 mm เส้นผ่านศูนย์กลาง 10 mm อิลิเมนต์ชนิดนี้เรียกว่า twisted-ribbon (Somnuk et al., 2013) ซึ่งท่อผสมแบบสถิตสามารถนำมาประยุกต์ใช้ในการทำปฏิกิริยาสำหรับผลิตไบโอดีเซลทั้งจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

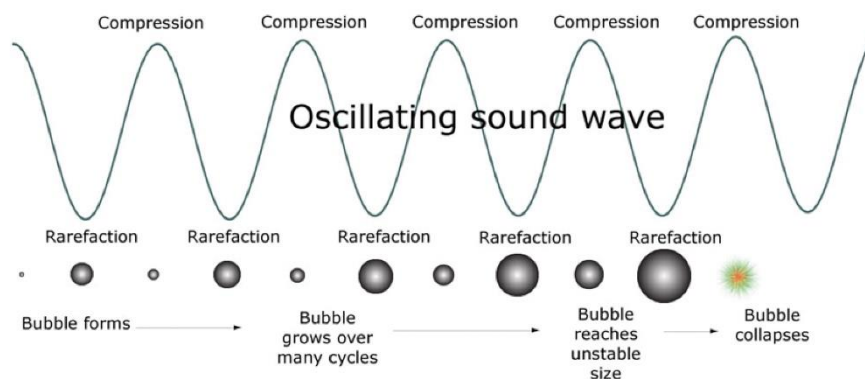


รูปที่ 2.3 ท่อผสมแบบสถิต

(ก) ใ้ท่อผสม mixing elements, (ข) ใ้ท่อภายในท่อสแตนเลส 304L และ (ค) แบบร่างใ้ท่อผสม

## 2.4 คลื่นเสียงอัลตราโซนิก

ในงานวิจัยนี้ได้นำเทคโนโลยีคลื่นเสียงอัลตราโซนิกมาประยุกต์ใช้กับการผลิตไบโอดีเซลหรือเอทิลเอสเทอร์ โดยจากงานวิจัยต่างๆ ที่เกี่ยวกับการผลิตไบโอดีเซลด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิก ได้สรุปว่า เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการผสมด้วยใบกวนและให้ความร้อนด้วยฮีทเตอร์ การเร่งปฏิกิริยาด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิก จะมีข้อดีมากกว่าคือ ช่วยลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ลดขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ ช่วยลดปริมาณสารเคมี และประหยัดพลังงานมากกว่า (Boffito et al., 2013) โดยความถี่และกำลังที่ทีมวิจัยต่างๆได้นำมาใช้ในการทดลองผลิตไบโอดีเซลคือ 18-40 kHz และ 270-1500 W คลื่นเสียงอัลตราโซนิกทำให้เกิดปรากฏการณ์แคปิวเทชัน (cavitation) หมายถึงกระบวนการที่เกิดขึ้นในตัวกลาง หรือสารละลายที่ได้รับคลื่นเสียงอัลตราโซนิก โดยทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางด้านเคมีและทางกายภาพ เนื่องมาจากฟองอากาศที่เกิดขึ้นจากโครงสร้างของของเหลวที่ได้รับคลื่นเสียงอัลตราโซนิกถูกบีบอัด (compression) และขยายตัว (rarefaction) ซ้ำไปมาจำนวนหลายรอบ และฟองอากาศที่เกิดขึ้นภายในของเหลวนี้จะสัมผัสกับแรงสั่นที่เกิดจากคลื่นเสียงอัลตราโซนิกตลอดเวลา ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนแก๊สระหว่างกัน (Mason, 1990) เป็นผลทำให้ฟองอากาศมีขนาดใหญ่ขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งแตกออกในที่สุด ดังแสดงในรูปที่ 2.4 ปรากฏการณ์แคปิวเทชันสามารถแบ่งออกเป็น 2 ประเภท ได้แก่ แคปิวเทชันแบบถาวร (stable cavitation) และแคปิวเทชันแบบชั่วคราว (transient cavitation) ซึ่งแต่ละประเภทจะมีผลทำให้ฟองอากาศที่ได้รับคลื่นเสียงอัลตราโซนิกมีพฤติกรรมหรือลักษณะแตกต่างกัน โดยแคปิวเทชันแบบถาวรจะเกิดขึ้นเมื่อฟองอากาศหรือฟองแก๊สเกิดการสั่นแกว่ง (oscillate) เมื่อได้รับคลื่นเสียงอัลตราโซนิกเป็นจำนวนหลายรอบของการสั่นแต่ไม่เกิดการแตกของฟองอากาศ ซึ่งฟองอากาศนี้อาจจะเพิ่มขนาดขึ้นจนถึงขนาดเรโซแนนซ์ (resonance size) ซึ่งเป็นขนาดของฟองอากาศที่มีความถี่ธรรมชาติเท่ากับความถี่ในการสั่นแบบบังคับ ส่วนแคปิวเทชันแบบชั่วคราวจะเกิดขึ้นในระยะเวลาการบีบอัดของฟองอากาศ (compression phase) ในของเหลวซึ่งมีผลทำให้การแตกของฟองอากาศเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว หรือเกิดจากฟองอากาศเกิดการสั่นแกว่งและขยายขนาดเพิ่มขึ้นในลักษณะคงที่ในระยะเวลาหนึ่ง ก่อนที่จะแตกออกอย่างรวดเร็วเมื่อฟองแก๊สนั้นขยายขนาดขึ้นเมื่อถึงขนาดจำเพาะของของเหลวชนิดนั้น (Mason, 1990)



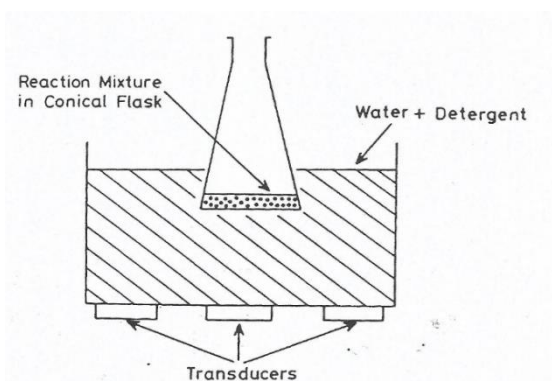
รูปที่ 2.4 การเกิดฟองอากาศในของเหลวและการระเบิดภายใน (Leong, 2011)

## 2.5 การประยุกต์ใช้คลื่นเสียงอัลตราโซนิก

เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกในระดับอุตสาหกรรมที่นิยมใช้สามารถแบ่งออกเป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ คือ คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบอ่าง คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบโพรบ และคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ

### 2.5.1 เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบอ่าง

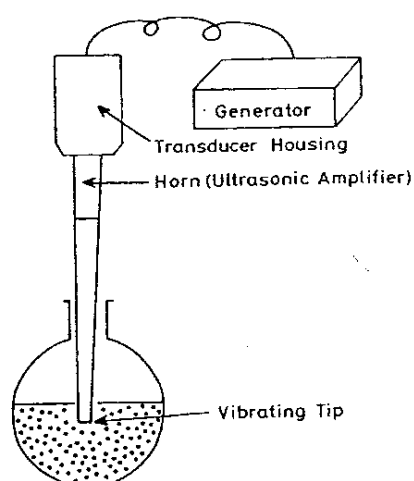
เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบอ่าง (ultrasonic cleaning bath) สามารถใช้ได้ระดับห้องปฏิบัติการไปจนถึงระดับอุตสาหกรรม มีการใช้งานกันอย่างแพร่หลาย หลักการทั่วไปถูกยอมรับสำหรับการตั้งค่าตัวแปรซึ่งจะช่วยให้การดำเนินการมีประสิทธิภาพ การเลือกทดลองของตัวแปรที่ดำเนินการมักจะกำหนดความเหมาะสมในแง่ของการผลิตและความสามารถในการทำซ้ำ ข้อเสนอหนึ่งสำหรับอธิบายวัตถุประสงค์ของกระบวนการที่เป็นลักษณะของสนามคลื่นเสียงในอ่างล้าง คือ การเกิดโพรงอากาศ และการส่งต่อสัญญาณ การวัดสนามของคลื่นเสียงในอ่างล้างที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 20 kHz จนถึง 1 MHz ซึ่งเป็นปัญหา เช่น ใช้เซนเซอร์ตัวใหญ่รบกวนสนามคลื่นเสียง ไม่มีความแม่นยำ และการเกิดฟองอากาศได้น้อย (Jenderka et al., 2006) คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบอ่างล้างไม่ใช่เครื่องมือที่ให้สมรรถนะสูง กล่าวคือ กำลังการแผ่คลื่นอยู่ระหว่าง 1 ถึง 5  $W.cm^{-2}$  เมื่อนำมาใช้กับงานวิเคราะห์ การหาตำแหน่งของความเข้มสูงสุดของคลื่นเสียงอัลตราโซนิกมีปัญหที่สำคัญ คือ ไม่แม่นยำ (Mason, 1990) ตัวอย่างคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบอ่าง ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบอ่าง (Mason, 1990)

### 2.5.2 เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบโพรบ

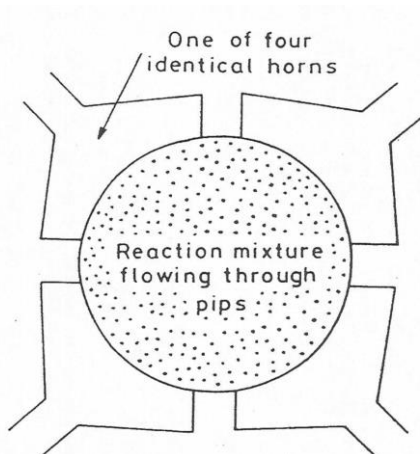
เครื่องปฏิกรณ์อัลตราโซนิกแบบโพรบ (probe system) มีข้อแตกต่างจากอัลตราโซนิกแบบอ่าง คือ อัลตราโซนิกแบบโพรบจะจุ่มลงในสารละลายโดยตรง การควบคุมแอมพลิจูดจะช่วยให้การสั่นที่ปลายหัวโพรบอยู่ในระดับที่ต้องการ ไม่ควรใช้แอมพลิจูดใน เพราะจะทำให้สึกหรอได้ อุณหภูมิเป็นอีกปัจจัยที่จะต้องควบคุม เนื่องจากการให้คลื่นเสียงอัลตราโซนิกจะทำให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น (Jenderka et al., 2006) การสั่นของคลื่นเสียงอัลตราโซนิกบริเวณปลายของโพรบ หรือ ฮอร์น (horn) จะเป็นการเพิ่มปริมาณกำลังของคลื่นเสียงอัลตราโซนิกที่มีอยู่ในการทำปฏิกิริยาได้ดี (Mason, 1990) ตัวอย่างคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบโพรบ ดังแสดงในรูปที่ 2.6 นอกจากนั้นคลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบโพรบสามารถแบ่งออกได้เป็น 6 ชนิด คือ (1) โพรบแบบแก้วซิลิกา (2) โพรบแบบเกลียว (3) โพรบแบบหลายโพรบ (4) โพรบแบบถั่ว (5) โพรบแบบไมโครเพลต และ (6) โพรบแบบไหลผ่าน



รูปที่ 2.6 เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบโพรบ (Mason, 1990)

### 2.5.3 เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบท่อ

เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบท่อ (ultrasonic tube reactor) เป็นระบบที่ดีที่สุดสำหรับอุตสาหกรรมเคมี เป็นการแก้ปัญหาของกระบวนการผลิตขนาดใหญ่ คือ การติดตั้งตัวแปลงสัญญาณล้อมรอบท่อ กำลังของตัวแปลงสัญญาณที่เหมาะสมสำหรับการประยุกต์ใช้จะเป็นการใช้ความรู้ทางด้านโลหะมาช่วยในการออกแบบท่อโลหะ ขนาดของท่อขึ้นอยู่กับลักษณะทางกายภาพของตัวแปลงสัญญาณที่ติดรอบๆ เส้นผ่านศูนย์กลาง ท่อที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางที่ใหญ่กว่าสามารถใช้ได้ มีอัตราการไหลที่สูง และวัสดุที่หนืดสามารถจัดการได้โดยไม่มีปัญหาเรื่องการอุดตัน พลังงานของคลื่นเสียงอัลตราโซนิกถูกเน้นไปที่กึ่งกลางของท่อ กำลังต่ำมากที่ผิวด้านใน จึงถูกลดปัญหาของการกัดกร่อนที่ผนังท่อลง ตัวอย่างของคลื่นเสียงอัลตราโซนิกเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อแสดงในรูปที่ 2.7



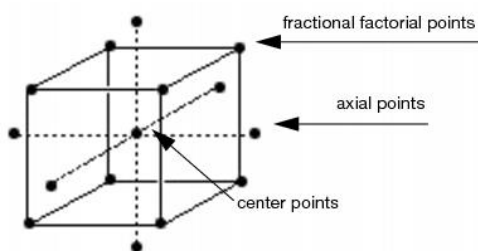
รูปที่ 2.7 เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบท่อ (Mason, 1990)

## 2.6 การออกแบบการทดลองและวิธีแสดงผล

ในการออกแบบการทดลองเพื่อหาความสัมพันธ์ของตัวแปรที่มีผลต่อการทดลองเป็นสิ่งสำคัญ ซึ่งความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆในการทดลองอาจมีลักษณะเป็นเส้นตรงหรือเส้นโค้ง การหาความสัมพันธ์ของตัวแปรจะอาศัยแบบจำลองหรือสมการทางคณิตศาสตร์มาอธิบายปัจจัยที่มีผลต่อผลทดลอง การออกแบบการทดลองเป็นวิธีการเก็บข้อมูลโดยการเปลี่ยนแปลงหรือแปรค่าของตัวแปรต้น และสังเกตการเปลี่ยนแปลงของตัวแปรตามที่เกิดขึ้น เป็นการหาความสัมพันธ์ในเชิงสถิติโดยใช้ทรัพยากรในการทดลองให้มีประสิทธิภาพมากที่สุด

2.6.1 การออกแบบส่วนประสมกลาง

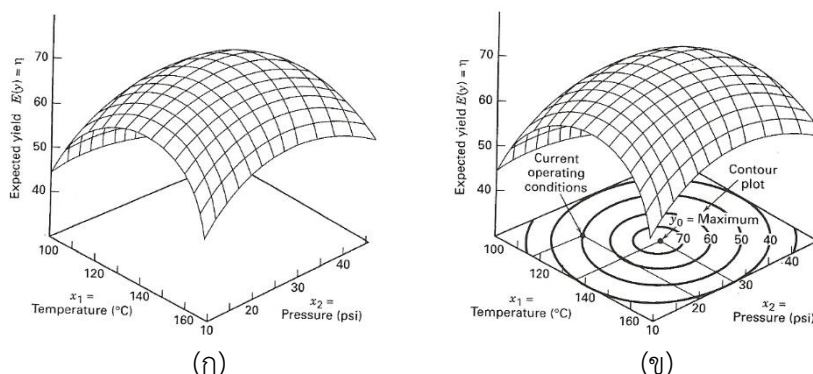
การออกแบบส่วนประสมกลาง (central composite design, CCD) เป็นการออกแบบสำหรับหาแบบจำลองอันดับที่สองที่เหมาะสม โดยเน้นการสร้างแบบจำลองควอดราติกเพื่อหาพื้นผิวผลตอบสนอง เป็นการทดลองที่ 3 ระดับ (นิยมแทนด้วยสัญลักษณ์ -1, 0, +1) คือ ปรับค่าตัวแปรที่ต้องการศึกษาตัวแปรละ 3 ค่า ซึ่งไม่ปรับค่าตัวแปรแบบ full combination หรือ full factorial แต่จะเลือกปรับค่าบางสถานะที่จำเป็นของการทดลองเพื่อให้ได้ข้อมูลที่เพียงพอต่อการสร้างแบบจำลองทางสถิติ ตัวอย่างการออกแบบส่วนประสมกลาง ดังแสดงในรูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 การออกแบบส่วนประสมกลางสำหรับ 3 ตัวแปร (JMP, 2014)

2.6.2 วิธีการแสดงผลตอบสนองแบบโครงสร้างพื้นผิว

วิธีการแสดงผลตอบสนองแบบโครงสร้างพื้นผิว (response surface methodology, RSM) เป็นวิธีการทางคณิตศาสตร์และสถิติที่ใช้ในการสร้างแบบจำลองและวิเคราะห์ปัญหาที่ตัวแปรต่างๆ โดยผลตอบสนองที่สนใจขึ้นอยู่กับหลายตัวแปร และวิธี RSM มีวัตถุประสงค์เพื่อหาค่าที่ดีที่สุดของผลตอบสนอง โดยตัวแปรต้นและตัวแปรตามแสดงผลตอบสนองแบบโครงสร้างพื้นผิว ดังแสดงในรูปที่ 2.9 เพื่อช่วยให้มองเห็นรูปร่างของพื้นผิวผลตอบสนองได้ดียิ่งขึ้น



รูปที่ 2.9 ภาพ 3 มิติของผลตอบสนองแบบโครงสร้างพื้นผิว

(ก) กราฟพื้นผิวตอบสนอง (ข) กราฟ contour และกราฟพื้นผิวตอบสนอง

(Montoro et al., 2013)

### บทที่ 3

#### อุปกรณ์และขั้นตอนการวิจัย

##### 3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

###### 3.1.1 วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์

ส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม (palm fatty acid distillate, PFAD) ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการสกัดน้ำมันปาล์มดิบเป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.1 ใช้เป็นวัตถุดิบหลักในการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ



(ก)

(ข)

รูปที่ 3.1 ส่วนกลั่นกรดไขมันปาล์ม (PFAD) (ก) PFAD ที่อุณหภูมิห้อง 30°C, (ข) PFAD ที่อุณหภูมิ 43°C

###### 3.1.2 สารเคมีที่ใช้ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์

3.1.2.1 เอทานอล (เกรดเชิงการค้าความบริสุทธิ์ 99.9%)

3.1.2.2 กรดซัลฟิวริก (เกรดเชิงการค้าความบริสุทธิ์ 98%)

3.1.2.3 โพสแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (เกรดเชิงการค้าความบริสุทธิ์ 95%)

- 3.1.3 สารเคมีเกรดวิเคราะห์ที่ใช้ในการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบน้ำมันพืชและไบโอดีเซล
  - 3.1.3.1 เฮกเซน
  - 3.1.3.2 ไดเอทิลอีเทอร์
  - 3.1.3.3 กรดฟอร์มิก
  - 3.1.3.4 เบนซีน
  - 3.1.3.5 ไอโซโพรพานอล
  - 3.1.3.6 ฟีนอล์ฟทาลีน
  - 3.1.3.7 โพลแทสเซียมไฮดรอกไซด์

### 3.2 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

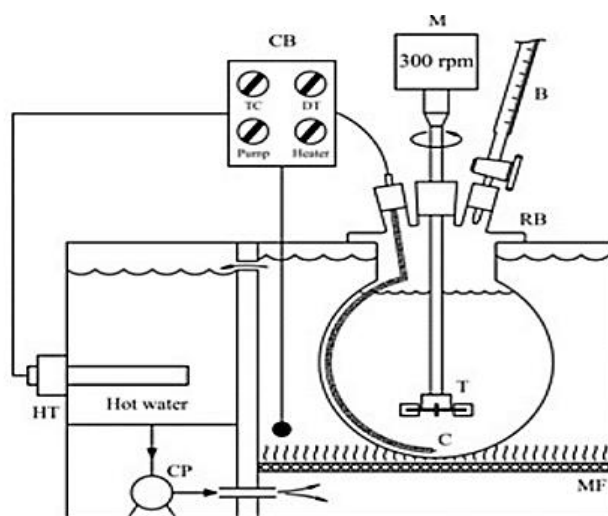
งานวิจัยนี้แบ่งการทดลองเป็น 3 การทดลอง คือ (1) การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว (2) การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน และ (3) การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ

3.2.1 การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว

3.2.1.1 อุปกรณ์ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว

อุปกรณ์ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะ คือ อ่างน้ำร้อน (hot water bath) ซึ่งติดตั้งฮีตเตอร์ ขนาด 1000W ให้ความร้อนและควบคุมอุณหภูมิของสารผสมภายในโถแก้ว โดยผ่านตัวกลางซึ่งเป็นของเหลว คือ น้ำ และติดตั้งปั้มน้ำเพื่อให้น้ำเกิดการหมุนวนภายในอ่างเป็นการช่วยกระจายอุณหภูมิของน้ำให้เท่ากัน โดยติดตั้งอุปกรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 3.2





รูปที่ 3.2 แผนภาพชุดทดลองผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีแบบกะ (Soysuwan and Somnuk, 2015)  
 (HT: เครื่องทำความร้อน, CP: เครื่องปั้มน้ำระบบหมุนเวียน, CB: กล่องควบคุม, M: มอเตอร์,  
 TC: ที่ควบคุมอุณหภูมิ, DT: digital temperature, C: เครื่องตรวจวัดอุณหภูมิ, B: บิวเรตต์,  
 RB: ขวดก้นกลม, T: ใบกวนแบบหกใบมีด, และ MF: ตาข่ายกรอง)

### 3.2.1.2 ขั้นตอนในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว

ในการทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบกะ เริ่มต้นซึ่งส่วนกลั่นกรดไขปาล์มปริมาณ 500 g ใส่ลงในโถแก้ว (neck round bottom flask) ทำให้ละลายโดยใช้ความร้อนจากน้ำใน water bath ซึ่งมีติดตั้งฮีตเตอร์ขนาด 1000W ให้ความร้อนและควบคุมอุณหภูมิของสารทำปฏิกิริยาในโถแก้วไม่ให้เกิน 75°C เมื่อส่วนกลั่นกรดไขปาล์มละลายเรียบร้อยแล้ว เติมน้ำตาลลงไป โถแก้วตามปริมาณที่แปรค่า (32.95-117.05 wt.%) ผสมให้เข้ากันโดยใช้ใบกวนชนิด 6 blade turbine หมุนด้วยความเร็วรอบ 300 rpm จากนั้นผสมกรดซัลฟิวริกตามปริมาณที่แปรค่า (1.59-18.41 wt.%) โดยใช้บิวเรตต์ในการเติมกรดซัลฟิวริก จับเวลาทันทีที่เริ่มเทกรดซัลฟิวริกลงไปผสมปล่อยให้สารทำปฏิกิริยากันจนครบเวลาตามเงื่อนไขที่กำหนด (13-147 นาที) จากนั้นทำการเก็บตัวอย่างน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ ปริมาณ 20 mL และนำไปเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0°C ทันทีเพื่อหยุดการเกิดปฏิกิริยา จากนั้นนำน้ำมันลดกรดไขมันอิสระไปล้างด้วยน้ำ เพื่อกำจัดเอทานอล กรดซัลฟิวริก และสิ่งเจือปนอื่นๆที่ตกค้างออก นำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมัน คือ เอสเทอร์ กรดไขมันอิสระ ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมนोगลิเซอไรด์ ด้วยเทคนิค TLC/FID

3.2.2 การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยกระบวนการเอสเทอร์ิฟิเคชันแบบสองขั้นตอน

3.2.2.1 อุปกรณ์ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยกระบวนการเอสเทอร์ิฟิเคชันแบบสองขั้นตอน

อุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นอุปกรณ์ชุดเดียวกับการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยกระบวนการเอสเทอร์ิฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว ซึ่งได้กล่าวไว้ข้างต้น

3.2.2.2 ขั้นตอนในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยกระบวนการเอสเทอร์ิฟิเคชันแบบสองขั้นตอน

สำหรับการผลิตเอทิลเอสเทอร์ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันสองขั้นตอน ทั้งสองขั้นตอนเป็นกระบวนการเอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยเปลี่ยนกรดไขมันอิสระของส่วนกลั่นกรดไขมัน (PFAD) ให้เป็นเอทิลเอสเทอร์ ซึ่งในแต่ละขั้นตอนจะมีวิธีการทดลอง โดยเริ่มจากการชั่งส่วนกลั่นกรดไขมันปริมาณ 500 g ใส่ลงในโถแก้ว (neck round bottom flask) ทำให้ละลายโดยใช้ความร้อนจากน้ำใน water bath ซึ่งมีติดตั้งฮีตเตอร์ขนาด 1000W ให้ความร้อนและควบคุมอุณหภูมิของสารทำปฏิกิริยาในโถแก้วไม่ให้เกิน 75°C เมื่อส่วนกลั่นกรดไขมันละลายเรียบร้อยแล้ว เติมหเอทานอลลงไปในโถแก้ว เหนทานอลจะถูกผสมกับส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยใบกวนชนิด 6-blade turbine ซึ่งควบคุมความเร็วรอบ เท่ากับ 300 rpm หลังจากนั้นผสมกรดซัลฟิวริก โดยใช้บิวเรตต์ในการเติมกรดซัลฟิวริก จับเวลาทันทีที่เริ่มเติมกรดซัลฟิวริกลงไปผสม ปล่อยให้สารทำปฏิกิริยากันจนครบเวลาตามสภาวะที่กำหนด จากนั้นทำการเก็บตัวอย่างปริมาณ 20 mL และนำไปหยุดการเกิดปฏิกิริยาด้วยน้ำที่อุณหภูมิ 0°C จากนั้นนำน้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 (first esterified oil) ไปล้างด้วยน้ำเพื่อล้างสารเคมีที่ตกค้างในผลิตภัณฑ์ เช่น เหนทานอล กรดซัลฟิวริก และสิ่งเจือปนอื่นๆ เพื่อนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 ด้วยเทคนิค TLC/FID โดยช่วงของตัวแปรอิสระที่แปรค่า คือ ปริมาณเหนทานอล (4.77-55.23 wt.%) ปริมาณกรดซัลฟิวริก (0.95-11.05 wt.%) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (6-74 min) ภายหลังจากได้สภาวะที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ 1 จึงนำส่วนกลั่นกรดไขมันมาลดกรดไขมันอิสระด้วยสภาวะดังกล่าว และศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน (ขั้นตอนที่ 2) โดยเริ่มจากนำน้ำมันลดกรดไขมันอิสระของขั้นตอนที่ 1 ปริมาณ 500 g ใส่ในโถแก้ว โดยติดตั้งอุปกรณ์ ขั้นตอนการใส่สารเคมีและขั้นตอนในการทำปฏิกิริยา เช่นเดียวกับขั้นตอนที่ 1 โดยขั้นตอนที่ 2 มีช่วงของตัวแปรอิสระที่ศึกษา คือ ปริมาณเหนทานอล (4.77-55.23 wt.%) ปริมาณกรดซัลฟิวริก (0.95-11.05 wt.%) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (6-74 min)

3.2.3 การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ

3.2.3.1 อุปกรณ์ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ

สำหรับเครื่องผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยคลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแบบต่อเนื่องแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 3.3 ในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1 ใช้ท่อผสมแบบสถิติชนิดขดเกลียวความยาว เท่ากับ 5 m ช่วยผสมสารก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ ต่อมากระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2 ใช้เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อในการช่วยทำปฏิกิริยา และสุดท้ายกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 3 ใช้เครื่องคลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดโพรบที่นำมาประยุกต์ใช้ในระบบการไหลแบบต่อเนื่อง

3.2.3.2 ขั้นตอนในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ

เนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มมีองค์ประกอบหลักเป็นกรดไขมันอิสระ (free fatty acid, FFA) มากกว่า 90 wt.% สำหรับการผลิตเอทิลเอสเทอร์จึงจำเป็นต้องนำมอดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันก่อน ซึ่งสำหรับการทดลองนี้ได้ใช้กระบวนการลดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบ 2 ขั้นตอน และกระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน 1 ขั้นตอน โดยมีขั้นตอนการทดลอง ดังนี้

3.2.3.2.1 กระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมแบบสถิติร่วมกับคลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ ขั้นตอนที่ 1

เริ่มอุ่น PFAD ในถัง T2 จนเริ่มละลาย จึงเปิดมอเตอร์ กวน M เพื่อกวนให้ PFAD มีอุณหภูมิเท่ากันทั้งถังที่อุณหภูมิเท่ากับ 50°C เติมน้ำมันอล ลงในถัง T1 หลังจากนั้นจึงเปิดวาล์วของถัง PFAD และเอทานอลไปผสมกันในถัง T3 ตามสัดส่วนทดลอง และเปิดปั๊มหมุนวน P1 เพื่อเป็นการผสมและให้อุณหภูมิเท่ากันทั้งถัง พร้อมกับอุ่นสารผสมระหว่าง PFAD กับเอทานอลให้อุณหภูมิเท่ากับ 50°C ขณะเดียวกันเติมกรดซัลฟิวริกลงในถัง T4 จากนั้นปรับอัตราการไหลของป้อนต่อเนื่องของสารผสมระหว่าง PFAD กับเอทานอล และป้อนต่อเนื่องของกรดซัลฟิวริก โดยกำหนดให้ PFAD มีอัตราการไหลเท่ากับ 25 L.h<sup>-1</sup> แล้วคำนวณหาอัตราการไหลของเอทานอล และกรดซัลฟิวริกตามสัดส่วนของการทดลอง จากนั้นเปิดปั๊มทั้งสองป้อนสารเข้าสู่ท่อผสมแบบสถิติชนิดขดเกลียว SM ความยาว เท่ากับ 5 m จากนั้นสารที่ทำปฏิกิริยากันไหลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ US-1 รอเวลาประมาณ 120 s เพื่อให้สารที่ทำปฏิกิริยากันไหลผ่านเต็มท่อ เป็นการป้องกันการสึกหรอของหัวอัลตราโซนิกกรณีไม่มีของเหลวอยู่ภายในท่อ จากนั้นปล่อยคลื่น

เสียงอัลตราโซนิกแบบต่อเนื่องจากตู้กำเนิดคลื่นอัลตราโซนิก UG รอให้สารทำปฏิกิริยากันประมาณ 120 s จึงเริ่มเก็บตัวอย่างน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ ปริมาณ 50 mL แล้วนำไปแช่เย็นทันทีเพื่อหยุดอัตราการเกิดปฏิกิริยา จากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำสะอาดเพื่อล้างสารเคมีที่ตกค้าง และสิ่งเจือปนอื่นๆ ออกให้หมด จะได้น้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 (first-esterified oil) จากนั้นนำตัวอย่างน้ำมันลดกรดไขมันอิสระไปวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันด้วยเทคนิค TLC/FID เพื่อหาค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์

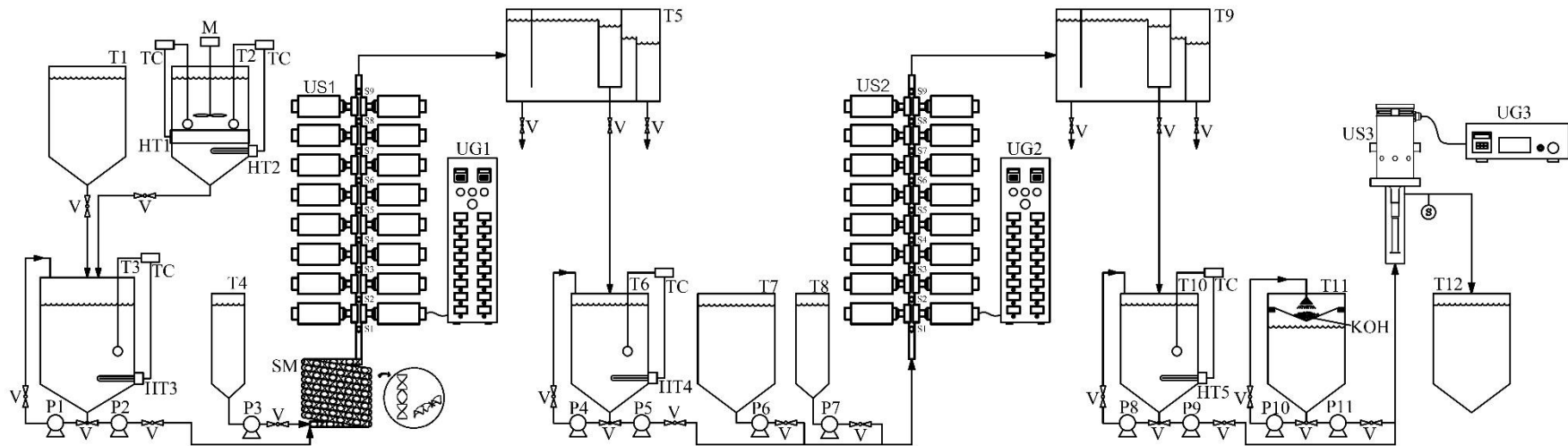
3.2.3.2.2 กระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ ขั้นตอนที่ 2

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการลดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันขั้นตอนที่ 1 แล้ว จึงทำปฏิกิริยาเช่นเดียวกับหัวข้อที่ 3.2.3.2.1 โดยให้น้ำมันลดกรดไขมันอิสระที่มีส่วนผสมของน้ำไหลไปเก็บในถังแยก T5 รอเวลาแยกชั้นของน้ำมันลดกรดไขมันอิสระกับน้ำประมาณ 180 min จึงปล่อยน้ำที่ออกนอกระบบเหลือเพียงน้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 จากนั้นให้น้ำมันลดกรดไขมันอิสระไหลสู่ถัง T10 อุณหภูมิของน้ำมันลดกรดไขมันอิสระให้มีอุณหภูมิเท่ากับ  $60^{\circ}\text{C}$  พร้อมกับเปิดปั๊มหมุนวนน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ P4 เต็มเอทานอล และกรดซัลฟิวริกในถัง T7 และ T8 ตามลำดับ และปรับอัตราการไหลของปั๊มต่อเนื่องน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ ปั๊มต่อเนื่องเอทานอล และปั๊มต่อเนื่องกรดซัลฟิวริก โดยให้อัตราการไหลของปั๊มต่อเนื่องน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ เท่ากับ  $25 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  แล้วคำนวณหาอัตราการไหลของเอทานอลและกรดซัลฟิวริก จากนั้นจึงเปิดปั๊ม P5, P6 และ P7 โดยให้น้ำมันลดกรดไขมันอิสระและเอทานอลผสมกันก่อน แล้วจึงป้อนกรดซัลฟิวริกเข้าไปในระบบ ปล่อยสารให้ไหลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ US-2 โดยเปิดคลื่นเสียงต่อเนื่อง จากนั้นเก็บตัวอย่างน้ำมันลดกรดไขมันอิสระจากขั้นตอนที่ 2 (second-esterified oil) และแช่เย็นทันทีเพื่อหยุดอัตราการเกิดปฏิกิริยา ล้างด้วยน้ำสะอาด แล้วนำวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมัน เช่นเดียวกับหัวข้อที่ 3.2.3.2.1

3.2.3.2.3 กระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดโพรบ ขั้นตอนที่ 3

เมื่อได้สภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการลดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันขั้นตอนที่ 2 แล้ว จึงทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยให้น้ำมันลดกรดไขมันอิสระที่มีส่วนผสมของน้ำไหลไปเก็บในถังแยก T9 รอเวลาแยกชั้นของน้ำมันลดกรดไขมันอิสระกับน้ำประมาณ 110 min จึงปล่อยน้ำที่ออกนอกระบบเหลือเพียงน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ และน้ำมันลดกรดไขมันอิสระจะไหลสู่ถัง T10 อุณหภูมิของน้ำมันลดกรดไขมันอิสระให้มีอุณหภูมิ เท่ากับ  $60^{\circ}\text{C}$  พร้อมกับเปิดปั๊มหมุนวนน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ P8 เต็มเอทานอลกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

ไซดีในถัง T11 แล้วเปิดปั๊ม P10 เพื่อผสมเอทานอลกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นปรับอัตราการไหลของปั๊มต่อเนื่องน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ และปั๊มต่อเนื่องสารผสมเอทานอลกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยให้อัตราการไหลของปั๊มต่อเนื่องน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ เท่ากับ  $25 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  และคำนวณหาอัตราการไหลของสารผสมเอทานอลกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นจึงเปิดปั๊ม P9 และ P11 ป้อนน้ำมันลดกรดไขมันอิสระและสารผสมเอทานอลกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ให้ไหลเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบโพรบโดยเปิดคลื่นเสียงต่อเนื่อง จากนั้นเก็บตัวอย่างน้ำมันจากขั้นตอนที่ 3 และแช่เย็นทันทีเพื่อหยุดการเกิดปฏิกิริยา ล้างด้วยน้ำ และวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันไบโอดีเซลหรือเอทิลเอสเทอร์ เช่นเดียวกับหัวข้อที่ 3.2.3.2.1



รูปที่ 3.3 แผนผังเครื่องผลิตเอทิลเอสเทอร์จากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มแบบต่อเนื่องด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ (T1, T7: ถังเอทานอล, T2: ถัง PFAD, T3: ถังผสม PFAD กับเอทานอล, T4, T8: ถังกรดซัลฟิวริก, T5, T9: ถังแยกชั้นระหว่างน้ำมันลดกรดไขมันอิสระและน้ำ, T6, T10: ถังน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ, P1, P4, P8: ปั๊มหมุนวนน้ำมัน, P2: ปั๊มต่อเนื่องของสารผสมระหว่าง PFAD และเอทานอล, P3, P7: ปั๊มต่อเนื่องของกรดซัลฟิวริก, P5, P9: ปั๊มต่อเนื่องของน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ, P6: ปั๊มต่อเนื่องของเอทานอล, P11: ปั๊มต่อเนื่องของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์, SM: ท่อผสมสติดแบบขดเกลียว, M: มอเตอร์, TC: อุปกรณ์ควบคุมอุณหภูมิ, V: วาล์ว, HT1: ฮีตเตอร์รััด, HT2, HT3, HT4, HT5: ฮีตเตอร์จุ่ม, US1: เครื่องปฏิกรณ์อัลตราโซนิกขั้นตอนที่ 1, US2: เครื่องปฏิกรณ์อัลตราโซนิกขั้นตอนที่ 2, US3: เครื่องปฏิกรณ์อัลตราโซนิกขั้นตอนที่ 3, UG1, UG2, UG3: เครื่องกำเนิดคลื่นเสียงอัลตราโซนิก และ S1-S9, S: ตำแหน่งเก็บตัวอย่าง)

### 3.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมัน

สำหรับขั้นตอนการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันเป็นขั้นตอนที่สำคัญอีกขั้นตอนหนึ่ง ซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิคการวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมัน 2 เทคนิค คือ เทคนิคการไทเทรต และเทคนิค thin layer chromatography with flame ionization detection (TLC/FID)

#### 3.3.1 เทคนิคการไทเทรต

สำหรับขั้นตอนการไทเทรตเป็นขั้นตอนการหาค่าความกรด (acid value, AV) ของน้ำมัน โดยใช้วิธีของ Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration โดยเริ่มจากการชั่งตัวอย่างน้ำมันประมาณ 1 g ในขวดรูปชมพู่ และหยดไอโซโพรพานอลเพื่อลดความหนืดของน้ำมัน จากนั้นหยดฟีนอร์ฟทาลีนประมาณ 5-8 หยด และเขย่าให้สารผสมเข้ากัน จากนั้นจึงไทเทรตสารละลายตัวอย่างด้วยสารละลายวิเคราะห์ที่บรรจุในบิวเรตซึ่งเตรียมจากโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ละลายในไอโซโพรพานอลความเข้มข้น เท่ากับ 0.05 normal ไทเทรตจนสารละลายเริ่มเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อนคงที่ไม่เปลี่ยนสี ประมาณ 30 s แล้วนำผลที่ได้ไปคำนวณหาค่า AV ตามสมการที่ 3.1

$$AV = \frac{56.1 \times V \times M}{m} \quad (3.1)$$

โดยที่ AV คือ ค่าความเป็นกรด ( $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ ), V คือ ปริมาณสารละลายวิเคราะห์ที่ใช้ (mL), M คือ ความเข้มข้นของสารละลายวิเคราะห์ ( $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ) และ m คือ น้ำหนักของน้ำมันตัวอย่าง (g)

#### 3.3.2 เทคนิค thin layer chromatography with flame ionization detection

การวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันด้วยเทคนิค thin layer chromatography with flame ionization detector (TLC/FID) สามารถวิเคราะห์หาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ กรดไขมันอิสระ และเอสเทอร์ สำหรับงานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Itronscan MK-6 และ chromarods type S-II quartz rod (Mitsubishi Kagaku Iatron, Japan) โดยมีขั้นตอนการวิเคราะห์ดังนี้ เตรียมสารทดสอบโดยนำน้ำมันตัวอย่าง 1 หยด หยดในสารละลายเฮกเซนปริมาณ 0.75 mL แล้วเขย่าให้เข้ากัน จากนั้นหยดสารทดสอบบน chromarod แล้วนำ chromarod ไปแช่ในสารละลายผสมระหว่าง เฮกเซน : ไดเอทิลอีเทอร์ : กรดฟอร์มิก (50:20:0.3 vol.%) รอจนสารเคลื่อนที่ได้ความสูง เท่ากับ 8 cm จากนั้นนำ chromarod ไปแช่ในสารละลายผสมระหว่าง เฮกเซน :

เบนซีน (1:1 vol.%) ต่อ และร่อนสารเคลื่อนที่ได้ความสูง เท่ากับ 10 cm จากนั้นนำ chromarod ไปอบเพื่อระเหยสารตกค้างด้วยเครื่อง rod dryer TK-8 ที่อุณหภูมิ เท่ากับ 110°C เป็นเวลา 10 min จากนั้นนำ chromarod ไปวิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบน้ำมันด้วยวิธี flame ionization detection โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่อัตราการไหล เท่ากับ 165 mL.min<sup>-1</sup> และอากาศที่อัตราการไหล เท่ากับ 2 L.min<sup>-1</sup>

### 3.4 การออกแบบการทดลอง

สำหรับการออกแบบการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มจะใช้วิธีพื้นผิวตอบสนอง (response surface methodology, RSM) และออกแบบการทดลองแบบส่วนประสมกลาง (central composite design, CCD) ซึ่งในงานวิจัยนี้มีทั้งหมด 3 การทดลอง โดยศึกษาตัวแปรอิสระที่มีอิทธิพลต่อความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ (EE) ของแต่ละการทดลองดังนี้ การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียวและการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน ศึกษาตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล (E) ปริมาณกรดซัลฟิวริก (S) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (T) ซึ่งมีรูปแบบความสัมพันธ์ ดังแสดงในสมการที่ 3.1 การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ ขั้นตอนที่ 1 กับขั้นตอนที่ 2 ใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ศึกษาตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล (E) ปริมาณกรดซัลฟิวริก (S) และความยาวของท่ออัลตราโซนิก (L) ซึ่งมีรูปแบบความสัมพันธ์ ดังแสดงในสมการที่ 3.2 และขั้นตอนที่ 3 ใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ศึกษาตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล (E) และปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (K) ซึ่งมีรูปแบบความสัมพันธ์ ดังแสดงในสมการที่ 3.3 โดยใช้โปรแกรม essential experimental design 2.216 กำหนดรูปแบบการออกแบบการทดลองเป็นแบบ central composite design (CCD) ที่ 5 ระดับ คือ -1.682, -1, 0, +1 และ +1.682 โดยกำหนดขอบเขตในการออกแบบการทดลองของทั้ง 3 การทดลองดังนี้ การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว ดังแสดงในตารางที่ 3.1 การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน ดังแสดงในตารางที่ 3.2 และการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ ดังแสดงในตารางที่ 3.3 และผลการออกแบบการทดลองของทั้ง 3 การทดลอง ดังแสดงในภาคผนวก ข



$$Y = f(E, S, T) \quad (3.1)$$

$$Y = f(E, S, L) \quad (3.2)$$

$$Y = f(E, K) \quad (3.3)$$

โดยที่  $EE$  คือ ความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์,  $E$  คือ ปริมาณเอทานอล,  $S$  คือ ปริมาณกรดซัลฟิวริก,  $T$  คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา,  $L$  คือ ความยาวท่ออัลตราโซนิค และ  $K$  คือ ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

ตารางที่ 3.1 ช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ิฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว

Independent variable	Coded level				
	-1.682	-1	0	+1	+1.682
$E$ : ethanol (wt.%)	32.95	50	75	100	117.05
$S$ : sulfuric acid (wt.%)	1.59	5	10	15	18.41
$T$ : reaction time (min)	13	40	80	120	147

ตารางที่ 3.2 ช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ิฟิเคชันแบบสองขั้นตอน

Process	Independent variable	Coded level				
		-1.682	-1	0	+1	+1.682
1 <sup>st</sup> -step	$E$ : ethanol (wt.%)	4.77	15	30	45	55.23
	$S$ : sulfuric acid (wt.%)	0.95	3	6	9	11.05
	$T$ : reaction time (min)	6	20	40	60	74
2 <sup>nd</sup> -step	$E$ : ethanol (wt.%)	4.77	15	30	45	55.23
	$S$ : sulfuric acid (wt.%)	0.95	3	6	9	11.05
	$T$ : reaction time (min)	6	20	40	60	74

ตารางที่ 3.3 ช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไฮปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ

Process	Independent variable	Coded level				
		-1.682	-1	0	+1	+1.682
1 <sup>st</sup> -step	E: Ethanol (vol.%)	19.8	30.0	45.0	60.0	70.2
	S: Sulfuric acid (vol.%)	0.6	2.0	4.0	6.0	7.4
	L: Length of US (mm)	100	200	400	600	700
2 <sup>nd</sup> -step	E: Ethanol (vol.%)	26.4	40.0	60.0	80.0	93.6
	S: Sulfuric acid (vol.%)	0.6	2.0	4.0	6.0	7.4
	L: Length of US (mm)	100	200	400	600	700
3 <sup>rd</sup> -step	E: Ethanol (vol.%)	2.9	5.0	10.0	15.0	17.1
	K: Potassium hydroxide (g.L <sup>-1</sup> )	1.2	2.0	4.0	6.0	6.8

### 3.5 การหารูปแบบสมการทำนายความสัมพันธ์

สำหรับการหาความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองกับตัวแปรอิสระจะใช้วิธีพื้นผิวตอบสนอง (response surface methodology, RSM) จะได้รูปแบบของสมการทำนายความสัมพันธ์ ในงานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม essential regression 2.220 กำหนดรูปแบบการวิเคราะห์เป็น multiple regression และวิเคราะห์หารูปแบบ second-order model ซึ่งมีรูปแบบของสมการ ดังแสดงในสมการที่ 3.4

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i X_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} X_i X_j \quad (3.4)$$

โดยที่  $Y$  คือ ค่าผลตอบสนอง,  $k$  คือ จำนวนตัวแปรอิสระ,  $\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  และ  $\beta_{ij}$  คือ ค่าคงที่สัมประสิทธิ์ของพจน์ตัวแปรกำลังหนึ่ง สัมประสิทธิ์ของพจน์ตัวแปรกำลังสอง และสัมประสิทธิ์ของพจน์ตัวแปรร่วม ตามลำดับ

วิธีนี้สามารถหารูปแบบสมการทำนายความสัมพันธ์ของตัวแปรอิสระได้จากการวิเคราะห์ multiple regression ในรูปแบบ full quadratic ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% สมการทำนายความสัมพันธ์ที่ได้ต้องนำมาพิจารณาค่านัยสำคัญของแต่ละพจน์ในสมการ โดยพิจารณาจากค่า  $p$ -value ถ้าค่า  $p$ -value น้อยกว่า 0.05 แสดงว่าพจน์ดังกล่าวมีนัยสำคัญต่อสมการทำนายความสัมพันธ์

มาก แต่ถ้าค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 แสดงว่าพจน์ดังกล่าวมีนัยสำคัญต่อสมการทำนายความสัมพันธ์น้อย ซึ่งสามารถตัดออกจากสมการได้ จากนั้นนำสมการทำนายความสัมพันธ์ที่พิจารณาค่า  $p$ -value แล้วมาทดสอบค่า  $F$ -test เพื่อทดสอบนัยสำคัญของสมการทำนายความสัมพันธ์เพื่อตัดสินใจปฏิเสธสมมติฐาน ค่า  $F$ -test จากการคำนวณมีค่ามากกว่าค่า  $F_{critical}$  หรือ  $F_0 > F_{\alpha, i, n-1-i}$  โดย  $\alpha$  คือ 0.05 (ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%)  $i$  คือ จำนวนพจน์ทั้งหมดของสมการทำนายความสัมพันธ์ ยกเว้น  $\beta_0$  และ  $n$  คือ จำนวนการทดลอง และค่า  $F_{critical}$  เปิดได้จากตาราง  $F$ -test ดังแสดงในภาคผนวก ง

## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

#### 4.1 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไฮปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว

การทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบกะแบบขั้นตอนเดียวใช้การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์โดยใช้เทคนิค TLC/FID ได้ผลการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 4.1 มีทั้งหมด 18 การทดลอง พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์อยู่ในช่วง 89.024 wt.% และ 97.070 wt.%

จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยวิธี response surface methodology (RSM) เพื่อหาความสัมพันธ์ระหว่างเอทิลเอสเทอร์กับตัวแปรอิสระ 3 ตัวแปร คือ เอทานอล กรดซัลฟิวริก และเวลาการทำปฏิกิริยา ในรูปแบบสมการ full quadratic polynomial จะได้สมการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ก่อนตัดพจน์ของตัวแปรอิสระที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ดังแสดงในสมการที่ 4.1 และสมการหลังตัดพจน์ของตัวแปรอิสระที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ดังแสดงในสมการที่ 4.2 ซึ่งในสมการยังมีบางพจน์ที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ไว้ เพราะพจน์ดังกล่าวยังคงมีนัยสำคัญอยู่ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการ ค่า  $p$ -value ค่าสัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน ( $R^2$ ) และค่าปรับแก้สัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน ( $R^2_{adjusted}$ ) แสดงในตารางที่ 4.2 พบว่า เมื่อเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของปริมาณเอทานอลจากสมการคือพจน์มีค่า  $p$ -value น้อยที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 0.00124 แสดงว่าปริมาณของเอทานอลมีอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอทิลเอสเทอร์มากที่สุด และค่าสัมประสิทธิ์ของเวลาในการทำปฏิกิริยาคือพจน์มีค่า  $p$ -value มากที่สุด โดยมีค่าเท่ากับ 0.07052 แสดงว่าเวลาในการทำปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอทิลเอสเทอร์น้อยที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวแปรอิสระอื่นๆ

จากสมการทำนายความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์พบว่า ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา มีผลต่อความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ โดยการเพิ่มปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้ได้ความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพิ่มขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์มีลักษณะเป็นฟังก์ชันพหุนามกำลังหนึ่ง และในขณะเดียวกันการเพิ่มปริมาณเอทานอลและปริมาณกรด

ซัลฟิวริกยังส่งผลให้ความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ลดลงด้วย เนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันไปเจือจางความเข้มข้นของเอทานอลและกรดซัลฟิวริก ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง ซึ่งการลดลงของเอทิลเอสเทอร์มีลักษณะเป็นฟังก์ชันพหุนามกำลังสอง

ตารางที่ 4.1 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลับกรีดยาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว

Experiment	Ethanol <i>E</i> : (wt.%)	Sulfuric acid <i>S</i> : (wt.%)	Reaction time <i>T</i> : (min)	Ethyl ester <i>EE</i> : (wt.%)
1	75.00	10.00	80	95.324
2	75.00	10.00	80	95.044
3	75.00	10.00	80	95.108
4	75.00	10.00	80	95.319
5	75.00	10.00	147	97.070
6	75.00	10.00	13	91.595
7	75.00	1.59	80	91.190
8	75.00	18.41	80	94.202
9	100.00	5.00	120	96.574
10	100.00	5.00	40	95.140
11	100.00	15.00	40	95.850
12	100.00	15.00	120	96.960
13	50.00	15.00	120	92.993
14	50.00	5.00	40	90.173
15	50.00	5.00	120	93.533
16	50.00	15.00	40	89.024
17	32.95	10.00	80	90.346
18	117.05	40.00	80	97.059

$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 T + \beta_4 ET + \beta_5 ES + \beta_6 ST + \beta_7 E^2 + \beta_8 S^2 + \beta_9 T^2 \quad (4.1)$$

$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 T + \beta_4 ET + \beta_5 E^2 + \beta_6 S^2 \quad (4.2)$$

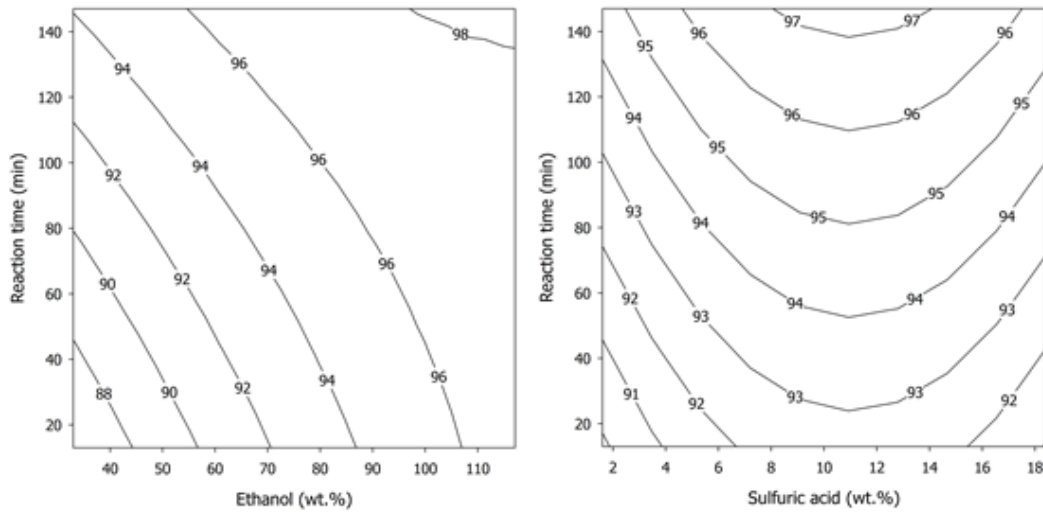
โดยที่  $EE$  คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ (wt.%)  $E$  คือ ปริมาณของเอทานอล, (wt.%)  $S$  คือ ปริมาณของกรดซัลฟิวริก (wt.%)  $T$  คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (min) และ  $\beta$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่

ตารางที่ 4.2 ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบกะแบบขั้นตอนเดียว

Coefficient	Value	p-value
$\beta_0$	74.46000	0.00000000001
$\beta_1$	0.23500	0.00124
$\beta_2$	0.68200	0.00212
$\beta_3$	0.07984	0.00259
$\beta_4$	-0.00060	0.04615
$\beta_5$	-0.00066	0.07052
$\beta_6$	-0.03080	0.00342

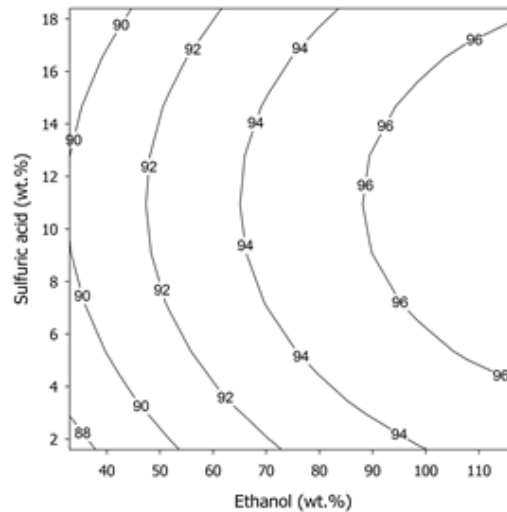
$R^2 = 0.945$ ,  $R^2_{\text{adjusted}} = 0.914$  และ  $R^2$  for prediction = 0.793

จากรูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์และตัวแปรอิสระ ซึ่งแสดงในรูปแบบ contour plot จากนั้นหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ขั้นตอนเดียวที่ใช้ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากส่วนกลั่นกรดไขปาล์ม ผลทำนายจากสมการที่ได้ คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์สูงสุด เท่ากับ 98.176 wt.% ที่เงื่อนไขเอทานอล 111.26 wt.% กรดซัลฟิวริก 11.06 wt.% เวลาการทำปฏิกิริยา 147 min ที่อุณหภูมิ 75°C หลังจากนั้นได้นำเงื่อนไขดังกล่าวมาทดสอบด้วยการทดลองเพื่อตรวจสอบและยืนยันผลจากการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่สภาวะเหมาะสม พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์จากการทดลอง เท่ากับ 98.380 wt.% และมีค่าเปอร์เซ็นต์ผลต่าง เท่ากับ 0.21% ดังนั้นสมการทำนายค่าเอทิลเอสเทอร์สามารถนำมาใช้เพื่อทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ ในช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระที่ได้จากการทดลอง



(ก)

(ข)



(ค)

รูปที่ 4.1 แสดง contour plot ระหว่างความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์กับตัวแปรอิสระของปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันแบบกะแบบขั้นต่อนเดียว (ก) เอทานอลกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ข) กรดซัลฟิวริกกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ค) เอทานอลกับซัลฟิวริก

#### 4.2 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยกระบวนการ เอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นต่อน

##### 4.2.1 ผลการทดลองเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นต่อนที่ 1

การทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสองขั้นต่อนแบบกะใช้การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์โดยใช้เทคนิค TLC/FID ได้ผลการทดลองในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระ

ขั้นตอนที่ 1 ดังแสดงในตารางที่ 4.3 มีทั้งหมด 18 การทดลอง พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์อยู่ในช่วง 36.797 wt.% ถึง 88.007 wt.% จากผลการทดลองที่ได้จะนำไปวิเคราะห์ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างเอทิลเอสเทอร์ด้วยวิธี RSM และตัวแปรอิสระ 3 ตัวแปร คือ เอทานอล กรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา ในรูปแบบสมการ full quadratic polynomial จะได้สมการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 ก่อนตัดพจน์ของตัวแปรอิสระที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ดังแสดงในสมการที่ 4.3 และสมการหลังตัดพจน์ของตัวแปรอิสระที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ดังแสดงในสมการที่ 4.4 ซึ่งในสมการยังมีบางพจน์ที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ไว้ เพราะพจน์ดังกล่าวยังคงมีนัยสำคัญอยู่ และค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการ ค่า  $p$ -value ค่าสัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน ( $R^2$ ) และค่าปรับแก้สัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน ( $R^2_{adjusted}$ ) แสดงในตารางที่ 4.4 พบว่า ในการพิจารณาความมีนัยสำคัญของตัวแปรในสมการ ตัวแปรที่มีนัยสำคัญน้อยจะไม่ถูกนำมาพิจารณา ซึ่งตัวแปรดังกล่าวมีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 และเมื่อเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของปริมาณเอทานอลจากสมการคือพจน์ มีค่า  $p$ -value น้อยที่สุด แสดงว่าปริมาณของเอทานอลมีอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน เปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอทิลเอสเทอร์มากที่สุด และได้แสดง contour plot ของขั้นตอนที่ 1 ดังแสดงในรูปที่ 4.2 โดยได้จากการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์กับตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา สำหรับการหาเงื่อนไขที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 พบว่าค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์สูงสุดของผลการทำนายจากสมการ เท่ากับ 89.201 wt.% ที่เงื่อนไข คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 44.10 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 8.32 wt.% และเวลาการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 61 min ที่อุณหภูมิ เท่ากับ 75°C หลังจากนั้นนำเงื่อนไขดังกล่าวมาทดสอบด้วยการทดลองเพื่อตรวจสอบและยืนยันผลจากการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่สภาวะเหมาะสม พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์จากการทดลอง เท่ากับ 89.753 wt.% และมีค่าผลต่าง เท่ากับ 0.62% ดังนั้นสมการทำนายค่าเอทิลเอสเทอร์สามารถนำมาใช้เพื่อทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ ในช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระที่ได้จากการทดลอง จากการศึกษาและสังเกตลักษณะน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ พบว่าที่ปริมาณค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่สูงกว่า 74 wt.% มีลักษณะเป็นของเหลว เนื่องจากเมื่อต้องนำไปใช้งานจริง เช่น กวนผสมในถังปฏิกรณ์ หากเอทิลเอสเทอร์จากส่วนกลั่นกรดไขมันมีลักษณะเป็นไข (wax) อาจทำให้อุดตันในระบบของขั้นตอนที่ 1 ได้ ดังนั้นจึงได้แทนค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 74 wt.% ในสมการความสัมพันธ์ (สมการที่ 4.4) เพื่อทำนายหาสภาวะที่เหมาะสมของตัวแปรอิสระ พบว่า ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 29.42 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 5.28 wt.% และเวลาในการทำ



ปฏิกิริยา เท่ากับ 40 min สามารถผลิตเอทิลเอสเทอร์ได้ความบริสุทธิ์ เท่ากับ 74.222 wt.% โดย น้ำมันลดกรดไขมันอิสระที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 นำไปใช้เป็นสารเริ่มต้นในกระบวนการลดกรดไขมัน อิสระขั้นตอนที่ 2 ต่อไป

ตารางที่ 4.3 การออกแบบและผลการทดลองในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1

Experiment	Ethanol <i>E</i> : (wt.%)	Sulfuric acid <i>S</i> : (wt.%)	Reaction Time <i>T</i> : (min)	Ethyl ester <i>EE</i> : (wt.%)
1	30.00	6.00	40	75.884
2	30.00	6.00	40	75.854
3	30.00	6.00	40	76.014
4	30.00	6.00	40	75.964
5	30.00	6.00	74	81.625
6	30.00	6.00	6	54.082
7	30.00	0.95	40	62.152
8	30.00	11.05	40	79.469
9	45.00	3.00	60	86.155
10	45.00	3.00	20	77.772
11	45.00	9.00	20	80.475
12	45.00	9.00	60	88.007
13	15.00	9.00	60	66.231
14	15.00	3.00	20	36.797
15	15.00	3.00	60	51.836
16	15.00	9.00	20	46.195
17	4.77	6.00	40	25.917
18	55.23	6.00	40	85.216

$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 T + \beta_4 ET + \beta_5 ES + \beta_6 ST + \beta_7 E^2 + \beta_8 S^2 + \beta_9 T^2 \quad (4.3)$$

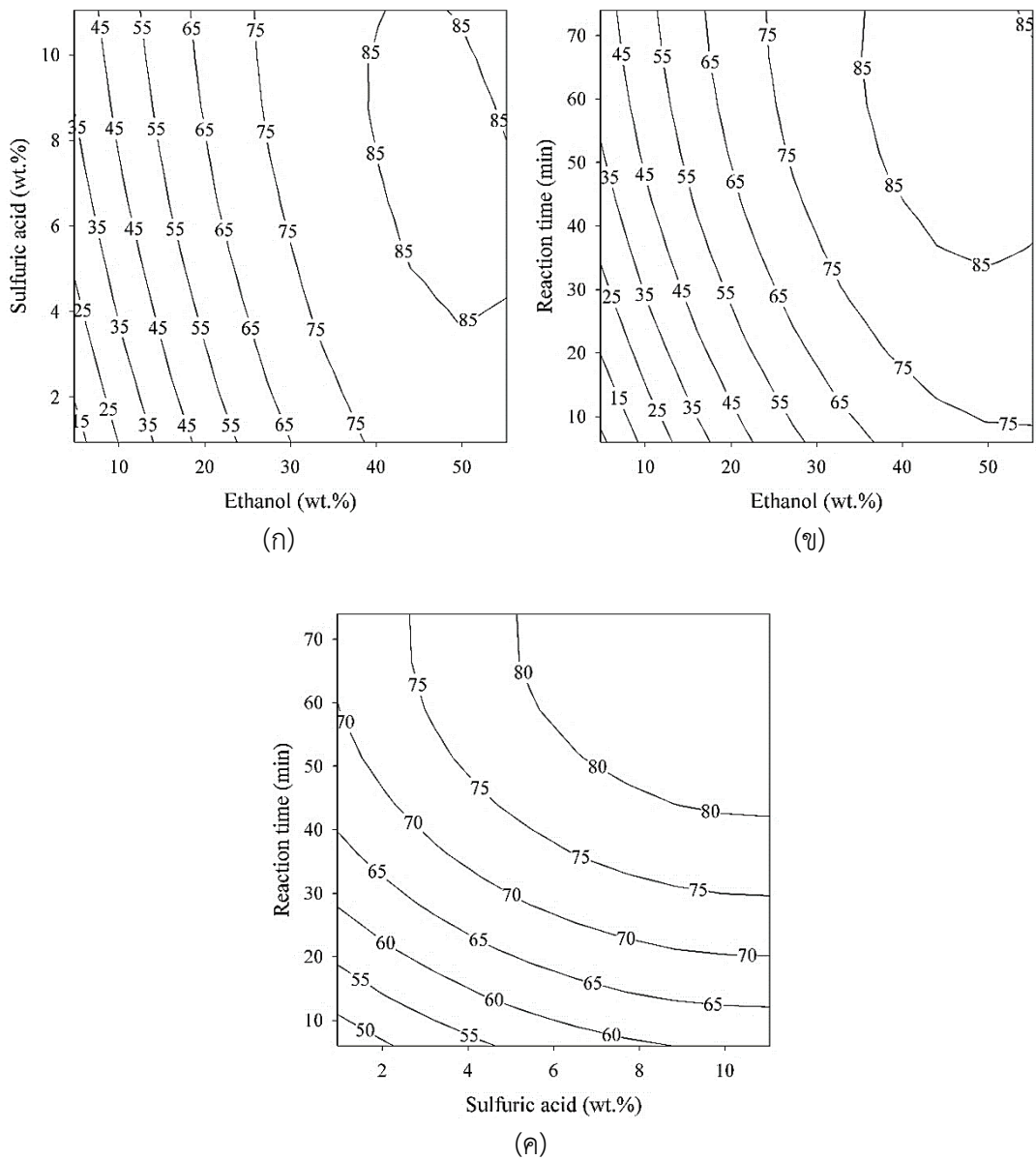
$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 T + \beta_4 ET + \beta_5 ES + \beta_6 E^2 + \beta_7 S^2 + \beta_8 T^2 \quad (4.4)$$

โดยที่  $EE$  คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์, (wt.%),  $E$  คือ ปริมาณของเอทานอล, (wt.%),  $S$  คือ ปริมาณของกรดซัลฟิวริก, (wt.%),  $T$  คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา, (min) และ  $\beta$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่

ตารางที่ 4.4 ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการที่ 4.4

Coefficient	Value	p-value
$\beta_0$	-40.49000	0.00024
$\beta_1$	3.54000	0.00000014
$\beta_2$	4.68000	0.00182
$\beta_3$	1.04700	0.00010
$\beta_4$	-0.00798	0.01904
$\beta_5$	-0.05344	0.01868
$\beta_6$	-0.02954	0.00000376
$\beta_7$	-0.14000	0.09259
$\beta_8$	-0.00566	0.00730

$R^2$  เท่ากับ 0.991,  $R^2_{\text{adjusted}}$  เท่ากับ 0.983 และ  $R^2$  for prediction เท่ากับ 0.943



รูปที่ 4.2 กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระต่าง ๆ ในกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันขั้นตอนที่ 1 (ก) ปริมาณเอทานอลและกรดซัลฟิวริก (ข) ปริมาณเอทานอลและเวลาในการทำปฏิกิริยา (ค) ปริมาณกรดซัลฟิวริกและเวลาในการทำปฏิกิริยา

#### 4.2.2 ผลการทดลองเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2

การทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบกะในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 ใช้การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์โดยใช้เทคนิค TLC/FID ได้ผลการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 4.5 มีทั้งหมด 18 การทดลอง พบว่า ได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์อยู่ในช่วง 96.640 wt.% และ 99.203 wt.% หลังจากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยวิธี RSM ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างเอทิลเอสเทอร์ และตัวแปรอิสระ 3 ตัวแปร คือ เอทานอล, กรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา มีรูปแบบสมการ คือ full quadratic polynomial ก่อนตัดพจน์ของตัวแปรอิสระที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ดังแสดงในสมการที่ 4.5 และสมการหลังตัดพจน์ของตัวแปรอิสระที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ดังแสดงในสมการที่ 4.6 ซึ่งในสมการยังมีบางพจน์ที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ไว้ เพราะพจน์ดังกล่าวยังคงมีนัยสำคัญอยู่ และค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการ ค่า  $p$ -value ค่าสัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน ( $R^2$ ) และค่าปรับแก้สัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน ( $R^2_{adjusted}$ ) ดังแสดงในตารางที่ 4.6 พบว่า เมื่อพิจารณาตัวแปรที่มีนัยสำคัญน้อยออกจากสมการ และเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของปริมาณเอทานอลจากสมการคือพจน์ที่มีค่า  $p$ -value น้อยที่สุด แสดงว่าปริมาณของเอทานอลมีอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 มากที่สุด และได้แสดง contour plot ของขั้นตอนที่ 2 ดังแสดงในรูปที่ 4.3 โดยได้จากการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์กับตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา

สภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 ผลที่ได้ คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์สูงสุด เท่ากับ 99.305 wt.% ที่สภาวะ คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 37.96 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 6.91 wt.% และเวลาการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 55 min เมื่อนำสภาวะดังกล่าวมาทำการตรวจสอบ พบว่า ได้ค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 99.323 wt.% เปรียบเทียบกับผลต่างของค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์จากสมการทำนายเทียบกับผลการทดลอง เท่ากับ 0.695%

ตารางที่ 4.5 การออกแบบและผลการทดลองในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2

Experiment	Ethanol <i>E</i> : (wt.%)	Sulfuric acid <i>S</i> : (wt.%)	Reaction Time <i>T</i> : (min)	Ethyl ester <i>EE</i> : (wt.%)
1	30.00	6.00	40	98.960
2	30.00	6.00	40	99.190
3	30.00	6.00	40	98.939
4	30.00	6.00	40	99.024
5	30.00	6.00	74	98.944
6	30.00	6.00	6	97.540
7	30.00	0.95	40	97.319
8	30.00	11.05	40	98.896
9	45.00	3.00	60	99.203
10	45.00	3.00	20	98.596
11	45.00	9.00	20	98.541
12	45.00	9.00	60	98.793
13	15.00	9.00	60	98.763
14	15.00	3.00	20	97.346
15	15.00	3.00	60	97.567
16	15.00	9.00	20	98.208
17	4.77	6.00	40	96.640
18	55.23	6.00	40	98.760

$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 T + \beta_4 ET + \beta_5 ES + \beta_6 ST + \beta_7 E^2 + \beta_8 S^2 + \beta_9 T^2 \quad (4.5)$$

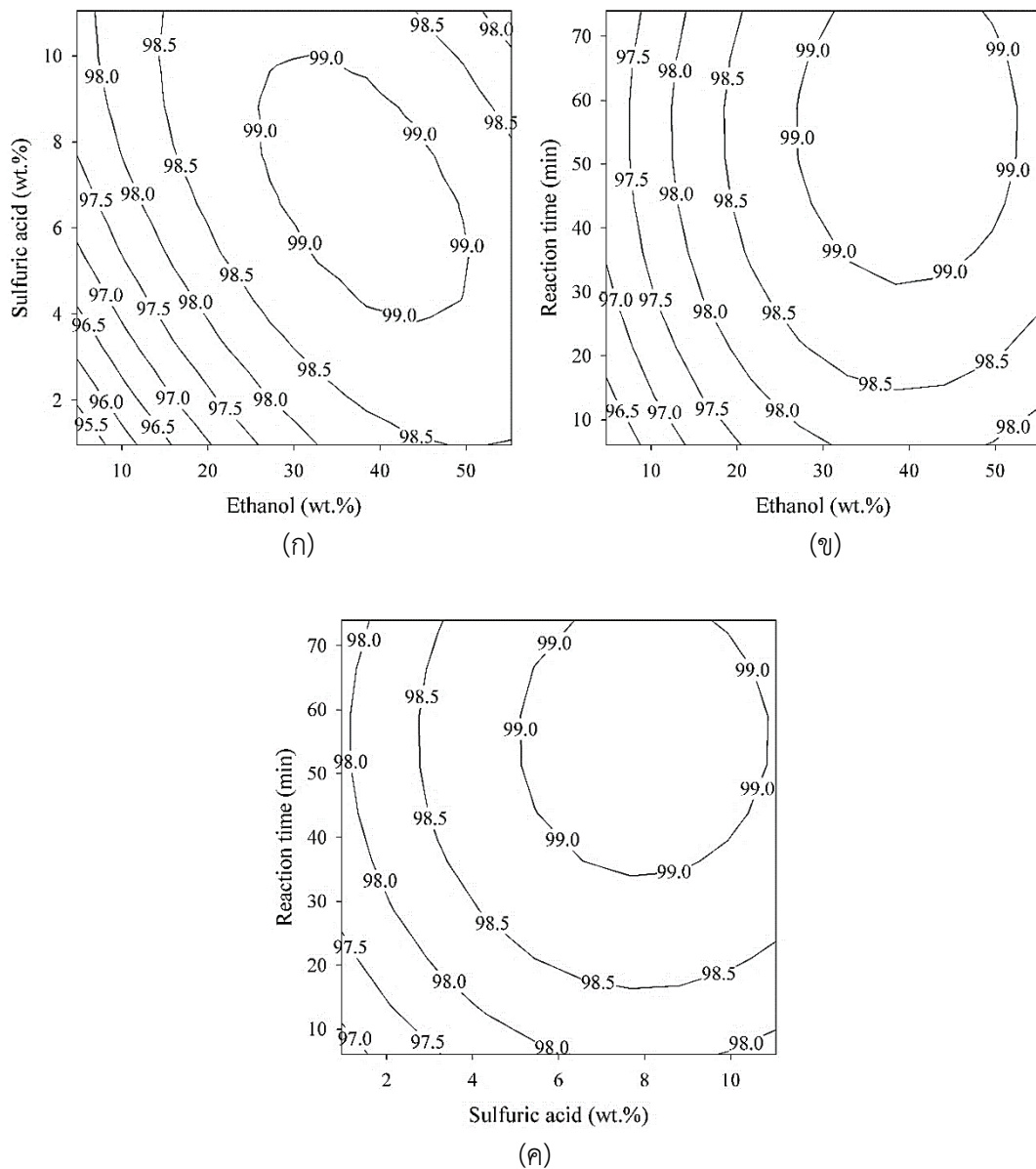
$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 T + \beta_4 ES + \beta_5 E^2 + \beta_6 S^2 + \beta_7 T^2 \quad (4.6)$$

โดยที่  $EE$  คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์, (wt.%),  $E$  คือ ปริมาณของเอทานอล, (wt.%),  $S$  คือ ปริมาณของกรดซัลฟิวริก, (wt.%),  $T$  คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา, (min) และ  $\beta$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่

ตารางที่ 4.6 ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการที่ 4.6

Coefficient	Value	p-value
$\beta_0$	92.34000	0.000000000000000016
$\beta_1$	0.17700	0.00222
$\beta_2$	0.62800	0.00253
$\beta_3$	0.05176	0.02573
$\beta_4$	-0.00701	0.02806
$\beta_5$	-0.00169	0.00305
$\beta_6$	-0.02615	0.03670
$\beta_7$	-0.00046	0.08187

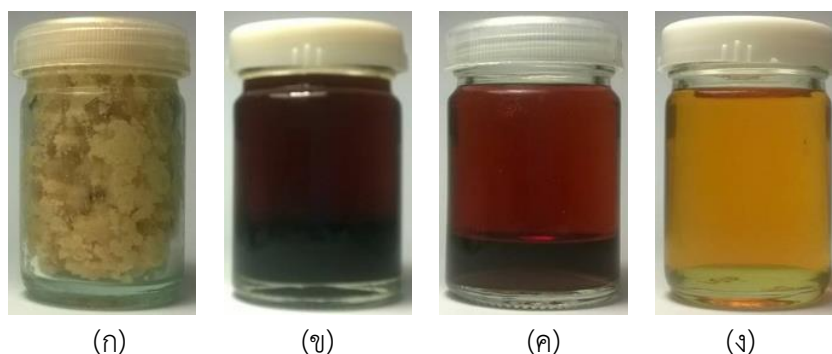
$R^2$  เท่ากับ 0.881,  $R^2_{\text{adjusted}}$  เท่ากับ 0.797 และ  $R^2$  for prediction เท่ากับ 0.421



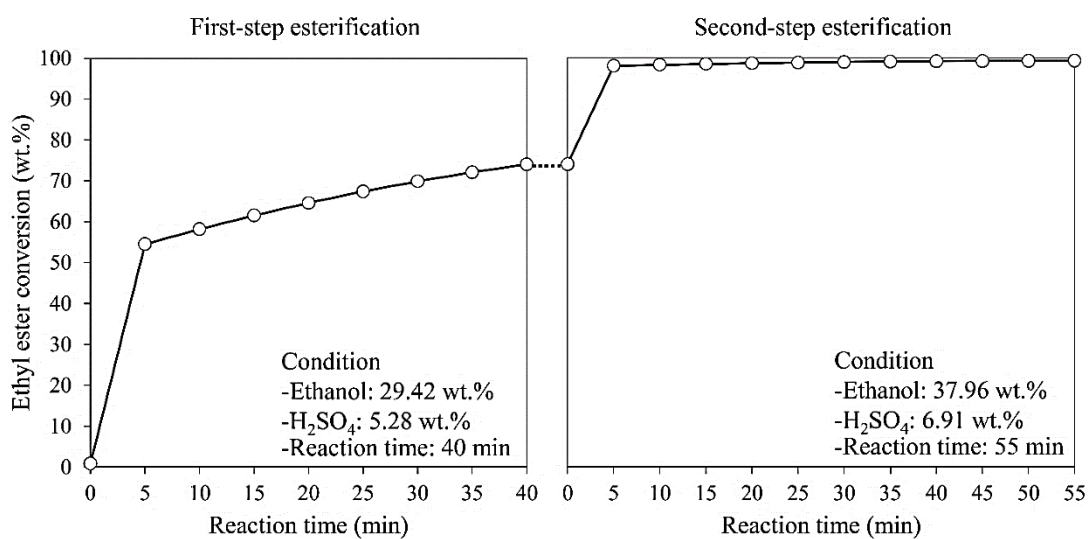
รูปที่ 4.3 กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระต่าง ๆ ในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2 (ก) ปริมาณเอทานอลและกรดซัลฟิวริก (ข) ปริมาณเอทานอลและเวลาในการทำปฏิกิริยา (ค) ปริมาณกรดซัลฟิวริกและเวลาในการทำปฏิกิริยา

วัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 4.4 และกราฟแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ในระหว่างกระบวนการขั้นตอนที่ 1 และขั้นตอนที่ 2 โดยที่กระบวนการขั้นตอนที่ 1 และขั้นตอนที่ 2 มีการเปลี่ยนเป็นเอทิลเอสเทอร์อย่างรวดเร็วที่ช่วงเวลา 5 min และในกระบวนการขั้นตอนที่ 2 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 35 min ก็เพียงพอสำหรับผลิตเอทิลเอสเทอร์แล้ว

เนื่องจากระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 35 min ถึง 55 min ค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นน้อยกว่า 0.1 wt.% ดังแสดงในรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.4 แสดงวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ของกระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันแบบสองขั้นตอน (ก) ส่วนกลั่นกรดไขมันที่อุณหภูมิ 30°C (ข) น้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 [ชั้นบน คือ น้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1, ชั้นล่าง คือ น้ำ] (ค) ไบโอดีเซลดิบ [ชั้นบน คือ เอทิลเอสเทอร์, ชั้นล่าง คือ น้ำ] และ (ง) ไบโอดีเซลบริสุทธิ์จากส่วนกลั่นกรดไขมัน



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของเอทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา  
ในกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันแบบสองขั้นตอน

#### 4.3 การเปรียบเทียบปริมาณสารเคมี เวลาในการทำปฏิกิริยาและคุณสมบัติของไบโอดีเซลด้วยกระบวนการ single-step esterification และ double-step esterification

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณสารเคมีที่ใช้และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียวกับกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันแบบสองขั้นตอน ดังแสดงในตารางที่



4.7 พบว่า การผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอนสามารถลดปริมาณเอทานอลลง เท่ากับ 39.44% เมื่อเทียบกับกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว เนื่องจากในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอนได้กำจัดน้ำที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการออกหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการของขั้นตอนที่ 1 ปริมาณสารเคมีที่ใช้จึงลดลง นอกจากนี้ยังสามารถผลิตเอทิลเอสเทอร์ได้ความบริสุทธิ์มากกว่ากระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว คือ สามารถผลิตได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 98.380 wt.% และ 99.323 wt.% เมื่อใช้กระบวนการแบบ single-step esterification และ double-step esterification ตามลำดับ

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบปริมาณสารเคมี เวลาในการทำปฏิกิริยาและคุณสมบัติของไบโอดีเซลของกระบวนการ single-step esterification กับ double-step esterification

เงื่อนไข	Single-step esterification <sup>(1)</sup>	Double-step esterification <sup>(2)</sup>
ขั้นตอนที่ 1: Esterification		
เอทานอล (wt.%)	111.26	29.42
กรดซัลฟิวริก (wt.%)	11.06	5.28
เวลาในการทำปฏิกิริยา (min)	147	40
ขั้นตอนที่ 2: Esterification		
เอทานอล (wt.%)	-	37.96
กรดซัลฟิวริก (wt.%)	-	6.91
เวลาในการทำปฏิกิริยา (min)	-	55
รวมปริมาณสารเคมีและเวลาในการทำปฏิกิริยา		
เอทานอล (wt.%)	111.26	67.38
กรดซัลฟิวริก (wt.%)	11.06	12.19
เวลาในการทำปฏิกิริยา (min)	147	95
คุณสมบัติของของไบโอดีเซล		
เอทิลเอสเทอร์ (wt.%)	98.380	99.323
กรดไขมันอิสระ (wt.%)	1.426	-
ไตรกลีเซอไรด์ (wt.%)	-	-
ไดกลีเซอไรด์ (wt.%)	0.132	0.246
โมนอกลิเซอไรด์ (wt.%)	0.062	0.431

หมายเหตุ <sup>(1)</sup> อังอิง ดุลยาวีร์ และ กฤษ (2560) อังอิง และ <sup>(2)</sup> อังอิง ดุลยาวีร์ และคณะ (2562)

#### 4.4 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ

การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจะแตกต่างกับการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะ เนื่องจากเป็นระบบที่มีของเหลวไหลผ่านท่อ เป็นการไหลแบบต่อเนื่อง ดังนั้นการใช้หน่วยปริมาตรในการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจะทำให้ควบคุมปริมาณการป้อนสารโดยใช้ปั๊มได้แม่นยำกว่าการใช้หน่วยน้ำหนักในการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบกะ

##### 4.4.1 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ ชั้นตอนที่ 1

การทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ ชั้นตอนที่ 1 มีขอบเขตของการแปรค่าตัวแปรอิสระ คือ ช่วงของปริมาณเอทานอล เท่ากับ 19.8-70.2 vol.% ช่วงของปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 0.6-7.4 vol.% และช่วงความยาวของท่ออัลตราโซนิก เท่ากับ 100-700 mm จากการทดลองจะได้ผลิตภัณฑ์คือน้ำมันลดกรดไขมันอิสระชั้นตอนที่ 1 วิเคราะห์หาค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์โดยใช้เทคนิค TLC/FID ได้ผลการทดลองในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระชั้นตอนที่ 1 ดังแสดงในตารางที่ 4.8 มีทั้งหมด 18 การทดลอง พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์อยู่ในช่วง 17.52 wt.% ถึง 73.72 wt.% จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปวิเคราะห์หาสมการทำนายความสัมพันธ์ระหว่างเอทิลเอสเทอร์และตัวแปรอิสระ 3 ตัวแปร คือ เอทานอล, กรดซัลฟิวริก และความยาวของท่ออัลตราโซนิก ด้วยวิธี RSM ในตามรูปแบบสมการ full quadratic polynomial จะได้สมการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระชั้นตอนที่ 1 ก่อนตัดพจน์ของตัวแปรอิสระที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ดังแสดงในสมการที่ 4.7 และสมการหลังตัดพจน์ของตัวแปรอิสระที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ดังแสดงในสมการที่ 4.8 ซึ่งในสมการยังมีบางพจน์ที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ไว้ เพราะพจน์ดังกล่าวยังคงมีนัยสำคัญอยู่ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการ ค่า  $p$ -value ค่าสัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน ( $R^2$ ) และค่าปรับแก้สัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน ( $R^2_{adjusted}$ ) แสดงในตารางที่ 4.9 พบว่า ในการพิจารณาความมีนัยสำคัญของตัวแปรในสมการ ตัวแปรที่มีนัยสำคัญน้อยจะไม่ถูกนำมาพิจารณา ซึ่งตัวแปรดังกล่าวมีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 และเมื่อเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และความยาวของท่ออัลตราโซนิก ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของปริมาณเอทานอลจากสมการคือพจน์ มีค่า  $p$ -value น้อยที่สุด แสดงว่าปริมาณของเอทานอลมีอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอทิลเอสเทอร์มากที่สุด และได้แสดง contour plot ของชั้นตอนที่ 1 ดังแสดง

ในรูปที่ 4.6 โดยได้จากการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์กับตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา สำหรับการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 ผลที่ได้คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์สูงสุด เท่ากับ 73.46 wt.% ที่สภาวะ คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 68.8 vol.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 3.1 vol.% และความยาวของท่ออัลตราโซนิค เท่ากับ 100 mm หลังจากนั้นนำสภาวะดังกล่าวมาทดสอบด้วยการทดลองเพื่อตรวจสอบและยืนยันผลจากการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่สภาวะเหมาะสม พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 74.21 wt.% (กรดไขมันอิสระ เท่ากับ 21.93 wt.%, ไดกลีเซอไรด์ เท่ากับ 2.32 wt.% และโมนอกลิเซอไรด์ เท่ากับ 1.54 wt.%) และมีค่าเปอร์เซ็นต์ผลต่าง เท่ากับ 1.01% ดังนั้นสมการทำนายค่าเอทิลเอสเทอร์สามารถนำมาใช้เพื่อทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ ในช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระที่ได้จากการทดลอง จากการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมมีปริมาณการใช้เอทานอลที่มากเกินไปจนเกินไป จึงนำสมการที่ 4.8 พิจารณาหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการใช้เอทานอลและความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.7 พบว่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 64.00 wt.% เพียงพอสำหรับขั้นตอนที่ 1 และสามารถลดปริมาณการใช้เอทานอล ซึ่งสภาวะที่แนะนำ คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 46.5 vol.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 0.7 vol.% และความยาวของท่ออัลตราโซนิค เท่ากับ 400 mm เมื่อนำสภาวะที่แนะนำมาทดลองสามารถผลิตเอทิลเอสเทอร์ได้ความบริสุทธิ์ เท่ากับ 66.68 wt.% (กรดไขมันอิสระ เท่ากับ 30.88 wt.%, ไดกลีเซอไรด์ เท่ากับ 2.07 wt.% และโมนอกลิเซอไรด์ เท่ากับ 0.37 wt.%) มีค่าใกล้เคียงกับความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้สมการทำนาย และมีค่าเปอร์เซ็นต์ผลต่าง เท่ากับ 4.02% โดยสภาวะที่เหมาะสมและสภาวะที่แนะนำ ดังแสดงในตารางที่ 4.10 โดยน้ำมันลดกรดไขมันอิสระที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 นำไปใช้เป็นสารเริ่มต้นในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 ต่อไป

ตาราง 4.8 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ทอ ชั้นตอนที่ 1

Experiment	Ethanol <i>E</i> : (vol.%)	Sulfuric acid <i>S</i> : (vol.%)	Length of US reactor <i>L</i> : (mm)	Ethyl ester <i>EE</i> : (wt.%)
1	19.8	4.0	400	17.52
2	30.0	2.0	200	46.49
3	30.0	2.0	600	41.08
4	30.0	6.0	200	29.28
5	30.0	6.0	600	24.95
6	45.0	0.6	400	60.54
7	45.0	4.0	100	57.00
8	45.0	4.0	400	57.63
9	45.0	4.0	400	57.28
10	45.0	4.0	400	57.22
11	45.0	4.0	400	57.68
12	45.0	4.0	700	57.88
13	45.0	7.4	400	48.26
14	60.0	2.0	200	73.72
15	60.0	2.0	600	69.57
16	60.0	6.0	200	67.57
17	60.0	6.0	600	62.67
18	70.2	4.0	400	70.21

$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 L + \beta_4 EL + \beta_5 ES + \beta_6 SL + \beta_7 E^2 + \beta_8 S^2 + \beta_9 L^2 \quad (4.7)$$

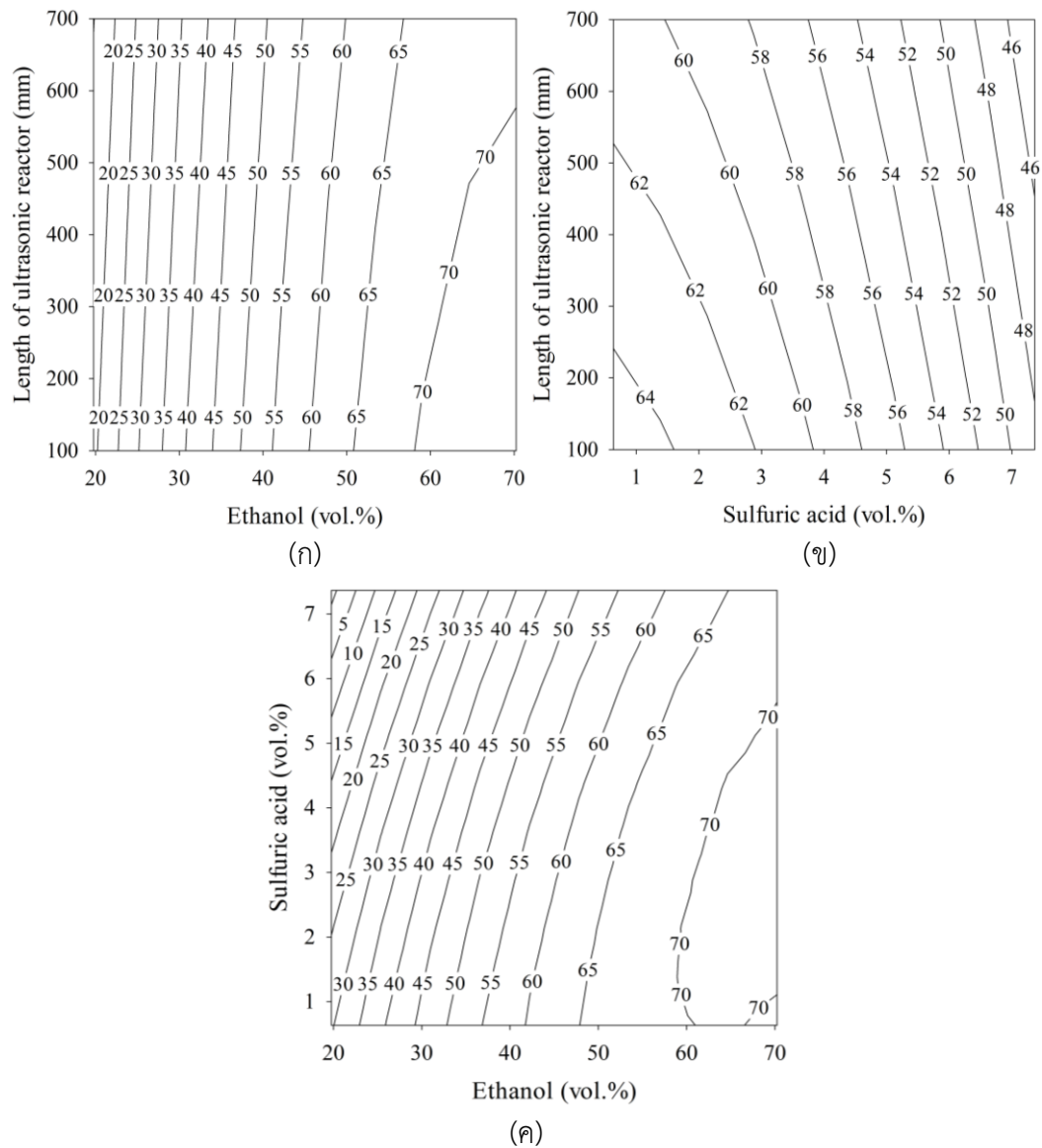
$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 L + \beta_4 ES + \beta_5 E^2 + \beta_6 S^2 \quad (4.8)$$

โดยที่  $EE$  คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ (vol.%)  $E$  คือ ปริมาณของเอทานอล, (vol.%)  $S$  คือ ปริมาณของกรดซัลฟิวริก (vol.%)  $L$  คือ ความยาวของท่ออัลตราโซนิก (mm) และ  $\beta$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่

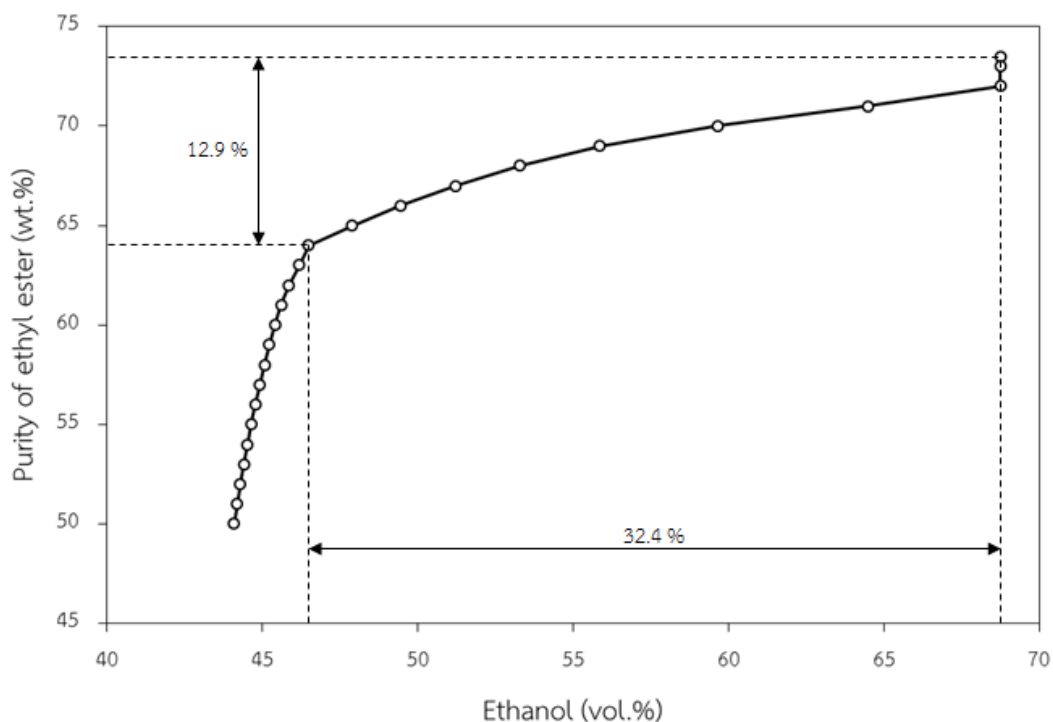
ตาราง 4.9 ค่าทางสถิติของขั้นตอนที่ 1 (สมการที่ 4.8)

Coefficient	Value	p-value
$\beta_0$	-9.80802	0.16622
$\beta_1$	2.63418	0.00000016
$\beta_2$	-4.22238	0.01435
$\beta_3$	-0.00699	0.02316
$\beta_4$	0.08454	0.00281
$\beta_5$	-0.02108	0.00000168
$\beta_6$	-0.25455	0.07377

$R^2$  เท่ากับ 0.991,  $R^2_{\text{adjusted}}$  เท่ากับ 0.986 และ  $R^2$  for prediction เท่ากับ 0.968



รูปที่ 4.6 กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระต่าง ๆ ในขั้นตอนที่ 1  
 (ก) ปริมาณเอทานอลและความถี่ของอัลตราโซนิก (ข) ปริมาณกรดซัลฟิวริกและความถี่  
 ของอัลตราโซนิก (ค) ปริมาณเอทานอลและกรดซัลฟิวริก



รูปที่ 4.7 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเอทานอลและความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ของขั้นตอนที่ 1

ตารางที่ 4.10 เงื่อนไขที่เหมาะสมและเงื่อนไขที่แนะนำของขั้นตอนที่ 1

Condition	เงื่อนไขที่เหมาะสม	เงื่อนไขที่แนะนำ
Ethanol (vol.%)	68.8	46.5
Sulfuric acid (vol.%)	3.1	0.7
Length of US reactor (mm)	100	400
Purity of ethyl ester (wt.%)		
Predicted model (wt.%)	73.46	64.00
Actual experiment (wt.%)	74.21	66.68

4.4.2 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ ขั้นตอนที่ 2

การทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ ขั้นตอนที่ 2 มีขอบเขตของการแปรค่าตัวแปรอิสระ คือ ช่วงของปริมาณเอทานอล เท่ากับ 26.4-93.6 vol.% ช่วงของปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 0.6-7.4 vol.% และช่วงความยาวของท่ออัลตราโซนิก เท่ากับ 100-700 mm จากการทดลองจะได้ผลิตภัณฑ์

คือ น้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 วิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์โดยใช้เทคนิค TLC/FID ได้ผลการทดลองในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 ดังแสดงในตารางที่ 4.11 มีทั้งหมด 18 การทดลอง พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์อยู่ในช่วง 89.81 wt.% ถึง 97.72 wt.% จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปวิเคราะห์หาสมการทำนายความสัมพันธ์ระหว่างเอทิลเอสเทอร์และตัวแปรอิสระ 3 ตัวแปร คือ เอทานอล กรดซัลฟิวริก และความยาวของท่ออัลตราโซนิค ด้วยวิธี RSM ในตามรูปแบบสมการ full quadratic polynomial จะได้สมการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 ก่อนตัดพจน์ของตัวแปรอิสระที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ดังแสดงในสมการที่ 4.9 และสมการหลังตัดพจน์ของตัวแปรอิสระที่มีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 ดังแสดงในสมการที่ 4.10 ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการ ค่า  $p$ -value ค่าสัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน ( $R^2$ ) และค่าปรับแก้สัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน ( $R^2_{adjusted}$ ) แสดงในตารางที่ 4.12 พบว่า ในการพิจารณาความมีนัยสำคัญของตัวแปรในสมการ ตัวแปรที่มีนัยสำคัญน้อยจะไม่ถูกนำมาพิจารณา ซึ่งตัวแปรดังกล่าวมีค่า  $p$ -value มากกว่า 0.05 และเมื่อเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และความยาวของท่ออัลตราโซนิค ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของปริมาณเอทานอลจากสมการคือพจน์ มีค่า  $p$ -value น้อยที่สุด แสดงว่าปริมาณของเอทานอลมีอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอทิลเอสเทอร์มากที่สุด และได้แสดง contour plot ของขั้นตอนที่ 2 ดังแสดงในรูปที่ 4.8 โดยได้จากการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์กับตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา สำหรับการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 ผลที่ได้ คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์สูงสุด เท่ากับ 98.37 wt.% ที่สภาวะ คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 92.1 vol.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 2.0 vol.% และความยาวของท่ออัลตราโซนิค เท่ากับ 300 mm หลังจากนั้นนำเงื่อนไขดังกล่าวมาทดสอบด้วยการทดลองเพื่อตรวจสอบและยืนยันผลจากการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่เงื่อนไขเหมาะสม พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 97.88 wt.% (กรดไขมันอิสระ เท่ากับ 0.94 wt.%, ไตกลีเซอไรด์ เท่ากับ 0.73 wt.% และโมนอกลิเซอไรด์ เท่ากับ 0.45 wt.%) และมีค่าเปอร์เซ็นต์ผลต่าง เท่ากับ 0.50 % ดังนั้นสมการทำนายค่าเอทิลเอสเทอร์สามารถนำมาใช้เพื่อทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ ในช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระที่ได้จากการทดลอง จากการศึกษาพบว่าเงื่อนไขที่เหมาะสมมีปริมาณการใช้เอทานอลที่มากเกินไปจนความจำเป็น จึงนำสมการที่ 4.5 พิจารณาหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณการใช้เอทานอลและความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ ดังแสดงในรูปที่ 4.9 พบว่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 95.50 wt.% เพียงพอสำหรับขั้นตอนที่ 2 และลดปริมาณการใช้เอทานอล ซึ่งเงื่อนไขที่แนะนำ คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 57.0 vol.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 2.1 vol.% และ



ความยาวของท่ออัลตราโซนิก เท่ากับ 400 mm เมื่อนำเงื่อนไขที่แนะนำมาทดลองสามารถผลิตเอทิลเอสเทอร์ได้ความบริสุทธิ์ เท่ากับ 95.32 wt.% (กรดไขมันอิสระ เท่ากับ 3.11 wt.%, ไดกลีเซอไรด์ เท่ากับ 1.24 wt.% และโมโนกลีเซอไรด์ เท่ากับ 0.33 wt.%) มีค่าใกล้เคียงกับความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้สมการทำนาย และมีค่าเปอร์เซ็นต์ผลต่าง เท่ากับ 0.19% โดยเงื่อนไขที่เหมาะสมและสถานะที่แนะนำ ดังแสดงในตารางที่ 4.13 โดยน้ำมันลดกรดไขมันอิสระที่ได้จากขั้นตอนที่ 2 นำไปใช้เป็นสารเริ่มต้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องของขั้นตอนที่ 3 ต่อไป

ตาราง 4.11 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ ขั้นตอนที่ 2

Experiment	Ethanol <i>E</i> : (vol.%)	Sulfuric acid <i>S</i> : (vol.%)	Length of US reactor <i>L</i> : (mm)	Ethyl ester <i>EE</i> : (wt.%)
1	26.4	4.0	400	90.40
2	40.0	2.0	200	89.81
3	40.0	2.0	600	91.43
4	40.0	6.0	200	92.01
5	40.0	6.0	600	93.62
6	60.0	0.6	400	95.34
7	60.0	4.0	100	96.21
8	60.0	4.0	400	96.96
9	60.0	4.0	400	96.21
10	60.0	4.0	400	96.96
11	60.0	4.0	400	96.21
12	60.0	4.0	700	95.84
13	60.0	7.4	400	95.30
14	80.0	2.0	200	97.72
15	80.0	2.0	600	96.25
16	80.0	6.0	200	95.91
17	80.0	6.0	600	95.44
18	93.6	4.0	400	97.41

$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 L + \beta_4 EL + \beta_5 ES + \beta_6 SL + \beta_7 E^2 + \beta_8 S^2 + \beta_9 L^2 \quad (4.9)$$

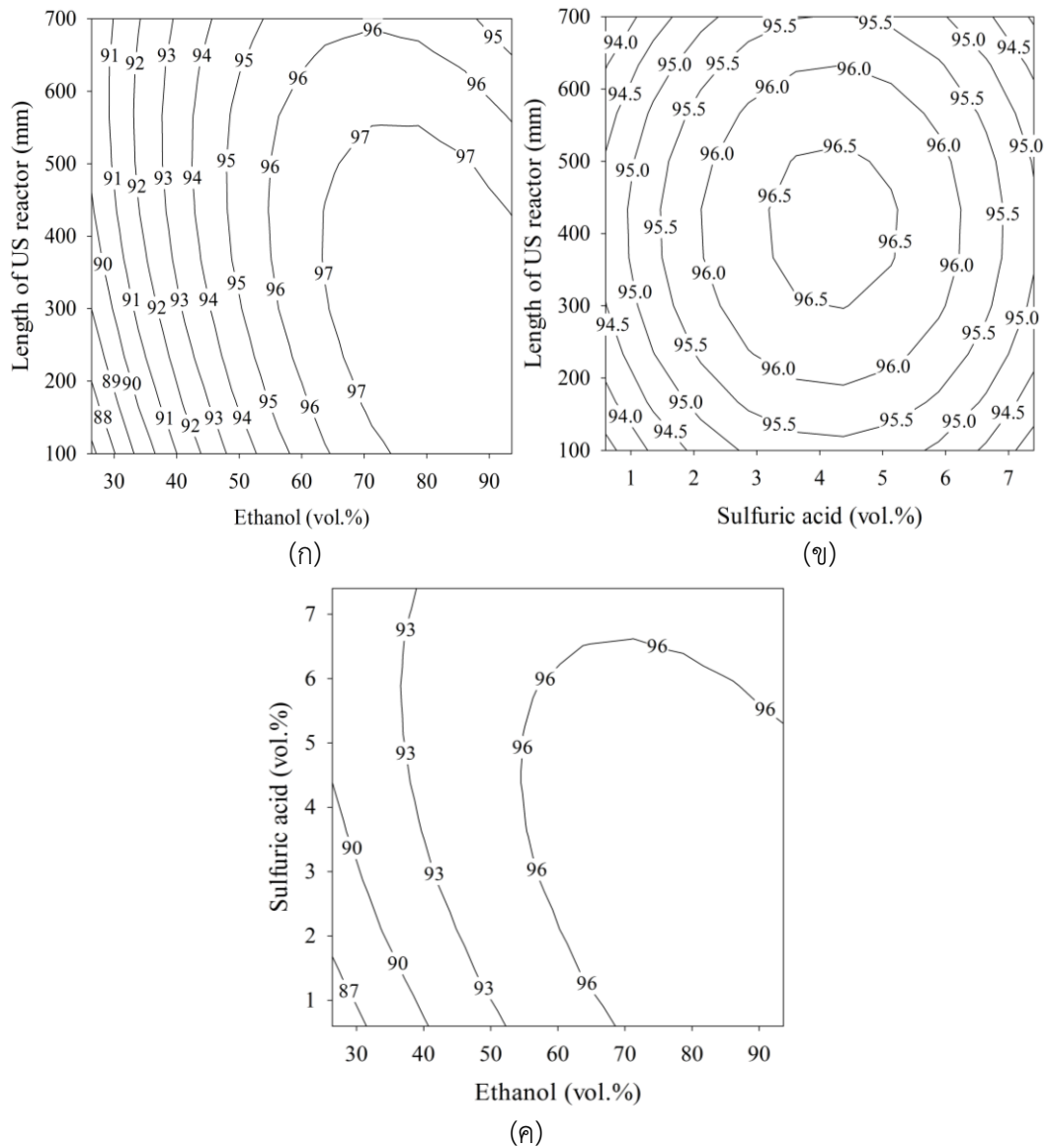
$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 L + \beta_4 EL + \beta_5 ES + \beta_6 E^2 + \beta_7 S^2 + \beta_8 L^2 \quad (4.10)$$

โดยที่  $EE$  คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ (vol.%)  $E$  คือ ปริมาณของเอทานอล, (vol.%)  $S$  คือ ปริมาณของกรดซัลฟิวริก (vol.%)  $L$  คือ ความยาวของท่ออัลตราโซนิก (mm) และ  $\beta$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่

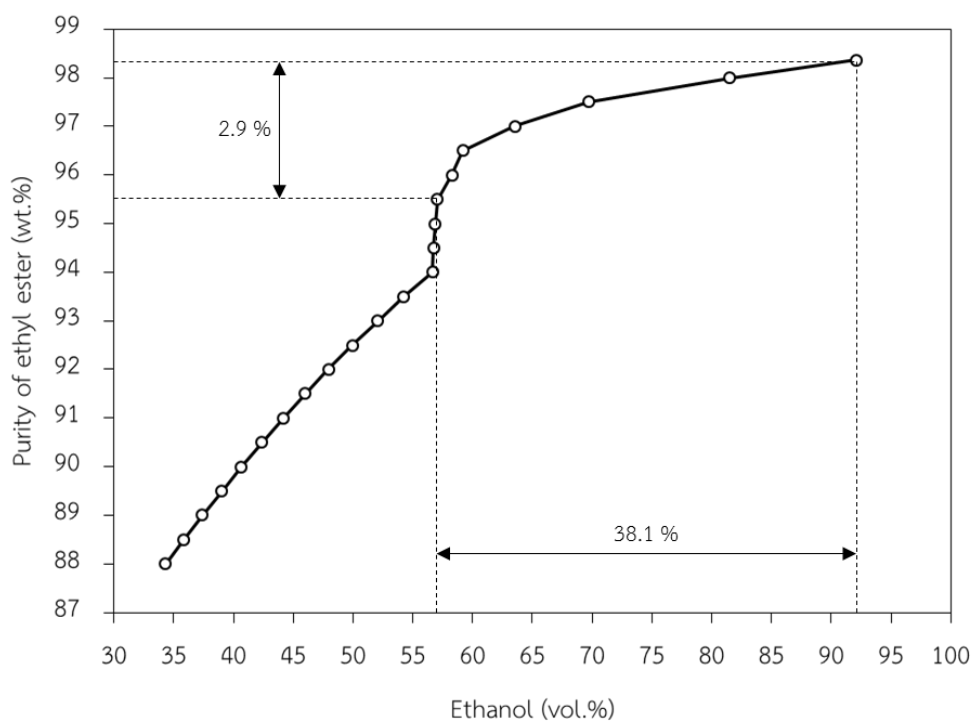
ตาราง 4.12 ค่าทางสถิติของขั้นตอนที่ 2 (สมการที่ 4.10)

Coefficien	Value	p-value
$\beta_0$	65.48228	0.0000000029
$\beta_1$	0.60754	0.00001
$\beta_2$	2.63245	0.00055
$\beta_3$	0.02101	0.00464
$\beta_4$	-0.00016	0.02054
$\beta_5$	-0.02191	0.00420
$\beta_6$	-0.00287	0.00014
$\beta_7$	-0.15704	0.00649
$\beta_8$	-0.00001	0.03159

$R^2$  เท่ากับ 0.962,  $R^2_{\text{adjusted}}$  เท่ากับ 0.928 และ  $R^2$  for prediction เท่ากับ 0.810



รูปที่ 4.8 กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระต่าง ๆ ในขั้นตอนที่ 2  
 (ก) ปริมาณเอทานอลและความท้อของอัลตราโซนิก (ข) ปริมาณกรดซัลฟิวริกและความท้อ  
 ของอัลตราโซนิก และ (ค) ปริมาณเอทานอลและกรดซัลฟิวริก



รูปที่ 4.9 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณเอทานอลและความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ของขั้นตอนที่ 2

ตารางที่ 4.13 เงื่อนไขที่เหมาะสมและเงื่อนไขที่แนะนำของขั้นตอนที่ 2

Condition	เงื่อนไขที่เหมาะสม	เงื่อนไขที่แนะนำ
Ethanol (vol.%)	92.1	57.0
Sulfuric acid (vol.%)	2.0	2.1
Length of US reactor (mm)	223	400
Purity of ethyl ester (wt.%)		
Predicted model (wt.%)	98.37	95.50
Actual experiment (wt.%)	97.88	95.32

4.4.3 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไซปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดโพรบ ชั้นตอนที่ 3

การทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไซปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดโพรบ ชั้นตอนที่ 3 มีขอบเขตของการแปรค่าตัวแปรอิสระ คือ ช่วงของปริมาณเอทานอล เท่ากับ 2.9-17.1 vol.% และช่วงของปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 1.2-6.8 g.L<sup>-1</sup> จากการทดลองจะได้ผลิตภัณฑ์ คือ ไบโอดีเซล นำไปวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์โดยใช้เทคนิค TLC/FID ได้ผลการทดลองในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ดังแสดงในตารางที่ 4.14 มีทั้งหมด 12 การทดลอง พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์อยู่ในช่วง 97.15 wt.% ถึง 99.67 wt.% จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยวิธี RSM ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างเอทิลเอสเทอร์ และตัวแปรอิสระ 2 ตัวแปร (เอทานอล และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์) ในรูปแบบสมการ full quadratic polynomial จะได้สมการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันชั้นตอนที่ 3 ก่อนตัดพจน์ของตัวแปรอิสระที่มีค่า *p*-value มากกว่า 0.05 ดังแสดงในสมการที่ 4.11 และสมการหลังตัดพจน์ของตัวแปรอิสระที่มีค่า *p*-value มากกว่า 0.05 ดังแสดงในสมการที่ 4.12 ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการ ค่า *p*-value ค่าสัมประสิทธิ์แสดงตัดลิเนจเชิงซ้อน ( $R^2$ ) และค่าปรับแก้สัมประสิทธิ์แสดงตัดลิเนจเชิงซ้อน ( $R^2_{adjusted}$ ) แสดงในตารางที่ 4.15 พบว่า ในการพิจารณาความมีนัยสำคัญของตัวแปรในสมการ ตัวแปรที่มีนัยสำคัญน้อยจะไม่ถูกนำมาพิจารณา ซึ่งตัวแปรดังกล่าวมีค่า *p*-value มากกว่า 0.05 และเมื่อเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล และปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของปริมาณเอทานอลจากสมการคือพจน์ มีค่า *p*-value น้อยที่สุด แสดงว่าปริมาณของเอทานอลมีอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเปลี่ยนโครงสร้างกลีเซอไรด์ให้เป็นเอทิลเอสเทอร์มากที่สุด และได้แสดง contour plot ของชั้นตอนที่ 3 ดังแสดงในรูปที่ 4.10 โดยได้จากการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์กับตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอลและปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ สำหรับการหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในกระบวนการชั้นตอนที่ 3 ผลที่ได้ คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์สูงสุด เท่ากับ 99.90 wt.% ที่สภาวะ คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 14.6 vol.% และปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 3.9 g.L<sup>-1</sup> หลังจากนั้นนำสภาวะดังกล่าวมาทดสอบด้วยการทดลองเพื่อตรวจสอบและยืนยันผลจากการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่สภาวะเหมาะสม พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์จากเทคนิค TLC/FID เท่ากับ 99.87 wt.% (ไดกลีเซอไรด์ เท่ากับ 0.03 wt.% และโมนอกลิเซอไรด์ เท่ากับ 0.10 wt.%) และเทคนิค GC เท่ากับ 98.15 wt.% ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับสมการทำนายความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ ค่าเปอร์เซ็นต์ผลต่าง เท่ากับ

0.03% ดังนั้นสมการดังกล่าวสามารถนำมาใช้เพื่อทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ในช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระที่ได้จากการทดลอง

ตาราง 4.14 ผลการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ชั้นตอนที่ 3

Experiment	Ethanol <i>E</i> : (vol.%)	Potassium hydroxide <i>K</i> : (g.L <sup>-1</sup> )	Ethyl ester <i>EE</i> : (wt.%)
1	2.9	4.0	97.15
2	5.0	2.0	97.72
3	5.0	6.0	97.76
4	10.0	1.2	98.88
5	10.0	4.0	99.41
6	10.0	4.0	99.48
7	10.0	4.0	99.47
8	10.0	4.0	99.46
9	10.0	6.8	98.67
10	15.0	2.0	99.61
11	15.0	6.0	99.67
12	17.1	4.0	99.65

$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 K + \beta_3 EK + \beta_4 E^2 + \beta_5 K^2 \quad (4.11)$$

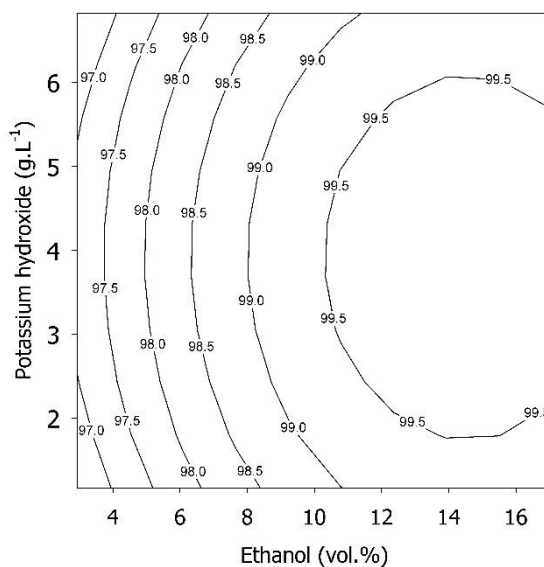
$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 K + \beta_3 E^2 + \beta_4 K^2 \quad (4.12)$$

โดยที่ *EE* คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ (wt.%) *E* คือ ปริมาณของเอทานอล, (vol.%) *K* คือ ปริมาณของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (g.L<sup>-1</sup>) และ  $\beta$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่

ตาราง 4.15 ค่าทางสถิติของขั้นตอนที่ 3 (สมการที่ 4.12)

Coefficient	Value	p-value
$\beta_0$	94.39872	0.000000000000000004
$\beta_1$	0.58638	0.000000124
$\beta_2$	0.61566	0.000043540
$\beta_3$	-0.02014	0.000001382
$\beta_4$	-0.07847	0.000032699

$R^2$  เท่ากับ 0.994,  $R^2_{\text{adjusted}}$  เท่ากับ 0.991 และ  $R^2$  for prediction เท่ากับ 0.973

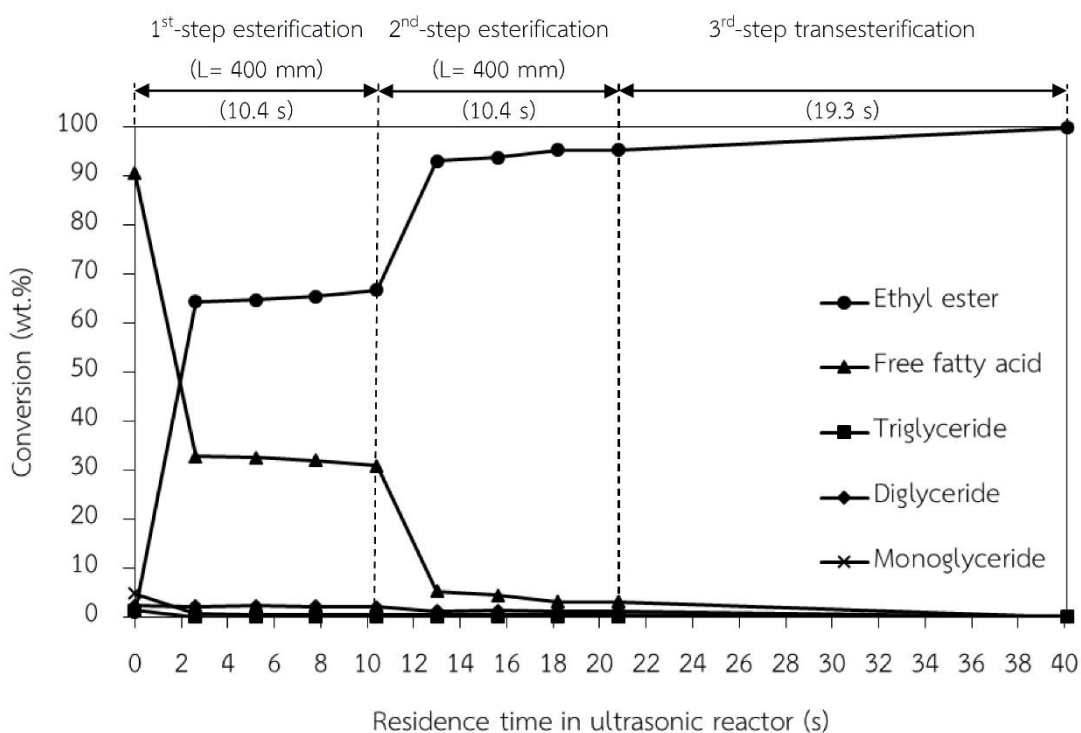


รูปที่ 4.10 กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระปริมาณเอทานอลและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในขั้นตอนที่ 3

#### 4.5 การศึกษาปริมาณการใช้สารเคมี เวลาทำปฏิกิริยา และปริมาณผลได้ของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาเล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ

##### 4.5.1 ปริมาณสารและเวลาทำปฏิกิริยา

สำหรับการศึกษาปริมาณการใช้สารเคมีของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาเล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกทั้ง 3 ขั้นตอน พบว่า ใช้ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 118.1 vol.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 2.8 vol.% และปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 3.9 g.L<sup>-1</sup> สามารถเปลี่ยนโครงสร้างหลักของส่วนกลั่นกรดไขปาเล์ม คือ กรดไขมันอิสระให้เป็นเอทิลเอสเทอร์ ดังแสดงในตารางที่ 4.16 และเวลาทำปฏิกิริยาทั้งหมด เท่ากับ 40.1 s ได้ความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 99.87 wt.% (เทคนิค TLC/FID) ดังแสดงในรูปที่ 4.11 ซึ่งวัดจุดติดและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากแต่ละขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 4.12



รูปที่ 4.11 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์และเวลาทำปฏิกิริยาของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาเล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ



ตารางที่ 4.16 ปริมาณการใช้สารเคมีและเวลาทำปฏิกิริยาของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ

Condition	Optimized	Recommended
First step (continuous esterification)		
Ethanol (vol.%)	68.8	46.5
Sulfuric acid (vol.%)	3.1	0.7
Length of US reactor (mm)	100	400
Residence time in US reactor (s)	1.5	10.4
Second step (continuous esterification)		
Ethanol (vol.%)	92.1	57.0
Sulfuric acid (vol.%)	2.0	2.1
Length of US reactor (mm)	300	400
Residence time in US reactor (s)	4	10.4
Third step (continuous transesterification)		
Ethanol (vol.%)	14.6	14.6
Potassium hydroxide (g/L of oil)	3.9	3.9
Residence time in US reactor (s)	16.8	19.3
Total		
Ethanol consumption (vol.%)	175.5	118.1
Sulfuric acid consumption (vol.%)	5.1	2.8
Potassium hydroxide consumption (g.L <sup>-1</sup> of oil)	3.9	3.9
Total length of US reactor (mm)	400	800
Total residence time in US reactor (s)	29.7	40.1



(ก)



(ข)



(ค)



(ง)



(จ)



(ฉ)

รูปที่ 4.12 วัตถุประสงค์ตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไฮพาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ (ก) ส่วนกลั่นกรดไฮพาล์มที่อุณหภูมิ 30°C (ข) ส่วนกลั่นกรดไฮพาล์มที่อุณหภูมิ 43°C (ค) น้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 [ชั้นบน คือ น้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1, ชั้นล่าง คือ น้ำ] (ง) น้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 [ชั้นบน คือ น้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2, ชั้นล่าง คือ น้ำ] (จ) เอทิลเอสเทอร์ดิบและสบู่ (ฉ) เอทิลเอสเทอร์บริสุทธิ์จากส่วนกลั่นกรดไฮพาล์ม

#### 4.5.2 ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์

สำหรับการศึกษาปริมาณผลได้ของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ พบว่า กระบวนการปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1 มีปริมาณผลได้เท่ากับ 135.25 vol.% เมื่อเทียบกับส่วนกลั่นกรดไขมันเริ่มต้น กระบวนการปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2 มีปริมาณผลได้เท่ากับ 135.41 vol.% เมื่อเทียบกับส่วนกลั่นกรดไขมันเริ่มต้น กระบวนการปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มีปริมาณผลได้เท่ากับ 64.87 vol.% เมื่อเทียบกับส่วนกลั่นกรดไขมันเริ่มต้น และกระบวนการล้าง มีปริมาณผลได้ เท่ากับ 59.13 vol.% ดังแสดงในตารางที่ 4.17 ซึ่งแผนภาพสมดุลปริมาตรและสมดุลมวลของกระบวนการทั้งหมด ดังแสดงในรูปที่ 4.13 และรูปที่ 4.14 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.17 ปริมาณผลได้ของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ

Process	Yield (vol.%)	Yield (vol.%) <sup>(5)</sup>	Yield (wt.%)	Yield (wt.%) <sup>(5)</sup>
1 <sup>st</sup> -step esterification	135.25 <sup>(1)</sup>	135.25	131.90 <sup>(1)</sup>	131.90
2 <sup>nd</sup> -step esterification	100.12 <sup>(2)</sup>	135.41	98.68 <sup>(2)</sup>	130.16
3 <sup>rd</sup> -step transesterification	47.90 <sup>(3)</sup>	64.87	47.15 <sup>(3)</sup>	61.38
Purification	91.15 <sup>(4)</sup>	59.13	90.80 <sup>(4)</sup>	55.73

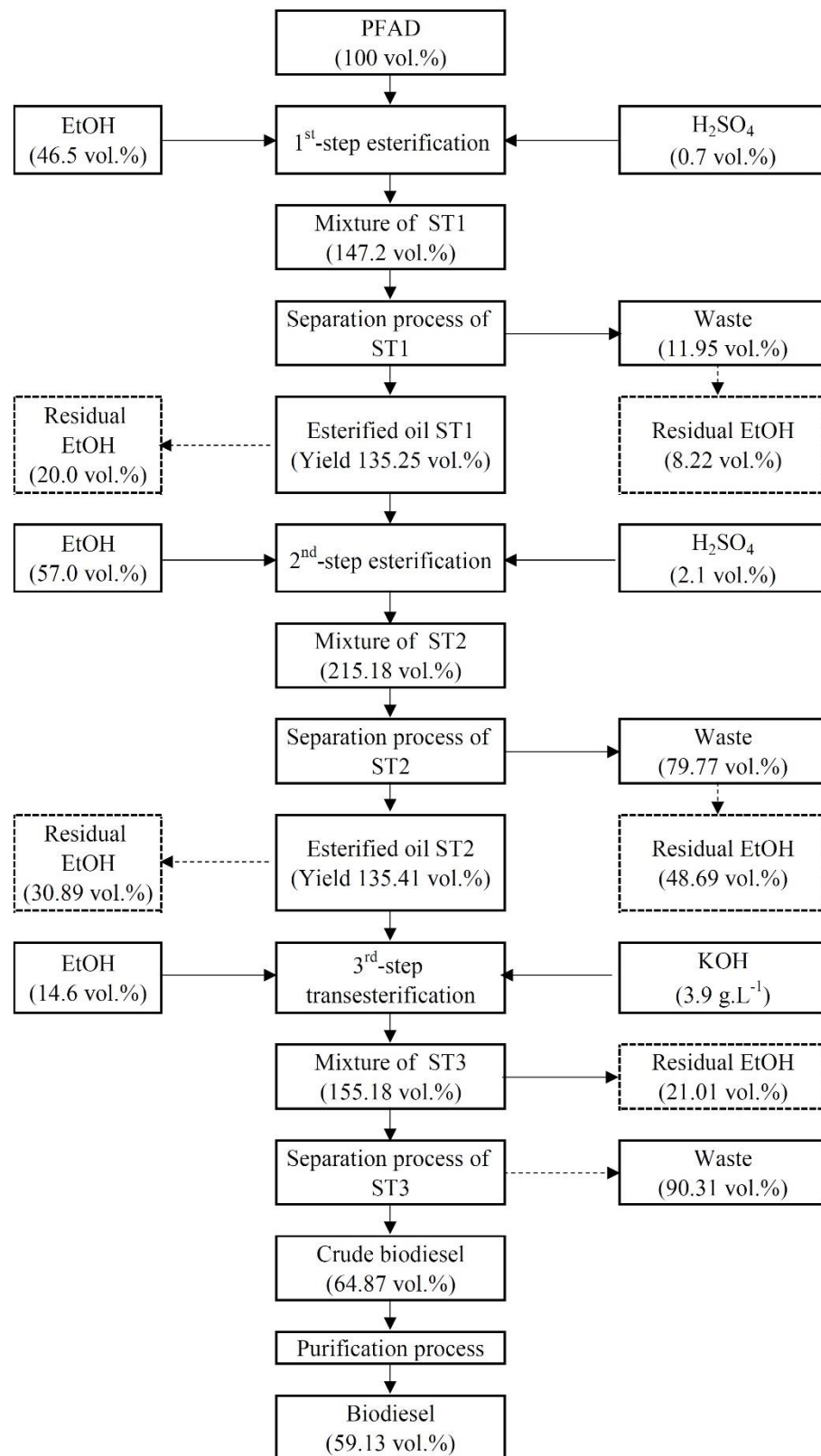
หมายเหตุ: (1) ปริมาณผลได้เทียบกับส่วนกลั่นกรดไขมัน

(2) ปริมาณผลได้เทียบกับน้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1

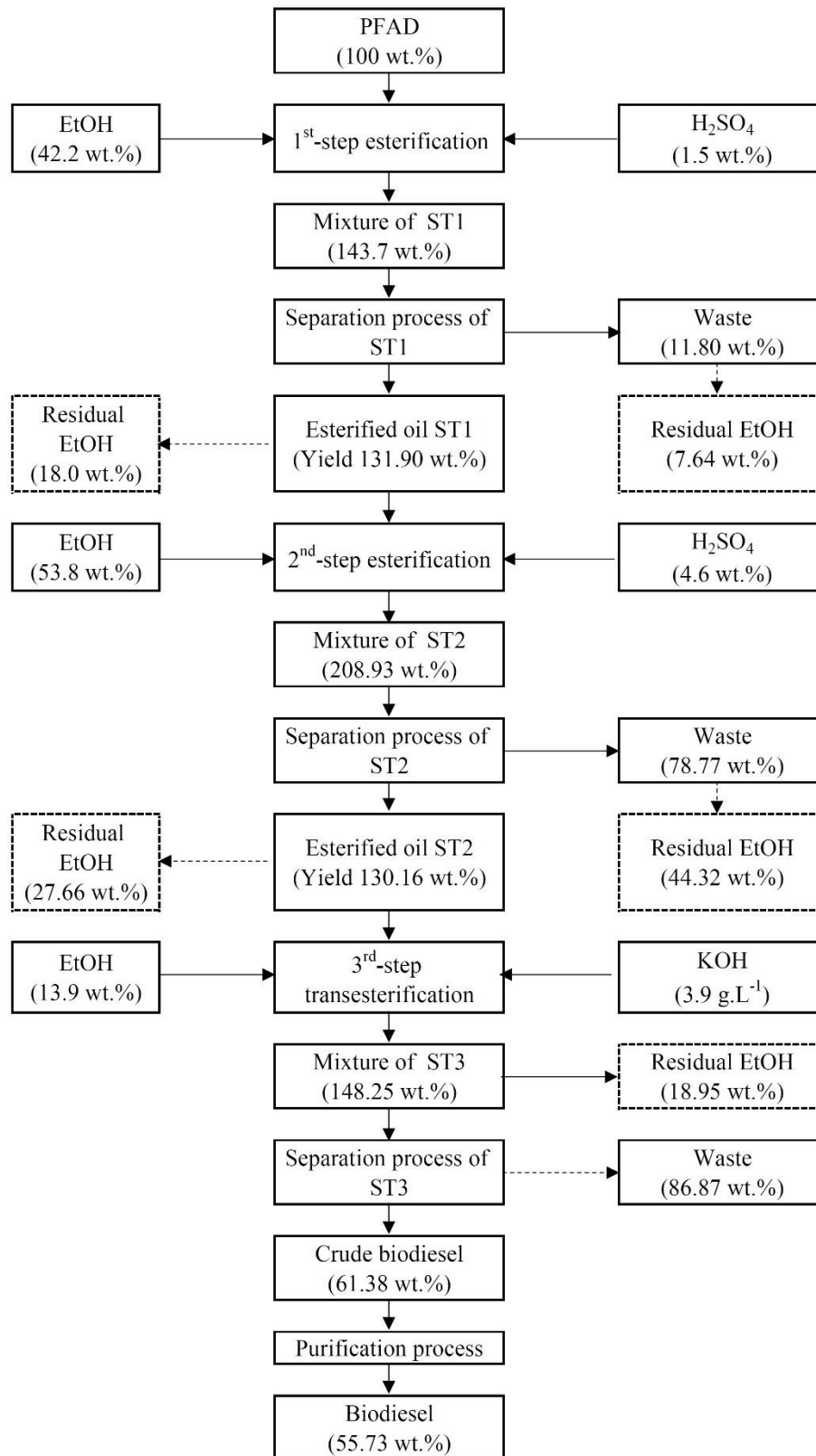
(3) ปริมาณผลได้เทียบกับน้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2

(4) ปริมาณผลได้เทียบกับไบโอดีเซลดิบขั้นตอนที่ 3

(5) ปริมาณผลได้เทียบกับส่วนกลั่นกรดไขมันเริ่มต้น



รูปที่ 4.13 แผนภาพสมดุลปริมาณของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมัน  
ด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ



รูปที่ 4.14 แผนภาพสมดุลมวลของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดเคลมพ์ท้อ

#### 4.6 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของไบโอดีเซลตามมาตรฐาน

การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อได้เอทิลเอสเทอร์ที่มีความบริสุทธิ์ เท่ากับ 98.15 wt.% (เทคนิค GC) แม้ในปัจจุบันยังไม่มีมาตรฐานกำหนดคุณสมบัติของไบโอดีเซลประเภทเอทิลเอสเทอร์ แต่มาตรฐานไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์กำหนดให้เมทิลเอสเทอร์ต้องมากกว่า 96.5 wt.% ดังนั้นคุณสมบัติของเอทิลเอสเทอร์ดังกล่าวถือว่าผ่านมาตรฐานหากเทียบกับกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ปี พ.ศ. 2562 และคุณสมบัติอื่นๆที่ได้จากการทดสอบ ดังแสดงในตารางที่ 4.18

#### 4.7 การวิเคราะห์ด้านเศรษฐศาสตร์

ต้นทุนของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ต้นทุนวัตถุดิบและสารเคมี และ ต้นทุนพลังงานไฟฟ้า

##### 4.7.1 ต้นทุนวัตถุดิบและสารเคมี

สำหรับการศึกษาต้นทุนวัตถุดิบและสารเคมีของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ พบว่า ต้นทุนวัตถุดิบหรือ PFAD เท่ากับ 16.56 THB.L<sup>-1</sup> (Simasatitkul and Arpornwichanop, 2017) ซึ่งอัตราการไหลของ PFAD เท่ากับ 25 L.h<sup>-1</sup> สามารถผลิตได้เอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 14.78 L.h<sup>-1</sup> ต้นทุนสารเคมี เท่ากับ 45.93 THB.L<sup>-1</sup> ดังนั้นต้นทุนวัตถุดิบและสารเคมีในการผลิตเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 62.49 THB.L<sup>-1</sup> ซึ่งต้นทุนสารเคมี ดังแสดงในตารางที่ 4.19

##### 4.7.2 ต้นทุนพลังงานไฟฟ้า

สำหรับการศึกษาต้นทุนพลังงานไฟฟ้าของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ พบว่า มีปริมาณการใช้ไฟฟ้าทั้งหมด เท่ากับ 5.08 kWh หรือคิดเป็นอัตราการใช้พลังงานไฟฟ้า เท่ากับ 0.3436 kWh.L<sup>-1</sup> ซึ่งต้นทุนพลังงานไฟฟ้า ดังแสดงในตารางที่ 4.20 อัตราค่าไฟฟ้า เท่ากับ 2.3488 THB.kWh<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup> (การไฟฟ้าส่วนภูมิภาค, 2558) ดังนั้นต้นทุนการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากพลังงานไฟฟ้าทั้งหมด เท่ากับ 0.81 THB.L<sup>-1</sup>

ตารางที่ 4.18 คุณสมบัติของเอทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ

รายการ	มาตรฐานไบโอดีเซล		ผลการทดสอบ
	ชุมชน	พาณิชย์	
เอทิลเอสเทอร์ (wt.%)	-	> 96.5	98.15
ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 15°C (kg.m <sup>3</sup> )	860-900	860-900	870
ความหนืดที่อุณหภูมิ 40°C (cSt)	1.9-8	3.5-5	5.113
จุดวาบไฟ (°C)	> 120	> 120	139
กำมะถัน (wt.%)	-	<0.001	-
กากถ่าน (wt.%)	-	<0.3	<0.1
จำนวนซีเทน	> 47	> 51	-
เถ้าซัลเฟต (wt.%)	<0.02	<0.02	0.0335
น้ำ (mg.kg <sup>-1</sup> )	-	< 500	45.6
สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด (mg.kg <sup>-1</sup> )	-	< 24	-
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง	< No.3	< No.1	No.1a
เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 110°C (h)	-	> 10	0.53
ค่าความเป็นกรด (mgKOH.g <sup>-1</sup> )	< 0.8	< 0.5	0.39
ค่าไอโอดีน (g Iodine/100g)	-	< 120	45.3
กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ (wt.%)	-	< 12	ไม่พบ
เอทานอล (wt.%)	-	< 0.2	<0.01
โมนอกลิเซอไรด์ (wt.%)	-	< 0.7	0.88
ไดกลีเซอไรด์ (wt.%)	-	< 0.2	0.03
ไตรกลีเซอไรด์ (wt.%)	-	< 0.2	0.06
กลีเซอรินอิสระ (wt.%)	< 0.02	< 0.02	0.00
กลีเซอรินทั้งหมด (wt.%)	< 1.5	< 0.25	0.24
โลหะกลุ่ม 2 แคลเซียม (mg.kg <sup>-1</sup> )	-	< 5	64.56
แมกนีเซียม (mg.kg <sup>-1</sup> )	-	-	<0.278
ฟอสฟอรัส (wt.%)	-	< 0.001	<0.00182
จุดขุ่น (°C)	-	-	10
จุดไหลเท (°C)	-	-	3

ตารางที่ 4.19 ต้นทุนสารเคมีที่ใช้ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ

Process	Condition	Flowrate		Chemical price		Cost (THB.L <sup>-1</sup> )
		(L.h <sup>-1</sup> )	(kg.h <sup>-1</sup> )	(THB.kg <sup>-1</sup> )	(THB.h <sup>-1</sup> ) <sup>(ง)</sup>	
1 <sup>st</sup> -step esterification						
EtOH	46.5 (vol.%)	11.63	9.17	28.30 <sup>(ก)</sup>	259.59	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.7 (vol.%)	0.18	0.32	0.98 <sup>(ข)</sup>	0.31	
2 <sup>nd</sup> -step esterification						
EtOH	57.0 (vol.%)	14.25	11.24	28.30 <sup>(ก)</sup>	318.20	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2.1 (vol.%)	0.53	0.96	0.98 <sup>(ข)</sup>	0.94	
3 <sup>rd</sup> -step esterification						
EtOH	14.6 (vol.%)	3.65	2.88	28.30 <sup>(ก)</sup>	81.50	
KOH	3.9 (g.L <sup>-1</sup> )	-	0.45	40.48 <sup>(ค)</sup>	18.35	
Total					678.89	45.93

หมายเหตุ อัตราการแลกเปลี่ยน 1 USD = 30.623 THB ณ วันที่ 13 สิงหาคม 2019 (ธนาคารแห่งประเทศไทย, 2019), (ก) อ้างอิง ธนาคารแห่งประเทศไทย (2019), (ข) อ้างอิง Echemi (2019), (ค) Echemi (2018), (ง) เทียบกับอัตราการไหลของ PFAD เท่ากับ 25 L.h<sup>-1</sup>



ตารางที่ 4.20 ต้นทุนจากพลังงานไฟฟ้าที่ใช้การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไฮพาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ

กระบวนการ	พลังงานไฟฟ้า(kWh)	
	ช่วงเริ่มต้น	ขณะทำปฏิกิริยา
<b>1<sup>st</sup>-step esterification</b>		
อุ่น PFAD 25 L จากอุณหภูมิ 30°C ถึง 50°C	1.03	
ประมาณ 40 นาที		
ผสม PFAD และ EtOH แล้วอุ่นให้อุณหภูมิ 50°C	0.57	
ประมาณ 40 นาที		
ควบคุมอุณหภูมิสารผสมระหว่าง PFAD และ EtOH ที่อุณหภูมิ เท่ากับ 50°C		0.33
ป้อนต่อเนื่อง 2 ตัว (สารผสม PFAD กับ EtOH และ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		0.05
เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ		0.77
รวมพลังงานไฟฟ้าขั้นตอนที่ 1	1.60	1.15
<b>2<sup>nd</sup>-step esterification</b>		
อุ่น 1 <sup>st</sup> -esterified oil 50°C	0.33	
ควบคุมอุณหภูมิ 1 <sup>st</sup> -esterified oil ถึง เท่ากับ 50°C		0.21
ป้อนต่อเนื่อง 3 ตัว (1 <sup>st</sup> -esterified oil, EtOH และ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )		0.07
เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ		0.77
รวมพลังงานไฟฟ้าขั้นตอนที่ 2	0.33	1.05
<b>3<sup>rd</sup>-step transesterification</b>		
อุ่น 2 <sup>nd</sup> -esterified oil ถึง 60°C	0.42	
ป้อนส่วนผสม KOH กับ EtOH	0.01	
ควบคุมอุณหภูมิ 2 <sup>nd</sup> -esterified เท่ากับ 60°C		0.27
ป้อนต่อเนื่อง 2 ตัว (2 <sup>nd</sup> -esterified oil และ C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OK)		0.04
เครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกแบบโพรบ		0.21
รวมพลังงานไฟฟ้าขั้นตอนที่ 3	0.43	0.52
รวมพลังงานไฟฟ้าทั้งหมด 3 ขั้นตอน	2.36	2.72

## บทที่ 5

### บทสรุปและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 บทสรุป

การศึกษาการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ สามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้

##### 5.1.1 สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเอทิลเอสเทอร์

การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ที่อัตราการไหล PFAD เท่ากับ  $25 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  ในกระบวนการปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1 ลดกรดไขมันอิสระของ PFAD ได้น้ำมันลดกรดไขมันอิสระที่มีความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 66.68 wt.% โดยมีเงื่อนไข ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 46.5 vol.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 0.7 vol.% และความยาวท่ออัลตราโซนิก เท่ากับ 400 mm จากนั้นน้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 จะเป็นวัตถุดิบในกระบวนการปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2 ลดกรดไขมันอิสระอีกครั้ง ได้น้ำมันลดกรดไขมันอิสระที่มีความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 95.32 wt.% โดยมีเงื่อนไข ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 57.0 vol.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 2.1 vol.% และความยาวท่ออัลตราโซนิก เท่ากับ 400 mm จากนั้นน้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 จะเป็นวัตถุดิบในกระบวนการปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เปลี่ยนองค์ประกอบจำพวกกลีเซอไรด์ให้เป็นเอทิลเอสเทอร์ โดยมีเงื่อนไข ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 14.6 vol.% และปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ  $3.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  สามารถผลิตเอทิลเอสเทอร์ได้ความบริสุทธิ์ เท่ากับ 98.15 wt.%

##### 5.1.2 ปริมาณการใช้สารเคมี เวลาทำปฏิกิริยา และปริมาณผลได้

ปริมาณการใช้สารเคมีของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ที่อัตราการไหล PFAD เท่ากับ  $25 \text{ L}\cdot\text{h}^{-1}$  พบว่า ใช้ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 118.1 vol.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 2.8 vol.% และปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ  $3.9 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$  สามารถเปลี่ยนโครงสร้างของส่วนกลั่นกรดไขมันให้กลายเป็นเอทิลเอสเทอร์ได้โดย ใช้เวลาทำปฏิกิริยาทั้งหมด เท่ากับ 40.1 s ได้ความบริสุทธิ์

เอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 98.15 wt.% และมีปริมาณผลได้ของการผลิตเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 59.13 vol.%

### 5.1.3 คุณสมบัติของเอทิลเอสเทอร์

การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์ คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อได้เอทิลเอสเทอร์ที่มีความบริสุทธิ์ เท่ากับ 98.15 wt.% แม้ในปัจจุบันยังไม่มีมาตรฐานกำหนดคุณสมบัติของไบโอดีเซลประเภทเอทิลเอสเทอร์ แต่สามารถนำมามาตรฐานคุณสมบัติของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์มาใช้เทียบเคียงแทนได้ ซึ่งมาตรฐานไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์กำหนดให้เมทิลเอสเทอร์ต้องมีความบริสุทธิ์มากกว่า 96.5 wt.% ดังนั้นเอทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้มีคุณสมบัติผ่านมาตรฐาน และคุณสมบัติอื่นๆของเอทิลเอสเทอร์ก็ผ่านมาตรฐานไบโอดีเซลชุมชน และไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์ ยกเว้น ความเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันยังไม่ผ่านมาตรฐาน ซึ่งสามารถใช้สารเติมแต่ง คือ สารต้านออกซิเดชัน เติมเพื่อชะลอการเกิดออกซิเดชัน ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์เกินมาตรฐานเนื่องจากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเกิดสบู่ ซึ่งนอกจากทำให้ได้ปริมาณผลได้น้อยแล้ว ยังส่งผลต่อการเปลี่ยนโครงสร้างจากพอลิกลีเซอไรด์ไปเป็นเอสเทอร์ได้ไม่มีดี ทำให้ยังมีโมโนกลีเซอไรด์หลงเหลืออยู่เยอะเกินมาตรฐาน และปริมาณแคลเซียมเกินมาตรฐาน สาเหตุมาจากน้ำที่ใช้ในกระบวนการล้างมีแคลเซียมปะปนอยู่

### 5.1.4 ต้นทุนในการผลิตเอทิลเอสเทอร์

การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์ คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ มีต้นทุนการผลิตทั้งหมด เท่ากับ 63.30 THB.L<sup>-1</sup> โดยแบ่งสัดส่วนต้นทุน ดังนี้ วัตถุดิบหรือ PFAD เท่ากับ 26.16% เอทานอล เท่ากับ 70.47% กรดซัลฟิวริก เท่ากับ 0.13% โพลีเอทิลีนไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 1.96% และค่าไฟฟ้า เท่ากับ 1.28%

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์ คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อจะมีของเสียระหว่างกระบวนการ คือ น้ำ ซึ่งมีเอทานอลตกค้างที่หลงเหลืออยู่ภายในของเสียในขั้นตอนที่ 1 และ 2 เท่ากับ 64.75 wt.% และ 56.26 wt.% ตามลำดับ สามารถใช้วิธีการกลั่นเพื่อนำเอทานอลกลับมาใช้ใหม่ เป็นการช่วยลดต้นทุนในการผลิต

5.2.2 เนื่องจากน้ำลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 มีค่าความเป็นกรด เท่ากับ 14.23 gKOH.L<sup>-1</sup> มีกรดไขมันอิสระ เท่ากับ 3.11 wt.% ทำให้กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเกิดสบู่อ ส่งผลให้มีปริมาณผลได้ลดลง หากสามารถลดค่าความเป็นกรดของลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 ให้ต่ำกว่า 3 gKOH.L<sup>-1</sup> หรือกรดไขมันอิสระน้อยกว่า 1 wt.% จะทำให้ปริมาณผลได้เพิ่มมากขึ้น เป็นการช่วยลดต้นทุนในการผลิต

5.2.3 การผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขมันด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ เมื่อพิจารณาจากต้นทุนในการผลิต ควรใช้เมทานอลเป็นสารเคมีในการทำปฏิกิริยาดีกว่าเอทานอล เพราะราคาของเอทานอลแพงกว่า และผลได้จากการผลิตมากกว่าเอทานอล

### บรรณานุกรม

- Andrade-Tacca, C. A., Chang, C. C., Chen, Y. H., Ji, D. R., Wang, Y. Y., Yen, Y. Q., & Chang, C. Y. (2014). Reduction of FFA in jatropha curcas oil via sequential direct-ultrasonic irradiation and dosage of methanol/sulfuric acid catalyst mixture on esterification process. *Energy Conversion and Management* 88:1078–1085.
- Boffito, D. C., Mansi, S., Leveque, J.-M., Pirola, C., Bianchi, C. L., & Patience, G. S. (2013). Ultrafast Biodiesel Production Using Ultrasound in Batch and Continuous Reactors. *ACS Sustainable Chemistry Engineering* 1:1432–1439.
- Delavari, A., Halek, F., Amini, M. (2015). Continuous biodiesel production in a helicoidal reactor using ultrasound-assisted transesterification reaction of waste cooking oil. *Clean Techn Environ Policy* 17:273–279.
- Echemi Technology. (2018). Potassium Hydroxide Price Analysis (ออนไลน์). สืบค้นจาก: <https://www.echemi.com/productsInformation/pd20150901020-potassium-hydroxide.html>. ค้นเมื่อ 14 ตุลาคม 2019
- Echemi Technology. (2019). Sulfuric Acid Price Analysis (ออนไลน์). สืบค้นจาก: [https://www.echemi.com/productsInformation/pid\\_Rock19440-sulfuric-acid.html](https://www.echemi.com/productsInformation/pid_Rock19440-sulfuric-acid.html). ค้นเมื่อ 14 ตุลาคม 2019
- Farobie, O., Sasanami, K., Matsumura, Y. (2015). A novel spiral reactor for biodiesel production in supercritical ethanol. *Applied Energy* 147:20-29
- Gapor Md Top, A. (2010). Production and utilization of palm fatty acid distillate (PFAD). *Lipid Technology*. 22:11-13
- Hayyan, A., Hashim, M. A., Mirghani, M. E. S., Hayyan, M., AlNashef, I. M. (2014). Treatment of industrial low grade palm oil via esterification reaction using sonoreactor. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20:2066–2070.
- Hykkerud, A., Marchetti, J. M. (2016). Esterification of oleic acid with ethanol in the presence of Amberlyst 15. *Biomass and Bioenergy* (article in press):1-4.
- Jenderka, K. V., Koch, C. (2006). Investigation of Spatial Distribution of Sound Field Parameters in Ultrasound Cleaning Baths under the Influence of Cavitation. *Ultrasonics* 44. e401–e406.

- JMP Statistical Discovery™. (2014). Response surface designs. Available from: [http://www.jmp.com/support/help/Response\\_Surface\\_Designs.shtml](http://www.jmp.com/support/help/Response_Surface_Designs.shtml)
- Kantama, A., Narataruksa, P., Hunpinyo, P., Prapainainar, C. (2015). Techno-economic assessment of a heat-integrated process for hydrogenated renewable diesel production from palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy* 83:448-459
- Leong, T., Ashokkumar, M., Sandra, K. (2011). The fundamentals of power ultrasound - A review. *Acoustics Australia* 39(2):54-63.
- Mason T. J. (1990). *Sonochemistry: The Uses of Ultrasound in Chemistry*.
- Montoro, S. R., Medeiros, S. D. F., Santos, A. M., Silva, M. B., Tebaldi, M. L. (2013). Application of 2K Experimental Design and Response Surface Methodology in the Optimization of the Molar Mass Reduction of Poly (3-Hydroxybutyrate-co-3-Hydroxyvalerate) (PHBHV), *Design of Experiments - Applications*, Dr. Messias Silva (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/56532.
- Mostafaei, M., Ghobadian, B., Barzegar, M., Banakar, a. (2015). Optimization of ultrasonic assisted continuous production of biodiesel using response surface methodology. *Ultrasonics Sonochemistry* 27:54-61.
- Natthapon, S., Krit, S. (2015). Optimization of methyl ester production from palm fatty acid distillate using single-step esterification: a response surface methodology approach. *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences* 10:16.
- Noipin, K., Kumar, S. (2015). Optimization of ethyl ester production assisted by ultrasonic irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry* 22:548-558.
- Oliveira, A. D. De, Sá, A. F. De, Pimentel, M. F., Pacheco, J. G. a, Pereira, C. F., Larrechi, M. S. (2017). Comprehensive near infrared study of Jatropha oil esterification with ethanol for biodiesel production. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 170:56-64.
- Pisarello, M. L., Dalla Costa, B., Mendow, G., & Querini, C. A. (2010). Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials Kinetic studies and analysis of secondary reactions. *Fuel Processing Technology* 91:1005-1014.
- Praptijanto, A., Agustian, E., Putrasari, Y., Sebayang, D., Rus, A. Z. M., Hasan, S., Untoro, P. (2015). Sonochemistry approach to reducing biodiesel reaction time from Jatropha Curcas oil by clamp on tubular reactor. *Energy Procedia* 68:480-489.

- Simasatikul, L. and Arpornwichanop, A. (2017). Economic evaluation of biodiesel production from palm fatty acid distillate using a reactive distillation. *Energy Procedia* 105:237-243.
- Somnuk, K., Smithmaitrie, P., Prateepchaikul, G. (2013). Optimization of continuous acid-catalyzed esterification for free fatty acids reduction in mixed crude palm oil using static mixer coupled with high-intensity ultrasonic irradiation. *Energy Conversion and Management* 68:193–199.
- Soon, L. B., Rus, A. Z. M., Hasan, S. (2013). Continuous biodiesel production using ultrasound clamp on tubular reactor. *International Journal of Automotive and Mechanical Engineering* 8:1396-1405.
- Soysuwan, N. and Somnuk K. (2015). Optimization of methyl ester production from palm fatty acid distillate using single-step esterification: a response surface methodology approach, *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 10, pp. 16.
- Sungwornpatansakul, P., Hiroi, J., Nigahara, Y., Jayasinghe, T. K., Yoshikawa, K. (2013). Enhancement of biodiesel production reaction employing the static mixing. *Fuel Processing Technology* 116:1–8
- Thanh, L. T., Okitsu, K., Sadanaga, Y., Takenaka, N., Maeda, Y., 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* 101:5394–5401.
- Top, A. G. M. (2010). Production and utilization of palm fatty acid distillate (PFAD), *Lipid Technology*, vol.22, No. 1, January 2010, pp. 11–13.
- United States Department of Agriculture. (2019). Palm Oil (ออนไลน์). สืบค้นจาก: <http://www.pecad.fas.usda.gov/cropexplorer/cropview/commodityView.aspx>.  
ค้นเมื่อ 10 สิงหาคม 2019
- Zanuttini, M. S., Pisarello, M. L., Querini, C. A. (2014). Butia Yatay coconut oil: Process development for biodiesel production and kinetics of esterification with ethanol. *Energy Conversion and Management* 85:407–416.

การไฟฟ้าส่วนภูมิภาค. 2015. อัตราค่าไฟฟ้า (ออนไลน์). สืบค้นจาก: [http://peane2.pea.co.th/kalasin/ckfinder/userfiles/files/kls/electricity\\_rate\\_11\\_58.pdf](http://peane2.pea.co.th/kalasin/ckfinder/userfiles/files/kls/electricity_rate_11_58.pdf). ค้นเมื่อ 23 ตุลาคม 2019.

กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. 2019. การส่งเสริมและสถานภาพการใช้เอทานอล สิงหาคม 2562 (ออนไลน์). สืบค้นจาก: [http://www.dede.go.th/more\\_news.php?cid=633&filename=index](http://www.dede.go.th/more_news.php?cid=633&filename=index). ค้นเมื่อ 21 ตุลาคม 2019.

ณัฐพล สร้อยสุวรรณ. 2017. กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์ท่อผสมสถิตแบบขดเกลียว. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขา วิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

ธนาคารกรุงศรีอยุธยา. 2019. แนวโน้มธุรกิจ/อุตสาหกรรม ปี 2562-64 อุตสาหกรรมเอทานอล (ออนไลน์). สืบค้นจาก: <https://www.krungsri.com/bank/th/Other/research/industry/industry-outlook.html>. ค้นเมื่อ 12 สิงหาคม 2019.

ธนาคารแห่งประเทศไทย. 2019. รายงานสถานการณ์ราคาเอทานอลของไทยและต่างประเทศ ไตรมาส 2/2562 (ออนไลน์). สืบค้นจาก: <https://www.bot.or.th/Thai/MonetaryPolicy/NorthEastern/Pages/commodities.aspx>. ค้นเมื่อ 12 สิงหาคม 2019.



ภาคผนวก

ภาคผนวก ก  
(ตัวอย่างการคำนวณ)

## การคำนวณคุณสมบัติของคลื่นเสียงอัลตราโซนิก

สมการคำนวณความเข้มข้นของคลื่นเสียงอัลตราโซนิก (ultrasonic intensity, UI) ดังแสดงในสมการ ก.1 และสมการคำนวณความหนาแน่นพลังงานของคลื่นเสียงอัลตราโซนิก (acoustic energy density, AED) ดังแสดงในสมการ ก.2 ผลของการคำนวณ UI และ AED ดังแสดงในตารางที่ ก.1

$$UI = \frac{P}{A} \quad (ก.1)$$

$$AED = \frac{P}{V} \quad (ก.2)$$

โดยที่ UI คือ ความเข้มข้นของคลื่นเสียงอัลตราโซนิก ( $W.cm^{-2}$ ) P คือ กำลังของคลื่นเสียงอัลตราโซนิก (W) A คือ พื้นที่ผิว ( $cm^2$ ) AED คือ ความหนาแน่นพลังงานของคลื่นเสียงอัลตราโซนิก ( $W.mL^{-1}$ ) และ V คือ ปริมาตร (mL)

ตารางที่ ก.1 การคำนวณหาค่า UI และ AED ของการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไขปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท่อ

Parameter	Process		
	1 <sup>st</sup> -step	2 <sup>nd</sup> -step	3 <sup>rd</sup> -step
Power: P (W)	3200	3200	1000
Area: A ( $cm^2$ )	235.62	235.62	6.25
Volume: V (mL)	72	72	134
ultrasonic intensity: UI ( $W.cm^{-2}$ )	13.58	13.58	160
acoustic energy density: AED ( $W.mL^{-1}$ )	44.44	44.44	7.46

ภาคผนวก ข  
(การออกแบบการทดลอง)

## การออกแบบการทดลอง

ใช้โปรแกรม essential experimental design 2.216 กำหนดรูปแบบการออกแบบการทดลองเป็นแบบ central composite design (CCD) ที่ 5 ระดับ คือ -1.682, -1, 0, +1 และ +1.682 ดังแสดงในรูปที่ ข.1 โดยกำหนดขอบเขตในการออกแบบการทดลองของตัวแปรอิสระ ดังแสดงในรูปที่ ข.2 ผลการออกแบบการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไฮปาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ทั้ง 3 ขั้นตอน ดังแสดงในตารางที่ ข.1 ตารางที่ ข.2 และ ตารางที่ ข.3 ตามลำดับ

The screenshot shows the 'Design an Experiment' window with the following settings:

- Input Data:**
  - Number of Factors: 3
  - # of Centerpoints: 4
  - Number of Responses: 1
  - All Factors are Quantitative
  - Show Aliasing (if applicable)
  - Randomize Worksheet
- 2 Level Screening Designs:**
  - Many Factors:**
    - Fractional Factorial Res 3 (4 Runs)
    - Placket - Burman (12 Runs)
  - Higher Resolution:**
    - Fractional Factorial Res 4 (8 Runs)
    - Fractional Factorial Res 5 (8 Runs)
    - Full Factorial (8 Runs)
- Response Surface Designs:**
  - Second Order Models:**
    - Central Composite (14 Runs)
    - Box - Behnken (12 Runs)
  - Central Composite Type:**
    - Circumscribed (Min & Max=Star Points)
    - Inscribed (Star Points outside Min & Max)
    - Face Centered

**Current Design (18 Runs)**  
 Central Composite design for 3 Factors  
 Model is quadratic  
 14 model runs and 4 centerpoints

Buttons: Exit, Help, Make DOE

รูปที่ ข.1 การออกแบบการทดลองโดยใช้โปรแกรม essential experimental design 2.216

Factor Definition

Factor Name	Units	Low Value	High Value
E	vol. %	30	60
S	vol. %	2	6
L	mm	200	600

L mm 200 600

< Back < OK

รูปที่ ข.2 การกำหนดขอบเขตของตัวแปรอิสระ

ตารางที่ ข.1 ผลการออกแบบการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไฮพาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ขั้นตอนที่ 1

Experiment	Ethanol <i>E</i> : (vol.%)	Sulfuric acid <i>S</i> : (vol.%)	Length of US reactor <i>L</i> : (mm)	Ethyl ester <i>EE</i> : (wt.%)
1	19.8	4.0	400	
2	30.0	2.0	200	
3	30.0	2.0	600	
4	30.0	6.0	200	
5	30.0	6.0	600	
6	45.0	0.6	400	
7	45.0	4.0	100	
8	45.0	4.0	400	
9	45.0	4.0	400	
10	45.0	4.0	400	
11	45.0	4.0	400	
12	45.0	4.0	700	
13	45.0	7.4	400	
14	60.0	2.0	200	
15	60.0	2.0	600	
16	60.0	6.0	200	
17	60.0	6.0	600	
18	70.2	4.0	400	

ตารางที่ ข.2 ผลการออกแบบการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไฮพาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ท้อ ขั้นตอนที่ 2

Experiment	Ethanol <i>E</i> : (vol.%)	Sulfuric acid <i>S</i> : (vol.%)	Length of US reactor <i>L</i> : (mm)	Ethyl ester <i>EE</i> : (wt.%)
1	26.4	4.0	400	
2	40.0	2.0	200	
3	40.0	2.0	600	
4	40.0	6.0	200	
5	40.0	6.0	600	
6	60.0	0.6	400	
7	60.0	4.0	100	
8	60.0	4.0	400	
9	60.0	4.0	400	
10	60.0	4.0	400	
11	60.0	4.0	400	
12	60.0	4.0	700	
13	60.0	7.4	400	
14	80.0	2.0	200	
15	80.0	2.0	600	
16	80.0	6.0	200	
17	80.0	6.0	600	
18	93.6	4.0	400	



ตารางที่ ข.3 ผลการออกแบบการทดลองการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจากส่วนกลั่นกรดไฮพาล์มด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิคชนิดแคลมป์ท้อ ขั้นตอนที่ 3

Experiment	Ethanol <i>E</i> : (vol.%)	Potassium hydroxide <i>K</i> : (g.L <sup>-1</sup> )	Ethyl ester <i>EE</i> : (wt.%)
1	2.9	4.0	
2	5.0	2.0	
3	5.0	6.0	
4	10.0	1.2	
5	10.0	4.0	
6	10.0	4.0	
7	10.0	4.0	
8	10.0	4.0	
9	10.0	6.8	
10	15.0	2.0	
11	15.0	6.0	
12	17.1	4.0	

ภาคผนวก ค  
(ผลการวิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบของน้ำมัน)

## การวิเคราะห์หองค์ประกอบของน้ำมัน

ผลการวิเคราะห์หองค์ประกอบของน้ำมันจากกระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์แบบต่อเนื่องจาก PFAD ด้วยเครื่องปฏิกรณ์คลื่นเสียงอัลตราโซนิกชนิดแคลมป์ต่อทั้ง 3 ขั้นตอน ดังแสดงในตารางที่ ค.1 ตารางที่ ค.2 และตารางที่ ค.3 ตามลำดับ โดยที่ *E* คือ ปริมาณของเอทานอล, *S* คือ ปริมาณของกรดซัลฟิวริก, *K* คือ ปริมาณของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์, *L* คือ ความยาวของท่ออัลตราโซนิก, *EE* คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์, *FFA* คือ ปริมาณของกรดไขมันอิสระ, *TG* คือ ปริมาณของไตรกลีเซอไรด์, *DG* คือ ปริมาณของไดกลีเซอไรด์, และ *MG* คือ ปริมาณของโมนอกลิเซอไรด์

ตารางที่ ค.1 ผลวิเคราะห์หองค์ประกอบของน้ำมันจากกระบวนการเอสเทอร์ิฟิเคชัน ขั้นตอนที่ 1

<i>E</i>	<i>S</i>	<i>L</i>	<i>EE</i>	<i>FFA</i>	<i>TG</i>	<i>DG</i>	<i>MG</i>
(vol.%)	(vol.%)	(mm)	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)
19.8	4	400	17.52	78.05	0	2.66	1.77
30	2	200	46.49	51.24	0	1.31	0.96
30	2	600	41.08	56.93	0	1.53	0.46
30	6	200	29.28	69.3	0	0.77	0.65
30	6	600	24.95	73.46	0	1.23	0.36
45	0.6	400	60.54	35.9	0	2.74	0.82
45	4	100	57.00	40.71	0	1.78	0.51
45	4	400	57.63	39.95	0	1.11	1.31
45	4	400	57.28	40.19	0	2.13	0.4
45	4	400	57.22	40.37	0	1.33	1.08
45	4	400	57.68	38.26	0	3.12	0.94
45	4	700	57.88	40.56	0	1.14	0.42
45	7.4	400	48.26	49.44	0	1.98	0.32
60	2	200	73.72	22.73	0	2.92	0.63
60	2	600	69.57	27.87	0	1.96	0.6
60	6	200	67.57	30.11	0	2.09	0.23
60	6	600	62.67	31.9	0	2.12	3.31
70.2	4	400	70.21	23.9	0	4.43	1.46

ตารางที่ ค.2 ผลวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของน้ำมันจากกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน ขั้นตอนที่ 2

<i>E</i>	<i>S</i>	<i>L</i>	<i>EE</i>	FFA	TG	DG	MG
(vol.%)	(vol.%)	(mm)	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)	(wt.%)	(wt%.)
26.4	4	400	90.4	8.18	0	1.12	0.3
40	2	200	89.81	8.59	0	1.43	0.17
40	2	600	91.43	6.92	0	1.46	0.19
40	6	200	92.01	6.74	0	1.06	0.19
40	6	600	93.62	4.92	0	1.09	0.37
60	0.6	400	95.34	3.15	0	1.38	0.13
60	4	100	96.21	2.23	0	1.26	0.3
60	4	400	96.96	2.03	0	0.78	0.23
60	4	400	96.21	2.29	0	1.16	0.34
60	4	400	96.96	2.05	0	0.62	0.37
60	4	400	96.21	2.27	0	1.04	0.48
60	4	700	95.84	2.48	0	1.09	0.59
60	7.4	400	95.3	3.17	0	1.43	0.1
80	2	200	97.72	1.32	0	0.72	0.24
80	2	600	96.25	2.21	0	1.1	0.44
80	6	200	95.91	2.49	0	1.36	0.24
80	6	600	95.44	2.81	0	1.26	0.49
93.6	4	400	97.41	1.33	0	0.83	0.43

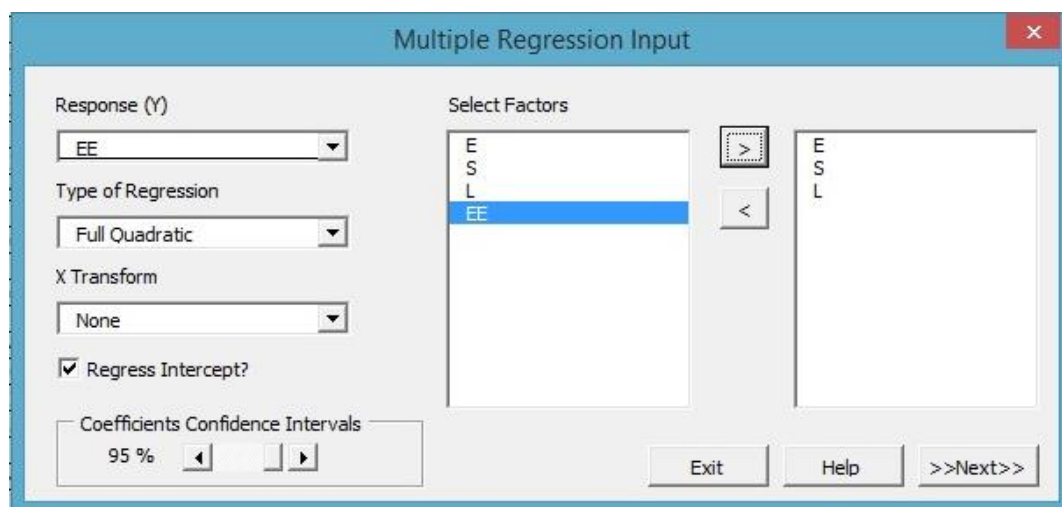
ตารางที่ ค.3 ผลวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันจากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ขั้นตอนที่ 3

<i>E</i> (vol.%)	<i>K</i> (g.L <sup>-1</sup> )	<i>EE</i> (wt.%)	FFA (wt.%)	TG (wt.%)	DG (wt.%)	MG (wt.%)
2.9	4	97.15	2.04	0	0.67	0.14
5	2	97.72	1.36	0	0.61	0.31
5	6	97.76	1.32	0	0.64	0.28
10	1.2	98.88	0.54	0	0.19	0.39
10	4	99.41	0.25	0	0.12	0.22
10	4	99.48	0.14	0	0.12	0.26
10	4	99.47	0.12	0	0.18	0.23
10	4	99.46	0.17	0	0.16	0.21
10	6.8	98.67	0.95	0	0.19	0.19
15	2	99.61	0	0	0.16	0.23
15	6	99.67	0	0	0.12	0.21
17.1	4	99.65	0	0	0.11	0.24

ภาคผนวก ง  
(ขั้นตอนการพิจารณาค่าสถิติของสมการทำนายความสัมพันธ์)

## การพิจารณาค่าสถิติของสมการทำนายความสัมพันธ์

เมื่อได้ผลการทดลอง สามารถนำผลการทดลองที่ได้มาหาสมการทำนายความสัมพันธ์โดยใช้โปรแกรม essential regression 2.220 กำหนดรูปแบบการวิเคราะห์เป็น multiple regression และวิเคราะห์หาสมการทำนายความสัมพันธ์รูปแบบ full quadratic ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% ดังแสดงในรูปที่ ง.1 และ ง.2 ซึ่งมีรูปแบบของสมการ



รูปที่ ง.1 วิเคราะห์หาสมการทำนายความสัมพันธ์รูปแบบ full quadratic ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%

Multiple Regression

Input  
Select Term (9 Total)      Current Model (9 Terms)

Output  
Summary      Previous      ANOVA - 18 Total Data Points

Source	SS	SS%	MS	F	F Signif	df
Regression	96.71130	96	10.74570	23.23820	8.343e-05	9
Residual	3.699323	4	0.462415			8
LOF Error	3.136823	3 (85)	0.627365	3.345944	0.174530	5
Pure Error	0.562500	1 (15)	0.187500			3
Total	100.4106	100				17

EE = b0 + b1\*E + b2\*S + b3\*L + b4\*E\*E + b5\*E\*S + b6\*E\*L + b7\*S\*S + b8\*S\*L + b9\*L\*L

Term	Coefficient	Std Error	t Statistic	Significance	VIF
Constant	65.98	3.155	20.91	2.871e-08	
E	0.608	0.06695	9.074	1.745e-05	52.91087
S	2.509	0.579	4.336	0.00249	39.90549
L	0.01977	0.00634	3.119	0.01424	43.43961
E*E	-0.00287	0.000474	-6.051	0.000306	39.32464
E*S	-0.02191	0.00601	-3.645	0.00654	23.32490
E*L	-0.000162	6.011e-05	-2.688	0.02758	21.88490
S*S	-0.157	0.04652	-3.375	0.00971	17.57313
S*L	0.000309	0.000601	0.515	0.621	14.14000

รูปที่ ง.2 การวิเคราะห์แบบ multiple regression เพื่อหาสมการทำนายความสัมพันธ์

$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 L + \beta_4 ES + \beta_5 E^2 + \beta_6 S^2 \quad (\text{ง.1})$$

$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 L + \beta_4 EL + \beta_5 ES + \beta_6 E^2 + \beta_7 S^2 + \beta_8 L^2 \quad (\text{ง.2})$$

$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 K + \beta_3 E^2 + \beta_4 K^2 \quad (\text{ง.3})$$

โดยที่  $EE$  คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ (vol.%)  $E$  คือ ปริมาณของเอทานอล, (vol.%)  $S$  คือ ปริมาณของกรดซัลฟิวริก (vol.%)  $L$  คือ ความยาวของท่ออัลตราโซนิก (mm)  $K$  คือ ปริมาณของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{g.L}^{-1}$ ) และ  $\beta$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่



ตารางที่ ง.1 ค่าทางสถิติของสมการทำนายความสัมพันธ์ของขั้นตอนที่ 1

Summary	
R	0.995
R <sup>2</sup>	0.991
R <sup>2</sup> adjusted	0.986
Standard Error	1.875
# Points	18
PRESS	135.99
R <sup>2</sup> for Prediction	0.968
Durbin-Watson d	0.818
First Order Autocorrelation	0.573
Collinearity	0.000
Coefficient of Variation	3.527
Precision Index	371.658

ตารางที่ ง.2 ค่าการวิเคราะห์ความแปรปรวนของสมการทำนายความสัมพันธ์ของขั้นตอนที่ 1

ANOVA						
<i>Source</i>	<i>SS</i>	<i>SS%</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>F Signif</i>	<i>df</i>
Regression	4258.2	99	709.70	201.97	0.00000	6
Residual	38.65	1	3.514			11
LOF Error	38.49	1 (100)	4.811	86.3814	0.00185	8
Pure Error	0.167	0 (0)	0.05569			3
Total	4296.8	100				17

ตารางที่ ง.3 ค่าสัมประสิทธิ์และค่าทางสถิติของสมการทำนายความสัมพันธ์ของขั้นตอนที่ 1

Term	Value	P-value	Std Error	-95%	95%	t Stat	VIF
$\beta_0$	-9.80800	0.16600	6.61500	-24.37000	4.75100	-1.48300	
$\beta_1$	2.63400	0.00000	0.22700	2.13500	3.13300	11.62000	44.98
$\beta_2$	-4.22200	0.01435	1.45400	-7.42300	-1.02200	-2.90400	32.88
$\beta_3$	-0.00699	0.02316	0.00265	-0.01282	-0.00115	-2.63600	1.00
$\beta_4$	-0.02108	0.00000	0.00229	-0.02612	-0.01603	-9.20300	38.18
$\beta_5$	0.08454	0.00281	0.02209	0.03592	0.13300	3.82700	23.19
$\beta_6$	-0.25500	0.07377	0.12900	-0.53800	0.02898	-1.97600	17.54

ตารางที่ ง.4 ค่าทางสถิติของสมการทำนายความสัมพันธ์ของขั้นตอนที่ 2

Summary	
R	0.981
R <sup>2</sup>	0.962
R <sup>2</sup> adjusted	0.928
Standard Error	0.652
# Points	18
PRESS	19.11
R <sup>2</sup> for Prediction	0.810
Durbin-Watson d	1.580
First Order Autocorrelation	0.141
Collinearity	0.000
Coefficient of Variation	0.686
Precision Index	26.751

ตารางที่ ง.5 ค่าการวิเคราะห์ความแปรปรวนของสมการทำนายความสัมพันธ์ของขั้นตอนที่ 2

ANOVA						
<i>Source</i>	<i>SS</i>	<i>SS%</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>F Signif</i>	<i>df</i>
Regression	96.59	96	12.07	28.43	0.00002	8
Residual	3.822	4	0.425			9
LOF Error	3.259	3 (85)	0.543	2.8972	0.206	6
Pure Error	0.563	1 (15)	0.188			3
Total	100.41	100				17

ตารางที่ ง.6 ค่าสัมประสิทธิ์และค่าทางสถิติของสมการทำนายความสัมพันธ์ของขั้นตอนที่ 2

Term	Value	<i>P</i> -value	Std Error	-95%	95%	t Stat	VIF
$\beta_0$	65.4800	0.00000	2.88000	58.97000	72.00000	22.74000	
$\beta_1$	0.60800	0.00000	0.06416	0.46200	0.75300	9.46900	52.91
$\beta_2$	2.63200	0.00055	0.50400	1.49200	3.77300	5.22000	33.02
$\beta_3$	0.02101	0.00464	0.00562	0.00830	0.03372	3.73800	37.19
$\beta_4$	-0.00287	0.00014	0.000455	-0.00390	-0.00184	-6.31400	39.32
$\beta_5$	-0.02191	0.00420	0.00576	-0.03494	-0.00888	-3.80300	23.32
$\beta_6$	-0.00016	0.02054	0.00006	-0.00029	-0.00003	-2.80500	21.88
$\beta_7$	-0.15700	0.00649	0.04458	-0.25800	-0.05618	-3.52200	17.57
$\beta_8$	-0.00001	0.03159	0.00000	-0.00003	-0.00000	-2.54200	23.17

ตารางที่ ง.7 ค่าทางสถิติของสมการทำนายความสัมพันธ์ของขั้นตอนที่ 3

Summary	
R	0.997
R <sup>2</sup>	0.994
R <sup>2</sup> adjusted	0.991
Standard Error	0.08469
# Points	12
PRESS	0.24
R <sup>2</sup> for Prediction	0.973
Durbin-Watson d	2.422
First Order Autocorrelation	-0.302
Collinearity	0.002
Coefficient of Variation	0.086
Precision Index	141.830

ตารางที่ ง.8 ค่าการวิเคราะห์ความแปรปรวนของสมการทำนายความสัมพันธ์ของขั้นตอนที่ 3

ANOVA						
<i>Source</i>	<i>SS</i>	<i>SS%</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>F Signif</i>	<i>df</i>
Regression	8.671	99	2.168	302.23	0.00000	4
Residual	0.05021	1	0.00717			7
LOF Error	0.04780	1 (95)	0.01195	14.8575	0.02558	4
Pure Error	0.00241	0 (5)	0.00080			3
Total	8.721	100				11

ตารางที่ ง.9 ค่าสัมประสิทธิ์และค่าทางสถิติของสมการทำนายความสัมพันธ์ของขั้นตอนที่ 3

Term	Value	P-value	Std Error	-95%	95%	t Stat	VIF
$\beta_0$	94.40000	0.00000	0.19400	93.9400	94.86000	486.38000	
$\beta_1$	0.58600	0.00000	0.02745	0.52100	0.65100	21.36000	21.01
$\beta_2$	0.61600	0.00004	0.06862	0.45300	0.77800	8.97200	21.01
$\beta_3$	-0.02014	0.00000	0.00134	-0.02331	-0.01697	-15.04000	21.05
$\beta_4$	-0.07847	0.000003	0.00837	-0.09827	-0.05868	-9.37400	21.05

ภาคผนวก จ  
(ตารางแจกแจงแบบเอฟ)

ตารางที่ จ.1 ตารางแจกแจงแบบเอฟ F(0.05,df<sub>1</sub>,df<sub>2</sub>)

df <sub>2</sub> /df <sub>1</sub>	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30
1	161.4476	199.5	215.7073	224.5832	230.1619	233.986	236.7684	238.8827	240.5433	241.8817	243.906	245.9499	248.0131	249.0518	250.0951
2	18.5128	19	19.1643	19.2468	19.2964	19.3295	19.3532	19.371	19.3848	19.3959	19.4125	19.4291	19.4458	19.4541	19.4624
3	10.128	9.5521	9.2766	9.1172	9.0135	8.9406	8.8867	8.8452	8.8123	8.7855	8.7446	8.7029	8.6602	8.6385	8.6166
4	7.7086	6.9443	6.5914	6.3882	6.2561	6.1631	6.0942	6.041	5.9988	5.9644	5.9117	5.8578	5.8025	5.7744	5.7459
5	6.6079	5.7861	5.4095	5.1922	5.0503	4.9503	4.8759	4.8183	4.7725	4.7351	4.6777	4.6188	4.5581	4.5272	4.4957
6	5.9874	5.1433	4.7571	4.5337	4.3874	4.2839	4.2067	4.1468	4.099	4.06	3.9999	3.9381	3.8742	3.8415	3.8082
7	5.5914	4.7374	4.3468	4.1203	3.9715	3.866	3.787	3.7257	3.6767	3.6365	3.5747	3.5107	3.4445	3.4105	3.3758
8	5.3177	4.459	4.0662	3.8379	3.6875	3.5806	3.5005	3.4381	3.3881	3.3472	3.2839	3.2184	3.1503	3.1152	3.0794
9	5.1174	4.2565	3.8625	3.6331	3.4817	3.3738	3.2927	3.2296	3.1789	3.1373	3.0729	3.0061	2.9365	2.9005	2.8637
10	4.9646	4.1028	3.7083	3.478	3.3258	3.2172	3.1355	3.0717	3.0204	2.9782	2.913	2.845	2.774	2.7372	2.6996
11	4.8443	3.9823	3.5874	3.3567	3.2039	3.0946	3.0123	2.948	2.8962	2.8536	2.7876	2.7186	2.6464	2.609	2.5705
12	4.7472	3.8853	3.4903	3.2592	3.1059	2.9961	2.9134	2.8486	2.7964	2.7534	2.6866	2.6169	2.5436	2.5055	2.4663
13	4.6672	3.8056	3.4105	3.1791	3.0254	2.9153	2.8321	2.7669	2.7144	2.671	2.6037	2.5331	2.4589	2.4202	2.3803
14	4.6001	3.7389	3.3439	3.1122	2.9582	2.8477	2.7642	2.6987	2.6458	2.6022	2.5342	2.463	2.3879	2.3487	2.3082
15	4.5431	3.6823	3.2874	3.0556	2.9013	2.7905	2.7066	2.6408	2.5876	2.5437	2.4753	2.4034	2.3275	2.2878	2.2468
16	4.494	3.6337	3.2389	3.0069	2.8524	2.7413	2.6572	2.5911	2.5377	2.4935	2.4247	2.3522	2.2756	2.2354	2.1938
17	4.4513	3.5915	3.1968	2.9647	2.81	2.6987	2.6143	2.548	2.4943	2.4499	2.3807	2.3077	2.2304	2.1898	2.1477
18	4.4139	3.5546	3.1599	2.9277	2.7729	2.6613	2.5767	2.5102	2.4563	2.4117	2.3421	2.2686	2.1906	2.1497	2.1071
19	4.3807	3.5219	3.1274	2.8951	2.7401	2.6283	2.5435	2.4768	2.4227	2.3779	2.308	2.2341	2.1555	2.1141	2.0712
20	4.3512	3.4928	3.0984	2.8661	2.7109	2.599	2.514	2.4471	2.3928	2.3479	2.2776	2.2033	2.1242	2.0825	2.0391
21	4.3248	3.4668	3.0725	2.8401	2.6848	2.5727	2.4876	2.4205	2.366	2.321	2.2504	2.1757	2.096	2.054	2.0102
22	4.3009	3.4434	3.0491	2.8167	2.6613	2.5491	2.4638	2.3965	2.3419	2.2967	2.2258	2.1508	2.0707	2.0283	1.9842
23	4.2793	3.4221	3.028	2.7955	2.64	2.5277	2.4422	2.3748	2.3201	2.2747	2.2036	2.1282	2.0476	2.005	1.9605
24	4.2597	3.4028	3.0088	2.7763	2.6207	2.5082	2.4226	2.3551	2.3002	2.2547	2.1834	2.1077	2.0267	1.9838	1.939
25	4.2417	3.3852	2.9912	2.7587	2.603	2.4904	2.4047	2.3371	2.2821	2.2365	2.1649	2.0889	2.0075	1.9643	1.9192
26	4.2252	3.369	2.9752	2.7426	2.5868	2.4741	2.3883	2.3205	2.2655	2.2197	2.1479	2.0716	1.9898	1.9464	1.901
27	4.21	3.3541	2.9604	2.7278	2.5719	2.4591	2.3732	2.3053	2.2501	2.2043	2.1323	2.0558	1.9736	1.9299	1.8842
28	4.196	3.3404	2.9467	2.7141	2.5581	2.4453	2.3593	2.2913	2.236	2.19	2.1179	2.0411	1.9586	1.9147	1.8687
29	4.183	3.3277	2.934	2.7014	2.5454	2.4324	2.3463	2.2783	2.2229	2.1768	2.1045	2.0275	1.9446	1.9005	1.8543
30	4.1709	3.3158	2.9223	2.6896	2.5336	2.4205	2.3343	2.2662	2.2107	2.1646	2.0921	2.0148	1.9317	1.8874	1.8409

ภาคผนวก ฉ  
(ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซล)



ตารางที่ ฉ.1 กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลสำหรับเครื่องยนต์การเกษตร (ไบโอดีเซล ชุมชน) พ.ศ. 2549

รายการ	ข้อกำหนด		อัตราสูงต่ำ		วิธีทดสอบ <sup>1/</sup>
1	ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 <sup>0</sup> ซ (Density at 15 <sup>0</sup> C,	กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร <i>kg/m<sup>3</sup></i> )	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	860  900	ASTM D 1298
2	ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 <sup>0</sup> ซ (Viscosity at 40 <sup>0</sup> C,	เซนติสโตกส์ <i>cSt</i> )	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	1.9  8.0	ASTM D 445
3	จุดวาบไฟ (Flash Point ,	องศาเซลเซียส <sup>0</sup> C)	ไม่ต่ำกว่า	120	ASTM D 93
4	กำมะถัน (Sulphur,	ร้อยละโดยน้ำหนัก <i>%wt.</i> )	ไม่สูงกว่า	0.0015	ASTM D 2622
5	จำนวนซีเทน (Cetane Number)		ไม่ต่ำกว่า	47	ASTM D 613
6	เถ้าซัลเฟต (Sulphated Ash,	ร้อยละโดยน้ำหนัก <i>%wt.</i> )	ไม่สูงกว่า	0.02	ASTM D 874
7	น้ำและตะกอน (Water and Sediment,	ร้อยละโดยปริมาตร <i>%vol.</i> )	ไม่สูงกว่า	0.2	ASTM D 2709
8	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion)		ไม่สูงกว่า	หมายเลข 3	ASTM D 130
9	ค่าความเป็นกรด (Acid Number,	มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม <i>mg KOH/g</i> )	ไม่สูงกว่า	0.80	ASTM D 664
10	กลีเซอรินอิสระ (Free glycerin,	ร้อยละโดยน้ำหนัก <i>%wt.</i> )	ไม่สูงกว่า	0.02	ASTM D 6584
11	กลีเซอรินทั้งหมด (Total glycerin,	ร้อยละโดยน้ำหนัก <i>%wt.</i> )	ไม่สูงกว่า	1.5	ASTM D 6584
12	สี (Colour)			ม่วง <sup>2/</sup>	ตรวจพินิจด้วย สายตา
13	สารเติมแต่ง (ถ้ามี) (Additive)		ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจาก อธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน		

ตารางที่ ฉ.2 กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2562

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงสุด	ชนิดที่ ๑	ชนิดที่ ๒	วิธีทดสอบ <sup>๑/</sup>	
๑	เมทิลเอสเตอร์ (Methyl esters)	ร้อยละโดยน้ำหนัก % wt.	ไม่ต่ำกว่า	๙๖.๕	๙๖.๕	EN ๑๔๑๐๓
๒	ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ ๑๕ องศาเซลเซียส (Density at 15°C)	กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร kg/m <sup>3</sup>	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	๘๖๐ ๙๐๐	๘๖๐ ๙๐๐	ASTM D ๑๒๙๘
๓	ความหนืด ณ อุณหภูมิ ๔๐ องศาเซลเซียส (Viscosity at 40°C)	เซนติสโตกส์ cSt	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	๓.๕ ๕.๐	๓.๕ ๕.๐	ASTM D ๔๔๕
๔	จุดวาบไฟ (Flash point)	องศาเซลเซียส °C	ไม่ต่ำกว่า	๑๒๐	๑๒๐	ASTM D ๙๓
๕	กำมะถัน (Sulphur)	ร้อยละโดยน้ำหนัก % wt.	ไม่สูงกว่า	๐.๐๐๑๐	๐.๐๐๑๐	ASTM D ๒๖๒๒
๖	กากถ่าน จากร้อยละ ๑๐ ของส่วนที่เหลือจากการกลั่น (Carbon residue on 10% distillation residue)	ร้อยละโดยน้ำหนัก % wt.	ไม่สูงกว่า	๐.๓๐	๐.๓๐	ASTM D ๔๕๓๐
๗	จำนวนซีเทน (Cetane number)		ไม่ต่ำกว่า	๕๑	๕๑	ASTM D ๖๑๓
๘	เถ้าซัลเฟต (Sulphated ash)	ร้อยละโดยน้ำหนัก % wt.	ไม่สูงกว่า	๐.๐๒	๐.๐๒	ASTM D ๘๗๔
๙	น้ำ (Water)	มิลลิกรัม/กิโลกรัม mg/kg	ไม่สูงกว่า	๕๐๐	๕๐๐	EN ISO ๑๒๙๓๗
๑๐	สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด (Total contamination)	มิลลิกรัม/กิโลกรัม mg/kg	ไม่สูงกว่า	๒๔	๒๔	EN ๑๒๖๖๒
๑๑	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper strip corrosion)		ไม่สูงกว่า	หมายเลข ๑	หมายเลข ๑	ASTM D ๑๓๐
๑๒	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ ๑๑๐ องศาเซลเซียส (Oxidation stability at 110°C)	ชั่วโมง hours	ไม่ต่ำกว่า	๑๐	๑๐	EN ๑๕๗๕๑
๑๓	ค่าความเป็นกรด (Acid value)	มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม mg KOH/g	ไม่สูงกว่า	๐.๕๐	๐.๕๐	ASTM D ๖๖๔

ตารางที่ ฉ.2 (ต่อ) กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน  
พ.ศ. 2562

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	ชนิดที่ ๑	ชนิดที่ ๒	วิธีทดสอบ <sup>๑/</sup>	
๑๔	ค่าไอโอดีน (Iodine value)	กรัมไอโอดีน/๑๐๐ กรัม g Iodine/100g	ไม่สูงกว่า	๑๒๐	๑๒๐	EN ๑๔๑๑๑
๑๕	กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ (Linolenic acid methyl ester)	ร้อยละโดยน้ำหนัก % wt.	ไม่สูงกว่า	๑๒.๐	๑๒.๐	EN ๑๔๑๐๓
๑๖	เมทานอล (Methanol)	ร้อยละโดยน้ำหนัก % wt.	ไม่สูงกว่า	๐.๒๐	๐.๒๐	EN ๑๔๑๑๐
๑๗	โมนอกลิเซอไรด์ (Monoglyceride)	ร้อยละโดยน้ำหนัก % wt.	ไม่สูงกว่า	๐.๗๐	๐.๔๐	EN ๑๔๑๐๕
๑๘	ไดกลีเซอไรด์ (Diglyceride)	ร้อยละโดยน้ำหนัก % wt.	ไม่สูงกว่า	๐.๒๐	๐.๒๐	EN ๑๔๑๐๕
๑๙	ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride)	ร้อยละโดยน้ำหนัก % wt.	ไม่สูงกว่า	๐.๒๐	๐.๒๐	EN ๑๔๑๐๕
๒๐	กลีเซอรินอิสระ (Free glycerin)	ร้อยละโดยน้ำหนัก % wt.	ไม่สูงกว่า	๐.๐๒	๐.๐๒	EN ๑๔๑๐๕
๒๑	กลีเซอรินทั้งหมด (Total glycerin)	ร้อยละโดยน้ำหนัก % wt.	ไม่สูงกว่า	๐.๒๕	๐.๒๕	EN ๑๔๑๐๕
๒๒	โลหะกลุ่ม ๑ (โซเดียมและโปแตสเซียม) (Group I metals; Na + K)	มิลลิกรัม/กิโลกรัม mg/kg	ไม่สูงกว่า	๕.๐	๕.๐	EN ๑๔๕๓๘
	โลหะกลุ่ม ๒ (แคลเซียมและแมกนีเซียม) (Group II metals; Ca + Mg)	มิลลิกรัม/กิโลกรัม mg/kg	ไม่สูงกว่า	๕.๐	๕.๐	EN ๑๔๕๓๘
๒๓	ฟอสฟอรัส (Phosphorus)	ร้อยละโดยน้ำหนัก % wt.	ไม่สูงกว่า	๐.๐๐๑๐	๐.๐๐๑๐	EN ๑๔๑๐๗
๒๔	จุดขุ่น (Cloud point)	องศาเซลเซียส °C	รายงาน <sup>๒/</sup>			
๒๕	จุดอุดตันการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow plugging point)	องศาเซลเซียส °C	รายงาน <sup>๒/</sup>			
๒๖	สารเติมแต่ง (ถ้ามี) (Additives, if any)		ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจาก อธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน			

หมายเหตุ: ๑/ ให้ใช้วิธีทดสอบที่กำหนดในรายละเอียดแนบท้ายนี้ หรือวิธีอื่นใดที่ให้ผลเทียบเท่า ในกรณีที่มีข้อโต้แย้งให้ใช้วิธีที่กำหนดในรายละเอียดแนบท้ายนี้

๒/ ให้ผู้ค้าน้ำมันรายงานค่าจุดขุ่นและค่าจุดอุดตันการไหลที่อุณหภูมิต่ำต่ออธิบดีกรมธุรกิจพลังงานเป็นรายไตรมาส ภายในวันที่ ๑๕ ของเดือนถัดจากเดือนสุดท้ายของไตรมาสนั้น

ภาคผนวก ข  
(ผลการวิเคราะห์)



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา 90110  
โทรศัพท์ 07428 6904-7, 07428 6910, 089734 2482, 084407 1732  
อีเมล sec-all@group.psu.ac.th เว็บไซต์ http://www.sec.psu.ac.th

F-RES-033 ฉบับที่ 6 บังคับใช้ 03/04/62

เลขที่รายงาน: R2078/62

หน้า: 2/2

ผลการทดสอบ:

ลำดับที่	พารามิเตอร์	หน่วย	เครื่องมือ/วิธีการทดสอบ	ผลการทดสอบ $\pm$ SD
1.	กากอาน	% wt.	In-house method based on ASTM D 4530	< 0.1
2.	ฟอสฟอรัส (P)	mg/kg	ICP-OES	< 1.820
3.	แคลเซียม (Ca)	mg/kg	ICP-OES	75.29 $\pm$ 1.119
4.	แมกนีเซียม (Mg)	mg/kg	ICP-OES	< 0.278
5.	เถ้าซิลิเกต	% wt.	In-house method based on ASTM D 874	0.0335 $\pm$ 0.0031
6.	ค่าไอโอดีน	g Iodine/100g	In-house method based on EN 14111	45.3 $\pm$ 0.8
7.	โมโนกลีเซอไรด์	% wt.	In-house method based on BSEN 14105	1.195 $\pm$ 0.003
8.	ไดกลีเซอไรด์	% wt.	In-house method based on BSEN 14105	0.033 $\pm$ 0.001
9.	ไตรกลีเซอไรด์	% wt.	In-house method based on BSEN 14105	0.051 $\pm$ 0.000
10.	กลีเซอรินอิสระ	% wt.	In-house method based on BSEN 14105	0.001 $\pm$ 0.000
11.	กลีเซอรินทั้งหมด	% wt.	In-house method based on BSEN 14105	0.316 $\pm$ 0.001
12.	กรดไขมันอิ่มตัว	% wt.	In-house method based on EN 14103	ไม่พบ
13.	ปริมาณน้ำ	% wt.	In-house method based on ISO 12937	0.0456 $\pm$ 0.0005
14.	เอทานอล	% wt.	In-house method based on EN 14110	< 0.01
15.	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 °C	Hour	In-house method based on EN 15751	0.53
16.	เอทิลเอสเทอร์	% wt.	In-house method based on EN 14103	98.15 $\pm$ 0.10

- ผลการทดสอบอ้างอิงใบขอใช้บริการ (F-ASO-054) เลขที่ 2561/62

- ICP-OES = Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer

- ขีดจำกัดของการวัดปริมาณ (LOQ): เอทานอล = 0.01 % wt., P = 1.820 mg/kg, Mg = 0.278 mg/kg

- Limit of method: กากอาน 0.1 - 30 % wt.

- ทดสอบด้วยอานแบบ As received basis

- SD = Standard Deviation

สิ้นสุดรายงานผลการทดสอบ

หมายเหตุ รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาเพียงบางส่วน  
ยกเว้นทำห้รงับ โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

รูปที่ ข.1 ผลวิเคราะห์คุณภาพของเอทิลเอสเทอร์ของชั้นตอนที่ 3 (เงื่อนไขที่เหมาะสม)



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม อ.หาดใหญ่ อ.สงขลา 90110  
โทรศัพท์ 07428 6904-7, 07428 6910, 089734 2482, 084407 1732  
อีเมล sec-all@group.psu.ac.th เว็บไซต์ http://www.sec.psu.ac.th

F-RES-003 ฉบับที่ 14 บังคับใช้ 03/04/62

รายงานผลการทดสอบ

เลขที่รายงาน:	R2138/62	หน้า:	1/1
วันที่ออกรายงาน:	28 มิถุนายน 2562	วันที่รับตัวอย่าง:	25 มิถุนายน 2562
เลขที่ใบขอใช้บริการฯ:	2831/62		
ชื่อและที่อยู่ลูกค้า:	นายคุณยิววิฑูร์ พันธุ์ยูโซ๊ะ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์		
ผู้ทดสอบ:	นายวัชร แก้วสุวรรณ		
วันที่ทำการทดสอบ:	27 มิถุนายน 2562		
วิธีการทดสอบ:	In-house method based on ASTM D 445 และอ้างอิง WI-RES-Visco at 40 C-001		
เครื่องมือทดสอบ:	Viscometer at 40 °C		
เทคนิคการทดสอบ:	Kinematic Viscosity		
สภาพตัวอย่าง:	ของเหลว		
รายละเอียดตัวอย่าง:	น้ำมัน ไบโอดีเซล	จำนวน:	1 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ:

ลำดับที่	ชื่อตัวอย่าง	พารามิเตอร์	หน่วย	เครื่องมือ/วิธีการทดสอบ	ผลการทดสอบ $\pm$ SD
1.	น้ำมัน ไบโอดีเซล	ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 °C	cSt	In-house method based on ASTM D 445	5.113 $\pm$ 0.001

- ผลการทดสอบอ้างอิงใบขอใช้บริการ (F-ASO-054) เลขที่ 2831/62

- SD = Standard Deviation

- As received basis sample

(นางรุสนี้ กุลวิจิตร)

หัวหน้าฝ่ายบริการเครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์

28 มิถุนายน 2562

.....สิ้นสุดรายงานผลการทดสอบ.....

หมายเหตุ รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาเพียงบางส่วน  
ยกเว้นทำทั้งฉบับ โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

รูปที่ ข.2 ผลวิเคราะห์ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40°C ของเอทิลเอสเทอร์ของขั้นตอนที่ 3  
(เงื่อนไขที่เหมาะสม)



ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
 ตู ปณ. 2 คอหงส์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90112 เว็บไซต์ chem.eng.psu.ac.th  
 โทรศัพท์ 074-287055-6 โทรสาร 074-558833 อีเมลส์ kunyanunt.c@psu.ac.th



### รายงานผลการทดสอบ

ใบขอรับบริการเลขที่ 46/2562

บันทึกงานเลขที่ Pe12/2562

วันที่รับตัวอย่าง 25 มิถุนายน 2562  
 ชื่อผู้ขอรับบริการ นายดุลยวัชร พันธุ์ไชยะ  
 ที่อยู่ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์  
 มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อ. หาดใหญ่ จ.สงขลา  
 ชื่อ/ชนิดของตัวอย่าง น้ำมันไบโอดีเซล

#### รายงานผลการทดลอง

ชื่อตัวอย่าง	รายการทดสอบ	วิธีการทดสอบ	ค่ามาตรฐาน	ผลการทดสอบ
1. น้ำมันไบโอดีเซล	จุดไหลขุ่น (Cloud Point)	ASTM-D2500	-	10°C
	จุดไหลเท (Pour Point)	ASTM-D97	-	3°C
	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Corrosion)	ASTM-D130	ไม่สูงกว่า No.1	No.1a
	จุดวาบไฟ (Flash Point)	ASTM-D445	ไม่ต่ำกว่า 120°C	139°C

(นายธนากร เกียรติขวัญบุตร)  
 นักวิทยาศาสตร์ผู้ทดสอบ  
 02 / 07 / 62

(รองศาสตราจารย์ ดร.กุลชนาฐ ประเสริฐสิทธิ์)  
 รองหัวหน้าภาควิชาวิศวกรรมเคมีฝ่ายวิชาการ  
 ปฏิบัติการแทนหัวหน้าภาควิชาวิศวกรรมเคมี  
 02 / 07 / 62

ลงวันที่ทำการทดสอบเสร็จ 02/07/2562

หมายเหตุ - รายงานนี้รับรองเฉพาะตัวอย่างที่ตรวจวิเคราะห์/ทดสอบเท่านั้น  
 - ห้ามคัดถ่ายรายงานผลแต่เพียงบางส่วน โดยไม่ได้รับอนุญาตเป็นลายลักษณ์อักษร

รูปที่ ช.3 ผลวิเคราะห์จุดไหลขุ่น จุดไหลเท การกัดกร่อนแผ่นทองแดง และจุดวาบไฟ  
 ของเอทิลเอสเทอร์ของชั้นตอนที่ 3 (เงื่อนไขที่เหมาะสม)



ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา 90110  
โทรศัพท์ 07428 6904-7, 07428 6910, 089734 2482, 084407 1732  
อีเมล sec-all@group.psu.ac.th เว็บไซต์ http://www.sec.psu.ac.th

F-RES-003 ฉบับที่ 14 บังคับใช้ 03/04/62

รายงานผลการทดสอบ

เลขที่รายงาน:	R2184/62	หน้า:	1/1
วันที่ออกรายงาน:	4 กรกฎาคม 2562	วันที่รับตัวอย่าง:	25 มิถุนายน 2562
เลขที่ใบขอใช้บริการฯ:	2832/62		
ชื่อและที่อยู่ลูกค้า:	นายคุณยิวพัชร พันธุ์ยูโซ๊ะ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์		
ผู้ทดสอบ:	นางพิมพ์พิมพ์ พลฤกษ์ภัทรานันต์		
วันที่ทำการทดสอบ:	25-28 มิถุนายน 2562		
วิธีการทดสอบ:	In house method based on WI-RES-GC-001		
เครื่องมือทดสอบ:	Gas Chromatograph-Flame Ionization Detector (GC-FID), Hewlett-Packard (GC6850)		
เทคนิคการทดสอบ:	Headspace-Gas Chromatography-Flame Ionization Detector (Headspace GC-FID)		
สภาพตัวอย่าง:	ของเหลว		
รายละเอียดตัวอย่าง:	น้ำมันไบโอดีเซล	จำนวน:	5 ตัวอย่าง

ผลการทดสอบ:

ที่	ชื่อตัวอย่าง	หน่วย	ปริมาณเอทานอล $\pm$ SD
1.	St. 1 Esterified oil	% w/w	13.65 $\pm$ 0.19
2.	St. 1 Waste	% w/w	64.75 $\pm$ 0.41
3.	St. 2 Esterified oil	% w/w	21.25 $\pm$ 0.07
4.	St. 2 Waste	% w/w	56.26 $\pm$ 0.69
5.	St. 3 Crude Biodiesel	% w/w	12.78 $\pm$ 0.16

- อ้างอิงข้อมูล Server2\rawdata\GC\Report\2562\2832-62

- SD : Standard deviation, LOQ : Limit of quantification = 0.01% w/w

(นางรุสนี ฤทธิจิตร)

หัวหน้าฝ่ายบริการเครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์

4 กรกฎาคม 2562

สิ้นสุดรายงานผลการทดสอบ.....

**หมายเหตุ** รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาเพียงบางส่วน ยกเว้นทั้งฉบับ โดยไม่ได้รับความยินยอมเป็นลายลักษณ์อักษรจากทางศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

รูปที่ ข.4 ผลวิเคราะห์เอทานอลตกค้างในน้ำมันลดกรดไขมันอิสระและของเสียของขั้นตอนที่ 1 และ  
ขั้นตอนที่ 2 และในน้ำมันไบโอดีเซลดิบขั้นตอนที่ 3





ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์  
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่

ชั้น 1 อาคารบริหารวิชาการรวม อ.หาดใหญ่ จ.สงขลา 90110  
โทรศัพท์ 07428 6904-7, 07428 6910, 089734 2482, 084407 1732  
อีเมล sec-all@group.psu.ac.th เว็บไซต์ http://www.sec.psu.ac.th

F-RES-033 ฉบับที่ 6 บังคับใช้ 03/04/62

รายงานผลการทดสอบ

เลขที่รายงาน:	R2752/62	หน้า:	1/1
วันที่ออกรายงาน:	29 สิงหาคม 2562	วันที่รับตัวอย่าง:	08 สิงหาคม 2562
เลขที่ใบขอใช้บริการฯ:	3446/62		
ชื่อและที่อยู่ลูกค้า:	นายคุณอวชาธร พันธุ์ยูชี๊ะ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์		
ชื่อตัวอย่าง:	น้ำมันไบโอดีเซล		
สภาพตัวอย่าง:	ของเหลว		
รายละเอียดตัวอย่าง:	น้ำมันไบโอดีเซล		
วันที่ทำการทดสอบ:	15 สิงหาคม 2562 - 29 สิงหาคม 2562		

ผลการทดสอบ:

ลำดับที่	พารามิเตอร์	หน่วย	เครื่องมือ/วิธีการทดสอบ	ผลการทดสอบ $\pm$ SD
1.	แคลเซียม (Ca)	mg/kg	ICP-OES	64.56 $\pm$ 0.235
2.	โมโนกลีเซอไรด์	% wt.	In-house method based on BSEN 14105	0.88 $\pm$ 0.01
3.	ไดกลีเซอไรด์	% wt.	In-house method based on BSEN 14105	0.03 $\pm$ 0.00
4.	ไตรกลีเซอไรด์	% wt.	In-house method based on BSEN 14105	0.06 $\pm$ 0.00
5.	กลีเซอรินอิสระ	% wt.	In-house method based on BSEN 14105	0.00 $\pm$ 0.00
6.	กลีเซอรินทั้งหมด	% wt.	In-house method based on BSEN 14105	0.24 $\pm$ 0.00

- ผลการทดสอบอ้างอิงใบขอใช้บริการ (F-ASO-054) เลขที่ 3446/62

- ICP-OES: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectrometer

- SD = Standard Deviation

(ดร.วารารัตน์ รัทธีมณะกาย)

ผู้ช่วยหัวหน้าฝ่ายบริการเครื่องมือวิจัยทางวิทยาศาสตร์

29 สิงหาคม 2562

สิ้นสุดรายงานผลการทดสอบ.....

หมายเหตุ รายงานผลการทดสอบนี้มีผลเฉพาะกับตัวอย่างที่นำมาทดสอบเท่านั้น และรายงานผลการทดสอบนี้ต้องไม่ถูกทำสำเนาหรือบางส่วน  
ออกในที่อื่นโดยไม่ได้รับอนุญาตเป็นลายลักษณ์อักษรจากศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์

รูปที่ ข.5 ผลวิเคราะห์คุณภาพของเอทิลเอสเทอร์ของชั้นตอนที่ 3 (เงื่อนไขที่เหมาะสม)

ภาคผนวก ซ  
(การเผยแพร่ผลงานทางวิชาการ)

เอกสารเผยแพร่ผลงานวิชาการที่ 1

บทความประชุมวิชาการ

ศุภยาวัชร พันธุ์ยูโซ๊ะ และ กฤษ สมนึก, 2560. สภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนเดียว: วิธีพื้นผิวตอบสนอง, การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 13, 31 พฤษภาคม – 2 มิถุนายน 2560, จังหวัดเชียงใหม่, หน้า 1099-1105

สภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันปาล์มด้วยกระบวนการ  
เอสเตอร์ฟิเคชันขั้นตอนเดียว: วิธีพื้นผิวตอบสนอง  
Optimization of ethyl ester production from palm fatty acid distillate using  
single-step esterification process: A response surface methodology

ศุภยาวัชร พันธุ์ไช้<sup>1</sup> และ กฤษ สมนึก<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup> ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ตำบล คอหงส์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

\*ผู้ติดต่อ: krit.s@psu.ac.th, 0-7428-7227, 0-7455-8830

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันปาล์ม (palm fatty acid distillate, PFAD) ด้วยปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันขั้นตอนเดียวแบบกะ ซึ่งกรดไขมันปาล์มเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นบริสุทธิ์ (refined palm oil, RPO) ถูกนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล การศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันแบบกะ โดยออกแบบการทดลองด้วยวิธีการออกแบบประสมกลาง (central composite design, CCD) และวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิคพื้นผิวตอบสนอง (response surface methodology, RSM) ได้ศึกษาค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เมื่อช่วงของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล (32.95-117.05 wt.%) ปริมาณกรดซัลฟิวริก (1.59-18.41 wt.%) ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา (13-147 min) ควบคุมอุณหภูมิทำปฏิกิริยา เท่ากับ 75°C และใช้ความเร็วรอบในการกวนผสม เท่ากับ 300 rpm จากการทดลองพบว่าสภาวะเหมาะสม ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 111.26 wt.%, กรดซัลฟิวริก เท่ากับ 11.06 wt.% และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 147 min สามารถผลิตเอทิลเอสเทอร์ได้มากที่สุด เท่ากับ 98.380 wt.%

**คำหลัก:** ไบโอดีเซล; กรดไขมันปาล์ม; เอทานอล; เอสเตอร์ฟิเคชัน; พื้นผิวตอบสนอง

#### Abstract

In this study, a batch ethyl ester production process from palm fatty acid distillate (PFAD) was studied by using a single-step esterification. The by-product, PFAD from refined palm oil production process was used as the raw material for ethyl ester production. The experiments was designed by a central composite design (CCD) method and the results of ester purities were analyzed using a response surface methodology (RSM). Three parameters: ethanol (32.95-117.05 wt.%), sulfuric acid (1.59-18.41 wt.%) and reaction time (13-147 min) at 75°C and 300 rpm of stirrer were investigated to obtain the highest purity of ethyl ester production from PFAD. Results showed that 98.380 wt.% ester purity were achieved under the optimal condition: 111.26 wt.% ethanol, 11.06 wt.% sulfuric acid, and 147 min reaction time.

**Keywords:** biodiesel; palm fatty acid distillate; ethanol; esterification; response surface methodology

#### 1. บทนำ

การใช้พลังงานในสถานการณ์โลกทุกวันนี้กำลังเปลี่ยนจากการใช้พลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลไปเป็นการใช้พลังงานหมุนเวียนที่ต้องอาศัยเทคโนโลยีในการผลิตมากยิ่งขึ้น จึงได้มีการค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับพลังงานทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล ไบโอดีเซลจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่เกิดจากทรัพยากรหมุนเวียน ที่มีอยู่ภายในประเทศไทย ซึ่งไบโอดีเซลมีคุณสมบัติการเผาไหม้ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล [1] สามารถใช้ทดแทนกันได้โดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ [1] และลดการปล่อยก๊าซที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม [2-6] ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในประเทศ

ไทยนิยมใช้น้ำมันปาล์มดิบเป็นวัตถุดิบหลัก ซึ่งปริมาณการผลิตน้ำมันปาล์มดิบในประเทศไทยดังแสดงในตารางที่ 1 [7] ดังนั้นการนำน้ำมันปาล์มดิบมาผลิตเป็นไบโอดีเซลมากเกินไป จะทำให้ปริมาณน้ำมันปาล์มในตลาดการค้ามีปริมาณลดลงจนถึงขาดแคลนดังที่เคยเกิดเหตุการณ์ดังกล่าว จึงได้จึงมีการศึกษาผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (refined palm oil, RPO) คือ กรดไขมันปาล์ม (palm fatty acid distillate, PFAD) ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ไม่สามารถนำมาบริโภคได้ นิยมนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมโอสีโอเคมี [9] ผลิตสบู่และจารบี เป็นต้น จากข้อมูลของปริมาณ PFAD จะ

มีปริมาณ 4 wt.% ของปริมาณน้ำมันปาล์มดิบ [8] โดยได้แสดงปริมาณ PFAD ดังแสดงในตารางที่ 1 กรดไขมันปาล์มเป็นวัตถุดิบที่มีราคาถูกกว่าน้ำมันปาล์มดิบที่สามารถผลิตเป็นไบโอดีเซลได้ แต่กรดไขมันปาล์มมีกรดไขมันอิสระ (free fatty acid, FFA) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลัก [9] จึงจำเป็นต้องเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอสเทอร์ด้วยกระบวนการเอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นสารทำปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยากรด ดังแสดงในสมการที่ 1 [10-15] การเพิ่มปริมาณแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยากรดส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเพิ่มขึ้น ได้ผลิตภัณฑ์เอสเทอร์กับน้ำเพิ่มมากขึ้น ซึ่งวิธีการนี้จัดเป็นการสิ้นเปลือง นอกจากนี้ น้ำที่เกิดขึ้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ยังทำให้ความเข้มข้นของแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยากรดถูกเจือจางส่งผลให้ความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันจึงมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง และนอกจากนี้การให้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานส่งผลให้ได้ปริมาณเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาดำเนินไปด้านหน้า ดังนั้นกรดไขมันอิสระจะสามารถเปลี่ยนโครงสร้างเป็นเอสเทอร์ได้มากที่สุด แต่ถ้าปฏิกิริยาถูกเร่งจนเกินจุดที่เหมาะสม ทำให้ปฏิกิริยาย้อนกลับได้หรือปริมาณเอสเทอร์ลดลง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ซึ่งตัวแปรที่ศึกษา คือ ปริมาณแอลกอฮอล์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรด และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

ตารางที่ 1 การผลิตน้ำมันปาล์มดิบและการผลิตกรดไขมันปาล์มจากการคำนวณภายในประเทศไทย

ปี	น้ำมันปาล์มดิบ (tonnes)	กรดไขมันปาล์ม (tonnes)
2554	1,892,000	75,680
2555	2,135,000	85,400
2556	2,000,000	80,000
2557	2,068,000	82,720
2558	2,100,000	84,000
2559	2,300,000	92,000



งานวิจัยนี้ได้เลือกใช้อีทานอลในการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์ม แม้ปัจจุบันราคาอีทานอลภายในประเทศแพงกว่าเมทานอลและความสามารถในการทำปฏิกิริยาของอีทานอลด้อยกว่าเมทานอล [11] แต่อีทานอลเป็นทรัพยากรหมุนเวียนที่ไม่เป็นพิษ สามารถผลิตได้ภายในประเทศ และเป็นการเพิ่มทางเลือกในการผลิตไบโอดีเซลจากทรัพยากรที่มี

ภายในประเทศไทย นอกจากนี้เอทิลเอสเทอร์มีเลขซีเทนสูงกว่าเมทิลเอสเทอร์ [12]

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ การศึกษาตัวแปรอิสระคือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่ส่งผลต่อปริมาณความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันขั้นตอนเดียวแบบกะ (batch single-step esterification)

## 2. อุปกรณ์และวิธีการ

### 2.1 วัสดุและสารเคมี

กรดไขมันปาล์ม (palm fatty acid distillate, PFAD) มีกรดไขมันอิสระเป็นองค์ประกอบโดยส่วนใหญ่ ซึ่งมีองค์ประกอบต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2 กรดไขมันปาล์มมีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง 30°C และมีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 43°C ดังแสดงในรูปที่ 1(ก) และรูปที่ 1(ข) ตามลำดับ [10] สำหรับสารเคมีที่ใช้ในเกรดเชิงการค้า คือ กรดซัลฟิวริก (98 wt.% commercial grade) และเอทานอล (99.9 vol.% commercial grade)

ตารางที่ 2 องค์ประกอบของกรดไขมันปาล์ม

องค์ประกอบ	ปริมาณ (wt.%)
Free fatty acid (FFA)	90.417
Mono-glyceride	5.041
Di-glyceride	2.437
Tri-glyceride	1.231
Ester	0.874

### 2.2. วิธีการทดลอง

#### 2.2.1 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันแบบกะ

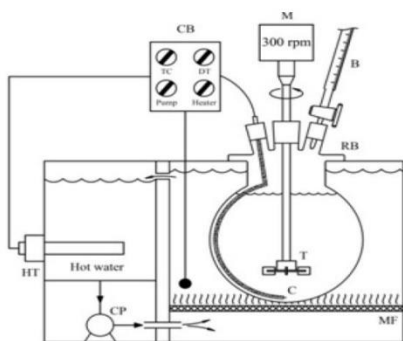
ในการทดลองปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันแบบกะ เริ่มต้นใช้กรดไขมันปาล์ม 500 g ใส่ลงในโถแก้ว (neck round bottom flask) หลังจากนั้นอุ่น PFAD ด้วยน้ำร้อนภายในอ่างน้ำร้อน (hot water bath) ซึ่งติดตั้งฮีตเตอร์ ขนาด 1000W ให้ความร้อนและควบคุมอุณหภูมิของสารผสมภายในโถแก้วเท่ากับ 75°C ติดตั้งอุปกรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 2 เมื่อกรดไขมันปาล์มละลาย เติมเอทานอลลงในโถแก้ว ผสม PFAD กับเอทานอลด้วยใบกวนชนิด 6-blade disk turbine หมุนด้วยความเร็วรอบ เท่ากับ 300 rpm หลังจากนั้นผสมกรดซัลฟิวริก โดยใช้บิวเรตในการเติมกรดซัลฟิวริก จับเวลาทันทีที่เริ่มเติมกรดซัลฟิวริกลงไปผสม ปล่อยให้สารทำปฏิกิริยาข้างบนครบเวลาตามเงื่อนไขที่กำหนด จากนั้นทำการเก็บตัวอย่างน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ ปริมาณ 20 mL มีลักษณะ ดังแสดงในรูปที่ 1(ค) และนำไปเก็บไว้ในตู้เย็นที่อุณหภูมิ 0°C ทันทีเพื่อหยุดการเกิดปฏิกิริยา จากนั้นนำน้ำมันลดกรดไขมันอิสระไปล้างด้วยน้ำเพื่อล้างเอทานอล กรดซัลฟิวริก และสิ่งเจือปนอื่นๆ ที่ตกค้าง

ออก หลังจากผ่านกระบวนการล้างจะได้ น้ำมันลดกรดไขมันอิสระมีลักษณะ ดังแสดงในรูปที่ 1(ง) โดยช่วงของตัวแปรอิสระที่แปรค่า คือ ปริมาณเอทานอล คือ 32.95-117.05 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก คือ 1.59-18.41 wt.% และเวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 13-147 min



(ก) (ข) (ค) (ง)

รูปที่ 1 (ก) กรดไขมันปาล์มที่อุณหภูมิห้อง (30°C), (ข) กรดไขมันปาล์มที่อุณหภูมิ 43°C, (ค) ผลผลิตหลังจากการทำปฏิกิริยา ด้านบน คือ ไบโอดีเซลดิบ และด้านล่าง คือน้ำ, และ (ง) น้ำมันไบโอดีเซลจากการจากกรดไขมันปาล์ม



รูปที่ 2 แผนภาพชุดทดลองผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีแบบกะ [10] (HT: เครื่องทำความร้อน, CP: เครื่องปั๊มน้ำระบบหมุนเวียน, CB: กล้องควบคุม, M: มอเตอร์, TC: ที่ควบคุมอุณหภูมิ, DT: digital temperature, C: เครื่องตรวจวัดอุณหภูมิ, B: บิวเรตต์, T: ใบกวนแบบ six blade disk turbine,

RB: ขวดกั้นกลม, และ MF: ตาข่ายกรอง)

### 2.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมัน

การวิเคราะห์องค์ประกอบในน้ำมันจะใช้เทคนิค thin layer chromatography และ flame ionization detector (TLC/FID) โดยใช้เครื่อง Itronscan MK-6 และ Chromarods type S-III quartz rod (Mitsubishi Kagaku Iatron) มีขั้นตอนการวิเคราะห์คือ จะต้องนำน้ำมันตัวอย่างมาทำการละลายกับเฮกเซนก่อนและหยดสารผสมลงบน chromarod หลังจากนั้นนำ chromarod ไปแช่ในภาชนะที่ผสมสารเฮกเซน ไดเอทิลอีเทอร์และกรดฟอร์มิกในอัตราส่วน 50:20:0.3 vol.% รองจานเคลื่อนที่ไปประมาณ 8 cm จึงนำ chromarod ไปแช่ในภาชนะที่ 2 ซึ่งผสมสารเฮกเซนกับเบนซีน ในอัตราส่วน

การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 13 31 พฤษภาคม - 2 มิถุนายน 2560 ณ โรงแรม ดิเอ็มเพรส เชียงใหม่

1:1 vol.% รองจานเคลื่อนที่ไปประมาณ 10 cm จากนั้นนำ chromarod ไปอบด้วยเครื่อง rod dryer TK-8 ที่อุณหภูมิ 110°C ประมาณ 10 min แล้วจึงนำ chromarod ไปวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระ ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ และเอสเทอร์ ด้วยวิธี flame ionization detection [10] โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่มีอัตราการไหล 165 mL.min<sup>-1</sup> และอากาศที่อัตราการไหล 2 L.min<sup>-1</sup>

### 2.4 การออกแบบการทดลองและการวิเคราะห์ด้วยวิธีพื้นผิวตอบสนอง

ในการออกแบบการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม ด้วยวิธีการวิเคราะห์พื้นผิวตอบสนอง (response surface methodology, RSM) จะออกแบบการทดลองแบบส่วนประสมกลาง (central composite design, CCD) ที่ 5 ระดับ และตัวแปรอิสระ 3 ตัว คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่ต้องการศึกษา ดังแสดงในตารางที่ 3

การวิเคราะห์ด้วยวิธีพื้นผิวตอบสนอง ใช้วิธีการวิเคราะห์การถดถอยในรูปของฟังก์ชันพหุนามกำลังสอง (full quadratic regression) ที่ค่าสัมประสิทธิ์ความเชื่อมั่น 95 % ผลตอบสนอง คือ ค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ ซึ่งสมการของการทำนายความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์อยู่ในรูปแบบทั่วไปของสมการพหุนามกำลังสอง ดังแสดงในสมการที่ 2 [10,16]

ตารางที่ 3 ระดับของตัวแปรอิสระ

Variable	Coded level				
	-1.682	-1	0	+1	+1.682
E (wt.%)	32.95	50	75	100	117.05
S (wt.%)	1.59	5	10	15	18.41
T (min)	13	40	80	120	147

(E คือ ปริมาณเอทานอล, S คือ ปริมาณกรดซัลฟิวริก และ T คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา)

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

เมื่อ Y คือ ผลตอบสนอง

$x_i$  และ  $x_j$  คือ ตัวแปรอิสระ

$\beta_0$ ,  $\beta_i$ ,  $\beta_{ii}$  และ  $\beta_{ij}$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่

k คือ จำนวนตัวแปรอิสระ

$\epsilon$  คือ ค่าความผิดพลาด (error)

### 3. ผลและวิจารณ์

#### 3.1 ผลการทดลอง

การทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบกะแบบขั้นตอนเดียวใช้การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์โดยใช้เทคนิค TLC/FID ได้ผลการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 4 มีทั้งหมด 18 การทดลอง พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์อยู่ในช่วง 89.024 wt.% และ 97.070 wt.%

ตารางที่ 4 การออกแบบและผลการทดลอง

Run	E (wt.%)	S (wt.%)	T (min)	EE (wt.%)
1	75	10	80	95.324
2	75	10	80	95.044
3	75	10	80	95.108
4	75	10	80	95.319
5	75	10	147	97.070
6	75	10	13	91.595
7	75	1.59	80	91.190
8	75	18.41	80	94.202
9	100	5	120	96.574
10	100	5	40	95.140
11	100	15	40	95.850
12	100	15	120	96.960
13	50	15	120	92.993
14	50	5	40	90.173
15	50	5	120	93.533
16	50	15	40	89.024
17	32.95	10	80	90.346
18	117.05	40	80	97.059

(E คือ ปริมาณเอทานอล, S คือ ปริมาณกรดซัลฟิวริก, T คือ เวลาในการทำปฏิกิริยา และ EE คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์)

#### 3.2 การวิเคราะห์พื้นผิวตอบสนองและการวิเคราะห์เชิงสถิติ

จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปวิเคราะห์วิธี response surface methodology (RSM) ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างเอทิลเอสเทอร์ และตัวแปรอิสระ 3 ตัวแปร (เอทานอล, กรดซัลฟิวริก และเวลาการทำปฏิกิริยา) ในรูปแบบสมการ full quadratic polynomial จะได้สมการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ ดังแสดงในสมการที่ 3 และค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการ ค่า  $p$ -value ค่าสัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน ( $R^2$ ) และค่าปรับแก้สัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน ( $R^2_{adjusted}$ ) แสดงในตารางที่ 5 พบว่า เมื่อเปรียบเทียบค่า

สัมประสิทธิ์คงที่ของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของปริมาณเอทานอลจากสมการคือพจน์  $\beta_1$  มีค่า  $p$ -value น้อยที่สุด แสดงว่าปริมาณของเอทานอลมีอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอทิลเอสเทอร์มากที่สุด และค่าสัมประสิทธิ์ของเวลาในการทำปฏิกิริยาพจน์  $\beta_3$  มีค่า  $p$ -value มากที่สุด แสดงว่าเวลาในการทำปฏิกิริยามีอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอทิลเอสเทอร์น้อยที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวแปรอิสระอื่นๆ

$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 T + \beta_4 E^2 + \beta_5 ET + \beta_6 S^2 \quad (3)$$

เมื่อ EE คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์, wt.%

E คือ ปริมาณของเอทานอล, wt.%

S คือ ปริมาณของกรดซัลฟิวริก, wt.%

T คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา, min

$\beta$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่

ตารางที่ 5 ค่าสัมประสิทธิ์คงที่

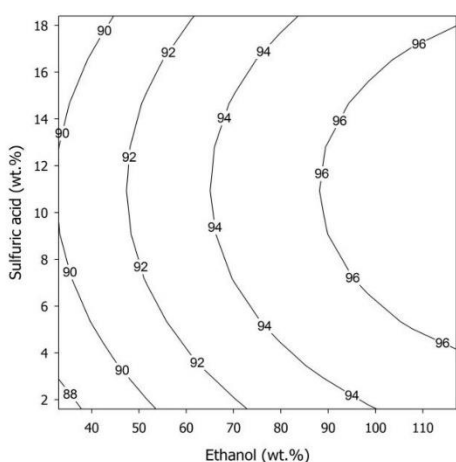
Coefficient	Value	$p$ -value
$\beta_0$	74.46	$1.38887 \times 10^{-11}$
$\beta_1$	0.235	$1.24 \times 10^{-3}$
$\beta_2$	0.682	$2.12 \times 10^{-3}$
$\beta_3$	$7.984 \times 10^{-2}$	$2.59 \times 10^{-3}$
$\beta_4$	$-6.63 \times 10^{-4}$	$7.052 \times 10^{-2}$
$\beta_5$	$-5.98 \times 10^{-4}$	$4.615 \times 10^{-2}$
$\beta_6$	$-3.080 \times 10^{-2}$	$3.42 \times 10^{-3}$

( $R^2=0.945$ ,  $R^2_{adjusted}=0.914$  และ  $R^2$  for prediction=0.793)

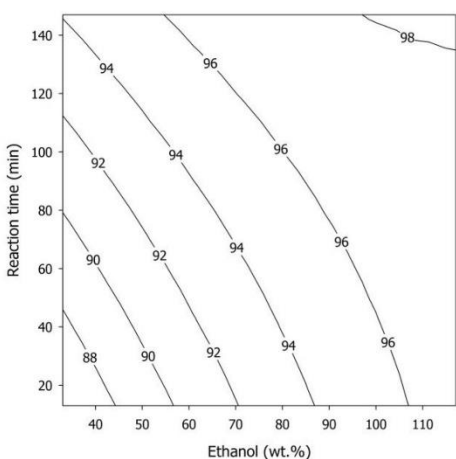
จากสมการทำนายความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์พบว่า ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา มีผลต่อความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ โดยการเพิ่มปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้ได้ความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเพิ่มขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์มีลักษณะเป็นฟังก์ชันพหุนามกำลังหนึ่ง และในขณะเดียวกันการเพิ่มปริมาณเอทานอลและปริมาณกรดซัลฟิวริกยังส่งผลให้ความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ลดลงด้วย เนื่องจากน้ำที่เกิดขึ้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันไปเจือจางความเข้มข้นของเอทานอลและกรดซัลฟิวริก ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลง ซึ่งการลดลงของเอทิลเอสเทอร์มีลักษณะเป็นฟังก์ชันพหุนามกำลังสอง

### 3.3 กราฟพื้นผิวตอบสนอง

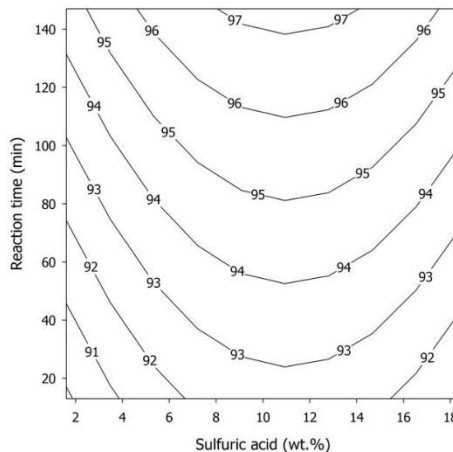
รูปที่ 3, 4 และ 5 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเอทิลเอสเทอร์และตัวแปรอิสระ ซึ่งแสดงในรูปแบบ contour plot รูปที่ 3 แสดงอิทธิพลของเอทานอลกับซัลฟิวริก รูปที่ 4 แสดงอิทธิพลของเอทานอลกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และรูปที่ 5 แสดงอิทธิพลของกรดซัลฟิวริกกับเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เปรียบเทียบกับความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันแบบกะแบบขั้นตอนเดียว



รูปที่ 3 กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระคือ ปริมาณเอทานอลและกรดซัลฟิวริก



รูปที่ 4 กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระคือ ปริมาณเอทานอลและเวลาในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 5 กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระคือ ปริมาณกรดซัลฟิวริกและเวลาในการทำปฏิกิริยา

### 3.4 สภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเอทิลเอสเทอร์

สภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันขั้นตอนเดียวที่ใช้ในการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันปาล์ม จะใช้ความสัมพันธ์ของตัวแปรอิสระในรูปที่ 3, 4 และ 5 ในการวิเคราะห์ จากนั้นใช้ฟังก์ชัน solver ของ Microsoft Excel และสมการทำนายค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ คือ สมการที่ 3 และได้หาสภาวะที่เหมาะสม ผลที่ได้คือค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์สูงสุด เท่ากับ 98.176 wt.% ที่เงื่อนไขเอทานอล 111.26 wt.% กรดซัลฟิวริก 11.06 wt.% เวลาการทำปฏิกิริยา 147 min ที่อุณหภูมิ 75°C หลังจากนั้นได้นำเงื่อนไขดังกล่าวมาทดสอบด้วยการทดลองเพื่อตรวจสอบและยืนยันผลจากการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่สภาวะเหมาะสม พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 98.380 wt.% และมีค่าเปอร์เซ็นต์ความผิดพลาดได้ เท่ากับ 0.2% ดังนั้นสมการทำนายค่าเอทิลเอสเทอร์สามารถนำมาใช้เพื่อทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ ในช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระที่ได้จากการทดลอง

เมื่อเปรียบเทียบกับการผลิตเมทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันขั้นตอนเดียว ที่สภาวะเหมาะสม ปริมาณเมทานอล เท่ากับ 100.06 wt.%, กรดซัลฟิวริก เท่ากับ 9.4 wt.% และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 91.5 min ควบคุมอุณหภูมิที่ 60°C สามารถผลิตได้ความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ได้สูงสุด เท่ากับ 97.028 wt.% [10] พบว่าในการผลิตไบโอดีเซล ปริมาณการใช้เอทานอลมีปริมาณมากกว่าเมทานอล อีกทั้งมีปริมาณการใช้กรดซัลฟิวริกมากกว่า และเวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่ากระบวนการผลิตเมทิลเอสเทอร์ เพื่อให้ได้ค่าความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์สูงสุด เนื่องจากเอทานอลมีความสามารถทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าเมทานอล



#### 4. สรุป

การผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนเดียวแบบกะ โดยแปรค่าปริมาณเอทานอลในช่วง 32.95-117.05 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริกในช่วง 1.59-18.41 wt.% ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 13-147 min ควบคุมอุณหภูมิที่ 75°C และใช้ความเร็วรอบในการกวนผสม เท่ากับ 300 rpm พบว่า สามารถผลิตให้ได้เอทิลเอสเทอร์ มีค่าความบริสุทธิ์สูงสุด เท่ากับ 98.380 wt.% เมื่อใช้สภาวะเงื่อนไขที่เหมาะสม คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 111.26 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 11.06 wt.% และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 147 min

#### 5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ สำนักรับนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน ที่ได้สนับสนุนทุนวิจัย และขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่สนับสนุนสถานที่ในการทำวิจัย

#### 6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Boffito, D.C. et al., (2013). Ultrafast Biodiesel Production Using Ultrasound in Batch and Continuous Reactors, *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 1, pp. 1432–1439.
- [2] Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels, *Energy Conversion and Management*, vol. 50, pp. 14-34.
- [3] Liu, W., Yin, P., Liu, X., Zhang, S., Qu, R. (2015). Biodiesel production from the esterification of fatty acid over organophosphonic acid, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 21, pp. 893-899.
- [4] Silva, G.F., Camargo, F.L., Ferreira, A.L.O. (2011). Application of response surface methodology for optimization of biodiesel production by transesterification of soybean oil with ethanol, *Fuel Processing Technology*, vol. 92, pp. 407-413.
- [5] Thanh, L.T., Okitsu, K., Sadanaga, Y., Takenaka, N., Maeda, Y., 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.
- [6] Theam, K.L., Islam, A., Lee, H.V., Taufiq-Yap, Y.H. (2015). Sucrose-derived catalytic biodiesel synthesis from low cost palm fatty acid distillate, *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 95, pp. 126-135.
- [7] United States Department of Agriculture (2017). *Crop Explorer*. URL: <https://www.pecad.fas.usda.gov/>, access on 18/03/2017.
- [8] Top, A. G. M. (2010). Production and utilization of palm fatty acid distillate (PFAD), *Lipid Technology*, vol.22, No. 1, pp. 11–13.
- [9] Lokman, I.M., Rashid, U. & Taufiq-Yap, Y.H. (2015). Production of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated-glucose solid acid catalyst: Characterization and optimization, *Chinese Journal of Chemical Engineering*, vol. 23, pp. 1857–1864.
- [10] Soysuwan, N. and Somnuk K. (2015). Optimization of methyl ester production from palm fatty acid distillate using single-step esterification: a response surface methodology approach, *ARPJN Journal of Engineering and Applied Sciences*, vol. 10, pp. 16.
- [11] Lucena, I.L., Saboya, R.M.A., Oliveira, J.F.G., Rodrigues, M.L., Torres, A.E.B., Cavalcante Jr., C.L., Parente Jr., E.J.S., Silva, G.F., Fernandes, F.A.N. (2011). Oleic acid esterification with ethanol under continuous water removal conditions, *Fuel*, vol. 90, pp. 902–904.
- [12] Zanuttini, M.S., Pisarello, M.L., Querini, C.A. (2014). Butia Yatay coconut oil: Process development for biodiesel production and kinetics of esterification with ethanol, *Energy Conversion and Management*, vol. 85, pp. 407–416
- [13] Hykkerud, A., Marchetti, J. M. (2016). Esterification of oleic acid with ethanol in the presence of Amberlyst 15, *Biomass and Bioenergy* (article in press):1-4. , pp. 4–7.
- [14] Oliveira, A. D. De, Sà, A. F. De, Pimentel, M. F., Pacheco, J. G. a, Pereira, C. F., Larrechi, M. S. (2017). Comprehensive near infrared study of Jatropha oil esterification with ethanol for biodiesel production, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. 170, pp. 56–64.

- [15] Pisarello, M. L., Dalla Costa, B., Mendow, G., & Querini, C. A. (2010). Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials Kinetic studies and analysis of secondary reactions, *Fuel Processing Technology*, vol. 91, pp. 1005–1014.
- [16] Montoro, S. R., Medeiros, S. D. F., Santos, A. M., Silva, M. B., Tebaldi, M. L. (2013). Application of 2K Experimental Design and Response Surface Methodology in the Optimization of the Molar Mass Reduction of Poly, *Design of Experiments - Applications*, Dr. Messias Silva (Ed.), InTech, DOI: 10.5772/56532.

## เอกสารเผยแพร่ผลงานวิชาการที่ 2

### บทความวิจัย

ศุภยาวัชร พันธ์ชูโช๊ะ, กฤษ สมนึก และ กำพล ประทีปชัยกูร. 2019, สภาวะที่เหมาะสมของ  
การผลิตเอทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันแบบสอง  
ขั้นตอน: วิธีพื้นผิวตอบสนอง, วารสารวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, ฉบับที่  
26(1), หน้า 107-120



สภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันปาล์ม  
ด้วยกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันแบบสองขั้นตอน:  
วิธีพื้นผิวตอบสนอง

**Optimization of Ethyl Ester Production from Palm  
Fatty Acid Distillate (PFAD) Using Double-Step  
Esterification Process: A Response Surface  
Methodology Approach**

ดุลยวัชร พันธุ์ชูโช๊ะ<sup>1</sup>, กฤษ สมนึก<sup>1\*</sup> และ กำพล ประทีปชัยกูร<sup>1</sup>

Dunyawat Phanyusoh<sup>1</sup>, Krit Somnuk<sup>1\*</sup> and Gumpon Prateepchaikul<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ถนนกาญจนาภิเษก ตำบลคอหงส์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

<sup>1</sup>Department of Mechanical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University,  
Karnjanavanit Road, Kho Hong, Hat Yai, Songkhla, 90110, Thailand

\*E-mail: krit.s@psu.ac.th

**บทคัดย่อ**

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันปาล์ม (palm fatty acid distillate, PFAD) ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันสองขั้นตอนแบบกะ ซึ่งกรดไขมันปาล์มเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (refined palm oil, RPO) ถูกนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล การศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันสองขั้นตอนแบบกะ โดยออกแบบการทดลองด้วยวิธีการออกแบบประสมกลาง (central composite design, CCD) และวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิคพื้นผิวตอบสนอง (response surface methodology, RSM) เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม ได้ศึกษาค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เมื่อช่วงของตัวแปรอิสระของเอสเทอริฟิเคชันทั้งสองขั้นตอน คือ ปริมาณเอทานอล (4.77-55.23 wt.%) ปริมาณกรดซัลฟิวริก (0.95-11.05 wt.%) ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา (6-74 min) ควบคุมอุณหภูมิทำปฏิกิริยาและความเร็วรอบของใบกวน เท่ากับ 75°C และ 300 rpm ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันขั้นตอนที่ 1 คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 29.42 wt.% กรดซัลฟิวริก เท่ากับ 5.28 wt.% และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 40 min สามารถผลิตน้ำมันลดกรดไขมันอิสระได้เอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 74.22 wt.% และเมื่อนำน้ำมันลดกรดไขมันอิสระจากขั้นตอนที่ 1 ไปผลิตไบโอดีเซลในขั้นตอนที่ 2 ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน พบว่า สภาวะที่เหมาะสมคือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 37.96 wt.% กรดซัลฟิวริก เท่ากับ 6.91 wt.% และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 55 min สามารถผลิตเอทิลเอสเทอร์ได้มากที่สุด เท่ากับ 99.323 wt.%

**คำสำคัญ:** ไบโอดีเซล, กรดไขมันปาล์ม, เอทานอล, เอสเทอริฟิเคชัน, พื้นผิวตอบสนอง

ด.พันธุ์ยูธิ์: น.สมนึก และ น.ประทีปชัยกุล

### ABSTRACT

In this study, a batch ethyl ester production process from palm fatty acid distillate (PFAD) was studied using a double-step esterification. The by-product from the refined palm oil (RPO) production process, PFAD was used as a raw material for ethyl ester production. The central composite design (CCD) was used to design the experiments to determine the predicted models of ethyl ester purities of each step. Results of ester purities were analyzed using a response surface methodology (RSM). Three parameters of both first-step and second-step processes were ethanol (4.77-55.23 wt.%), sulfuric acid (0.95-11.05 wt.%), and reaction time (6-74 min), were investigated to obtain the highest purity of ethyl ester under 75°C of reaction temperature and 300 rpm of stirrer. Results showed that 74.22 wt.% ester purity was achieved under the recommended condition was 29.42 wt.% ethanol, 5.28 wt.% sulfuric acid, and 40 min reaction time for the first-step esterification. In the second-step esterification, 99.323 wt.% highest purity of ethyl ester was achieved under the optimal condition was 37.96 wt.% ethanol, 6.91 wt.% sulfuric acid, and 55.7 min reaction time.

**Keywords:** biodiesel; palm fatty acid distillate; ethanol; esterification; response surface methodology

### 1. บทนำ

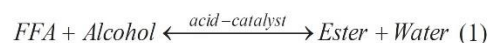
การใช้พลังงานในสถานการณ์โลกทุกวันนี้กำลังเปลี่ยนจากการใช้พลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลไปเป็นการใช้พลังงานหมุนเวียนมากยิ่งขึ้น จึงได้มีการค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับพลังงานทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล ไบโอดีเซลจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่เกิดจากทรัพยากรหมุนเวียน ที่มีอยู่ภายในประเทศไทย ซึ่งไบโอดีเซลมีคุณสมบัติการเผาไหม้ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล สามารถใช้ทดแทนกันได้โดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ [1] และลดการปล่อยก๊าซที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม [2,3] ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทยนิยมใช้น้ำมันปาล์มดิบเป็นวัตถุดิบหลัก ซึ่งปริมาณการผลิตน้ำมันปาล์มดิบในประเทศไทย ดังแสดงในตารางที่ 1 ดังนั้นการนำน้ำมันปาล์มดิบมาผลิตเป็นไบโอดีเซลมากขึ้นไป จะทำให้ปริมาณน้ำมันปาล์มในตลาดการค้ามีปริมาณลดลงจนถึงขาดแคลนดังที่เคยเกิดเหตุการณ์ดังกล่าว จึงได้มีการศึกษาผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (refined palm oil, RPO) คือ กรดไขมันปาล์ม (palm fatty acid distillate, PFAD) ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ไม่สามารถนำมาบริโภคได้ นิยมนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมโอเลโอเคมี [4,5] ผลิตสบู่และจารบี เป็นต้น จากข้อมูลของปริมาณ PFAD จะมีปริมาณ 4 wt.% ของปริมาณน้ำมันปาล์มดิบ [6] โดยได้แสดงปริมาณ PFAD ดังแสดงในตารางที่ 1 เมื่อพิจารณาด้านราคาวัตถุดิบ กรดไขมันปาล์มเป็นวัตถุดิบที่มีราคาถูกกว่าน้ำมันปาล์มดิบที่สามารถผลิต

เป็นไบโอดีเซลได้ แต่กรดไขมันปาล์มมีกรดไขมันอิสระ (free fatty acid, FFA) ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลัก [5] จึงจำเป็นต้องเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอสเทอร์ด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้แอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยาและใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [3,7] ดังแสดงในสมการที่ 1

**ตารางที่ 1** การผลิตน้ำมันปาล์มดิบและการผลิตกรดไขมันปาล์มภายในประเทศไทย [8]

ปี พ.ศ.	น้ำมันปาล์มดิบ (tonnes)	ปริมาณกรดไขมันปาล์มโดยประมาณ (tonnes)
2554	1,892,000	75,680
2555	2,135,000	85,400
2556	2,000,000	80,000
2557	2,068,000	82,720
2558	2,100,000	84,000
2559	2,300,000	92,000

หมายเหตุ: กรดไขมันปาล์มมีปริมาณ 4 wt.% เมื่อเทียบกับปริมาณน้ำมันปาล์มดิบ [6]



งานวิจัยนี้ได้เลือกใช้อีทานอลในการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์ม ถึงแม้ปัจจุบันราคาเอทานอลภายในประเทศจะมีราคาแพงกว่าเมทานอล และความสามารถในการทำปฏิกิริยาของเอทานอลดีน้อยกว่า

เมทานอล [9,10] ทำให้เมื่อใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตไบโอดีเซลทำได้ยากกว่าเมทานอล แต่เอทานอลเป็นทรัพยากรหมุนเวียน และเป็นแอลกอฮอล์ที่ไม่เป็นพิษเมื่อเปรียบเทียบกับเมทานอล สามารถผลิตได้ภายในประเทศซึ่งในปี พ.ศ. 2559 ปริมาณการผลิตเอทานอลของประเทศไทยมีปริมาณโดยเฉลี่ย เท่ากับ 3.7 ล้านลิตรต่อวัน และมีแนวโน้มเพิ่มมากขึ้น [11] การใช้เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์สำหรับทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นการเพิ่มทางเลือกในการผลิตไบโอดีเซลจากทรัพยากรที่มีภายในประเทศไทย นอกจากนี้ในด้านคุณภาพการนำไปทำเป็นเชื้อเพลิง เอทิลเอสเทอร์มีเลขซีเทนสูงกว่าเมทิลเอสเทอร์ [10]

สำหรับวัตถุดิบหรือน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูงสามารถผลิตไบโอดีเซลได้ด้วยกระบวนการแบบสองขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 คือ ลดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และขั้นตอนที่ 2 คือ ผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [12] โดยในขั้นตอนการลดกรดไขมันอิสระจะต้องลดกรดไขมันอิสระของน้ำมันให้มีค่าน้อยกว่า 1 wt.% เนื่องจากกรดไขมันอิสระจะทำให้ปฏิกิริยากับสารละลายเบสเกิดเป็นสบู่ ส่งผลให้ ปริมาณผลได้ (yield) ของเอสเทอร์ลดต่ำลง หลังจากลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันแล้วนำน้ำมันมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเบส เพื่อเปลี่ยนกลีเซอไรด์ในน้ำมันลดกรดไขมันอิสระจากขั้นตอนที่ 1 คือ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ให้เป็นเอสเทอร์ เช่น จากงานวิจัยของ Srilatha และคณะ (2012) [12] ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันใช้แล้ว (used cooking oil, UCO) ด้วยกระบวนการแบบสองขั้นตอน ซึ่งน้ำมัน UCO มีค่ากรดไขมันอิสระ เท่ากับ 12 wt.% ใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยา โดยกระบวนการที่ 1 ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และใช้ TPA/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรด ส่วนกระบวนการที่ 2 ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน และใช้ ZnO/Na-Y zeolite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเบส ซึ่งได้สรุปว่าสภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ yield มากที่สุด คือ สภาวะของกระบวนการที่ 1 คือ

TPA/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> เท่ากับ 25 wt.% อัตราส่วนโดยโมลของ MeOH:UCO เท่ากับ 14:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 65°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 5 h สภาวะของกระบวนการที่ 2 คือ ZnO/Na-Y zeolite เท่ากับ 20 wt.% อัตราส่วนโดย โมลของ MeOH:oil เท่ากับ 24:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 65°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 12 h

จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (สมการที่ 1) จะเห็นว่า มีน้ำเกิดขึ้น น้ำจะเกิดขึ้นระหว่างกระบวนการลดกรดไขมันอิสระ โดยน้ำที่เกิดขึ้นจะไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากความเข้มข้นของสารเคมีเจือจาง ทำให้เปลี่ยนจากกรดไขมันอิสระไปเป็นไบโอดีเซลทำได้ช้าลง และใช้สารเคมีมากขึ้นอีกด้วย โดยมีตัวอย่างเช่น ทิม วิจัยของ Lucena และคณะ (2011) [9] ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซล โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดโอเลอิกกับเอทานอลภายใต้สภาวะการกำจัดน้ำออกอย่างต่อเนื่อง โดยใช้ระบบการดูดซับในการดูดซับน้ำออกจากเอทิลเอสเทอร์ และน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เอทิลเอสเทอร์จะเกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกกับเอทานอลโดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่าเงื่อนไขสภาวะที่เหมาะสม คือ กรดซัลฟิวริก เท่ากับ 1 wt.% อัตราส่วนของกรดโอเลอิกกับเอทานอล เท่ากับ 1:3 ควบคุมอุณหภูมิที่ 110°C จะได้อีทิลเอสเทอร์ได้เท่ากับ 99.9% แสดงว่าการกำจัดน้ำออกช่วยเพิ่มผลผลิตเอทิลเอสเทอร์มากขึ้น [9] ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้กำจัดน้ำออกภายหลังกระบวนการปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1 ก่อนทำปฏิกิริยาขั้นตอนที่ 2

และนอกจากนี้ Pisarello และคณะ (2010) [13] ได้ศึกษาวิจัยเกี่ยวกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบที่มีค่าความเป็นกรดสูงด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา วัตถุดิบคือ น้ำมันดอกทานตะวัน และน้ำมันมะพร้าว แอลกอฮอล์ที่ใช้คือ เอทานอล และเมทานอล ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ผลการศึกษาพบว่า เมทานอลสามารถทำปฏิกิริยาลดค่าความเป็นกรดได้ดีกว่าเอทานอล และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

ด.พันธุ์ยี่: น.สมนึก และ น.ประทีปชัยกุล

ของเอทานอลที่อุณหภูมิ 70 °C ทำปฏิกิริยาลดค่าความเป็นกรดได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ 60 °C แสดงว่าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยา [13]

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาตัวแปรอิสระคือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่ส่งผลต่อปริมาณความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสองขั้นตอนแบบกะ เพื่อลดปริมาณสารเคมีที่ใช้ และลดต้นทุนของการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยเอทานอล

## 2. วัสดุและสารเคมี

กรดไขมันปาล์ม (PFAD) มีกรดไขมันอิสระเป็นองค์ประกอบโดยส่วนใหญ่ ซึ่งมีองค์ประกอบต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2 กรดไขมันปาล์มมีลักษณะทางกายภาพเป็นไขที่อุณหภูมิ 30 °C และมีจุดหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 43 °C สำหรับสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง คือ กรดซัลฟิวริก (98 wt.% commercial grade) และเอทานอล (99.9 vol.% anhydrous commercial grade) และสารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบในน้ำมันด้วยเทคนิค thin layer chromatography with flame ionization detector (TLC/FID) คือ เฮกเซน ไดเอทิลอีเทอร์ กรดฟอร์มิก และเบนซีน

ตารางที่ 2 องค์ประกอบของกรดไขมันปาล์ม [14]

องค์ประกอบ	ปริมาณ (wt.%)
Free fatty acid (FFA)	90.417
Monoglyceride (MG)	5.041
Diglyceride (DG)	2.437
Triglyceride (TG)	1.231
Ester	0.874

## 3. วิธีการทดลอง

### 3.1 การออกแบบและการวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยวิธีพื้นผิวตอบสนอง

ในการออกแบบการทดลองเพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมของการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์ม (PFAD) ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอนด้วยวิธีการวิเคราะห์พื้นผิวตอบสนอง (response surface methodology, RSM) ได้ออกแบบการทดลองแบบส่วนประสมกลาง (central composite design, CCD) ที่ 5 ระดับ และตัวแปรอิสระ 3 ตัว คือ ปริมาณเอทานอล (ethanol, wt.%) ปริมาณกรดซัลฟิวริก (sulfuric acid, wt.%) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (reaction time, min) ดังแสดงในตารางที่ 3 การวิเคราะห์ด้วยวิธีพื้นผิวตอบสนองทั้ง 2 ขั้นตอน ใช้วิธีการวิเคราะห์การถดถอยในรูปของฟังก์ชันพหุนามกำลังสอง (full quadratic regression) ที่ค่าสัมประสิทธิ์ความเชื่อมั่น 95% ผลตอบสนองหรือตัวแปรตาม คือ ค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ (purity of ethylester, wt.%) ซึ่งสมการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์อยู่ในรูปแบบทั่วไปของสมการพหุนามกำลังสอง ดังแสดงในสมการที่ 2 [15]

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

โดยที่  $Y$  คือ ผลตอบสนอง,  $x$  คือ ตัวแปรอิสระ,  $\beta$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่,  $k$  คือ จำนวนตัวแปรอิสระ และ  $\varepsilon$  คือ ค่าความผิดพลาด (error)

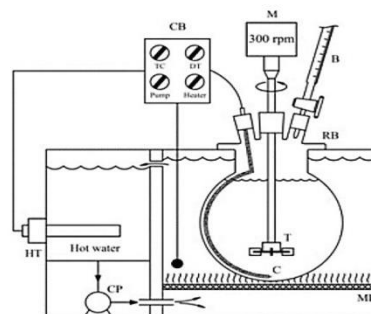
ตารางที่ 3 ระดับของตัวแปรอิสระ

Variable	Coded level				
	-1.682	-1	0	+1	+1.682
Ethanol (wt.%)	4.77	-115	30	45	55.23
Sulfuric acid (wt.%)	0.95	3	6	9	11.05
Reaction time (min)	6	20	40	60	74

### 3.2 ขั้นตอนการลดกรดไขมันอิสระสองขั้นตอนด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

สำหรับการผลิตเอทิลเอสเทอร์ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสองขั้นตอน ทั้งสองขั้นตอนเป็นกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยเปลี่ยนกรดไขมันอิสระของกรดไขมันปาล์ม (PFAD) ให้เป็นเอทิลเอสเทอร์ ซึ่งในแต่ละขั้นตอนจะมีวิธีการทดลอง โดยเริ่มจากการชั่งกรดไขมันปาล์ม 500 g ใส่ลงในโถแก้ว (neck round bottom flask) หลังจากนั้นอุ่น PFAD ด้วยน้ำร้อนภายในอ่างน้ำร้อน (hot water bath) ซึ่งติดตั้งฮีตเตอร์ ขนาด 1000W ให้ความร้อนและควบคุมอุณหภูมิของสารผสมภายในโถแก้ว เท่ากับ 75°C ติดตั้งอุปกรณ์ ดังแสดงในรูปที่ 1 เมื่อกรดไขมันปาล์มละลาย เติมเอทานอลลงไปในโถแก้ว เอทานอลจะถูกผสมกับกรดไขมันปาล์มด้วยใบกวนชนิด 6-blade disk turbine ซึ่งควบคุมความเร็วรอบ เท่ากับ 300 rpm หลังจากนั้นผสมกรดซัลฟิวริก โดยใช้วิธีวัดในการเติมกรดซัลฟิวริก จับเวลาทันทีที่เริ่มเติมกรดซัลฟิวริกลงไปผสม ปล่อยให้สารทำปฏิกิริยากันจนครบเวลาตามสภาวะที่กำหนด จากนั้นทำการเก็บตัวอย่างปริมาณ 20 mL และนำไปหยุดการเกิดปฏิกิริยาด้วยน้ำที่อุณหภูมิ 0°C จากนั้นนำน้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 (first esterified oil) ไปล้างด้วยน้ำ เพื่อล้างสารเคมีที่ตกค้างในผลิตภัณฑ์ เช่น เอทานอล กรดซัลฟิวริก และสิ่งเจือปนอื่นๆ เพื่อนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 ด้วยเทคนิค TLC/FID โดยช่วงของตัวแปรอิสระที่แปรค่า คือ ปริมาณเอทานอล คือ 4.77-55.23 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก คือ 0.95-11.05 wt.% และเวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 6-74 min

ภายหลังจากได้สภาวะที่เหมาะสมจากขั้นตอนที่ 1 จึงนำกรดไขมันปาล์มมาลดกรดไขมันอิสระด้วยสภาวะดังกล่าว และศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (ขั้นตอนที่ 2) โดยเริ่มจากนำน้ำมันลดกรดไขมันอิสระของขั้นตอนที่ 1 ปริมาณ 500 g ใส่ในโถแก้ว โดยติดตั้งอุปกรณ์ ขั้นตอนการใส่สารเคมีและขั้นตอนในการทำปฏิกิริยา เช่นเดียวกับขั้นตอนที่ 1 โดยขั้นตอนที่ 2 มีช่วงของตัวแปรอิสระที่ศึกษา คือ ปริมาณเอทานอล คือ 4.77-55.23 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก คือ 0.95-11.05 wt.% และเวลาในการทำปฏิกิริยา คือ 6-74 min



รูปที่ 1 แผนภาพชุดทดลองผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีแบบกะ [14] (HT: เครื่องทำความร้อน, CP: เครื่องปั้มน้ำระบบหมุนเวียน, CB: ถังควบคุม, M: มอเตอร์, TC: ที่ควบคุมอุณหภูมิ, DT: digital temperature, C: เครื่องตรวจวัดอุณหภูมิ, B: บิวเรตต์, RB: ขวดก้นกลม, MF: ตาข่ายกรอง, และ T: ใบกวนแบบ 6-blade disk turbine)



ด.พันธุ์ยู่: น.สมนึก และ น.ประทีปปรัชญกุล

### 3.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมัน

การวิเคราะห์องค์ประกอบในน้ำมันจะใช้เทคนิค TLC/FID โดยใช้เครื่อง Itronscan MK-6 และ Chromarods type S-III quartz rod (Mitsubishi Kagaku Iatron) มีขั้นตอนการวิเคราะห์คือ จะต้องนำน้ำมันตัวอย่างมาทำการละลายกับเฮกเซนก่อนและหยดสารผสมลงบน chromarod หลังจากนั้นนำ chromarod ไปแช่ในภาชนะที่ผสมสารเฮกเซน ไดเอทิลอีเทอร์และกรดฟอร์มิคในอัตราส่วน 50:20:0.3 vol.% รองนสารเคลื่อนที่ไปประมาณ 8 cm จึงนำ chromarod ไปแช่ในภาชนะที่ 2 ซึ่งผสมสารเฮกเซนกับเบนซีน ในอัตราส่วน 1:1 vol.% [14] รองนสารเคลื่อนที่ไปประมาณ 10 cm จากนั้นนำ chromarod ไปอบด้วยเครื่อง rod dryer TK-8 ที่อุณหภูมิ 110°C ประมาณ 10 min แล้วจึงนำ chromarod ไปวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระ ไตรกลีเซอไรด์ โคลีเลโซไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ และเอสเทอร์ ด้วยวิธี flame ionization detection โดยใช้ก๊าซไฮโดรเจนที่มีอัตราการไหล 165 mL.min<sup>-1</sup> และอากาศที่อัตราการไหล 2 L.min<sup>-1</sup> ซึ่งงานวิจัยนี้มีขั้นตอนการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 2



รูปที่ 2 แผนผังขั้นตอนการทดลอง

## 4. ผลการศึกษาและวิจารณ์

### 4.1 ผลการทดลองเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1

การทดลองปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสองขั้นตอนแบบกะใช้การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์โดยใช้เทคนิค TLC/FID ได้ผลการทดลองในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 ดังแสดงในตารางที่ 4 มีทั้งหมด 18 การทดลอง พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์อยู่ในช่วง 36.797 wt.% ถึง 88.007 wt.%

จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยวิธี RSM ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างเอทิลเอสเทอร์และตัวแปรอิสระ 3 ตัวแปร (เอทานอล, กรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา) ในรูปแบบสมการ full quadratic polynomial จะได้สมการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 ดังแสดงในสมการที่ 3 และค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการ ค่า *p*-value ค่าสัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน (*R*<sup>2</sup>) และค่าปรับแก้สัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน (*R*<sup>2</sup><sub>adjusted</sub>) แสดงในตารางที่ 5 พบว่า ในการพิจารณาความมีนัยสำคัญของตัวแปรในสมการ ตัวแปรที่มีนัยสำคัญน้อยจะไม่ถูกนำมาพิจารณา ซึ่งตัวแปรดังกล่าวมีค่า *p*-value มากกว่า 0.05 และเมื่อเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของปริมาณเอทานอลจากสมการคือพจน์ มีค่า *p*-value น้อยที่สุด แสดงว่าปริมาณของเอทานอลมีอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอทิลเอสเทอร์มากที่สุด

$$EE = \beta_0 + \beta_1 E + \beta_2 S + \beta_3 T + \beta_4 ES + \beta_5 ET + \beta_6 ST + \beta_7 E^2 + \beta_8 S^2 + \beta_9 T^2 \quad (3)$$

โดยที่ *EE* คือ ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์, (wt.%), *E* คือ ปริมาณของเอทานอล, (wt.%), *S* คือ ปริมาณของกรดซัลฟิวริก, (wt.%), *T* คือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา, (min) และ  $\beta$  คือ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่

ตารางที่ 4 การออกแบบและผลการทดลองในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน

Run	Ethanol (wt.%)	Sulfuric acid (wt.%)	Reaction Time (min)	EE <sub>1</sub> (wt.%)	EE <sub>2</sub> (wt.%)
1	30.00	6.00	40	75.884	98.960
2	30.00	6.00	40	75.854	99.190
3	30.00	6.00	40	76.014	98.939
4	30.00	6.00	40	75.964	99.024
5	30.00	6.00	74	81.625	98.944
6	30.00	6.00	6	54.082	97.540
7	30.00	0.95	40	62.152	97.319
8	30.00	11.05	40	79.469	98.896
9	45.00	3.00	60	86.155	99.203
10	45.00	3.00	20	77.772	98.596
11	45.00	9.00	20	80.475	98.541
12	45.00	9.00	60	88.007	98.793
13	15.00	9.00	60	66.231	98.763
14	15.00	3.00	20	36.797	97.346
15	15.00	3.00	60	51.836	97.567
16	15.00	9.00	20	46.195	98.208
17	4.77	6.00	40	25.917	96.640
18	55.23	6.00	40	85.216	98.760

หมายเหตุ: EE<sub>1</sub> คือ ค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1

EE<sub>2</sub> คือ ค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2

ตารางที่ 5 ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการที่ 3

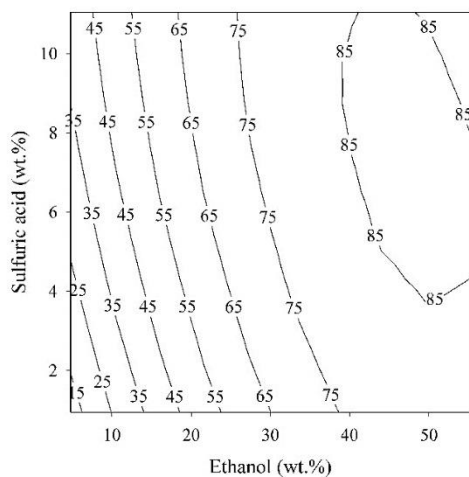
Coefficient	First-step esterification		Second-step esterification	
	Value	<i>p</i> -value	Value	<i>p</i> -value
$\beta_0$	-40.49000	0.000239	92.34000	0.00000
$\beta_1$	3.54000	0.00000	0.17700	0.00222
$\beta_2$	4.68000	0.00182	0.62800	0.00253
$\beta_3$	1.04700	0.00010	0.05176	0.02573
$\beta_4$	-0.05344	0.01868	-0.00701	0.02806
$\beta_5$	-0.00798	0.01904	-	-
$\beta_6$	-	-	-	-
$\beta_7$	-0.02954	0.00000	-0.00169	0.00305
$\beta_8$	-0.14000	0.09259	-0.02615	0.03670
$\beta_9$	-0.00566	0.00730	-0.00046	0.08187

(R<sup>2</sup> เท่ากับ 0.991, R<sup>2</sup><sub>adjusted</sub> เท่ากับ 0.983 และ R<sup>2</sup> for prediction เท่ากับ 0.943 ของขั้นตอนที่ 1 และ R<sup>2</sup> เท่ากับ 0.881, R<sup>2</sup><sub>adjusted</sub> เท่ากับ 0.797 และ R<sup>2</sup> for prediction เท่ากับ 0.421 ของขั้นตอนที่ 2)

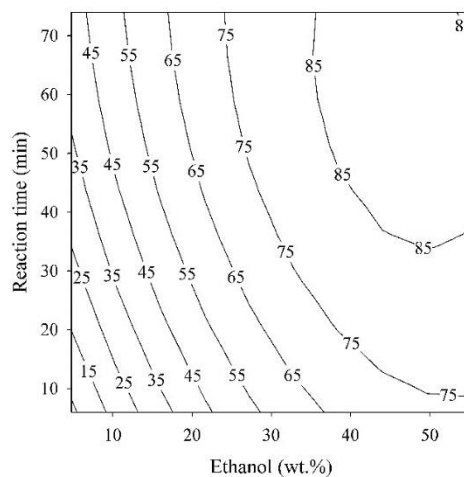
ด.พันธุ์ยูยี: ก.สมนึก และ ก.ประทีปชัยกุล

ได้แสดง contour plot ของขั้นตอนที่ 1 และขั้นตอนที่ 2 ดังแสดงในรูปที่ 3 และรูปที่ 4 โดยได้ออกการทดลองหาความสัมพันธ์ระหว่างความบริสุทธิ์ของเอทิล-เอสเทอร์

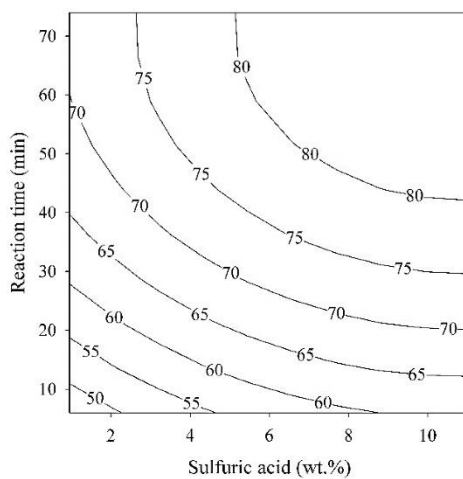
กับตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา



(ก)



(ข)

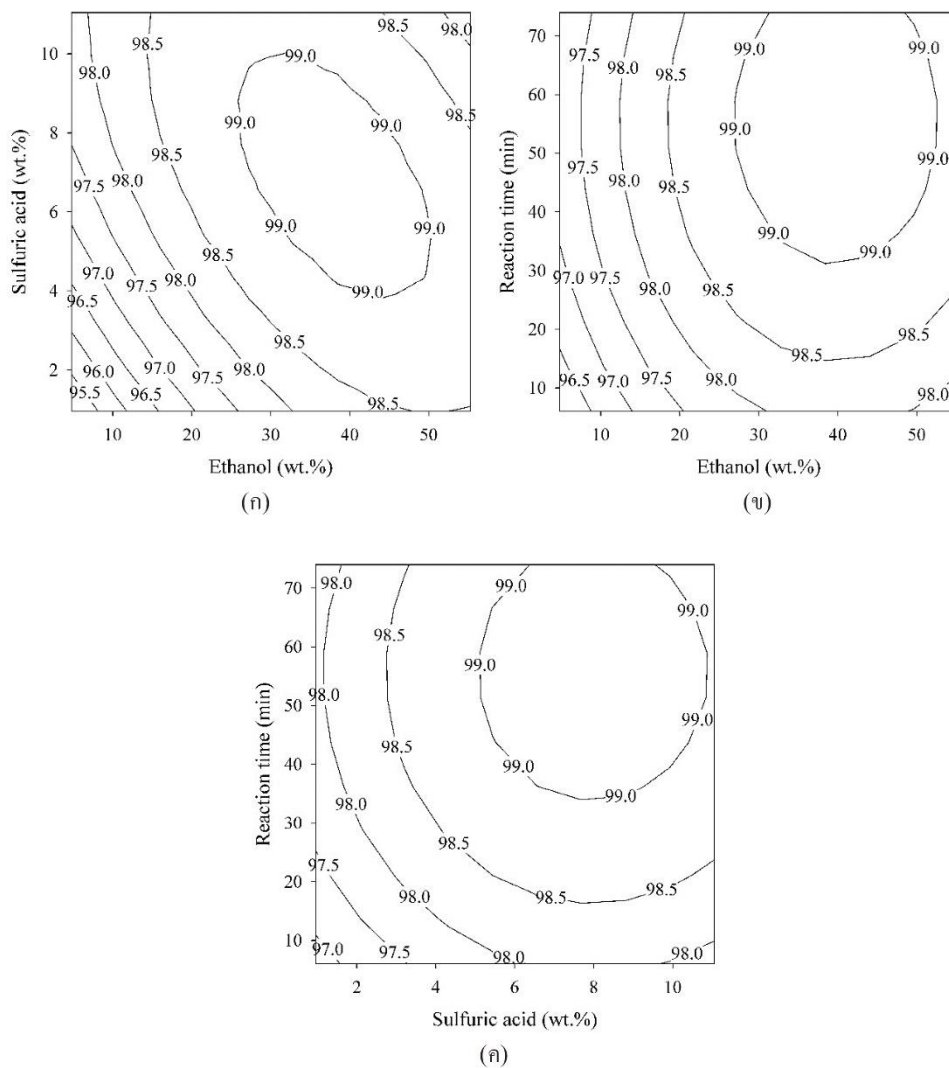


(ค)

รูปที่ 3 กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระต่าง ๆ ในกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันขั้นตอนที่ 1

(ก) ปริมาณเอทานอลและกรดซัลฟิวริก (ข) ปริมาณเอทานอลและเวลาในการทำปฏิกิริยา

(ค) ปริมาณกรดซัลฟิวริกและเวลาในการทำปฏิกิริยา



รูปที่ 4 กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระต่าง ๆ ในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2  
 (ก) ปริมาณเอทานอลและกรดซัลฟิวริก (ข) ปริมาณเอทานอลและเวลาในการทำปฏิกิริยา  
 (ค) ปริมาณกรดซัลฟิวริกและเวลาในการทำปฏิกิริยา

สภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 จะใช้ความสัมพันธ์ของตัวแปรอิสระ (รูปที่ 3) ในการวิเคราะห์ จากนั้นใช้ฟังก์ชัน solver ของ Microsoft Excel และสมการทำนายค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ (สมการที่ 3)

และได้หาสภาวะที่เหมาะสม ผลที่ได้คือค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์สูงสุด เท่ากับ 89.201 wt.% ที่สภาวะคือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 44.10 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 8.32 wt.% และเวลาการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 61 min ที่อุณหภูมิ 75°C หลังจากนั้นนำสภาวะ

ด.พันธุ์ยูโซะ: ก.สมนึก และ ก.อุระทีปปัญญ

ดังกล่าวมาทดสอบด้วยการทดลองเพื่อตรวจสอบและยืนยันผลจากการทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่สภาวะเหมาะสม พบว่าได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 89.753 wt.% และมีค่าความผิดพลาดเท่ากับ 0.615% ดังนั้นสมการทำนายค่าเอทิลเอสเทอร์สามารถนำมาใช้เพื่อทำนายค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ ในช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระที่ได้จากการทดลอง จากการศึกษาและสังเกตลักษณะน้ำมันลดกรดไขมันอิสระ พบว่าที่ปริมาณค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่สูงกว่า 74 wt.% มีลักษณะเป็นของเหลว เนื่องจากเมื่อต้องนำไปใช้งานจริง เช่น กวนผสมในถังปฏิกรณ์ หากเอทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันปาล์มมีลักษณะเป็นไข (wax) อาจทำให้อุดตันในระบบของขั้นตอนที่ 1 ได้ ดังนั้นจึงได้แทนค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 74 wt.% ในสมการความสัมพันธ์ (สมการที่ 3) เพื่อทำนายหาสภาวะที่เหมาะสมของตัวแปรอิสระ พบว่าปริมาณเอทานอล เท่ากับ 29.42 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 5.28 wt.% และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 40 min สามารถผลิตเอทิลเอสเทอร์ได้ความบริสุทธิ์ เท่ากับ 74.222 wt.% โดยน้ำมันลดกรดไขมันอิสระที่ได้จากขั้นตอนที่ 1 นำไปใช้เป็นสารเริ่มต้นในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 ต่อไป

#### 4.2 ผลการทดลองเอสเตอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2

การทดลองปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันแบบกะในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 ใช้การวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์โดยใช้เทคนิค TLC/FID ได้ผลการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 4 มีทั้งหมด 18 การทดลอง พบว่า ได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์อยู่ในช่วง 96.640 wt.% และ 99.203 wt.% จากนั้นนำผลการทดลองที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยวิธี RSM ในการหาความสัมพันธ์ระหว่างเอทิลเอสเทอร์และตัวแปรอิสระ 3 ตัวแปร (เอทานอล, กรดซัลฟิวริก และเวลาการทำปฏิกิริยา) มีรูปแบบสมการ คือ full quadratic polynomial ดังแสดงในสมการที่ 3 เช่นเดียวกับขั้นตอนที่ 1 และค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการ ค่า  $p$ -value ค่า

สัมประสิทธิ์แสดงตัดสิ้นใจเชิงซ้อน ( $R^2$ ) และค่าปรับแก้สัมประสิทธิ์แสดงตัดสิ้นใจเชิงซ้อน ( $R^2_{adjusted}$ ) ดังแสดงในตาราง (ตารางที่ 5) พบว่า เมื่อพิจารณาตัวแปรที่มีนัยสำคัญ น้อยออกจากสมการ และเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของปริมาณเอทานอลจากสมการคือพจน์ที่มีค่า  $p$ -value น้อยที่สุด แสดงว่าปริมาณของเอทานอลมีอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 มากที่สุด

สภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 จะใช้ความสัมพันธ์ของตัวแปรอิสระ ดังแสดงในรูป (รูปที่ 4) ในการวิเคราะห์ จากนั้นใช้ฟังก์ชัน solver ของ Microsoft Excel และสมการทำนายค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ (สมการที่ 3) และได้หาสภาวะที่เหมาะสมผลที่ได้คือค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์สูงสุด เท่ากับ 99.305 wt.% ที่สภาวะ คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 37.96 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 6.91 wt.% และเวลาการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 55 min เมื่อนำสภาวะดังกล่าวมาทำการตรวจสอบ พบว่า ได้ค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 99.323 wt.% ค่าความคลาดเคลื่อนของสมการทำนายเทียบกับผลการทดลอง เท่ากับ 0.695% ซึ่งวัดดูดิบและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 5

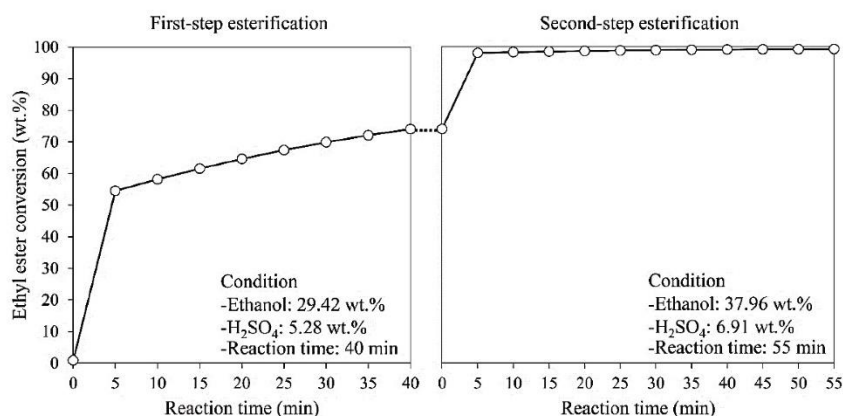
รูปที่ 6 คือ การผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ในระหว่างกระบวนการขั้นตอนที่ 1 และขั้นตอนที่ 2 โดยที่กระบวนการขั้นตอนที่ 1 และขั้นตอนที่ 2 มีการเปลี่ยนเป็นเอทิลเอสเทอร์อย่างรวดเร็วที่ช่วงเวลา 5 min และในกระบวนการขั้นตอนที่ 2 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 35 min ก็เพียงพอสำหรับผลิตเอทิลเอสเทอร์แล้ว เนื่องจากระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 35 min ถึง 55 min ค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นน้อยกว่า 0.1 wt.%



**รูปที่ 5** แสดงวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ของกระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน (ก) กรดไขมันปาล์มที่อุณหภูมิ  $30^{\circ}\text{C}$  (ข) น้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 [ชั้นบนคือน้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1, ชั้นล่างคือน้ำ] (ค) ไบโอดีเซลดิบ [ชั้นบนคือเอทิลเอสเทอร์, ชั้นล่างคือน้ำ] และ (ง) ไบโอดีเซลบริสุทธิ์จากกรดไขมันปาล์ม

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณสารเคมีที่ใช้และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียวกับกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน ดังแสดงในตารางที่ 6 พบว่า การผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอนสามารถลดปริมาณเอทานอลลงเท่ากับ 39.44% เมื่อเทียบกับกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว เนื่องจาก

ในกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอนได้กำจัดน้ำที่เกิดขึ้นในระหว่างกระบวนการออกหลังจากเสร็จสิ้นกระบวนการของขั้นตอนที่ 1 ปริมาณสารเคมีที่ใช้จึงลดลง นอกจากนี้สามารถผลิตเอทิลเอสเทอร์ได้ความบริสุทธิ์มากกว่ากระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว คือสามารถผลิตได้ค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์เท่ากับ 98.380 wt.% และ 99.323 wt.% เมื่อใช้กระบวนการแบบ single-step esterification และ double-step esterification ตามลำดับ เมื่อคำนวณต้นทุนการผลิต โดยราคาเอทานอลเท่ากับ 25.04 THB/L [11] และราคากรดซัลฟิวริก เท่ากับ 1.06 THB/kg [16] พบว่า ราคาต้นทุนสารเคมีเทียบกับกรดไขมันปาล์ม 1 kg เท่ากับ 21.51 THB/kg เพื่อผลิตเป็นไบโอดีเซลจาก PFAD ให้ได้ปริมาณเท่ากับ 1.24 kg ดังแสดงในตารางที่ 7 และได้ นำไบโอดีเซลจาก PFAD ซึ่งผลิตด้วยกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน ไปวิเคราะห์ค่า high heating value (HHV) พบว่ามีค่าเท่ากับ 35.359 MJ/kg ซึ่งมีค่ามากกว่ามาตรฐานของไบโอดีเซลที่กำหนดให้มีค่า HHV ไม่น้อยกว่า 35 MJ/kg [18]



**รูปที่ 6** กราฟแสดงความสัมพันธ์ของเอทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน

ด.พันธุ์ยูริ: ก.สมนึก และ ก.ประทีปชัยกุล

ตารางที่ 6 เปรียบเทียบปริมาณสารเคมี เวลาในการทำปฏิกิริยาและคุณสมบัติของไบโอดีเซลของกระบวนการ single-step esterification กับ double-step esterification

เงื่อนไข	Single-step esterification <sup>(1)</sup>	Double-step esterification
ขั้นตอนที่ 1: Esterification		
เอทานอล (wt.%)	111.26	29.42
กรดซัลฟิวริก (wt.%)	11.06	5.28
เวลาในการทำปฏิกิริยา (min)	147	40
ขั้นตอนที่ 2: Esterification		
เอทานอล (wt.%)	-	37.96
กรดซัลฟิวริก (wt.%)	-	6.91
เวลาในการทำปฏิกิริยา (min)	-	55
รวมปริมาณสารเคมีและเวลาในการทำปฏิกิริยา		
เอทานอล (wt.%)	111.26	67.38
กรดซัลฟิวริก (wt.%)	11.06	12.19
เวลาในการทำปฏิกิริยา (min)	147	95
คุณสมบัติของของไบโอดีเซล		
เอทิลเอสเทอร์ (wt.%)	98.380	99.323
กรดไขมันอิสระ (wt.%)	1.426	0.000
ไดรกลีเซอไรด์ (wt.%)	0.000	0.000
ไดกลีเซอไรด์ (wt.%)	0.132	0.246
โมนอกลิเซอไรด์ (wt.%)	0.062	0.431

(1) อ้างอิง [17]

ตารางที่ 7 ราคาสารเคมีสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์ม

รายการ	ราคาต่อหน่วย (THB/kg)	ปริมาณการใช้ <sup>(3)</sup> (kg/PFAD)	ราคาสารเคมี (THB/PFAD)
เอทานอล	31.73 <sup>(1)</sup>	0.6738	21.38
กรดซัลฟิวริก	1.06 <sup>(2)</sup>	0.1219	0.13
รวม			21.51

(1) อ้างอิง [11] และ (2) อ้างอิง [16] และ (3) ปริมาณการใช้สารเคมีรวมทั้งสองขั้นตอน

## 5. สรุป

การผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันสองขั้นตอนแบบกะ โดยแปรค่าปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยาควบคุมอุณหภูมิที่ 75 °C และใช้ความเร็วรอบในการกวน

ผสม เท่ากับ 300 rpm พบว่า สามารถผลิตให้ได้เอทิลเอสเทอร์มีค่าความบริสุทธิ์สูงสุด เท่ากับ 99.323 wt.% เมื่อใช้สภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1 คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 29.42 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 5.28 wt.% และเวลาในการ

ทำปฏิกิริยา เท่ากับ 40 min ได้ค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 74.222 wt.% ในปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชัน ขั้นตอนที่ 2 คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 37.96 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 6.91 wt.% และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 55 min และการผลิตเอทิลเอสเทอร์ ด้วยกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอนสามารถลดปริมาณเอทานอลที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาได้ เท่ากับ 39.44% และได้ค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น อีกทั้งราคาค่าต้นทุนของการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยวิธีเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอนจะลดลง ประมาณ 39.27% เมื่อเทียบกับการทำปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันขั้นตอนเดียว

## 6. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ สำนักนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน และสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.) ภายใต้โครงการการพัฒนาพลังงานทดแทน และการประยุกต์ใช้ ในชุมชนสีเขียว ที่ได้สนับสนุนทุนวิจัย และขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่สนับสนุนสถานที่ในการทำวิจัย

## เอกสารอ้างอิง

- [1] Boffito, D.C., Mansi, S., Leveque, J.M., Pirola, C., Bianchi, C.L. and Patience, G.S. Ultrafast Biodiesel Production Using Ultrasound in Batch and Continuous Reactors. *ACS Sustainable Chemistry Engineering*, 2013; 1: 1432–1439.
- [2] Liu, W., Yin, P., Liu, X., Zhang, S., Qu, R. Biodiesel production from the esterification of fatty acid over organophosphonic acid. *Journal of Industrial an Engineering Chemistry*, 2015; 21: 893–899.
- [3] Andrade-Tacca, C.A., Chang, C.C., Chen, Y.H., Ji, D.R., Wang, Y.Y., Yen, Y.Q. and Chang, C.Y. Reduction of FFA in jatropha curcas oil via sequential direct-ultrasonic irradiation and dosage of methanol/sulfuric acid catalyst mixture on esterification process. *Energy Conversion and Management*, 2014; 88: 1078–1085.
- [4] Kantama, A., Narataruksa, P., Hunpinyo, P., Prapainainar, C. Techno-economic assessment of a heat-integrated process for hydrogenated renewable diesel production from palm fatty acid distillate. *Biomass and Bioenergy*, 2015; 83: 448–459.
- [5] Lokman, I.M., Rashid, U. and Taufiq-Yap, Y.H. Production of biodiesel from palm fatty acid distillate using sulfonated-glucose solid acid catalyst: Characterization and optimization. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 2015; 23: 1857–1864.
- [6] Top, A.G.M. Production and utilization of palm fatty acid distillate (PFAD). *Lipid Technology*, 2010; 22(1): 11–13.
- [7] Hykkerud, A. and Marchetti, J. M. Esterification of oleic acid with ethanol in the presence of Amberlyst 15. *Biomass and Bioenergy*, 2016; 95: 340–343.
- [8] United States Department of Agriculture. *Crop Explorer*, [online] available: <https://www.pecad.fas.usda.gov>, 2017.
- [9] Lucena, I.L., Saboya, R.M.A., Oliveira, J.F.G., Rodrigues, M.L., Torres, A.E.B., Cavalcante Jr., C.L., Parente Jr., E.J.S., Silva, G.F. and Fernandes, F.A.N. Oleic acid esterification with ethanol under continuous water removal conditions. *Fuel*, 2011; 90: 902–904.
- [10] Zanuttini, M.S., Pisarello, M.L., Querini, C.A. Butia Yatay coconut oil: Process development for biodiesel production and kinetics of esterification with ethanol. *Energy Conversion and Management*, 2014; 85: 407–416.



ด.พันธุ์ยูชี: ก.สมนึก และ ก.ประทีปชัยกุล

- [11] ธนาคารแห่งประเทศไทย. รายงานสถานการณ์ราคาเอทานอลของไทยไตรมาส 2/2560, [ระบบออนไลน์], แหล่งที่มา:[https://www.bot.or.th/Thai/MonetaryPolicy/NorthEastern/Doclib\\_Commodity\\_Quater/Q1\\_60\\_Ethanal.pdf](https://www.bot.or.th/Thai/MonetaryPolicy/NorthEastern/Doclib_Commodity_Quater/Q1_60_Ethanal.pdf), 2560.
- [12] Srilatha, K., Devi, P.B.L.A., Lingaiah, N., Prasad, R.B.N., Prasad, S.P.S. Biodiesel production from used cooking oil by two-step heterogeneous catalyzed process. *Bioresource Technology*, 2012; 119: 306–311.
- [13] Pisarello, M.L., Dalla Costa, B., Mendow, G., & Querini, C.A. Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials Kinetic studies and analysis of secondary reactions. *Fuel Processing Technology*, 2010; 91: 1005–1014.
- [14] Soysuwan, N. and Somnuk K. Optimization of methyl ester production from palm fatty acid distillate using single-step esterification: a response surface methodology approach. *ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences*, 2015; 10: 16.
- [15] Montoro, S.R., Medeiros, S.D.F., Santos, A.M., Silva, M.B., Tebaldi, M.L. Application of 2K Experimental Design and Response Surface Methodology in the Optimization of the Molar Mass Reduction of Poly. *Design of Experiments - Applications*, 2013.
- [16] ICIS. ราคาของกรดซัลฟิวริก, 2560. [ระบบออนไลน์] แหล่งที่มา: <http://www.icis.com/fertilizerssulphuric-acid/>
- [17] ดุลยาวัชร พันธุ์ยูชี และ กฤษ สมนึก. สภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนเดียว: วิธีพื้นผิวตอบสนอง. การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 13, โรงแรมดิเอ็มเพลส เชียงใหม่, จังหวัดเชียงใหม่, 2560.
- [18] Montero, G. and Stoytcheva, M. Biodiesel - Quality, Emissions and By-Products. InTech, Croatia, 2011.

## ประวัติผู้เขียน

ชื่อ สกุล นายดุลาวัชร พันธุ์ไช้  
 รหัสประจำตัวนักศึกษา 5910120026  
 วุฒิการศึกษา

วุฒิ	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเครื่องกล)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2558

### ทุนการศึกษา

ทุนการศึกษาประเภททุนโครงการศิษย์ก้นกุฏิ ระดับปริญญาโท คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

### ทุนการวิจัย

ทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อวิทยานิพนธ์ ประจำปีงบประมาณ 2560 บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ทุนอุดหนุนการวิจัยจากกองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน สำนักนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน

ทุนอุดหนุนการวิจัยแก่นักศึกษาระดับอุดมศึกษา ประจำปีงบประมาณ 2560 สำนักนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน

### การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

บทความจากการประชุมวิชาการ

ดุลาวัชร พันธุ์ไช้ และ กฤษ สมนึก, 2560. สภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเอทิลเอสเทอร์ จากกรดไขมันปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันขั้นตอนเดียว: วิธีพื้นผิวตอบสนอง, การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 13, 31 พฤษภาคม – 2 มิถุนายน 2560, จังหวัดเชียงใหม่, หน้า 1099-1105

บทความทางวิชาการ

ศุภยาวัชร พันธ์ชูโช๊ะ, กฤษ สมนึก และ กำพล ประทีปชัยกูร. 2019, สภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันปาล์มด้วยกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันแบบสองขั้นตอน: วิธีฟื้นฟิวตบสนอง, วารสารวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, ฉบับที่ 26(1), หน้า 107-120