

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิชพันธุ์สำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากเอทานอล
Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production from Ethanol

อัจฉรา สีเมือง

Autchara Seemuang

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรบริษัทฯ
วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาชีวกรรมเคมี
มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements for the Degree of
Master of Engineering in Chemical Engineering

Prince of Songkla University

2552

2

เลขที่	TP 159. C3/๐๖๒ ๒๕๕๒ ๑.๒	ลิขสิทธิ์ของมหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	(1)
Date	313840		
Barcode	1 ๗ ๙ ๘ ๔ ๓ ๕ ๕ ๓		

ชื่อวิทยานิพนธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยานิดวิธพันธุ์สำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากເອການອລ

ผู้เขียน นางสาวอัจฉรา สีม่วง

สาขาวิชา วิศวกรรมเคมี

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

คณะกรรมการสอบ

..........ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร)

..........กรรมการ
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล)

..........กรรมการ
(ดร.ธีระยุทธ หลีวิจิตร)

..........กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เพ็ญจิตร ศรีนพคุณ)

บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์บันทึกเป็น
ส่วนหนึ่งของการศึกษา ตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี

..........
(รองศาสตราจารย์ ดร.เกริกชัย ทองหนู)
คณบดีบัณฑิตวิทยาลัย

ชื่อวิทยานิพนธ์	ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิชพันธุ์สำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากอเลฟานอล
ผู้เขียน	นางสาวอัจฉรา สีเมวงศ์
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
ปีการศึกษา	2552

บทคัดย่อ

ปัจจุบันพลังงานทดแทนเป็นพลังงานที่มีความสำคัญ โดยเฉพาะไบโอดีเซลเป็นพลังงานรูปแบบหนึ่ง โดยวัตถุคิดที่ใช้ในการผลิตที่มีความสำคัญในประเทศไทยคือ น้ำมันปาล์มดิบ ในงานวิจัยทำการผลิตเอทิลเอตเตอร์แบบ 2 ขั้นตอน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิชพันธุ์ที่มีลักษณะเป็นของแข็ง โดยในขั้นตอนแรกเป็นขั้นตอนการลดกรดไขมันอิสระให้ต่ำกว่าร้อยละ 1 โดยนำหนัก ด้วยปฏิกิริยาเอตเตอร์ิฟิเคลชันใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรดคือ กรดซัลฟิวริกบนอะลูมินา ถ่านกัมมันต์ และแอมเบอร์ลิสต์ 15 จากนั้นนำน้ำมันจากขั้นตอนแรกเข้าสู่กระบวนการกรานส์เอตเตอร์ิฟิเคลชันซึ่งใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์บนอะลูมินา ถ่านกัมมันต์ และแอมเบอร์ลิสต์ 15 โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปทดสอบคุณสมบัติด้วย XRD, FT-IR, SEM และ BET โดยปัจจัยการศึกษาการผลิตเอทิลเอตเตอร์ คือ เปอร์เซนต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา (H_2SO_4 , KOH) บนตัวรองรับ (Al_2O_3 , Activated carbon, Amberlyst 15) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่ออเลฟานอล อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 40% H_2SO_4 /Activated carbon มีประสิทธิภาพสูงในการเร่งปฏิกิริยาเอตเตอร์ิฟิเคลชัน โดยให้เปอร์เซนต์ Conversion ของกรดไขมันอิสระ 92% หรือเหลือกรดไขมันอิสระ 0.56 wt.% ที่สภาวะดังนี้ ตัวเร่งปฏิกิริยา 40% H_2SO_4 /Activated carbon ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับน้ำมันปาล์มดิบ อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่ออเลฟานอล 1:20 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที สำหรับปฏิกิริยากรานส์เอตเตอร์ิฟิเคลชันสภาวะที่เหมาะสม คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 25% KOH/ Al_2O_3 ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับน้ำมันปาล์มดิบ อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่ออเลฟานอล 1:9 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที โดยให้ Ethyl Ester 91.5 %

Thesis Title	Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production from Ethanol
Author	Miss Autchara Seemuang
Major Program	Chemical Engineering
Academic Year	2009

ABSTRACT

Nowadays, renewable energy is important, especially biodiesel. The most of raw material is crude palm oil (CPO). In this work , the production of ethyl ester from CPO with two step was studied in a heterogeneous system. The first step of the process for reducing the free fatty acid (FFA) content of CPO less than 1 wt.% by esterification using Sulfuric acid support on Alumina, Activated carbon and Amberlyst 15 as solid acid catalyst. In the second step convert the product of first step to ethyl ester and glycerin by transesterification using Potassium hydroxide support on Alumina, Activated carbon and Amberlyst 15 as solid base catalyst. The catalyst was characterized by XRD, FT-IR, SEM and BET. The reaction variables used were different percent by weight of catalyst (H_2SO_4 , KOH) on supporter (Al_2O_3 , Activated carbon, Amberlyst 15), catalyst amount, molar ratio of CPO to ethanol, reaction temperature and reaction time. The results showed that 40% H_2SO_4 /Activated carbon had high activity to catalyze the esterification of free fatty acids with ethanol. The conversion rate of FFA reached 92% or FFA consist 0.56 wt.% at 40% H_2SO_4 /Activated carbon amount of catalyst to CPO is 20 wt.%, molar ratio of CPO to ethanol is 1:20, reaction temperature at 60 °C and reaction time is 60 minutes and transesterification was performed at 60 °C for 120 minutes in a reaction system containing 25%KOH/ Al_2O_3 amount of catalyst to CPO is 25 wt.% and molar ratio of CPO to ethanol is 1:9. The final product with ethyl ester was 91.5 %, obtained after the two step process.

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุกฤทธิรา รัตนวิไล ประธานกรรมการที่ปรึกษาที่กรุณาให้คำปรึกษา คำแนะนำ รวมทั้งให้กำลังใจและวิธีการแก้ปัญหาในการทำวิทยานิพนธ์ ตลอดจนช่วยตรวจสอบแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้ดำเนินไปอย่างถูกต้องสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ดร.พิมพ์วรรณ นายเออร์ กรรมการที่ปรึกษาร่วม รองศาสตราจารย์ ดร.ชาคริต ทองอุไร รองศาสตราจารย์ ดร.จรัญ บุญกาญจน์ และ ดร.ธีระยุทธ หลีวิจิตร กรรมการผู้แทนคณะกรรมการศาสตร์ และ รองศาสตราจารย์ ดร.เพ็ญจิตร ศรีนพคุณ กรรมการผู้แทนบัณฑิตวิทยาลัยที่กรุณาให้คำแนะนำและตรวจสอบแก้ไขวิทยานิพนธ์ให้ถูกต้องและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณคณะกรรมการศาสตร์ และบัณฑิตวิทยาลัย ที่จัดสรรเงินทุนในการวิจัย รวมทั้งศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะกรรมการศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์ค่าว่ายาง

ขอกราบขอบพระคุณ คุณพ่อและคุณแม่ที่ให้กำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะกรรมการศาสตร์ ตลอดจนทุกท่านที่ไม่ได้กล่าวไว้ก่อน ที่นี้ ที่มีส่วนให้ความช่วยเหลือและให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้เสร็จสมบูรณ์

อัจฉรา สีเมือง

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
รายการตาราง	(8)
รายการภาพประกอบ	(9)
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 บทนำต้นเรื่อง	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย	3
บทที่ 2 การตรวจเอกสาร	4
2.1 ส่วนประกอบของน้ำมันปาล์มดิน	4
2.2 การผลิตเอทิลเอสเตอร์	6
2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)	10
2.4 ตัวรองรับ (Supporter)	12
2.5 เอกานอล	13
2.6 ข้อดี – ข้อด้อยของไบโอดีเซล	14
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	16
2.8 การหาร้อยละการเปลี่ยน (%Conversion)	18
บทที่ 3 วิธีการทดลอง	19
3.1 วัสดุ	19
3.2 อุปกรณ์	19
3.3 วิธีการศึกษา	21
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์	30
4.1 ลักษณะและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา	30
4.2 การผลิตเอทิลเอสเตอร์จากน้ำมันปาล์มดิน	35
4.3 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน	36
4.4 การศึกษาน้ำปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน	48
4.5 สมบัติของเอทิลเอสเตอร์ตามมาตรฐานต่างๆ	55
4.6 ข้อดีและข้อด้อยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ในการผลิตเอทิลเอสเตอร์	56
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	58

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
5.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา	58
5.2 การศึกษาปฏิกิริยาเอกสารที่มีเกชั่น	58
5.3 การศึกษาปฏิกิริยาทราบส์เอกสารที่มีเกชั่น	59
5.4 สมบัติของเอกสารเอกสาร	59
5.5 ข้อเสนอแนะ	60
เอกสารอ้างอิง	61
ภาคผนวก	65
ภาคผนวก ก วิธีการวิเคราะห์	66
ภาคผนวก ข ลักษณะและคุณภาพของใบโอดีเซลประเภทเนทิลเอกสาร	82
ของรถใหม่น	
ภาคผนวก ก ข้อมูลดิน	87
ภาคผนวก ง การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน	102
ประวัติผู้แต่ง	107

รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
1 สูตรโครงสร้างของกรดไนมัน	5
2 องค์ประกอบกรดไนมันของน้ำมันปาล์มดินและน้ำมันแมกเด็นปาล์ม	6
3 ข้อเปรียบเทียบระหว่างการผลิตไปโอดีเซลจากอเลทานอลและเมทานอล	9
4 ข้อเปรียบเทียบระหว่างการผลิตผลิตเอทิลเอสเตอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดออกพันธุ์และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิชพันธุ์	10
5 แสดงตารางการทดลองปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคลชัน	26
6 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด	34
7 สรุปผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริชาด้วยเทคนิค XRD และ FT-IR	35
8 องค์ประกอบน้ำมันปาล์มดินจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TLC	36
9 แสดงสภาวะที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคลชัน	45
10 แสดงสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคลชันเทียบกับงานวิจัยต่างๆ	55
11 แสดงสมบัติของเอทิลเอสเตอร์เปรียบเทียบกับมาตรฐานต่างๆ	56

รายการภาพประกอบ

ภาพประกอบที่	หน้า
1 แสดงลักษณะตัวองรับแต่ละชนิด (a) อะลูมินา, (b) ถ่านกัมมันต์ และ (c) แอมเบอร์ลิสต์ 15	13
2 แสดงอุปกรณ์การทดลอง	21
3 แสดงเป้าอัดตัวเร่งปฏิกิริยา	22
4 แสดงเครื่องอัดไอดอลิต	23
5 แสดงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค SEM กำลังขยาย x 500 (a) Pure Activated carbon, (b) 40%H ₂ SO ₄ /Activated carbon และ (c) 35%KOH/Activated carbon	31
6 แสดง XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Activated carbon, 10%H ₂ SO ₄ /Activated carbon, 20%H ₂ SO ₄ /Activated carbon และ 30%H ₂ SO ₄ /Activated carbon	32
7 แสดง XRD ของ Pure Activated carbon, KOH, 35%KOH/Activated carbon, 35%KOH/Amberlyst 15 และ 25%KOH/Al ₂ O ₃	33
8 แสดงหมู่หิงก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy ของตัวเร่งปฏิกิริยา H ₂ SO ₄ /Activated carbon ที่แต่ละความเข้มข้น	34
9 แสดง %Conversion ของกรดไนน์อิสระกับชนิดของตัวองรับแต่ละชนิด ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมล CPO:ethanol 1:20 อุณหภูมิ 60 °C และ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที	37
10 แสดง %Conversion ของกรดไนน์อิสระกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20%H ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃ อัตราส่วนเชิงโมล CPO:ethanol 1:20 อุณหภูมิ 60 °C และ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที	38
11 แสดง %Conversion ของกรดไนน์อิสระกับอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมัน ปาล์มดิบต่อเอทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 20%H ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃ ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO อุณหภูมิ 60 °C และ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที	39
12 แสดง %Conversion ของกรดไนน์อิสระกับเปลอร์เซ็นต์ไฮคลด H ₂ SO ₄ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมล CPO:ethanol 1:20 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที (a) ◆ H ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃ , (b) ■ H ₂ SO ₄ /Activated carbon และ (c) ▲ H ₂ SO ₄ /Amberlyst 15	40
13 แสดง %Conversion ของกรดไนน์อิสระกับปริมาณร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยา	41

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบที่	หน้า
เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมล CPO:ethanol 1:20 อุณหภูมิ 60 °C และ เวลา ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที (a) ♦ 42%H ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃ , (b) ■ 40%H ₂ SO ₄ /Activated carbon และ (c) ▲ 30%H ₂ SO ₄ /Amberlyst 15	
14 แสดง %Conversion ของกรดไนน์อิสระกับอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิน ต่อเอทานอล อุณหภูมิ 60 °C และ เวลาในการ ทำปฏิกิริยา 60 นาที	42
(a) ♦ 42%H ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃ ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO, (b) ■ 40%H ₂ SO ₄ /Activated carbon ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO และ (c) ▲ 30%H ₂ SO ₄ /Amberlyst 15 ปริมาณ 25 wt.% เทียบกับCPO	
15 แสดง % Conversion ของกรดไนน์อิสระกับอุณหภูมิ อัตราส่วนเชิงโมล CPO:ethanol 1:20 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที (a) ♦ 42%H ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃ ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO, (b) ■ 40%H ₂ SO ₄ /Activated carbon ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO และ (c) ▲ 30%H ₂ SO ₄ /Amberlyst 15 ปริมาณ 25 wt.% เทียบกับCPO	43
16 แสดง %Conversion ของกรดไนน์อิสระกับเวลา อัตราส่วนเชิงโมล CPO:ethanol 1:20 (a) ♦ 42%H ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃ ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO อุณหภูมิ 80 °C (b) ■ 40%H ₂ SO ₄ /Activated carbon ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO อุณหภูมิ 60 °C ▲ 30%H ₂ SO ₄ /Amberlyst 15 ปริมาณ 25 wt.% เทียบกับCPO อุณหภูมิ 60 °C	44
17 แสดง %Conversion ของกรดไนน์อิสระกับจำนวนครั้งการใช้ช้ำ ที่อัตราส่วนเชิงโมล CPO:ethanol 1:20 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที (a) ♦ 42%H ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃ ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO อุณหภูมิ 80 °C, (b) ■ 40%H ₂ SO ₄ /Activated carbon ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO อุณหภูมิ 60 °C และ (c) ▲ 35%H ₂ SO ₄ /Amberlyst 15 ปริมาณ 25 wt.% เทียบกับCPO อุณหภูมิ 60 °C	46
18 แสดง %Conversion ของกรดไนน์อิสระกับชนิดของแอลกอฮอลล์ระหว่าง เอทานอลและเมทานอล ที่ 40% H ₂ SO ₄ /Activated carbon ปริมาณเต็วเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมล CPO:ethanol 1:20 ที่อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที	47
19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปลอร์เซ็นต์เอทิลเอสเตรอร์กับปริมาณเต็วเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนเชิงโมล CPO:Ethanol 1:9 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาการ ทำปฏิกิริยา 120 นาที	49

รายการภาพประกอบ (ต่อ)

ภาพประกอบที่	หน้า
20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปลอร์เซ็นต์อ็อกซิเจนและอัตราส่วนเชิงโมลของ น้ำมันปาล์มดินต่ออาหารออล ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 30wt.% เทียบกับCPO อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที	50
21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปลอร์เซ็นต์อ็อกซิเจนและอัตราส่วนเชิงโมล 35%KOH/Activated carbon ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPOอัตราส่วนเชิงโมล CPO:Ethanol 1:9 และเวลาการทำปฏิกิริยา 120 นาที	50
22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปลอร์เซ็นต์อ็อกซิเจนและอัตราส่วนเชิงโมล CPO:Ethanol 1:9 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที	51
23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปลอร์เซ็นต์อ็อกซิเจนและอัตราส่วนเชิงโมลปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/Al ₂ O ₃ ที่อัตราส่วนเชิงโมลCPO:Ethanol 1:9 อุณหภูมิ 60°C และเวลา การทำปฏิกิริยา120 นาที	53
24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปลอร์เซ็นต์อ็อกซิเจนและอัตราส่วนเชิงโมล CPO:Ethanol 1:9 อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 30 wt.% เทียบกับCPO	54

บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ปัจจุบันพบว่าราคาน้ำมันมีการปรับตัวสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ไม่มีแนวโน้มที่จะลดลง อีกทั้งความต้องการเสริมสร้างความมั่นคงในด้านพลังงานของประเทศ รวมถึงความต้องการลดมลพิษ เพื่อให้สิ่งแวดล้อมดีขึ้น ทำให้มีหลายหน่วยงานได้ทำการวิจัยเรื่องพลังงานทดแทน ซึ่งในปัจจุบันไปโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนประเภทหนึ่งที่ได้รับความสนใจ ที่สามารถผลิตได้จากน้ำมันพืช หรือไขมันสัตว์ การใช้ไปโอดีเซลสามารถลดมลพิษทางอากาศและลดการปล่อยแก๊สร้อนระจก การเผาไหม้จะสมบูรณ์กว่าน้ำมันดีเซลซึ่งนำไปสู่การลดเชม่าและควันดำ การลดปริมาณสารไฮโดรคาร์บอนที่เผาไหม้ไม่หมด การลดปริมาณการรับอนุมอนออกไซด์ และการลดสารซัลเฟอร์ออกไซด์ (Amish และคณะ 2008) สำหรับวัตถุดิบหลักในประเทศไทยที่ใช้ในการผลิตใบโอดีเซล คือ ปาล์มน้ำมัน เนื่องจากปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีศักยภาพในการแข่งขันสูงกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่น ทั้งด้านการผลิตและการตลาด คือ มีต้นทุนการผลิตและราคาต่ำกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่น นอกจากนี้ปาล์มน้ำมันยังสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลายทั้งในสินค้าอุปโภคและบริโภค (สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์, 2547)

ใบโอดีเซลเป็นสารประกอบเออสเตอร์ ซึ่งนิยมใช้เมทิลแอลกอฮอล์หรือเอทิลแอลกอฮอล์ได้เป็นแมทิลเออสเตอร์หรือเอทิลเออสเตอร์ ตามลำดับ แต่ในกระบวนการผลิตเมทิลเออสเตอร์ โดยทั่วไปต้องใช้เมทานอลในปริมาณมากเกินพอกที่ใช้ในปฏิกริยาเคมีเพื่อให้เกิดปฏิกริยาที่สมบูรณ์ได้ผลผลิตสูง ทำให้มีเมทานอลเหลือจากปฏิกริยาจำนวนหนึ่ง โดยบางส่วนจะติดไปกับน้ำด่างในขั้นตอนการล้างเมทิลเออสเตอร์ บางส่วนติดไปกับเมทิลเออสเตอร์ซึ่งถูกนำไปประเทยออกเพื่อให้ได้เมทิลเออสเตอร์ที่บริสุทธิ์ ซึ่งปัญหาดังกล่าวจะเกิดกับโรงงานที่ไม่มีการลงทุนในระบบการจัดการหรือป้องกันการปล่อยสารเมทานอลสู่สิ่งแวดล้อมทั้งในรูปของไอระเหย หรือน้ำทิ้งเนื่องจากต้องการลดต้นทุนการผลิต หรือเป็นโรงงานขนาดเล็กที่ผู้ประกอบการขาดความรู้ความเข้าใจเรื่องสิ่งแวดล้อม ดังนั้นหน่วยงานที่เกี่ยวข้องจำเป็นต้องคุ้มครองด้วยตัวเอง แต่ขั้นตอนการอนุญาตตั้งโรงงาน และตรวจสอบการปล่อยสารเมทานอลที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพ หากร่างกายได้รับสารเมทานอลเข้าไปเป็นจำนวนมาก หรือสะสมในร่างกายเป็นเวลานาน ดังนั้นในงานวิจัยนี้ต้องการหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าว จึงเลือกใช้อุปกรณ์ในการใช้เมทานอลในกระบวนการผลิต

ไบโอดีเซลซึ่งเป็นสารที่ไม่อันตราย เนื่องจากผลิตได้จากพืชประเภทแป้งหรือน้ำตาล ทำให้ได้ไบโอดีเซลชนิดเอทิลเอสเตอร์ เช่นเดียวกับงานทดลองผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิง ในโครงการส่วนพระองค์ สวนจิตรลดท้าที่ได้ผลิตและใช้เอทิลเอสเตอร์ อีกทั้งการส่งเสริมให้ใช้ Ethanola ผลิต เอทิลเอสเตอร์ ช่วยลดการสูญเสียเงินตราต่างประเทศจากการนำเข้าเมทanol รวมทั้งยังมีส่วนช่วยสร้างความมั่นคงด้านพลังงานและส่งเสริมภาคการเกษตรให้มีความยั่งยืนด้วย (ฐานเศรษฐกิจ, 2549)

ในการผลิตเอทิลเอสเตอร์ถ้าหากน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุคุณภาพมาตรฐานอิสระ (FFA) มากกว่า 1 % โดยน้ำหนัก การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) จะไม่เป็นที่นิยม เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาประเทกเบสทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระจะได้สบู่เป็นผลิตภัณฑ์ ซึ่งสบู่ที่ได้จะไปขับชั้นการแยกชั้นระหว่างเอทิลเอสเตอร์กับกลีเซอรีน และขับชั้นการเกิดเอทิลเอสเตอร์ ยิ่งไปกว่านั้นขั้นตอนทำความสะอาดเอทิลเอสเตอร์ต้องใช้น้ำเป็นตัวทำความสะอาด ซึ่งจะทำให้เกิดน้ำเสียเป็นจำนวนมาก และยากต่อการแยกกลีเซอรีนออกจากเอทิลเอสเตอร์ จึงจำเป็นต้องมีกระบวนการลดกรดไขมันอิสระให้ต่ำกว่า 1% โดยน้ำหนัก โดยมีการปรับปรุงกระบวนการผลิตเป็น 2 ขั้นตอนซึ่งขั้นตอนแรกเป็นการลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนัก ด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันเป็นกระบวนการที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนแรกเข้าสู่ขั้นตอนที่สอง ซึ่งเป็นปฏิกิริยาทรานส์อสเตรอริฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Wang และคณะ 2007) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมทั้งปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานส์อสเตรอริฟิเคชันต้องมีลักษณะเป็นของแข็ง โดยส่วนใหญ่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิชพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็ง สามารถนำออกจากรถปฏิกิริยาได้ง่าย ทำให้การตอกถังของสารพิษมีน้อยลง ช่วยลดการกัดกร่อน และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยา yang สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ซึ่งเป็นทางหนึ่งที่สามารถลดต้นทุนได้ (Dossin และคณะ 2006)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ทำการศึกษาหารือการผลิตเอทิลเอสเตอร์ เพื่อเพิ่มศักยภาพในการแข่งขันทางด้านราคากับดีเซลที่มีอยู่ในปัจจุบัน โดยการเลือกวัตถุคุณภาพที่มีราคาต่ำ คือ น้ำมันปาล์มดิบ (Crude Palm Oil) ซึ่งเป็นน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง (น้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูงกว่า 1 % โดยน้ำหนัก) มาผลิตเอทิลเอสเตอร์แบบสองขั้นตอน ซึ่งขั้นตอนแรกเป็นการลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนัก ด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันใช้ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Actiavted carbon}$ และ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Amberlyst 15}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และขั้นตอนที่สองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{KOH}/\text{Activated carbon}$ และ $\text{KOH}/\text{Amberlyst 15}$ ในกระบวนการ ทรานส์อสเตรอริฟิเคชัน โดยทำการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ในการผลิตเอทิลเอสเตอร์จากน้ำมันปาล์มดิบด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นของแข็ง ซึ่งสามารถกำจัดออกจากปฏิกิริยาได้ง่าย ทำให้การตกค้างของสารพิษมีน้อยลง อีกทั้งยังลดจำนวนน้ำเสียที่เกิดจากขั้นตอนการทำความสะอาดด้วยเคมีเอกซ์เตอร์ได้ถูกด้วย นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ซึ่งมีความเป็นไปได้ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิคิวิชพันธุ์ในกระบวนการผลิตเคมีเอกซ์เตอร์

1.2 วัตถุประสงค์

- (1) ศึกษาการผลิตเคมีเอกซ์เตอร์จากปฏิกิริยาเօสเตรอริฟิเคลชันและปฏิกิริยาทรานส์เออสเตรอริฟิเคลชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานิคิวิชพันธุ์
- (2) ศึกษาการใช้เอทานอลในการผลิตใบโอดีเซล
- (3) ศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ของเคมีเอกซ์เตอร์ที่ผลิต ได้เปรียบเทียบมาตรฐานกรมธุรกิจพลังงาน

1.3 ประโยชน์ที่ได้รับจากการวิจัย

- (1) ทราบปัจจัยต่าง ๆ ที่มีอิทธิพลต่อการเกิดเคมีเอกซ์เตอร์
- (2) ทราบถึงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาเօสเตรอริฟิเคลชัน และปฏิกิริยาทรานส์เออสเตรอริฟิเคลชัน
- (3) ทราบคุณสมบัติของเคมีเอกซ์เตอร์ที่ผลิต ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยานิคิวิชพันธุ์
- (4) เพื่อเป็นข้อมูลพื้นฐานในการปรับปรุงวิธีการผลิตเคมีเอกซ์เตอร์ให้มีคุณภาพเพิ่มขึ้น

บทที่ 2

การตรวจเอกสาร

ปาล์มน้ำมันมีต้นกำเนิดอยู่ทางตะวันตกและตอนกลางของทวีปเมริกา ต่อมาก็ได้แพร่เข้าไปในทวีปเมริกาใต้โดยสันนิษฐานว่าเกิดขึ้นในยุคล่าอาณาจักร ปาล์มน้ำมันจัดอยู่ในตระกูล Palme หรือ Palmaeace เป็นตระกูลย่อยเดียวกันกับมะพร้าว คือ Eliaeas ปาล์มน้ำมันแบ่งออกเป็น 3 สายพันธุ์ คือ Eliaeas guineensis, Eliaeas oleifera และ Eliaeas odora สำหรับสองสายพันธุ์หลังไม่นิยมปลูกเนื่องจากเติบโตช้าและให้ผลเล็ก พันธุ์ที่นิยมปลูกเชิงเศรษฐกิจในปัจจุบัน คือ Eliaeas guineensis ปาล์มน้ำมันออกผลเป็นทะลาย ส่วนของผลมีเปลือกชั้นนอก (Exocarp) และชั้นกลาง (Mesocarp) ที่ประกอบด้วยเนื้อเยื่อไขมัน ซึ่งเมื่อคั้นออกมาได้ผลผลิต เรียกว่า น้ำมันปาล์มดิบ (Crude Palm Oil, CPO) โดยมีไขมันรวมประมาณ 73.2% โดยน้ำหนัก สำหรับชั้นในของผล (Endocarp) จะหุ้มด้วยกะลา ภายในประกอบด้วยเนื้อซึ่งสามารถนำมาผลิตน้ำมัน โดยมีคุณสมบัติแตกต่างจากน้ำมันที่ได้จากเปลือกนอก เมื่อคั้นออกมารียกผลผลิตส่วนนี้ว่า น้ำมันเมล็ดใน (Kernel oil) (กิตติภูมิ, 2548)

2.1 ส่วนประกอบของน้ำมันปาล์มดิบ (Crude Palm Oil, CPO)

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชเศรษฐกิจทางภาคใต้ของประเทศไทย กระบวนการผลิตเริ่มจากการหีบผลปาล์มสุกเพื่อให้ได้น้ำมันปาล์มดิบแล้วถัดเป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์หรือน้ำมันปาล์มรีไฟฟ์ (Refined Palm Oil) จากนั้นจึงผ่านกระบวนการแยกลำดับส่วน (Fractionation) เพื่อแยกสเตียริน (Stearin) ซึ่งเป็นส่วนประกอบที่มีจุดหลอมเหลวสูงออกจากโอลีอิน (Olein) ซึ่งมีจุดหลอมเหลวต่ำ สเตียรินเป็นส่วนของไขมันที่เกิดขึ้นเมื่อตัดอุณหภูมิให้ต่ำลง โดยมีส่วนประกอบเป็นจำนวนมากเป็นกรดไขมันอิมตัว โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรดปาล์มมิติก (Palmitic, C16:0) โอลีอินเป็นส่วนของเหลวที่เหลือจากการตัดผลลัพธ์ของสเตียริน ซึ่งมีส่วนประกอบของกรดไขมันไม่อิมตัวสูงกว่า เช่น กรดโอลีอิก (Oleic, C18:1) และลิโนเลอิก (Linoleic, C18:2) (Cornilius, 1973) โดยตารางที่ 1 แสดงสูตรโครงสร้าง ชื่อทางวิทยาศาสตร์ของกรดไขมันทั่วไป ตารางที่ 2 แสดงองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

ตารางที่ 1 สูตรโครงสร้างของกรดไขมัน

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

^a x:y x แทนค่า y จำนวนครั้นบอนในกรดไขมัน y แทนค่า y จำนวนพันธะคู่ในกรดไขมัน

ที่มา : Barnwal และ Sharma (2004)

ตารางที่ 2 องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

กรดไขมัน	สูตรโครงสร้าง	น้ำมันปาล์มดิบ (Crude Palm Oil)	น้ำมันเมล็ดในปาล์ม (Palm Kernel Oil)
กรดไขมันอัมตัว		50%	82%
Caproic	6:0	-	0.1-0.5
Caprylic	8:0	-	3.4-5.9
Capric	10:0	-	3.3-4.4
Lauric	12:0	0.1-0.4	46.3-51
Myristic	14:0	1.0-1.4	14.3-16.8
Palmitic	16:0	40.9-47.5	6.5-8.9
Stearic	18:0	3.8-4.8	1.6-2.6
Arachidic	20:0	0-0.8	-
กรดไขมันไม่อัมตัว		50%	18%
Palmitoleic	C16:1	0-0.6	-
Oleic	C18:1	36.4-41.2	13.2-16.4
Linoleic	C18:2	9.2-11.6	2.2-3.4
Linolenic	C18:3	0-0.5	-
	Others	-	0.0.9

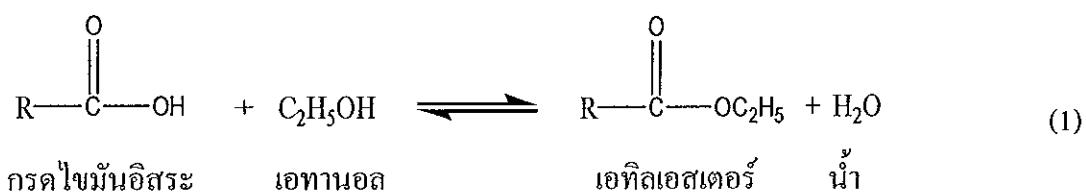
ที่มา : <http://it.doa.go.th/palm/index.html>

2.2 การผลิตเอทิลเอสเตอร์

เอทิลเอสเตอร์สามารถผลิตได้จากน้ำมันพืช ไขมันสัตว์หรือแม้กระทั่งน้ำมันพืช ใช้แล้ว ถ้าหากน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบมีปริมาณกรดไขมันอิสระมากกว่า 1 % โดยน้ำหนัก เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นแสพทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระจะได้สูญเสียผลิตภัณฑ์ซึ่งสูญเสียได้ไปขั้นยังการเกิดเอทิลเอสเตอร์ จึงจำเป็นต้องมีกระบวนการผลิตกรดไขมันอิสระให้ต่ำกว่า 1%

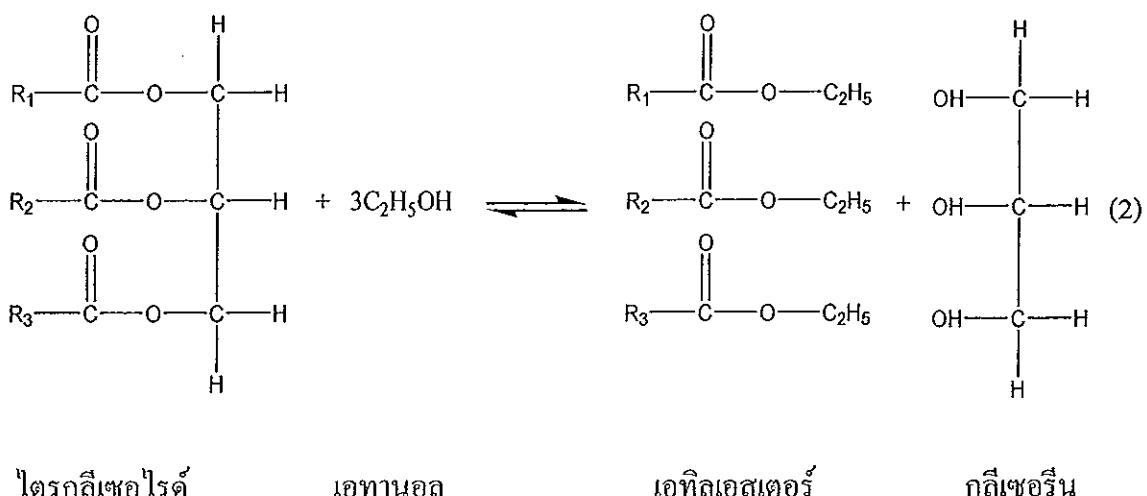
โดยน้ำหนัก โดยได้มีการพัฒนาการผลิตเอทิลเอสเตอร์จากขั้นตอนเดียวเป็นแบบ 2 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกเป็นปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน (Esterification) จากนั้นนำผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนแรกเข้าสู่ขั้นตอนที่สอง ซึ่งเป็นปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification)

(1) ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนแรกจะทำเพื่อลดกรดไขมันอิสระให้เหลือน้อยกว่า 1% โดยน้ำหนัก ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันแสดงได้ดังสมการ ที่ 1

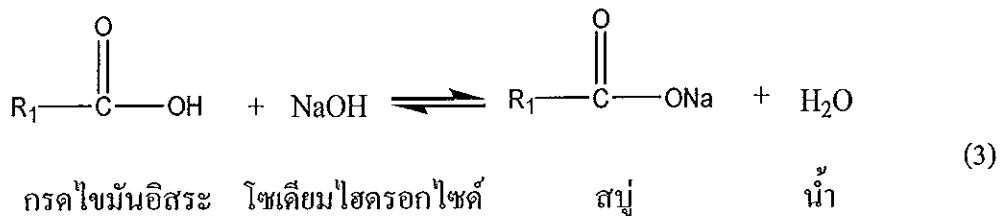


(2) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตเอทิลเอสเตอร์ ซึ่งนิยนใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและมีปฏิกิริยาสปอนนิฟิเคชัน (Saponification) เกิดขึ้นด้วย ซึ่งได้ผลิตภัณฑ์เป็นสนู๊ฟ ดังสมการที่ 3

การผลิตเอทิลเอสเตอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันเกิดจากไตรกลีเซอไรด์ ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไดก์ลีเซอร์นกับเอทิลเอสเตอร์ ดังสมการที่ 2



สมการที่ 3 แสดงปฏิกิริยาสaponification เคชัน



ปัจจัยที่มีความสำคัญต่อผลที่ได้ในกระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์มี 5 ปัจจัย ได้แก่

- อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยทั่วไปปฏิกิริยาส่วนใหญ่เป็นปฏิกิริยาแบบดูดความร้อนเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดี
- อัตราส่วนระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์
- ชนิดและความเข้มข้นของสารเร่งปฏิกิริยา
- การผสมสารตั้งต้น
- ความบริสุทธิ์ของสารทำปฏิกิริยา

โดยปกติการผลิตใบโอดีเซลนิยมใช้เมทานอลทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืชได้เป็นเมทิลเอสเทอร์ แต่ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาการผลิตใบโอดีเซลจาก ethanol หรือเรียกว่าเอทิลเอสเทอร์ โดยข้อดีข้อด้อยของแอลกอฮอล์แต่ละชนิด แสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ข้อเปรียบเทียบระหว่างการผลิตไปโอลีเซลดจากเอกสารและเมทานอล

แอลกอฮอล์	ข้อดี	ข้อด้อย
เอทานอล	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นสารเคมีที่ไม่เป็นอันตรายต่อผู้ผลิต เอทิลเอสเตอร์และสิ่งแวดล้อมเนื่องจาก ผลิตจากพืช เช่น อ้อย มันสำปะหลัง - เอทิลเอสเตอร์มีคุณสมบัติที่ดีกว่าใน ด้านของจุดยุ่นและจุดไฟแต่ต่ำกว่า เมทิลเอสเตอร์ - กลีเซอรีนที่ได้จากการผลิตเอทิล- เอสเตอร์ที่มีเอทานอลปนเปี้ยนอยู่จะไม่ ส่งผลกระทบอันตราย ถ้าหากนำไปใช้ เช่น นำไปผลิตเครื่องสำอาง - เสริมสร้างความมั่นคงด้านพลังงาน และส่งเสริมภาคการเกษตรของประเทศไทย ให้มีความมั่นคง - ช่วยลดการสูญเสียเงินตราต่างประเทศ จากการนำเข้าเมทานอล 	<ul style="list-style-type: none"> - เอทิลเอสเตอร์ที่ผลิตได้มี Conversion ต่ำกว่าเมทิลเอสเตอร์ - หลังจากทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอ- ไรฟิเกชันสารละลายที่ได้จะรวมตัวเป็น เนื้อเดียวกัน ไม่เกิดการแยกชั้นระหว่าง กลีเซอรีนกับเอทิลเอสเตอร์ จึงยากต่อ การแยกเอทิลเอสเตอร์ออกจาก กลีเซอรีน
เมทานอล	<ul style="list-style-type: none"> - เมทิลเอสเตอร์ที่ผลิตได้มี Conversion สูงกว่าเอทิลเอสเตอร์ - หลังจากทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอ- ไรฟิเกชันสารละลายที่ได้เกิดการแยกชั้น ระหว่างกลีเซอรีนและเมทิลเอสเตอร์จึง ง่ายต่อการแยกเมทิลเอสเตอร์ออกจาก กลีเซอรีน 	<ul style="list-style-type: none"> - เป็นสารเคมีสังเคราะห์ซึ่งก่อให้เกิด อันตรายต่อสุขภาพหากร่างกายได้รับ เข้าไปเป็นจำนวนมาก หรือสะสมใน ร่างกายเป็นเวลานาน - ทำให้สูญเสียเงินตราจากการนำเข้า จากต่างประเทศ

ที่มา: Encinar และคณะ (2007), Marchetti และคณะ (2006)

Issariyakul และคณะ (2006)

การผลิตเอทิลเอสเตอร์นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธุ์ในการเร่งปฏิกิริยา และงานวิจัยนี้ได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิชพันธุ์ในการผลิตเอทิลเอสเตอร์ โดยข้อดีข้อด้อยของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด แสดงดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ข้อเปรียบเทียบระหว่างการผลิตผลิตเอทิลเอสเตอร์ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธุ์และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิชพันธุ์

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ข้อดี	ข้อด้อย
เอกพันธุ์ (Homogeneous)	- ทำปฏิกิริยาได้ดีกว่าแบบ Homogeneous	- ไม่สามารถแยกออกจากปฏิกิริยาได้ - มีฤทธิ์ต่อการกัดกร่อนอุปกรณ์ - เพิ่มปริมาณน้ำเสียที่เกิดจากการล้างเอทิลเอสเตอร์
วิชพันธุ์ (Heterogeneous)	- แยกออกจากปฏิกิริยาได้ง่าย - นำกลับมาใช้ซ้ำได้ - ลดการกัดกร่อนอุปกรณ์ - ลดน้ำเสียที่เกิดจากการล้างเอทิลเอสเตอร์ - เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม	- ทำปฏิกิริยาได้น้อยกว่าแบบ Homogeneous

ที่มา : Xie และคณะ (2006)

2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

คำว่า Catalysis มาจากภาษากรีก 2 คำ คือ กะตะ (Cata) ซึ่งหมายถึง ลดลง และคำว่า ไอลไซด์ (Lysein) ซึ่งหมายถึง แตกหักหรือแยก ความหมายที่ยอมรับกันทั่วไป คือ สารที่เพิ่มอัตราการวิ่งเข้าหาจุดสมดุลย์ของระบบปฏิกิริยา chem. โดยที่ตัวมันเองไม่ได้ถูกใช้ไปในกระบวนการหรือหมายถึงสารที่ช่วยเร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยลดพลังงานก่อภัยมันต์ (Activation Energy) ของ

ปฏิกิริยาให้น้ำยอลง เช่น แก๊สออกซิเจนและไฮโดรเจนไม่ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง แต่เมื่อมีแพลทินัม (Pt) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว

ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 ประเภท โดยพิจารณาจากไฟฟ้าของตัวเร่งปฏิกิริยากับไฟฟ้าของสารตั้งต้น

(1) ตัวเร่งปฏิกิริยานิเดอกาหันน้ำ (Homogeneous Catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา

(2) ตัวเร่งปฏิกิริยานิคิวิชพันธุ์ (Heterogeneous Catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างกับสารที่ทำปฏิกิริยา

(3) เอนไซม์ (Enzyme) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่ ซึ่งเกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทางชีวเคมีและเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่สามารถจัดรวมไว้กับ 2 กลุ่มนี้ได้ เนื่องจากเอนไซม์เป็นสารประกอบอินทรีย์ซึ่งข้อนี้มีขนาดใหญ่

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้น้ำมันปาล์มดินซึ่งเป็นน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง นาโนลิตเอทิลเอสเตอร์แบบสองขั้นตอน ซึ่งขั้นตอนแรกเป็นการลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าน้ำ油กว่า 1% โดยนำน้ำมันกัดด้วยปฏิกิริยาเอดีฟิโนแลกซ์เป็นกระบวนการที่ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนแรกเข้าสู่ขั้นตอนที่สองซึ่งเป็นปฏิกิริยารานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดแสดงได้ดังนี้

2.3.1 กรดซัลฟิวริก (Sulfuric Acid, H_2SO_4)

กรดซัลฟิวริก มีสูตรโมเลกุลเป็น H_2SO_4 มีน้ำหนักโมเลกุล 98.08 จุดเดือดประมาณ $270^\circ C$ มีลักษณะเป็นของเหลวหนืดคล้ายน้ำมัน ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น มีค่า pH 0.3 เป็นกรดแก่ที่มีฤทธิ์กัดกร่อนสูง สามารถละลายน้ำได้ มีราคาถูกกว่ากรดชนิดอื่น

2.3.2 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium Hydroxide, KOH)

โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ มีสูตรโมเลกุลเป็น KOH มีน้ำหนักโมเลกุล 56.11 จุดเดือดประมาณ $1320^\circ C$ มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาว เป็นเบสแก๊ส สามารถละลายน้ำได้ และสามารถนำไปเป็นส่วนผสมในการผลิต ปุ๋ย สนับสนุนฟื้นฟอก และสีข้อม เป็นต้น

2.4 ตัวรองรับ (Supporter)

2.4.1 อะลูมินา (Alumina)

อะลูมินามีสูตรห้าไปคือ Al_2O_3 , เป็นตัวรองรับที่นิยมใช้มากตัวหนึ่ง เนื่องจากราคาไม่แพง สามารถเตรียมให้มีขนาดอนุภาคเล็กได้ง่าย อีกทั้งในการเตรียมสามารถกำหนดพื้นที่ผิว และการกระจายของรูพรุนได้ตามต้องการ อะลูมินาที่มีขนาดเม็ดพื้นที่ผิวระหว่าง $100-600 \text{ m}^2/\text{g}$ การที่ของแข็งที่มีความพรุนสูงทำให้มีพื้นที่ผิวภายในสูง ทำให้ออนุภาคของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัว ได้ดีและเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

อะลูมินามีหลายเฟสแต่เฟสที่นิยมใช้เป็นตัวรองรับในอุตสาหกรรมคือ แกนนาอะลูมินา ซึ่งเตรียมได้จากการกำจัดน้ำจากอะลูมินิเนียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 900°C แกนนาอะลูมินามีความพรุน ทำให้มีพื้นที่ผิวสูง จึงเป็นที่นิยมในการใช้เป็นตัวรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนเฟสที่เสถียรที่สุดคือแอลฟาอะลูมินา ซึ่งไม่มีรูพรุนอย่างไรก็ตามแกนนาอะลูมินามีเสถียรภาพพอสมควรพระที่สภาวะหัวไปจะไม่เปลี่ยนเฟสไปเป็นแอลฟาอะลูมินา (จตุพร วิทยาคุณ การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์, 2547)

2.4.2 ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon)

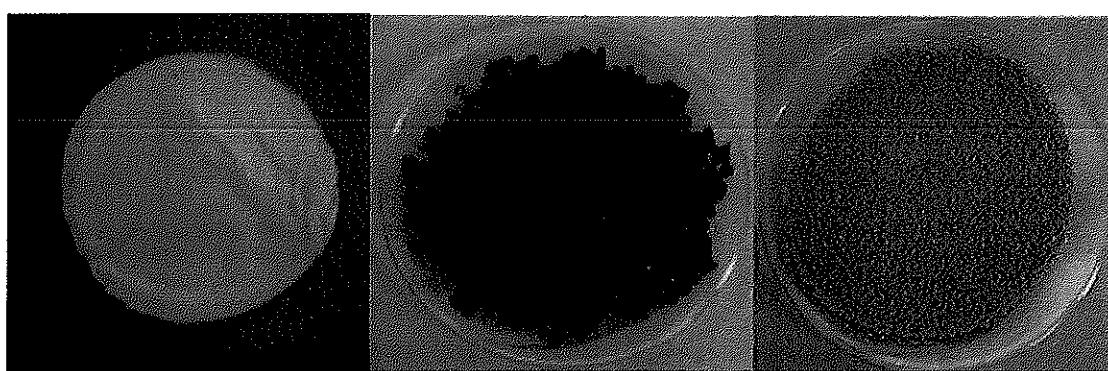
ถ่านกัมมันต์เป็นของแข็งที่ประกอบด้วยคาร์บอนเป็นหลัก มีความพรุน และพื้นที่ผิวสูง สามารถผลิตได้จากชิวนวลด เช่น กระ吝ะพร้าว ไม้ไผ่ ไม้สน มีความเป็นขี้วัวหรือไม่มีขี้ แม้ว่า การใช้คาร์บอนในปัจจุบัน จะเป็นการนำมานเป็นตัวดูดซับ ตัวกรอง และช่วยเพิ่มความแข็งแรงของยาง และอื่น ๆ แต่ถ่านกัมมันต์ยังมีใช้ในกระบวนการเร่งปฏิกิริยาอยู่บ้าง

ถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสมกับการใช้เป็นตัวรองรับจะต้องอยู่ในรูปของคาร์บอนที่ไม่มีโลหะเจือปนและมีพื้นที่ผิวสูง ซึ่งถ่านกัมมันต์ที่มีคุณสมบัติดังกล่าวจะมีราคาสูงกว่าถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการดูดซับเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนหลายเท่า ถ่านกัมมันต์จากถ่านหินหรืออลิกไนต์มักจะนุ่มนวลและมีสิ่งเจือปนมากเกินไป ส่วนถ่านหินที่เผาจนหมดครัวน หรือ ถ่านไกค์ (Coke) ที่มีปิโตรเลียมเป็นองค์ประกอบหลักมักจะแข็งกว่าแต่มีกำมะถัน เวเนเดียม และนิกเกิลปนอยู่เล็กน้อย ถ่านกัมมันต์ที่แข็ง มีความบริสุทธิ์ มีคุณภาพดีสามารถเตรียมได้จากกระ吝ะพร้าว หรือกระลาปาล์มซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้ง พ布ว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้มีพื้นที่ผิวสูงถึง $1200-1400 \text{ m}^2/\text{g}$ (จตุพร วิทยาคุณ การเร่งปฏิกิริยา: พื้นฐานและการประยุกต์, 2547)

2.4.3 แอมเบอร์ลิสต์ 15 (Amberlyst 15)

จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในกลุ่มของ พอลิเมอร์และ ion exchange resins ได้มีการใช้แอมเบอร์ลิสต์ในกระบวนการทางอุตสาหกรรม โดยใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ เช่น ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันของกรดไขมัน ได้แก่ Caprylic acid, Capric acid, Lauric acid, Palmitic acid, Stearic acid, Oleic acid, linoleic acid และ Erucid acid กระบวนการผลิต Phenol Alkylate และปฏิกิริยา Etherification

เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันจำเป็นต้องใช้กรดในการเกิดปฏิกิริยาและเมื่อนำแอมเบอร์ลิสต์แซ่บในน้ำ ทำให้ค่า pH ของน้ำลดลงเหลือ 2-3 ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ในการใช้แอมเบอร์ลิสต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพประกอบที่ 1 แสดงลักษณะของตัวองรับแต่ละชนิด (a) อะลูมินา, (b) ถ่านกัมมันต์ และ (c) แอมเบอร์ลิสต์ 15

2.5 เอทานอล

เอทานอล (Ethanol) หรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) เป็นสารอินทรีย์ที่มีสูตรโมเลกุล C_2H_5OH มีน้ำหนักโมเลกุลเท่ากับ 46.07 จุดเดือดประมาณ $78^{\circ}C$ เป็นของเหลวใสไม่มีสี ติดไฟง่าย ให้เปลวไฟสีน้ำเงินที่ไม่มีควัน โดยปกติเอทานอลสามารถรวมตัวกับน้ำ อีเทอร์ หรือกลอโรฟอร์มได้ทุกส่วน

เอทานอลถูกนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลาย เช่น ใช้เป็นเครื่องดื่ม แอลกอฮอล์ ใช้ในอุตสาหกรรมยา ใช้เป็นตัวทำละลายในผลิตภัณฑ์ในอุตสาหกรรม เช่น สี แล็ป-เกอร์ ใช้เป็นสารเพิ่มค่าอุ่นเทนในน้ำมันเบนซิน ที่เรียกว่าแก๊สโซไซออล์ ใช้ผลิตเป็นอาหาร เช่น น้ำส้มสายชู เจลาติน ใช้ทางค้านการแพทบี้ เช่น ใช้เช็ดแผ่น ใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง ใช้เป็นตัวรีเจนต์ในห้องปฏิบัติการ หรือแม้กระทั่งสามารถนำมาผลิตใบโอดีเซล ได้ซึ่งจะได้ใบโอดีเซล ชนิดเอทิลเอสเตอร์

เอทานอลสามารถผลิตได้จากผลผลิตทางการเกษตรและวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตร ทุกส่วนของพืชสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดินสำหรับผลิตเอทานอลได้ เช่น มันสำปะหลัง อ้อย ข้าวโพด กากน้ำตาล เป็นต้น

เนื่องจากเอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่ผลิตได้จากพืชโดยส่วนใหญ่ ซึ่งเป็นสารไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้น จึงมีความเหมาะสมที่จะนำมาใช้ในกระบวนการผลิตใบโอดีเซลแทนการใช้เมทานอล เนื่องจากเมทานอลเป็นสารเคมีสังเคราะห์ ที่ก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพ หากร่างกายได้รับเข้าไปเป็นจำนวนมาก หรือสะสมในร่างกายเป็นเวลานาน อีกทั้งการส่งเสริมให้ใช้เอทานอลมาผลิตเอทิลเอสเตอร์ช่วยลดการสูญเสียเงินตราต่างประเทศจากการนำเข้าเมทานอล รวมทั้งยังมีส่วนช่วยสร้างความมั่นคงด้านพลังงานและส่งเสริมภาคการเกษตรของประเทศไทยมีความยั่งยืนด้วย

2.6 ข้อดี-ข้อด้อยของใบโอดีเซล

ในการผลิตใบโอดีเซลเพื่อนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนน้ำมันดีเซลมีทั้งข้อดีและข้อด้อย ซึ่งสามารถสรุปได้ดังนี้

2.6.1 ข้อดีของใบโอดีเซล

(1) ประโยชน์ของการใช้ใบโอดีเซลค้านสิ่งแวดล้อม

การใช้ใบโอดีเซลสามารถลดมลพิษในอากาศอันเนื่องมาจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์สมบูรณ์ กรณีอุ่นหารเรือ ได้ทำการทดลองใช้น้ำมันใบโอดีเซลกับเครื่องยนต์ดีเซล พบว่า รถที่ใช้น้ำมันใบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสามารถลดควันดำได้มากกว่าร้อยละ 50 และสามารถลดแก๊สคาร์บอนมอนออกไซด์ (CO) ได้ร้อยละ 20 ลดฝุ่นละออง ได้ร้อยละ 39 ลดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ได้ร้อยละ 99 นอกจากนี้การใช้ใบโอดีเซลทดแทนน้ำมันดีเซลนั้นสามารถลดวงจรชีวิต (Life-Cycle) ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ได้ร้อยละ 78 ซึ่งเป็นผลให้ลดภาวะโลกร้อน

(2) ประโยชน์การใช้ใบโอดีเซลด้านสมรรถนะเครื่องยนต์

การใช้ใบโอดีเซลในเครื่องยนต์จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเผาไหม้ เนื่องจากใบโอดีเซลมีอوكซิเจนผสมอยู่ประมาณร้อยละ 10 ทำให้การผสมระหว่างอากาศกับน้ำมันมีการกระจายตัวอย่างสม่ำเสมอ และเป็นการเพิ่มอัตราส่วนปริมาตรของอากาศต่อน้ำมันได้เป็นอย่างดี (คณะกรรมการธุรกิจการผลิตงาน สภาผู้แทนราษฎร, 2545) จึงทำให้การเผาไหม้ในระบบออกสูบเป็นไปอย่างสมบูรณ์

(3) ประโยชน์การใช้ใบโอดีเซลด้านเศรษฐศาสตร์

ช่วยสร้างงานในชนบทด้วยการสร้างตลาดผลิตงานไว้รองรับผลผลิตทางการเกษตรที่เหลือจากการบริโภค การใช้ใบโอดีเซลสามารถช่วยลดการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศได้มากส่วน ซึ่งในแต่ละปีประเทศไทยสูญเสียเงินตราต่างประเทศเพื่อการนำเข้าน้ำมันดิบกว่า 300,000 ล้านบาท

(4) ประโยชน์การใช้ใบโอดีเซลด้านการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงในประเทศไทย

ประเทศไทยมีสัดส่วนการใช้น้ำมันดิเซลสูงกว่าน้ำมันเบนซินมาก ตลาดน้ำมันดิเซลในประเทศไทยมีมูลค่ามากกว่าน้ำมันเบนซินกว่า 2 เท่า และในอนาคตมีแนวโน้มที่โรงกลั่นอาจจะผลิตน้ำมันดิเซลไม่เพียงพอต่อการใช้ภายในประเทศไทย ดังนั้นการใช้ใบโอดีเซลจึงช่วยลดความไม่สงบดุลของ การผลิตของโรงกลั่นได้ การผสมน้ำมันใบโอดีเซลในอัตราส่วนร้อยละ 1-2 สามารถเพิ่มความหล่อลื่นในน้ำมันดิเซลได้ โดยเฉพาะกรณีที่จะมีการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดิเซล

2.6.2 ข้อด้อยของใบโอดีเซล

- (1) มีจุดบุนและจุดไฟเทสูงกว่าน้ำมันดิเซล
- (2) ปลดปล่อยแก๊สในไตรเจนออกไซด์สูงกว่าน้ำมันดิเซล
- (3) ชื้นส่วนจากยางปืนน้ำมันจะเสื่อมคุณภาพเร็ว
- (4) ค่าพลังงานความร้อนต่ำกว่าน้ำมันดิเซลร้อยละ 10

การแก้ไขข้อด้อยเหล่านี้อาจกระทำการทดสอบกับน้ำมันดิเซล เช่น การผสมน้ำมันดิเซลร้อยละ 80 กับใบโอดีเซลร้อยละ 20 (<http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th>)

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Marchetti และคณะ (2007) ได้ทำการศึกษาการผลิตเอทิลเอสเตอร์ด้วยปฏิกิริยา เอสเตอริฟิเคชันของน้ำมันพืชใช้แล้วที่มีกรดไขมันอิสระสูง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิชพันธุ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการศึกษา คือ Dowex monosphere 550 A resin น้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิน ประกอบด้วยกรดไขมันอิสระ (FFA) ร้อยละ 10 โดยนำหนักจากการทดลองพบว่าเรซินเป็นทางเลือกที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน เพราะตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท Dowex monosphere 550 A resin ให้ทั้ง Conversion และอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ดี สำหรับการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจะส่งผลให้ Conversion สูงขึ้น การเปลี่ยนแปลงปริมาณกรดไขมันอิสระ และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ไม่ได้ส่งผลมากนักต่อ Conversion ส่วนการเพิ่มอัตราส่วนเชิงโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน จะส่งผลให้ Conversion เพิ่มสูงขึ้นด้วย ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลอง คือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 45°C อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างเอทานอลต่อน้ำมัน คือ 6.13:1 ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 10.68 wt.% และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.27 wt.% ของน้ำมัน ซึ่งได้ Conversion ประมาณ 80 % และถ้าหากนำเรซินที่ใช้แล้วถูกนำกลับมาใช้อีก จะส่งผลให้ได้ Conversion น้อยกว่า 25 % ซึ่งไม่เป็นที่ต้องการดังนั้นถ้าต้องการเพิ่ม Conversion จะต้องนำเรซินมา regenerate หลังจากแต่ละการทดลอง

Wang และคณะ (2007) ศึกษาการผลิตเมทิลเอสเตอร์จากน้ำมันปรงอาหารใช้แล้ว (WCO) ด้วยกระบวนการสองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกเป็นการลดกรดไขมันอิสระให้มีค่าน้อยกว่า 0.5 wt.% ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเฟอริกซัลเฟต ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิชพันธุ์ โดยมีประสิทธิภาพที่ดีต่อกระบวนการอสเตรอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันปรงอาหารใช้แล้ว เมื่อเปรียบเทียบกับกรดซัลไฟริก พบว่าเฟอริกซัลเฟต ง่ายในการแยกออกจากปฏิกิริยา เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม และไม่ต้องการอุปกรณ์ที่มีราคาสูงในการป้องกันการกัดกร่อน จากการทดลองพบว่า ในขั้นตอนแรก สภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 95°C ปริมาณเฟอริกซัลเฟต 2 wt.% อัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อไตรกลีเซอไรด์ คือ 1:1 หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์จากขั้นตอนแรกเข้าสู่กระบวนการทารานส์อสเตรอริฟิเคชัน โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าอัตราส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปรงอาหารใช้แล้วท่ากับ 6:1 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1 wt.% ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 65°C ได้ Conversion ของกรดไขมันอิสระ 97 % ซึ่งข้อดีของการผลิตเมทิลเอสเตอร์แบบสองขั้นตอน คือ มีประสิทธิภาพสูง และสามารถลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตเมทิลเอสเตอร์ที่ใช้น้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูงเป็นวัตถุดิน

Issariyakul และคณะ (2006) ศึกษาการผลิตเอทิลเอสเตอร์ด้วยปฏิกิริยาtransesterification ของ Waste fryer grease (WFG) ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) 1% โดยน้ำหนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลของอุตสาหกรรมต่อน้ำมัน คือ 6:1 และศึกษาที่อุณหภูมิ 60 °C พบว่าหลังจากทำปฏิกิริยาtransesterification ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่เกิดการแยกชั้นระหว่างเอทิลเอสเตอร์กับกลีเซอริน ดังนั้นจึงได้แยกกลีเซอรินออกจากเฟสเอทิลเอสเตอร์โดยมีการเติมกลีเซอรินบริสุทธิ์ลงไป 1-2 กรัม แล้วกวนเป็นเวลา 15 นาที เพื่อให้กลีเซอรินบริสุทธิ์ไปเหนี่ยวนำให้กลีเซอรินที่อยู่ในเฟสเอทิลเอสเตอร์ตกลงมา หลังจากนั้น เอทิลเอสเตอร์จะถูกล้างด้วยน้ำร้อนเพื่อกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของแอดกอชอล์และน้ำที่ปนเปื้อนอยู่จะถูกกำจัดด้วย BUCHI rotavapor ที่อุณหภูมิ 90 °C เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง

Noiroj และคณะ (2008) ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเมทิลเอสเตอร์ด้วยปฏิกิริยาtransesterification ของน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิชพันธุ์ คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์บนตัวรองรับ 2 ชนิด คือ อะลูมินา (Al_2O_3) และ ซิโอลีต์ชนิด Y (NaY) จากงานวิจัยพบว่า สภาวะที่เหมาะสม คือ 25%KOH/ Al_2O_3 , และ 10%KOH/NaY โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็น 3 wt.% และ 6 wt.% เทียบกับน้ำมันปาล์ม ตามลำดับ อัตราส่วนของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ได้ผลผลิตของเมทิลเอสเตอร์สูงถึง 91.07 %

การผลิตเอทิลเอสเตอร์ด้วยน้ำมันปาล์มดิบ ต้องมีปัจจัยต่างๆ ที่ทำให้คุณสมบัติของเอทิลเอสเตอร์มีคุณภาพ จากการวิจัย Marchetti และคณะ (2007) ทำให้ทราบถึงปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อการผลิตเอทิลเอสเตอร์ เช่น การเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วนเชิงโมลระหว่างอุตสาหกรรมต่อน้ำมัน ทำให้ %Conversion เพิ่มสูงขึ้น แต่การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ส่งผลกระทบนักต่อ %Conversion และจากการวิจัย Noiroj และคณะ (2008) พบว่า สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิชพันธุ์มาใช้ในการผลิตเมทิลเอสเตอร์ได้เช่นกัน เนื่องจากการใช้น้ำมันปาล์มดิบเป็นสารตั้งต้นมีกรดไขมันอิสระสูง จึงศึกษาางานวิจัยของ Wang และคณะ (2007) ซึ่งเป็นการผลิตเมทิลเอสเตอร์แบบสองขั้นตอน และปัญหาที่พบจากการผลิตเอทิลเอสเตอร์ คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่เกิดการแยกชั้นระหว่างเอทิลเอสเตอร์กับกลีเซอริน ดังนั้นจึงศึกษาางานวิจัย Issariyakul และคณะ (2006) ในการแก้ปัญหาการแยกกลีเซอริน ออกจากเอทิลเอสเตอร์มาใช้ในการทดลอง ซึ่งจากการศึกษาางานวิจัยข้างต้นคาดว่าสามารถนำข้อมูลและหลักการมาประยุกต์ใช้ในการทดลองต่อไป

2.8 การหาร้อยละการเปลี่ยน (%Conversion)

ในทางปฏิบัติหรือในทางอุตสาหกรรมที่เกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมี จะพบว่าปฏิกิริยาไม่ได้ถูกดำเนินไปจนกระทั่งสารตั้งต้นที่เข้าทำงานปฏิกิริยาได้ถูกใช้ไปอย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงมีเกณฑ์กำหนดว่าปฏิกิริยานั้น ๆ มีการเปลี่ยนแปลงเท่าใด โดยจะใช้ร้อยละการเปลี่ยน หรือ %Conversion เป็นตัวกำหนด ในงานวิจัยนี้จะใช้ %Conversion ของกรดไขมันอิสระ (FFA) เป็นตัวกำหนด ซึ่งคำนวณได้จาก

$$\% \text{Conversion ของ FFA} = \frac{\text{จำนวนโมลของ FFA ที่ทำปฏิกิริยา}}{\text{จำนวนโมลของ FFA ที่ป้อนเข้า}} \times 100 \quad (4)$$

หรือ

$$\% \text{Conversion ของ FFA} = \frac{n_1 - n_2}{n_1} \times 100 \quad (5)$$

เมื่อ n_1 คือ จำนวนโมลของ FFA ที่เข้าระบบ
 n_2 คือ จำนวนโมลของ FFA ที่ออกจากระบบ

บทที่ 3

วัสดุ อุปกรณ์และวิธีการ

3.1 วัสดุ

3.1.1 วัตถุดิน คือ น้ำมันปาล์มดิน นำมานาจากสถานวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและพืชน้ำมัน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ วิทยาเขตหาดใหญ่ โดยถักษณะภายนอก มีสีเข้มและมีลักษณะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง

3.1.2 สารเคมี

- (1) เอทานอล (C_2H_5OH) commercial grade.
- (2) กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) A.R., code no. 1.00731, Merck.
- (3) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (KOH) A.R., code no. 3162-19, J.T.Baker.
- (4) แอมเบอร์ลิส 15 (Amberlyst 15) A.R., code no. 53702, Fluka.
- (5) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al_2O_3) Riedel-de Haen AG-30926 seelze.
- (6) ถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) commercial grade.

3.2 อุปกรณ์

3.2.1 เครื่องมือวิเคราะห์

(1) เครื่องมือวิเคราะห์ Thin Layer Chromatography/Hydrogen Flame Ionization Detection (TLC/FID), Iatroscan Model MK-6s เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่ใช้สำหรับแยกองค์ประกอบของสารเนื้อเดียวที่มีองค์ประกอบของสารตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ละลายในของเหลวเดียวกัน โดยอาศัยหลักการว่า สารแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายต่างกัน และมีสมบัติในการซึมผ่านตัวกรดซับบางชนิดต่างกัน ดังนั้นเครื่องมือวิเคราะห์ TLC/FID จึงประกอบด้วยส่วนสำคัญ 2 ส่วน คือ ตัวกรดซับและตัวทำละลาย การใช้ TLC/FID แยกสารเนื้อเดียวนิดเดียวกัน แต่ใช้ตัวกรดซับหรือตัวทำละลายต่างกัน อาจทำให้ผลที่ได้ต่างไปด้วย ซึ่งสารที่ถูกกรดซับได้น้อยจะ

เคลื่อนที่ไปได้ไก สารที่ถูกดูดซับได้มากจะเคลื่อนที่ไปได้ไกล โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ TLC/FID ที่ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(2) เครื่องมือวิเคราะห์หาปริมาณน้ำในสารตัวอย่าง (Karl Fisher) เป็นเครื่องวัดปริมาณน้ำตัวอย่าง โดยฉีดสารตัวอย่างลงไปในสารละลายไอโอดีต ทำให้ไอโอดีตเกิดการสูญเสียอิเล็กตรอนให้แก่สารละลายแคลโนโลไทด์ ซึ่งในสารละลายแคลโนโลไทด์จะมีไฮโดรเจนไอออนอยู่ทำให้มีอิออนรับอิเล็กตรอนจะถูกดึงเข้าไปในแก๊สไฮโดรเจน ซึ่งเครื่อง Karl Fisher นี้จะวัดปริมาณน้ำจากปริมาณอิเล็กตรอนที่ไอโอดีตสูญเสียไป โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ Karl Fisher ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

3.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาแสดงดังภาพประกอบที่ 2 ซึ่งประกอบด้วย

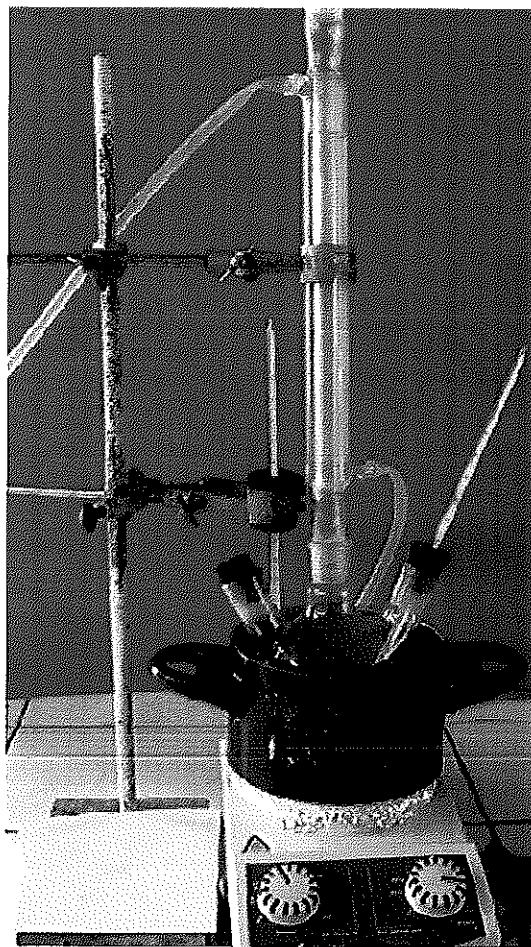
- (1) Reactor (ขวดสามกอก) ขนาด 500 ml ใช้สำหรับรองรับสารที่จะทำปฏิกิริยา
- (2) Reflux Condenser ใช้สำหรับให้เอทานอลที่ระเหยควบแน่นกลับไปยัง

Reactor

- (3) เทอร์โมมิเตอร์ใช้สำหรับวัดอุณหภูมิใน Reactor
- (4) Magnetic bar
- (5) ขาตั้ง ใช้สำหรับยึดจับ Reflux Condenser
- (6) Hot plate

3.2.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

- (1) บีเวร์ต
- (2) หลอดหยด
- (3) บีกเกอร์
- (4) ขวดวัดปริมาตร (Volumetric flask)
- (5) งานแพะเชือ
- (6) ข่องตักสาร
- (8) แท่งแก้วคน
- (9) โถดูดความชื้น (Desiccators)



ภาพประกอบที่ 2 แสดงอุปกรณ์การทดลอง

3.3 วิธีการศึกษา

3.3.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

(1) นำ Al_2O_3 ไปอบไว้ที่ อุณหภูมิ 70°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมงแล้วนำมาเก็บไว้ใน โถดูดความชื้น จนกระทั้งสารเย็นตัว

(2) นำ Al_2O_3 ไปหา Wetness Point โดยทำการทดลองตัวอย่างละ 3 กรัม แล้วนำมา หาค่าเฉลี่ย

(3) ทำการคำนวณหาปริมาตรของสารละลายที่ต้องใช้ต่อสารทั้งหมด ที่เปอร์เซ็นต์ H_2SO_4 ต่าง ๆ กัน โดยการทดลองนี้ใช้ที่ 10%, 20%, 30%, 40%, 45% และ 50% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ โดย น้ำหนัก

(4) เตรียมสารละลายน้ำ H_2SO_4 ที่แต่ละ % H_2SO_4 ซึ่งมีปริมาตรเท่ากับปริมาตรที่ Wetness Point ของแต่ละ % H_2SO_4 นั้น ๆ

(5) ทำการหยดสารละลายน้ำ H_2SO_4 ลงบน Al_2O_3 ตาม % H_2SO_4 ที่กำหนดไว้

(6) นำไปอบที่ 70°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง

(7) เก็บสารตัวอย่างไว้ในถ้วยความซึ้ง เพื่อป้องกันความซึ้ง

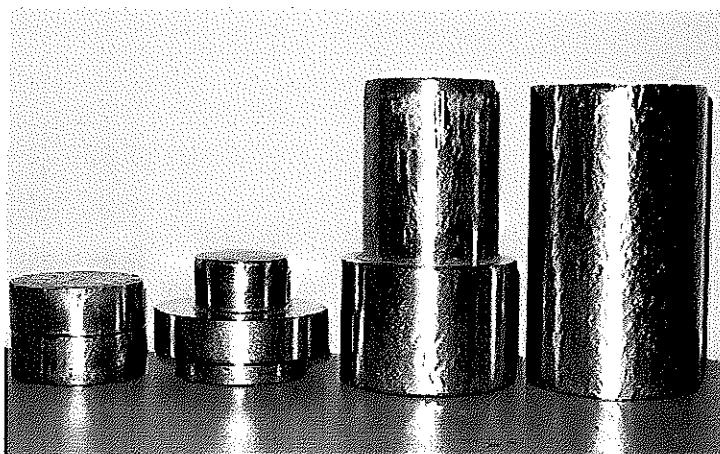
(8) นำตัวเร่งปฏิกิริยาไปอัด

(9) นำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์ด้วย XRD, FT-IR, SEM และ BET

สำหรับ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Activated Carbon}$, $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Amberlyst 15}$, $\text{KOH}/\text{Activated Carbon}$ และ $\text{KOH}/\text{Amberlyst 15}$ ทำการหาจุด Wetness Point และทำการเตรียม เช่นเดียวกับ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ แต่ไม่ผ่านการอัดเนื่องจาก Activated Carbon เป็นผงถ่านมีลักษณะเป็นอนุภาคเล็กๆ และ Amberlyst 15 เป็นเรซินอนุภาคเล็กๆ ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็ง

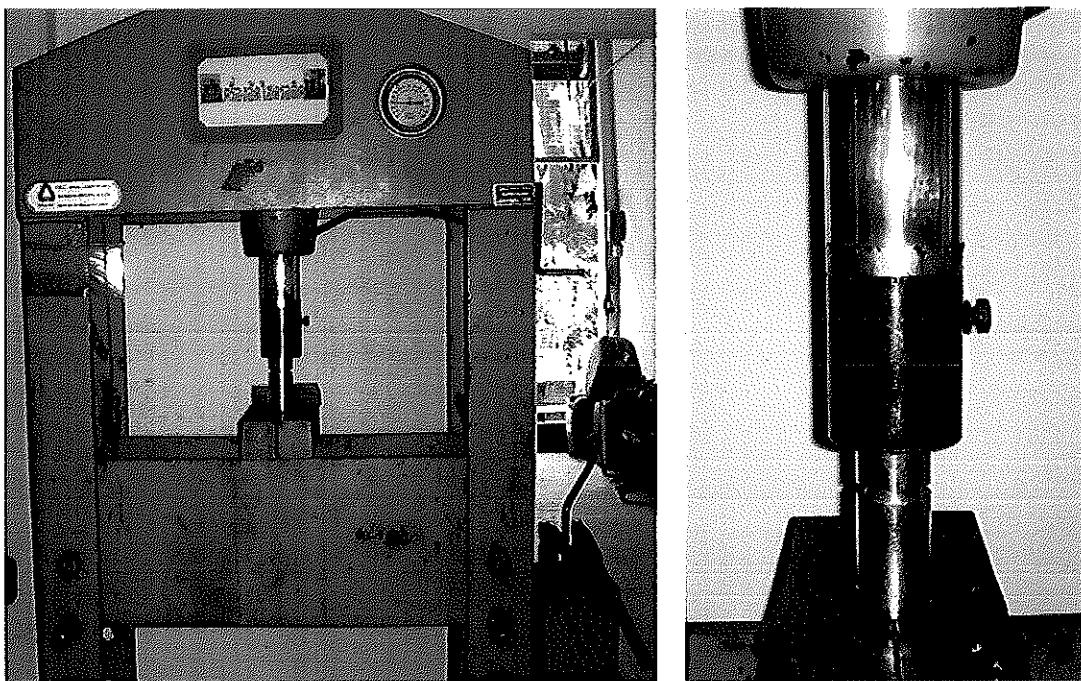
3.3.2 ขั้นตอนการอัดตัวเร่งปฏิกิริยา

(1) นำผงตัวเร่งปฏิกิริยาใส่ในเบ้าอัด แล้วปิดฝาดังภาพประกอบที่ 3



ภาพประกอบที่ 3 แสดงเบ้าอัดตัวเร่งปฏิกิริยา

(2) อัดด้วยความดันประมาณ 50 Ton/in^2 ให้คงที่เบ้าอัด โดยใช้เครื่องอัดไฮดรอลิก (Hydraulic Press) ใช้เวลาในการอัดประมาณ 30 นาที



ภาพประกอบที่ 4 แสดงเครื่องอัดไฮดรอลิก

- (3) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแผ่นออกจากเม้าอัด แล้วทำให้แตก
- (4) นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกไปร่อนตะแกรง (20/42 Mesh) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเท่า ๆ กันขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากสมการ

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

เมื่อ

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

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

$$\bar{D}_{pi} = \text{ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคที่ผ่านตะแกรง } i+1 \text{ แต่ถ้างบูรณาคุณภาพ } i$$

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

ดังนั้น ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคที่ใช้ เท่ากับ 0.592 มิลลิเมตร

3.3.3 ศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิคต่างๆ

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

(2) เครื่องมือวิเคราะห์ Scanning Electron Microscope (SEM) JEOL JSM-5800LV, Highvacuum mode เป็นกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราดที่ใช้ในการศึกษาลักษณะโครงสร้าง หรือองค์ประกอบของพื้นผิวโดยอาศัยการภาดของลำอิเล็กตรอนไปบนผิววัสดุแทนการใช้แสงธรรมชาติ ซึ่งจะทำให้มีกำลังขยายสูงกว่ากล้องจุลทรรศน์ธรรมชาติ โดยสามารถขยายภาพได้มากกว่า 1,000 เท่า จนถึงระดับ 100,000 เท่าขึ้นไป โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ SEM ที่ สูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(3) เครื่องมือวิเคราะห์ Fourier-transformed infrared spectrophotometer (FT-IR) Pellet (KBr), EQUINOX55, Bruker, Germany เป็นเครื่องมือวิเคราะห์ที่นำไฟฟ้าชั้นของสารประกอบ เป็นเทคนิคการกระตุ้นสารด้วยพลังงานแสงช่วงแสงอินฟราเรด (infrared light) ที่ความยาวคลื่นต่าง ๆ เป็นอีกเทคนิคหนึ่งที่สามารถบอกหมู่พังก์ชันคร่าว ๆ ในสารที่ไม่ทราบว่าเป็นสารอะไร เช่นสารที่วิเคราะห์นี้อาจจะมี หมู่ hydroxyl (-OH) methyl (-CH₃) หรือ carbonyl (-CO) แต่ถ้าจะใช้เทคนิคนี้ในการระบุว่าเป็นสารชนิดใด ต้องนำผลที่ได้ซึ่งเป็นスペกตรัม (spactrum) ของสารนั้นไปเทียบกับスペกตรัมของสารที่ทราบอยู่แล้ว (reference) ถ้ามีスペกตรัมเหมือนกันก็จะเป็นสารเดียวกัน โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ FT-IR ที่ สูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

(4) เครื่องมือวิเคราะห์ Brunauar-Emmett-Teller Method (BET) เป็นเครื่องมือวิเคราะห์พื้นที่ผิวและขนาดของรูพรุน หลักการคือใช้อินเนร์ตแก๊ส เข่น ในไตรเจนเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวบนผิwtawoyangที่ทดสอบโดยการจัดเรียงของโมเลกุลของไนโตรเจนเป็นแบบชั้นเดียว (monolayer) ซึ่งการอัดในไตรเจนเข้าไปบนพื้นที่ผิวของตัวอย่างที่ทดสอบนั้น คือขั้นตอนการสร้างไอโซเทرم (Isotherm table) จนกระทั่งสักส่วนระหว่างความดันของไนโตรเจนในหลอดตัวอย่าง กับในหลอดอ้างอิง (P/P_0) = 0.2 โดยใช้เครื่องมือวิเคราะห์ BET ที่ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

3.3.4 ศึกษาปัจจัยในการผลิตเอทิลเอสเตอร์จากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน

(1) ศึกษา %Conversion ของ FFA ที่ทำปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มดิบกับเอทานอลในสภาวะต่าง ๆ โดยการเปลี่ยนแปลงเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกรดชัลฟิวริกที่อยู่บนตัวรองรับต่าง ๆ อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยา

(2) ศึกษาปัจจัยที่มีต่อการลด FFA จากน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน โดยนำน้ำมันปาล์มดิบ ตัวเร่งปฏิกิริยาและเอทานอลที่จะทำการศึกษาใส่ลงในขวดก้นกลมต่อเข้ากับชุดการทดลอง ให้ความร้อนและมีการกวนตลอดการทดลอง

(3) นำปัจจัยที่เหมาะสมที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4/Al_2O_3 , $H_2SO_4/$ Activated carbon และ $H_2SO_4/Amberlyst\ 15$ มาทำการใช้ช้าเพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำกลับมาใช้ใหม่

3.3.5 ศึกษาปัจจัยในการผลิตเอทิลเอสเตอร์จากปฏิกิริยากรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

(1) นำน้ำมันปาล์มดิบที่มี FFA < 1 wt.% จากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันเข้าสู่ปฏิกิริยากรานส์เอสเตอริฟิชัน

(2) ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อ %Ethyl Ester และ %Yield ของเอทิลเอสเตอร์ที่ทำปฏิกิริยากรานส์เอสเตอริฟิชันระหว่างน้ำมันปาล์มดิบกับเอทานอลในสภาวะต่าง ๆ

3.3.6 สภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน

(1) เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกรดชัลฟิวริกบนตัวรองรับต่าง ๆ ที่แตกต่างกัน 6 ค่า คือ 10%, 20%, 30%, 40%, 45% และ 50 wt.%

(2) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 ค่า คือ 20%, 25%, 30%, 35% และ 40% โดยน้ำหนักของปริมาณน้ำมันปาล์มดิบ

(3) อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบ (CPO) ต่อเอทานอล ที่แตกต่างกัน 5 ค่า โดยใช้อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอลเป็น 1:6, 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:30

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

(5) เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ค่า คือ 30, 60, 90, 120 และ 150 นาที

ในการทดลองเริ่มต้น ทำการทดลองเพื่อหาเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกรดชัลฟิวริกบนตัวรองรับที่เหมาะสม โดยกำหนดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยาให้มีค่าคงที่และทำการเปลี่ยน

เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริกบนตัวรองรับ เมื่อได้เปอร์เซ็นต์ที่เหมาะสมแล้วจะทำการศึกษาผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา กำหนดให้อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบ ต่อ เอทานอล อุณหภูมิ เวลาในการทำปฏิกิริยา และเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริกบนตัว รองรับคงที่ ทำการเปลี่ยนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นทำการทดลองเพื่อคุณภาพของอัตราส่วน เชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล โดยใช้เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริกบนตัว รองรับ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ใน การทดลองที่ผ่านมา โดยใช้อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา คงที่ ทำการทดลอง โดยเปลี่ยนอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล หลังจากนั้น ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยจะใช้เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริก บนตัวรองรับ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา และอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล ใน การทดลองที่ผ่านมา โดยให้เวลาในการทำปฏิกิริยาคงที่ ทำการทดลองโดยการเปลี่ยนอุณหภูมิใน การทำปฏิกิริยา เมื่อได้อุณหภูมิที่เหมาะสมแล้วก็จะทำการทดลองขึ้นต่อไป ก็อ ทำการศึกษาผลของ เวลาในการทำปฏิกิริยา โดยจะใช้ข้อมูลจากผลการทดลองที่ผ่านมาทำการเปลี่ยนเวลาในการทดลอง ซึ่งกระบวนการทดลองแสดงได้ดังตารางที่ 5

นำสาระที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4/Al_2O_3 , $H_2SO_4/$ Activated carbon และ $H_2SO_4/Amberlyst 15$ มาทำการใช้ชี้วัดเพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการนำกลับมาใช้ชี้วัด

ตารางที่ 5 แสดงตารางการทดลองปฏิกิริยาและสเตอริไฟเกชัน

ระยะเวลาในการ ทำปฏิกิริยา(นาที)	อุณหภูมิในการ ทำปฏิกิริยา (°C)	อัตราส่วนเชิงโมล (CPO/Ethanol)	ปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยา (wt.%CPO)	กรดซัลฟิวริก/ ตัวรองรับ (%)
60	60	1:20	20	10
60	60	1:20	20	20
60	60	1:20	20	30
60	60	1:20	20	40
60	60	1:20	20	42*
60	60	1:20	20	45
60	60	1:20	20	50

หมายเหตุ * อุดสูงสุดของ H_2SO_4 ที่สามารถให้กับ Al_2O_3

$X_1 = \%H_2SO_4/\text{ตัวรองรับ}$

ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา(นาที)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)	อัตราส่วนเชิงไมล (CPO/Ethanol)	กรดซัลฟิวริก/ตัวรองรับ (%)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (wt.%CPO)
60	60	1:20	X ₁	20
60	60	1:20	X ₁	25
60	60	1:20	X ₁	30
60	60	1:20	X ₁	35
60	60	1:20	X ₁	40

X₂ = ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (wt.%CPO) ที่เหมาะสม

ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา(นาที)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)	กรดซัลฟิวริก/ตัวรองรับ (%)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (wt.%CPO)	อัตราส่วนเชิงไมล (CPO/Ethanol)
60	60	X ₁	X ₂	1:6
60	60	X ₁	X ₂	1:10
60	60	X ₁	X ₂	1:15
60	60	X ₁	X ₂	1:20
60	60	X ₁	X ₂	1:30

X₃ = อัตราส่วนเชิงไมล (CPO/Ethanol)

ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา(นาที)	กรดซัลฟิวริก/ตัวรองรับ (%)	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (wt.%CPO)	อัตราส่วนเชิงไมล (CPO/Ethanol)	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)
60	X ₁	X ₂	X ₃	60
60	X ₁	X ₂	X ₃	70
60	X ₁	X ₂	X ₃	80

X₄ = อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา(°C)

กรดซัลฟิวริก/ ตัวรองรับ (%)	ปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยา (wt.%CPO)	อัตราส่วนเชิง โนล (CPO/Ethanol)	อุณหภูมิในการ ทำปฏิกิริยา (°C)	ระยะเวลาในการ ทำปฏิกิริยา(นาที)
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	30
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	60
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	90
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	120
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	150

X₅ = ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)

สภาวะที่เหมาะสมจากปฏิกิริยาเօสเตอริฟิเคลชัน

กรดซัลฟิวริก/ ตัวรองรับ (%)	ปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยา (wt.%CPO)	อัตราส่วนเชิง โนล (CPO/Ethanol)	อุณหภูมิในการ ทำปฏิกิริยา (°C)	ระยะเวลาในการ ทำปฏิกิริยา(นาที)
X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅

3.3.7 สภาวะที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เօสเตรอริฟิเคลชัน

(1) ศักยภาพเร่อร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่โหลดบนถ่านกัมมันต์

(2) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ค่า คือ 10%, 20% และ 30% โดยน้ำหนักของปริมาณน้ำมันปาล์มดิน

(3) อัตราส่วนเชิงโนลของน้ำมันปาล์มดินต่อเอทานอลเที่ยวกัน 3 ค่า โดยใช้อัตราส่วนเชิงโนลของน้ำมันปาล์มดินต่อเอทานอลเป็น 1:6, 1:9 และ 1:12

(4) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C

(5) เวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที

ในการทดลองเริ่มต้น ทำการทดลองเพื่อหาเร่อร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์บนถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสม โดยกำหนดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโนลของน้ำมันปาล์มดิน (CPO) ต่อเอทานอล อุณหภูมิ และเวลาในการทำปฏิกิริยา ให้มีค่าคงที่ และทำการเปลี่ยนเร่อร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่โหลดบน

ถ่านกัมมันต์ เมื่อได้เปอร์เซ็นต์ที่เหมาะสมแล้วจะทำการศึกษาผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา กำหนดให้อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิน (CPO) ต่อเอทานอล 1:9 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที (Noiroj และคณะ 2008) ในแต่ละการทดลอง

บทที่ 4

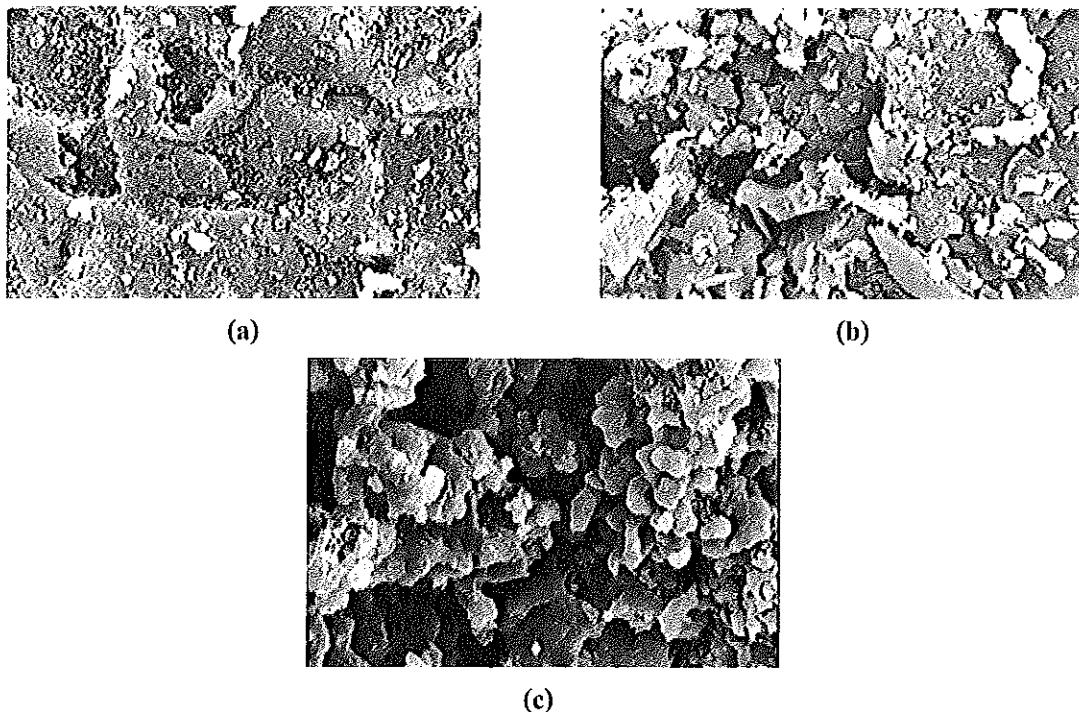
ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 สักษณะและคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตເອທິລເອສເຕອຣຈາກນ້ຳມັນປາດັ່ນຄົບ (Crude Palm Oil) ທີ່ມີກຣດໄຂມັນອີສະປະປະມາຄ 6 wt.% ໂດຍວິທີກາຮັດແບນສອງຫຸ້ນຕອນ ຫຸ້ນຕອນແຮກເປັນກາຮັດໄຂມັນອີສະປະໃໝ່ມີຄ່ານ້ອຍກວ່າ 1 wt.% ດ້ວຍປັກືກີກີຍາເອສເຕອຣີຟີເຄັບ ໂດຍໃໝ່ H_2SO_4/Al_2O_3 , $H_2SO_4/Actiavted carbon$ ແລະ $H_2SO_4/Amberlyst 15$ ເປັນຕົວເຮັດປັກືກີກີຍາທີ່ໃຊ້ຄວາມເຂັ້ມ້າຫຸ້ນກຣດໜີ້ໄວຣີກະຫວ່າງ 10-50 wt.% ເທີບກັບຕ້ວອງຮັບ ແລະ ຫຸ້ນຕອນທີ່ສອງເປັນກາຮັດແບນສອງຫຸ້ນຕອນໄດ້ວິທີກີກີຍາທານສີເອສເຕອຣີຟີເຄັບ ໂດຍໃໝ່ KOH/Al_2O_3 , $KOH/Actiavted carbon$ ແລະ $KOH/Amberlyst 15$ ເປັນຕົວເຮັດປັກືກີກີຍາທີ່ໃຊ້ຄວາມເຂັ້ມ້າຫຸ້ນ ໂພແທສເຊີຍມໄຢຄຣອກໄໃຊດະຫວ່າງ 25-35 wt.% ເທີບກັບຕ້ວອງຮັບ ໂດຍຕົວເຮັດປັກືກີກີຍາວິທີພັນຫຼຸ້ນທີ່ໃຊ້ໃນ 2 ຫຸ້ນຕອນ ທົດສອບໂຄຍແທກນິກ SEM, XRD, FT-IR ແລະ BET ເພື່ອສຶກນາລັກມະພື້ນທີ່ຄົວຂອງຕົວເຮັດປັກືກີກີຍາ ຜົນມາຮັດກອບຂອງຕົວເຮັດປັກືກີກີຍາ ມູນໄຟກໍ່ຫັນຂອງຕົວເຮັດປັກືກີກີຍາ ແລະ ອາຫັນທີ່ຄົວຂອງຕົວເຮັດປັກືກີກີຍາຕາມລຳດັບ ຕົວເຮັດປັກືກີກີຍາທີ່ນໍາມາທົດສອບເລືອກເໜາທະບາງຕົວເທົ່ານັ້ນ ເນື່ອງຈາກໃນງານວິຈัยມີຕົວເຮັດປັກືກີກີຍາຫລາຍຕົວຈຶ່ງເປັນກາຮັດຄ່າໃຊ້ຈ່າຍ ສໍາຫວັນປັກືກີກີຍາເອສເຕອຣີຟີເຄັບເລືອກວິຄະທີ່ເນັພະ $H_2SO_4/Actiavted carbon$ ເນື່ອງຈາກເປັນຕົວເຮັດປັກືກີກີຍາທີ່ເໜາະສນທີ່ສຸດເມື່ອເທີບກັບຕົວອື່ນໆ (ສາມາດດູຮາຍຄະເອີຝຈາກໜ້າຫຼື 4.2.2) ທີ່ມີກຣດໄຂມັນປາດັ່ນຄົບເປັນຕົວເຮັດປັກືກີກີຍາທີ່ໄປ

4.1.1 ລັກມະພື້ນຄົວຂອງຕົວເຮັດປັກືກີກີຍາ

Scanning Electron Microscope (SEM) ເປັນເຖິງການສຶກນາລັກມະພື້ນຄົວຂອງສາຮ ໂດຍທຳການສຶກນາລັກມະພື້ນຄົວຕົວເຮັດປັກືກີກີຍາສອງໜົດຄື່ອ 40% $H_2SO_4/Actiavted carbon$ ສໍາຫວັນປັກືກີກີຍາເອສເຕອຣີຟີເຄັບແລະ 35%KOH/Activated carbon ສໍາຫວັນປັກືກີກີຍາທານສີເອສເຕອຣີຟີເຄັບ ພຸດແສດງດັ່ງການປະກອບທີ່ 5 ພບວ່າ ມີອຸ່ນຸກາຄຸນນາດເລີກມາເກະບນອຸ່ນຸກາຄຂອງດ່ານກົມມັນຕີ ຈຶ່ງຄາດວ່າຈ່າຍເປັນອຸ່ນຸກາຄຂອງ H_2SO_4 ແລະ KOH ຕາມລຳດັບ ອ່າງໄຮກ໌ຕາມຕ້ອງການສອບຢືນຢັນພລເພີ່ມເຕີມດ້ວຍວິທີ XRD ໃນຫຼັກໜັດໄປ

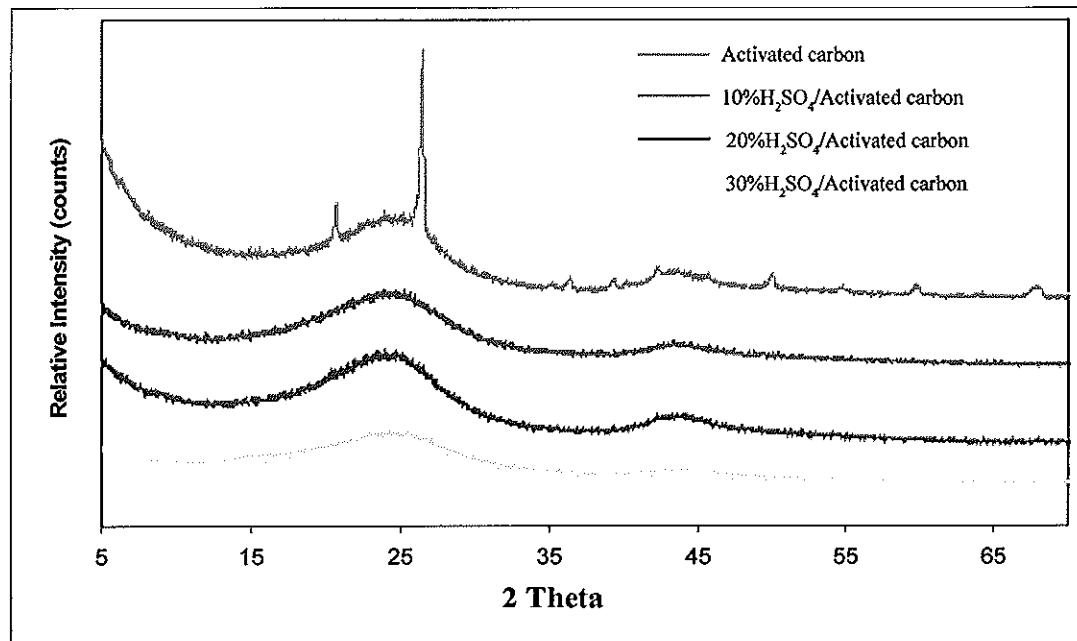


ภาพประกอบที่ 5 แสดงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้เทคนิค SEM กำลังขยาย x 500

(a) Pure Activated carbon, (b) 40% H_2SO_4 /Activated carbon และ (c) 35%KOH/Activated carbon

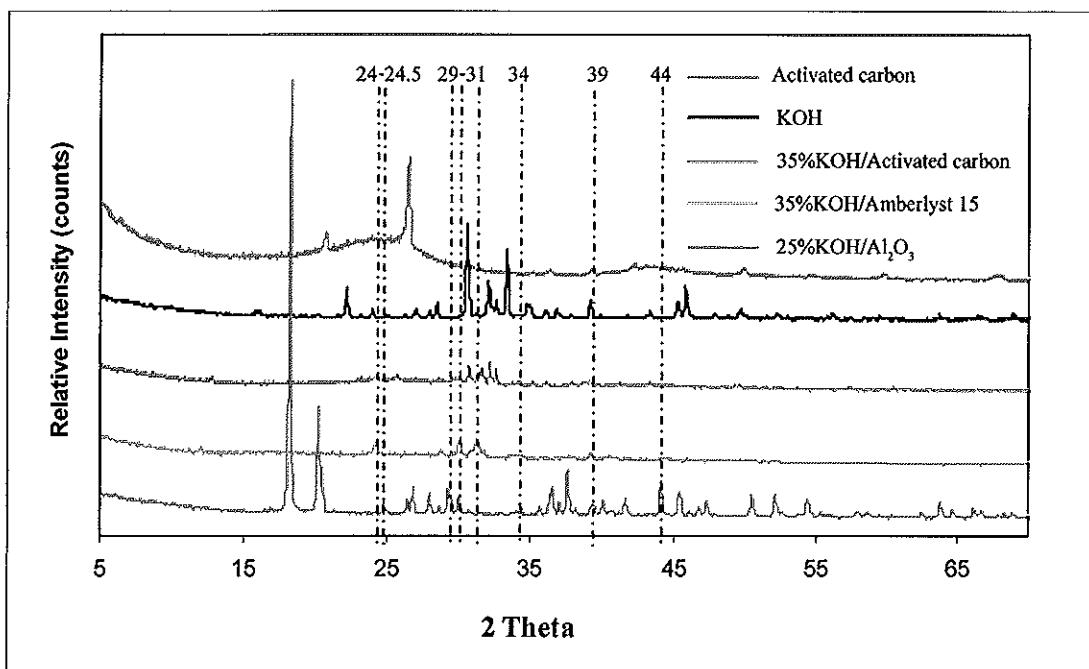
4.1.2 ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา

X-Ray Diffraction (XRD) เป็นการศึกษาชนิดของสารประกอบ จากการทดลองศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4 /Activated carbon ที่เปอร์เซ็นต์ความเข้มข้นกรดซัลฟิวริกระหว่าง 10-30 wt.% สำหรับปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเกชัน ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 6 พบว่า ลักษณะกราฟ (Fingerprint) ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10% H_2SO_4 /Activated carbon, 20% H_2SO_4 /Activated carbon และ 30% H_2SO_4 /Activated carbon ไม่ปรากฏจุดสูงสุดที่มุนองศา (2θ) เนื่องจากกรดซัลฟิวริกมีลักษณะเป็นของเหลว ไม่เป็นผลึก ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นวัสดุอสัมฐาน ซึ่งไม่สามารถยืนยันได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยสารชนิดใดด้วยเทคนิค XRD ดังนั้นจึงต้องทำการศึกษาหน้างานก่อซันของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวด้วยวิธี Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR) (สามารถรายละเอียดจากหัวข้อ 4.1.3)



ภาพประกอบที่ 6 แสดง XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Activated carbon, 10%H₂SO₄/Activated carbon, 20%H₂SO₄/Activated carbon และ 30%H₂SO₄/Activated carbon

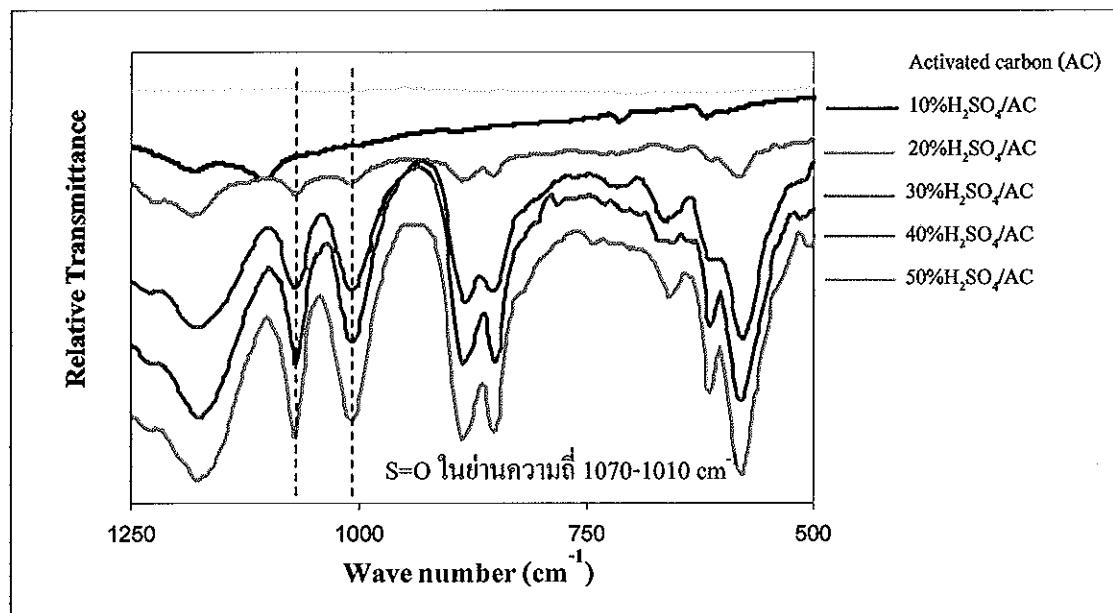
จากการศึกษา XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา KOH, 35%KOH/Activated carbon, 35%KOH/Amberlyst 15 และ 25%KOH/Al₂O₃ สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 7 พบว่า ลักษณะกราฟ (Fingerprint) ของ 35%KOH/Activated carbon, 35%KOH/Amberlyst 15 และ 25%KOH/Al₂O₃ ปรากฏชัดสุดที่มุมองศา (2θ) ไม่ตรงกับ KOH อาจเป็นไปได้ว่า KOH บนตัวรองรับแต่ละชนิดได้เปลี่ยนรูปไปเป็นสารชนิดอื่น ซึ่งผลการทดลองจาก XRD ปรากฏว่า ลักษณะกราฟของ 35%KOH/Activated carbon และ 35%KOH/Amberlyst 15 ที่มุมองศา (2θ) ประมาณ 24°, 30°, 31° และ 39° ซึ่งเป็น Fingerprint ของโพแทสเซียมไฮドเรนคาร์บอนเนต (KHCO₃) ที่มีคุณสมบัติคล้ายน้ำแร่ไม่คล้ายในแอลกอฮอล์และมีค่า pH ประมาณ 8-9 ส่วนลักษณะกราฟของ 25%KOH/Al₂O₃ ที่มุมองศา (2θ) ประมาณ 24.5°, 29°, 34° และ 44° เป็น Fingerprint ของโพแทสเซียมอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ออกไซด์ [K₂(Al₂O(OH)₅)] ที่มีค่า pH ประมาณ 13 (สามารถดูรายละเอียดจากภาคผนวก ก)



ภาพประกอบที่ 7 แสดง XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา Pure Activated carbon, KOH, 35%KOH/Activated carbon, 35%KOH/Amberlyst 15 และ 25%KOH/Al₂O₃

4.1.3 หมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา

เนื่องจาก H₂SO₄/Actiavted carbon ไม่สามารถระบุชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยเทคนิค XRD จึงต้องใช้วิธี Fourier-Transformed Infrared Spectroscopy (FT-IR) เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันของตัวเร่งปฏิกิริยา H₂SO₄/Actiavted carbon โดยศึกษาในช่วงความถี่ 500-1250 cm⁻¹ ผลการวิเคราะห์แสดงดังภาพประกอบที่ 8 พบว่า เลขคู่สี่ในช่วง 1070-1010 cm⁻¹ แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของพันธะ S=O ของซัลเฟต (SO₄²⁻) สอดคล้องกับงานวิจัย Li และคณะ (2008) ศึกษาการกัดกร่อน Cold rolled steel (CRS) ในสารละลาย 1 M H₂SO₄ โดยพบพันธะ S=O ของ SO₄²⁻ ที่เลขคู่สี่ 1032 cm⁻¹ จากการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค FTIR สามารถเขียนขั้นการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์ H₂SO₄/Actiavted carbon ได้ นั่นคือ เมื่อเปอร์เซ็นต์ของ H₂SO₄/Actiavted carbon มากขึ้นจะปรากฏชุดยอดดังกล่าวชัดเจนมากยิ่งขึ้น ซึ่งคาดว่ามีเปอร์เซ็นต์ของซัลเฟตเพิ่มขึ้น



ภาพประกอบที่ 8 แสดงหมู่ฟังก์ชันโดยใช้เทคนิค FT-IR Spectroscopy ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Activated carbon}$ ที่แต่ละความเข้มข้น

4.1.4 พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ BET

หลังจากนำตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Actiavted carbon}$ ทั้งหมดไปวัดพื้นที่ผิวโดยใช้ เทคนิค BET ได้ผลการทดลองตามตารางที่ 6 พบว่า พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์ลดลงเมื่อทำการเพิ่ม ความเข้มของกรดซัลฟิวริก เนื่องจากปริมาณกรดซัลฟิวริกที่เพิ่มขึ้นไปทำลายโครงสร้างของ ถ่านกัมมันต์ทำให้พื้นที่ผิวไม่โกรหอร์ (Micropore) ลดลง จึงส่งผลให้พื้นที่ผิวรวมลดลง

ตารางที่ 6 แสดงพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิวรวม (m^2/g)	พื้นที่ผิว (Micropore) (m^2/g)
Activated carbon	1278	222
10% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Actiavted carbon}$	397	123
20% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Actiavted carbon}$	117	49.3
30% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Actiavted carbon}$	25	20.3
40% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Actiavted carbon}$	9	9.4

จากการศึกษาคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด สามารถสรุปดังตารางที่ 7

ตารางที่ 7 สรุปผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD และ FT-IR

ตัวเร่งปฏิกิริยา	XRD	FT-IR
ปฏิกิริยาอะสเทอโรฟีเคลชัน		เลขคลื่นในช่วง 1070-1010 cm^{-1} แสดงหนู่ฟิงก์ชัน S=O ของซัลเฟต
10% H_2SO_4 /Actiavted carbon	ไม่สามารถยืนยันผลได้เนื่องจากเป็นวัสดุอสัมฐาน	
20% H_2SO_4 /Actiavted carbon		
30% H_2SO_4 /Actiavted carbon		
ปฏิกิริยาทรายส์อะสเทอโรฟีเคลชัน		
KOH	KOH*	
35%KOH/Activated carbon	KOH เป็นรูปไปเป็น KHCO_3 **	ไม่ได้ทำการศึกษา
35%KOH/Amberlyst 15	KOH เป็นรูปไปเป็น KHCO_3	
25%KOH/ Al_2O_3	KOH เป็นรูปไปเป็น $[\text{K}_2(\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_5)]^{***}$	

หมายเหตุ *KOH, pH = 14 ** KHCO_3 , pH = 8 *** $[\text{K}_2(\text{Al}_2\text{O}(\text{OH})_5)]$, pH = 13

4.2 การผลิตเอทิลอะสเทอโรจาน้ำมันปาล์มดิน

4.2.1 การศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดินที่ใช้ในการผลิตเอทิลอะสเทอโร

ทำการศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มดินโดยการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค Thin Layer Chromatography (TLC) ผลการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 8

ตารางที่ 8 องค์ประกอบน้ำมันปาล์มดิบจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค TLC

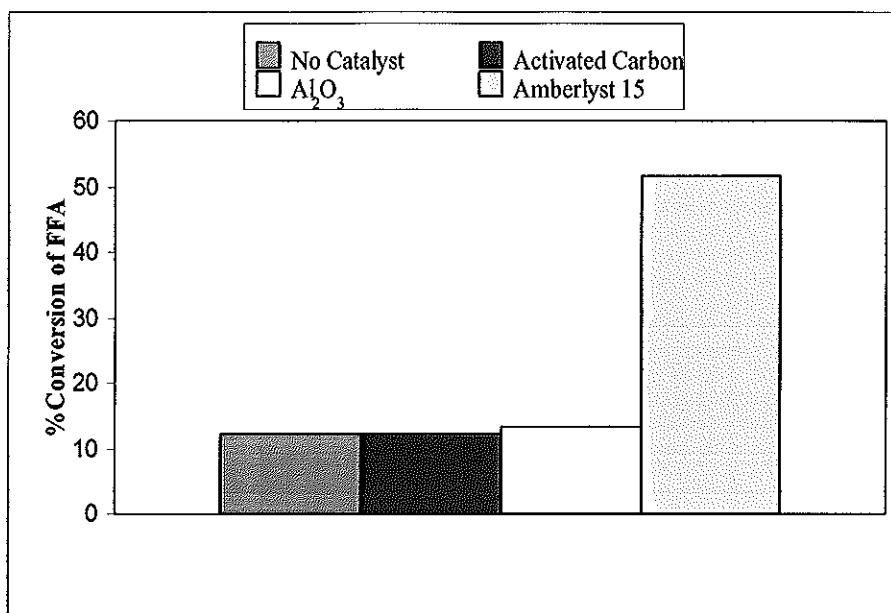
องค์ประกอบน้ำมันปาล์มดิบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	
	จากการทดลอง	สูนย์วิจัยปาล์มน้ำมัน สุราษฎร์ธานี
กรดไขมันอิสระ	5.19	3-5
โมโนกลีเซอโรร์	0.82	
ไดกเลอโรร์	2.04	
ไตรกลีเซอโรร์	91.95	95

4.3 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน

เป็นการศึกษาผลของปัจจัยต่าง ๆ ต่อ %Conversion ของกรดไขมันอิสระ (FFA) ในปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน

(1) ผลของตัวรองรับ

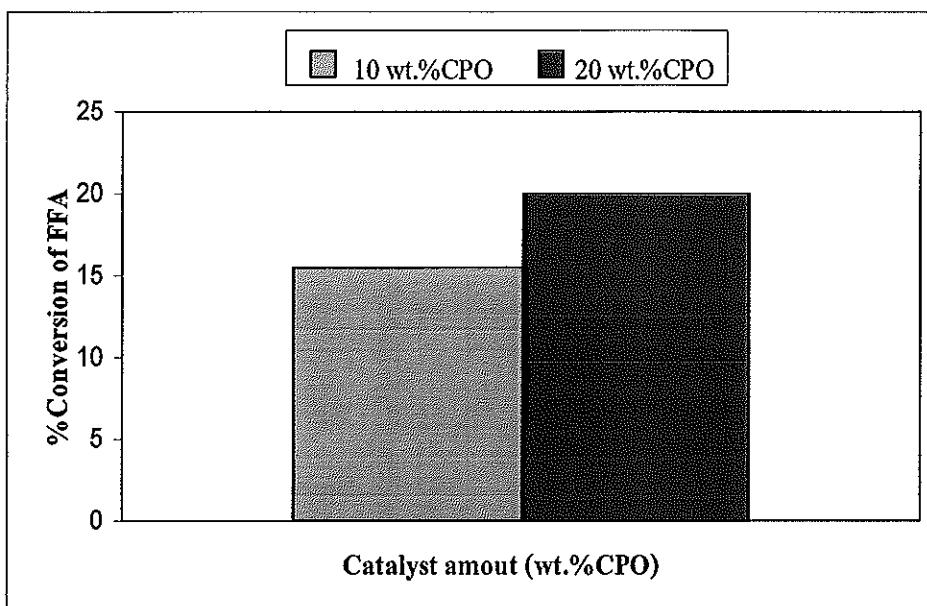
ทำการทดลองเพื่อทดสอบผลของตัวรองรับแต่ละชนิดในการทำปฏิกิริยา โดยทำการทดลองที่สภาพะเดียวกัน ที่ปริมาณตัวรองรับ 20 wt.% เทียบกับ CPO อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มต่ออาหารอล 1:20 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ผลการทดลองแสดงดังภาพประกอบที่ 9 จากการทดลองพบว่า ตัวรองรับ Al_2O_3 และ Activated carbon มีผลในการเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก เมื่อจาก %Conversion ของกรดไขมันอิสระ ที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับการทำปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวรองรับ ส่วนตัวรองรับ Amberlyst 15 ให้ %Conversion ของกรดไขมันอิสระประมาณ 55 % เมื่อจาก Amberlyst 15 มีฤทธิ์เป็นกรดจึงส่งผลให้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันเกิดเพิ่มมากขึ้น



ภาพประกอบที่ 9 แสดง %Conversion ของกรดไขมันอิสระกับตัวองรับแต่ละชนิด ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงไมล CPO:ethanol ที่ 1:20 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C และ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

(2) ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (การทดลองเบื้องต้น)

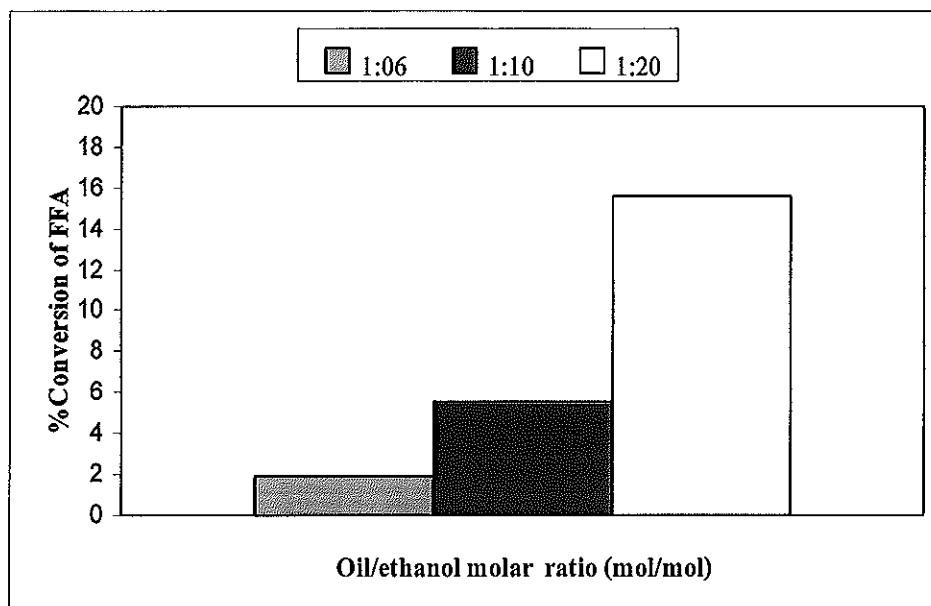
เนื่องจากในตอนเริ่มแรกไม่ทราบปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการทดลอง จึงทำการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบื้องต้น สาขาวิชาน้ำมันปาล์มคิดต่อเอทานอล 1:20 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C และ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาคือ 10 wt.% และ 20 wt.% เทียบกับCPO ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 10 จากการทดลองพบว่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% เทียบกับCPO ให้ %Conversion ของกรดไขมันอิสระมากกว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 wt.% เทียบกับCPO ดังนั้นจึงเลือกใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 20 wt.% เทียบกับ CPO ในการทดลองต่อไป



ภาพประกอบที่ 10 แสดง %Conversion ของกรดไขมันอิสระกับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา $20\%H_2SO_4/Al_2O_3$ อัตราส่วนเชิงโมล CPO:ethanol 1:20 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

(3) ผลของอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล (การทดลองเบื้องต้น)

ทำการทดลองเบื้องต้นเพื่อศึกษาอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอลที่ 1:6, 1:10 และ 1:20 ด้วย $20\%H_2SO_4/Al_2O_3$ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% เพียงกับ CPO อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 11 จากการทดลองพบว่า ที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอลเป็น 1:20 สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระได้มากที่สุด ดังนั้นอัตราส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมที่ใช้ในการทดลองในขั้นตอนต่อไป คือ อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:20



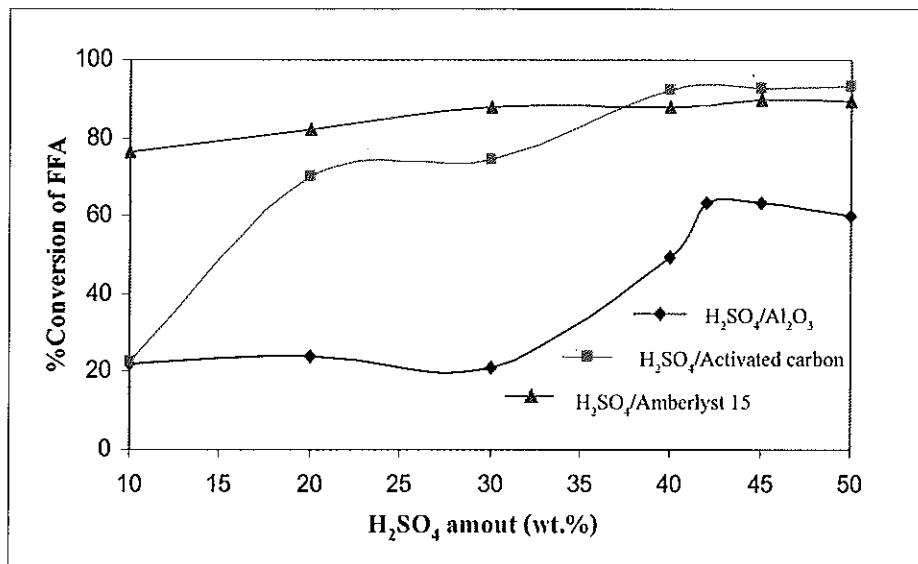
ภาพประกอบที่ 11 แสดง %Conversion ของกรดไขมันอิสระกับอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์ม ดีบต่อเอทานอล ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา $20\% \text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

(4) ผลของปริมาณการให้อด H_2SO_4 บน ตัวรองรับแต่ละชนิดต่อ %Conversion

ของ FFA

การทดลองเบื้องต้นเพื่อออกแบบการทดลอง ซึ่งสนใจในส่วนของเปอร์เซ็นต์ H_2SO_4 บน Al_2O_3 , Activated carbon และ Amberlyst 15 โดยศึกษาปริมาณ H_2SO_4 ระหว่าง 10-50 wt.% เทียบกับตัวรองรับแต่ละชนิด ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 12 จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Activated carbon}$ และ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Amberlyst 15}$ เมื่อเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ H_2SO_4 เพิ่มขึ้น % Conversion ของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นด้วย แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ เมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ H_2SO_4 มากกว่า 42 พ布ว่าให้ %Conversion ของกรดไขมันอิสระลดลง อาจเนื่องจากปริมาณ H_2SO_4 ที่มากเกินไปทำลายโครงสร้างพูนของอะลูมินาทำให้พื้นที่ผิวบางส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลง เช่นกัน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Xie และ Li (2006) ที่ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอตเตอร์ฟิลชันจากน้ำมันพืชและเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไอกไอคลีบันอะลูมินา ($\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$) พ布ว่า เมื่อเพิ่มเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ $\text{K}/\text{Al}_2\text{O}_3$ มากราว 35 ทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง เช่นกัน ดังนั้นเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของ H_2SO_4 บนตัวรองรับต่างๆ ที่เหมาะสมที่จะนำไปทำการทดลอง

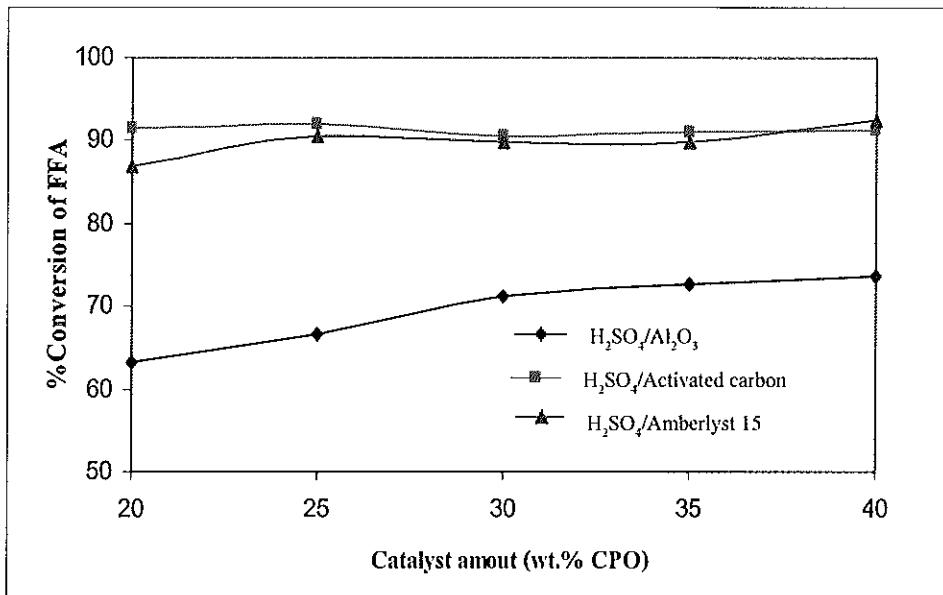
ขั้นตอนต่อไปคือ 42% H_2SO_4/Al_2O_3 , 40% $H_2SO_4/Activated carbon$ และ 30% $H_2SO_4/Amberlyst 15$ โดยประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา 40% $H_2SO_4/Activated carbon$ ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา 30% $H_2SO_4/Amberlyst 15$



ภาพประกอบที่ 12 แสดง %Conversion ของกรดไขมันอิสระกับเบอร์เช่นต์ไฮดรอเจน化 H_2SO_4 , ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมล CPO:ethanol 1:20 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที (a) ◆ H_2SO_4/Al_2O_3 , (b) ■ $H_2SO_4/Activated carbon$ และ (c) ▲ $H_2SO_4/Amberlyst 15$

(5) ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ %Conversion ของ FFA

ศึกษาน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 20-40 wt.% เทียบกับCPO ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 13 พบว่า การเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 42% H_2SO_4/Al_2O_3 มากกว่า 30 wt.% เทียบกับCPO ส่งผลต่อ %Conversion น้อยมาก ดังนั้นเพื่อเป็นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาให้น้อยลงจึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 42% H_2SO_4/Al_2O_3 ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO ในการทดลองต่อไป ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 40% $H_2SO_4/Activated carbon$ และ 30% $H_2SO_4/Amberlyst 15$ พบร่วมกับการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ช่วยเพิ่ม %Conversion ของกรดไขมันอิสระอย่างชัดเจน ดังนั้นจึงเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 40% $H_2SO_4/Activated carbon$ และ 30% $H_2SO_4/Amberlyst 15$ ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO และ 25 wt.% เทียบกับCPO ตามลำดับ ในการทดลองต่อไป

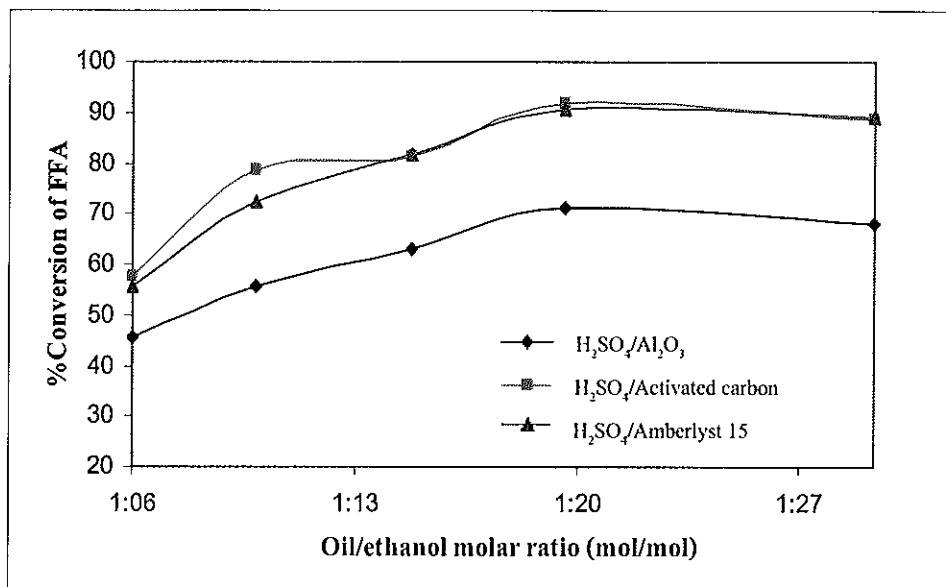


ภาพประกอบที่ 13 แสดง %Conversion ของกรดไขมันอิสระกับปริมาณร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยาเทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมล CPO:ethanol 1:20 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C และ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที (a) ♦ 42% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$, (b) ■ 40% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Activated carbon}$ และ (c) ▲ 30% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Amberlyst 15}$

(6) ผลของอัตราส่วนเชิงโมลต่อ %Conversion ของ FFA

จากการทดลองเพื่อหาอัตราส่วนเชิงโมลที่เหมาะสม ซึ่งทำการทดลองที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มคิดต่อเอทานอลเป็น 1:6, 1:10, 1:15, 1:20 และ 1:30 ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 14 พบว่า การเพิ่มปริมาณเอทานอลส่างผลให้ %Conversion ของกรดไขมันอิสระเพิ่มสูงขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ที่อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันปาล์มคิดต่อเอทานอล 1:20 สามารถปริมาณกรดไขมันอิสระได้มากที่สุด ดังนั้นอัตราส่วนเชิงโมลที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการทดลองขึ้นตอนต่อไป คือ อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มคิดต่อเอทานอล 1:20

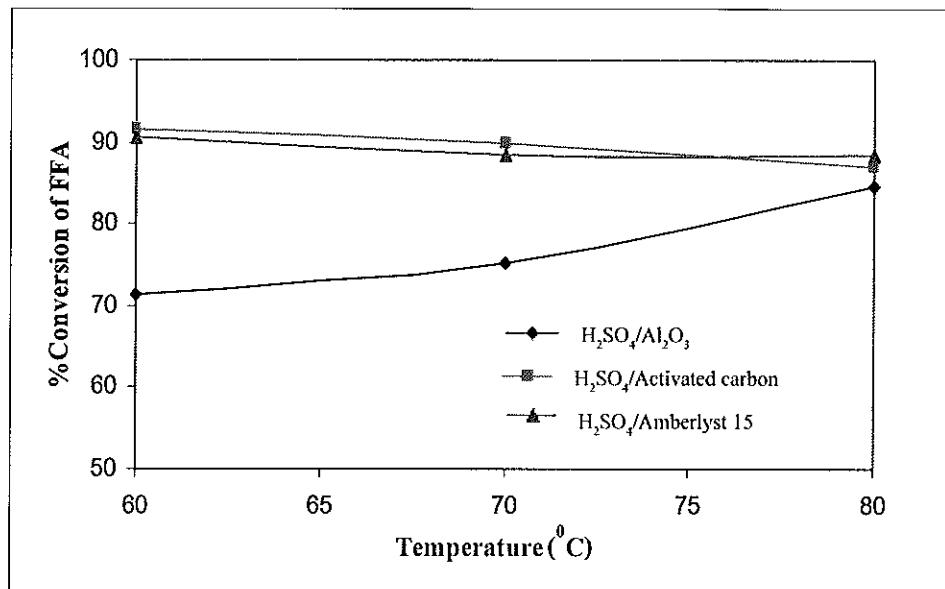
จากผลของอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันกับเอทานอล สอดคล้องกับการทดลองของ Marchetti และคณะ (2007) ที่ทำการผลิตเอทิลเอสเตอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันของน้ำมันพืชให้แล้ว ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา Dowex monosphere 550 A resin พบว่า การเพิ่มเอทานอลส่างผลให้ปฏิกิริยาเกิดเพิ่มขึ้น



ภาพประกอบที่ 14 แสดง %Conversion ของกรดไขมันอิสระกับอัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์ม คิดต่อเอทานอล อุณหภูมินในการทำปฏิกิริยา 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที (a) ♦ $42\%\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO, (b) ■ $40\%\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Activated carbon}$ ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO และ (c) ▲ $30\%\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Amberlyst 15}$ ปริมาณ 25 wt.% เทียบกับCPO

(7) ผลของอุณหภูมิต่อ %Conversion ของ FFA

จากการทดลองเพื่อศึกษาผลของอุณหภูมินในการทำปฏิกิริยา ทำการทดลองที่ 60°C , 70°C และ 80°C ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 15 จากผลการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา $42\%\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่อุณหภูมิ 80°C สามารถลดกรดไขมันอิสระได้ดีกว่าที่อุณหภูมิ 60°C และ 70°C ดังนั้นจึงเลือกใช้อุณหภูมิ 80°C ในการทดลองต่อไป ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $40\%\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Activated carbon}$ และ $30\%\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Amberlyst 15}$ พบว่า อุณหภูมิที่ทำให้ได้ %Conversion ของกรดไขมัน อิสระคือที่สุด คือ 60°C แต่การเพิ่มอุณหภูมิทำให้ %Conversion ของกรดไขมันอิสระลดลงเล็กน้อย ดังนั้นจึงเลือกอุณหภูมิ 60°C ในการทดลองต่อไป

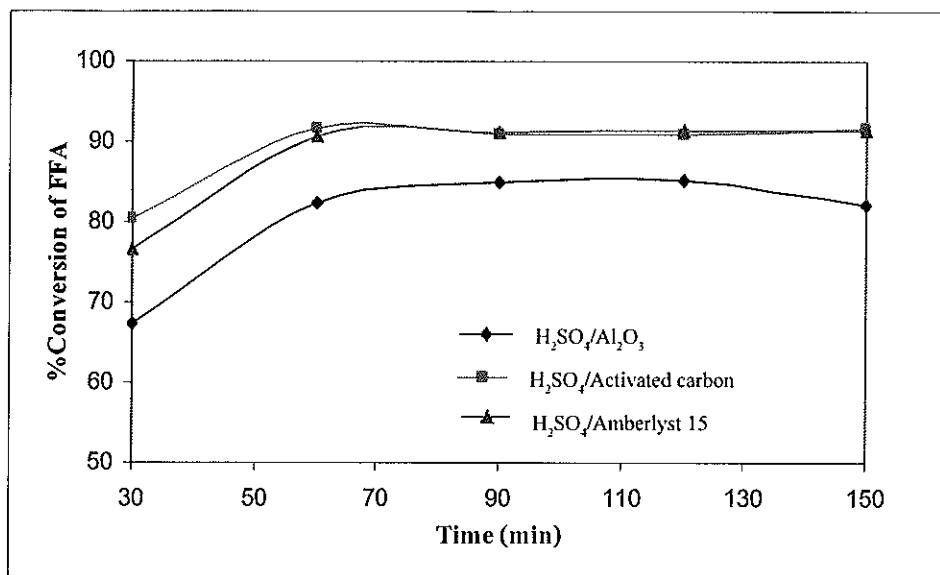


ภาพประกอบที่ 15 แสดง %Conversion ของกรดไขมันอิสระกับอุณหภูมิอัตราส่วนเชิงไมล์ CPO:ethanol 1:20 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที (a) ◆ 42% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับ CPO, (b) ■ 40% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Activated carbon}$ ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับ CPO และ (c) ▲ 30% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Amberlyst 15}$ ปริมาณ 25 wt.% เทียบกับ CPO

(8) ผลของเวลาต่อ %Conversion ของ FFA

จากการทดลองเพื่อหาเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา ศึกษาที่เวลา 30, 60, 90, 120 และ 150 นาที ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 16 จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิดมีแนวโน้ม %Conversion ของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นในช่วงเวลา 30 ถึง 60 นาที และมีแนวโน้มคงที่หลังจาก 60 นาทีเป็นต้นไป ดังนั้นจึงใช้เวลา 60 นาทีในการทำปฏิกิริยาเพื่อลดกรดไขมันอิสระให้ได้น้อยกว่าร้อยละ 1 โดยน้ำหนัก

จากการทดลองเวลาที่มีผลต่อ %Conversion ของกรดไขมันอิสระ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Chung และ Park (2009) ซึ่งศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอเรติฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองจากเมทานอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาซีโอลไลต์ ที่อุณหภูมิ 60 °C เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน คือ 15, 30, 60, 90, 120, 150 และ 180 นาที พบว่า %Conversion ของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นในช่วงเวลา 15-60 นาที และหลังจาก 60 นาทีเป็นต้นไป %Conversion ของกรดไขมันอิสระมีแนวโน้มคงที่



ภาพประกอบที่ 16 แสดง %Conversion ของกรดไขมันอิสระกับเวลาอัตราส่วนเชิงไมลด์ CPO:ethanol 1:20 (a) ♦ 42% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับ CPO อุณหภูมิ 80 °C, (b) ■ 40% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Activated carbon}$ ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับ CPO อุณหภูมิ 60 °C และ (c) ▲ 30% $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Amberlyst 15}$ ปริมาณ 25 wt.% เทียบกับ CPO อุณหภูมิ 60 °C

จากการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการลดกรดไขมันอิสระของน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวเริกโนลด์บนตัวรองรับต่างๆ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยานองตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด แสดงดังตารางที่ 9

ตารางที่ 9 แสดงสภาวะที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน

ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา	%load H ₂ SO ₄	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (wt.%CPO)	อัตราส่วนเชิงโมล (CPO/Ethanol)	อุณหภูมิ (°C)	ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา(นาที)	%conversion of FFA	FPA (wt.%)
H ₂ SO ₄ /Al ₂ O ₃	42	30	1:20	80	60	85	0.81
H ₂ SO ₄ /Activated carbon	40	20	1:20	60	60	92	0.56
H ₂ SO ₄ /Amberlyst 15	30	25	1:20	60	60	91	0.73
Amberlyst 15*	-	20	1:6	80	120	88	0.3
H ₂ SO ₄ **	-	2.3	1:6	55	120	96	0.54

* ศึกษาปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันจากน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอล (Park *et al.*, 2009)

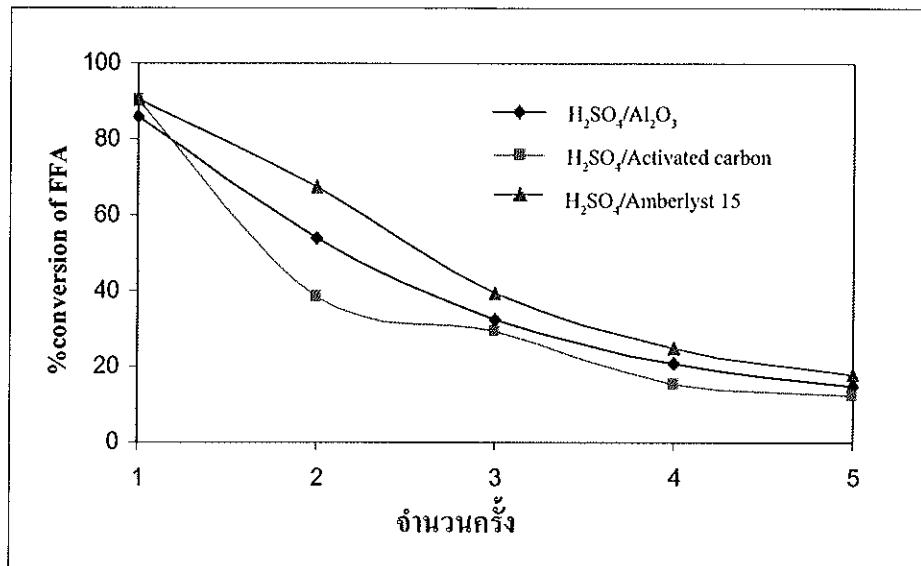
** ศึกษาปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันจากน้ำมันแมล็ดดี้คอกพานตะวันและเมทานอล (Marcheletti and Errazu, 2008)

(9) ประสิทธิภาพของการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ช้า

ทำการศึกษานำตัวเร่งปฏิกิริยา 42%H₂SO₄/Al₂O₃, 40%H₂SO₄/Activated carbon และ 30%H₂SO₄/Amberlyst 15 มาใช้ช้า โดยนำสภาวะการทดลองที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดจากปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชันมาทำการใช้ช้าเป็นจำนวน 5 ครั้ง ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 17 จากการทดลองพบว่า %Conversion ของกรดไนโตริกในมันอิสระมีแนวโน้มลดลง ตัวอย่าง ตัวเร่งปฏิกิริยา 40%H₂SO₄/Activated carbon การทดลองครั้งแรกให้ %Conversion ของกรดไนโตริกสูงถึง 92% และลดลงเหลือ 39%, 30%, 15% และ 13% ตามลำดับ สาเหตุของประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง คาดว่าเกิดจากการยึดเกาะทางพันธะเคมีระหว่าง H₂SO₄ และตัวองรับแต่ละชนิดมีน้อย ทำให้ในการใช้ครั้งต่อไปมีปริมาณ H₂SO₄ ในตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจึงส่งผลให้ %Conversion ของกรดไนโตริกลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Alonso และคณะ (2007) ซึ่งได้ผลิตเมทิลเอสเตอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันด้วยน้ำมันแมล็ดดี้คอกพานตะวันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมบอร์อนอะลูมินา (K/Al₂O₃) พบว่า เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ช้า 4 ครั้ง ทำให้ FAME Yield(%) ลดลงจาก 99 wt.% ในครั้งแรกเหลือ 33 wt%, 6.5 wt.% และ 3.8 wt.% ตามลำดับ เนื่องจากเกิดการหลุดของโพแทสเซียมไปยังเฟสของเหลว ซึ่งสามารถยืนยันได้จากการวิเคราะห์ ICP-AES ของตัวเร่งปฏิกิริยา K/Al₂O₃ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้น (Fresh) มีปริมาณ K

8.16 wt.% และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ครั้งที่ 2 และครั้งที่ 4 พบว่าเหลือปริมาณ K เท่ากับ 2.79 wt.% และ 1.23 wt.% ตามลำดับ

สำหรับการศึกษาการยึดเกาะทางพันธะเคมีระหว่าง H_2SO_4 และตัวรองรับในงานวิจัยไม่ได้ทำการทดลอง ดังนั้นควรทำการศึกษาให้ละเอียดเพิ่มขึ้นเพื่อทำการยืนยันผลต่อไป

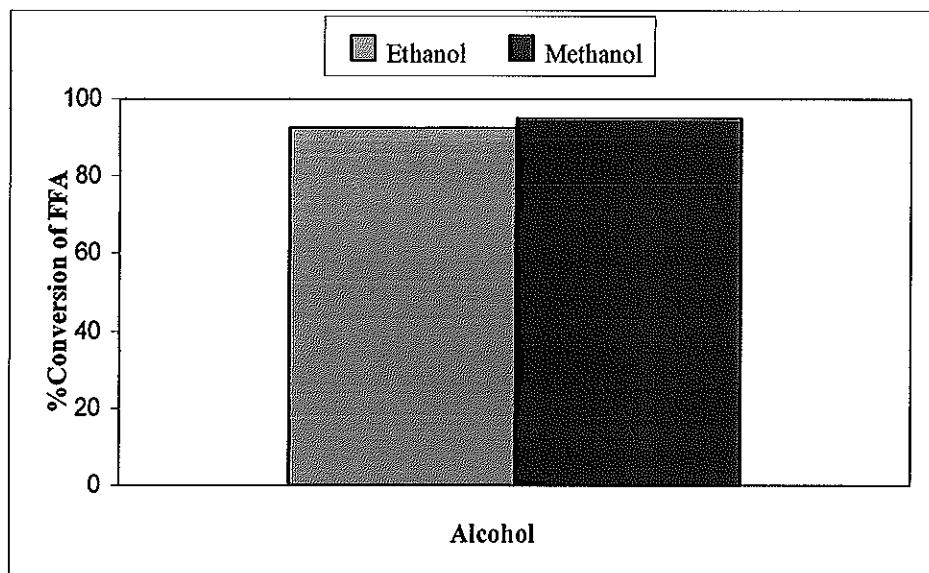


ภาพประกอบที่ 17 แสดง %Conversion ของกรดไขมันอิสระกับจำนวนครั้งการใช้ชาที่ อัตราส่วนเชิงโมล CPO:ethanol 1:20 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที (a) ◆ 42% H_2SO_4/Al_2O_3 ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO อุณหภูมิ 80 °C, (b) ■ 40% $H_2SO_4/\text{Activated carbon}$ ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO อุณหภูมิ 60 °C และ (c) ▲ 35% $H_2SO_4/\text{Amberlyst 15}$ ปริมาณ 25 wt.% เทียบกับCPO อุณหภูมิ 60 °C

(10) ผลของชนิดของแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยาเอสเตอเรอริฟิเกชัน

เมื่อทำการศึกษานิดของแอลกอฮอล์ร่วมระหว่างเอทานอลและเมทานอล ในการทำปฏิกิริยาเอสเตอเรอริฟิเกชันด้วยน้ำมันปาล์มดิบที่สภาวะเดียวกัน คือ 40% $H_2SO_4/\text{Activated carbon}$ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อแอลกอฮอล์ 1:20 ที่อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 18 พบว่า %Conversion ของกรดไขมันอิสระที่ได้จากเอทานอลและเมทานอล คือ 92% และ 95% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Hanh และคณะ (2009) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอเรอริฟิเกชันของ Triolein ด้วยเมทานอลและเอทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ภายใต้ระบบ

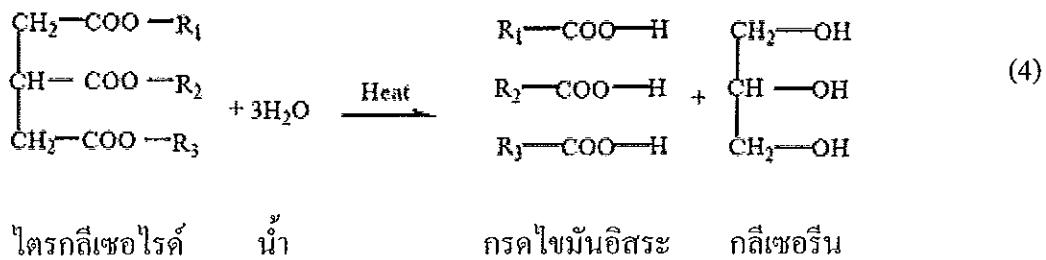
Ultrasonic irradiation พบว่า เมทิลเอสเตอร์และเอทิลเอสเตอร์ให้ Yield (%) เท่ากับ 91 wt.% และ 89 wt.% ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกัน



ภาพประกอบที่ 18 แสดง %Conversion ของกรดไขมันอิสระกับชนิดของแอลกอฮอล์ระหว่าง เอทานอลและเมทานอล ที่ 40% H_2SO_4 /Activated carbon ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% เทียบกับ CPO อัตราส่วนเชิงโมล CPO:ethanol 1:20 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

(11) ผลของปฏิกิริยา Hydrolysis ที่มีต่อ %Conversion ของ FFA

จากการศึกษาการลดกรดไขมันอิสระของน้ำมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาเอสเตอริฟิเคชัน คาดว่าเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis ที่ทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์และน้ำ ได้เป็นกรดไขมันอิสระ เกิดขึ้นในระหว่างการทดลอง เมื่อจากในระหว่างทำปฏิกิริยามีน้ำเกิดขึ้น ดังนั้นอาจจะเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis และส่งผลให้ปริมาณกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น ได้ ปฏิกิริยา Hydrolysis แสดงได้ดังสมการที่ 4



4.4 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาการtransesterification

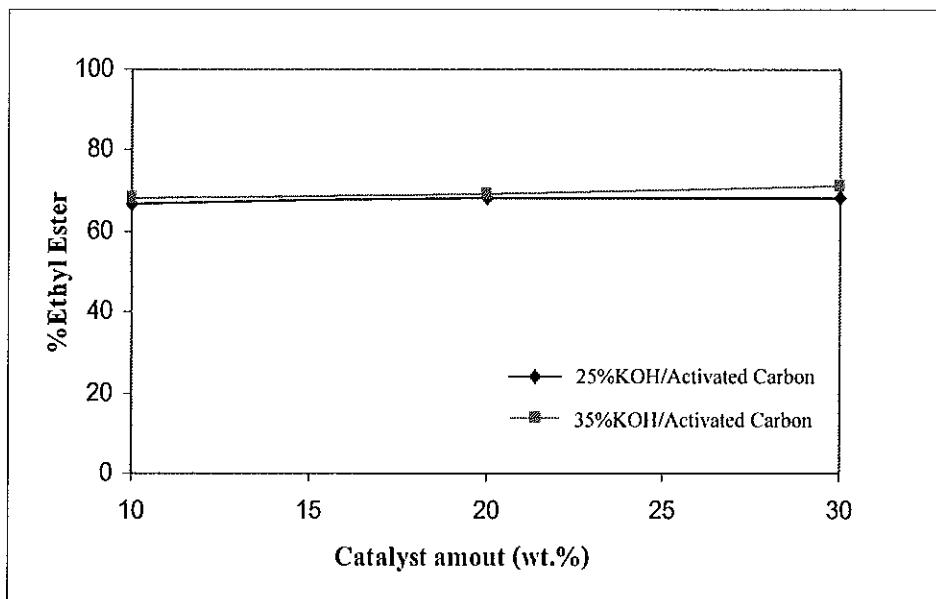
ในกระบวนการการtransesterification ทางศึกษาทดลองของเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์บนตัวรองรับ และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ %Ethyl Ester โดยกำหนดสภาวะการทดลองที่เหมาะสมจากงานวิจัยของ Noiroj และคณะ (2008) ได้แก่ อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มคิดต่อเอทานอล 1:9 อุณหภูมิ 60 °C เวลา 120 นาที ในแต่ละการทดลอง โดยทดสอบ %Ethyl Ester ด้วยวิธีทดสอบแบบประมาณ

4.4.1 ศึกษาผลของการใช้ KOH/Activated carbon เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำการศึกษาเบอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์บนถ่านกันมันต์ 2 ค่า คือ 25%KOH/Activated carbon และ 35%KOH/Activated carbon

(1) ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ %Ethyl Ester

ศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 10-30 wt.% เพียงกับ CPO ของตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/Activated carbon และ 35%KOH/Activated carbon ที่สภาวะดังนี้ อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มคิดต่อเอทานอลเป็น 1:9 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 19 จากการทดลองพบว่า การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดส่งผลต่อ %Ethyl Ester น้อยมาก แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา 35%KOH/Activated carbon ให้ %Ethyl Ester สูงกว่าเล็กน้อย ดังนั้นจึงเลือก ตัวเร่งปฏิกิริยา 35%KOH/Activated carbon ปริมาณ 30 wt.% เพียงกับ CPO ในการทดลองต่อไป



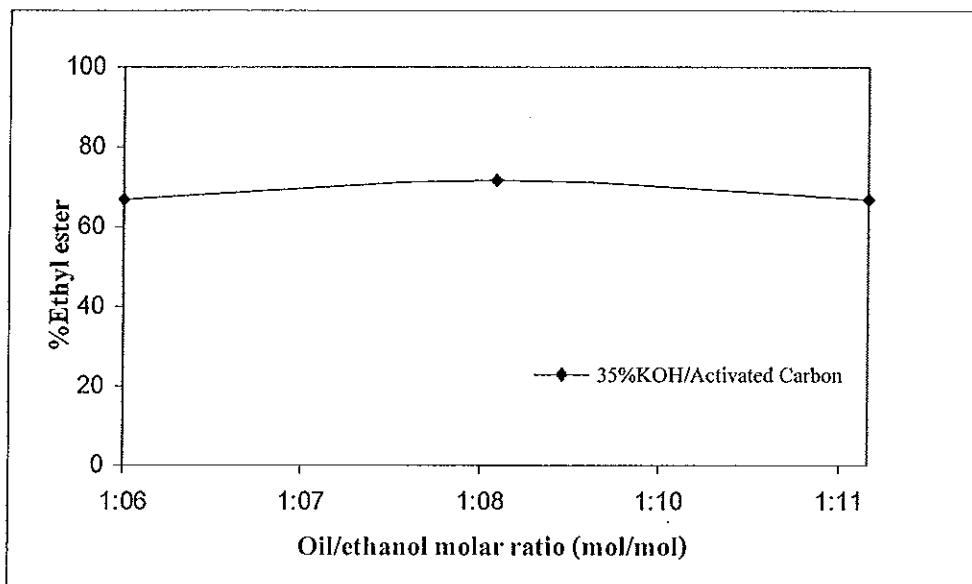
ภาพประกอบที่ 19 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเบอร์เซ็นต์อีทิลเอสเตอร์กับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนเชิงโมล CPO:Ethanol 1:9 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาการทำปฏิกิริยา 120 นาที

(2) ผลของอัตราส่วนเชิงโมลต่อ %Ethyl Ester

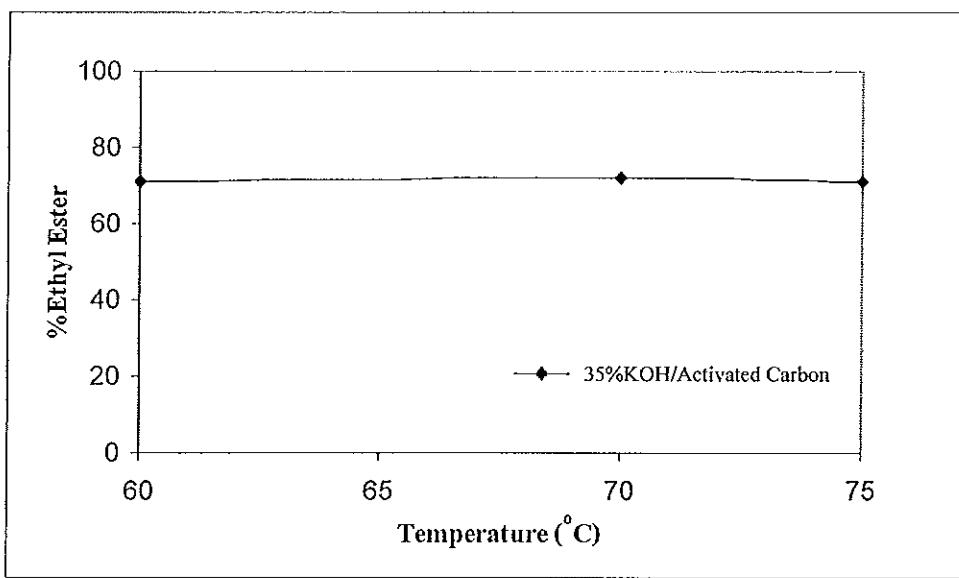
จากการทดลองเพื่อหาอัตราส่วนเชิงโมลที่เหมาะสม ซึ่งทำการทดลองที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มคิดต่อเอทานอลเป็น 1:6, 1:9 และ 1:12 เบอร์เซ็นต์ความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำมันปาล์มคือ 35%KOH/Activated carbon ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO ที่อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 20 พบว่า ที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มคิดต่อเอทานอล 1:9 ให้ %Ethyl Ester มากที่สุด ดังนั้นอัตราส่วนเชิงโมลที่จะนำมาใช้ในการทดลองต่อไป คือ อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มคิดต่อเอทานอลเป็น 1:9

(3) ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่อ %Ethyl Ester

จากการทดลองเพื่อศึกษาผลของการเปลี่ยนอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 °C, 70 °C และ 75 °C ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 35%KOH/Activated carbon ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO ที่อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มคิดต่อเอทานอลเป็น 1:9 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 21 จากการทดลองพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิส่งผลต่อ %Ethyl Ester น้อยมาก เมื่อจากในแต่ละอุณหภูมิให้ค่า %Ethyl Ester ใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงเลือกอุณหภูมิ 60 °C ใน การทดลองต่อไป



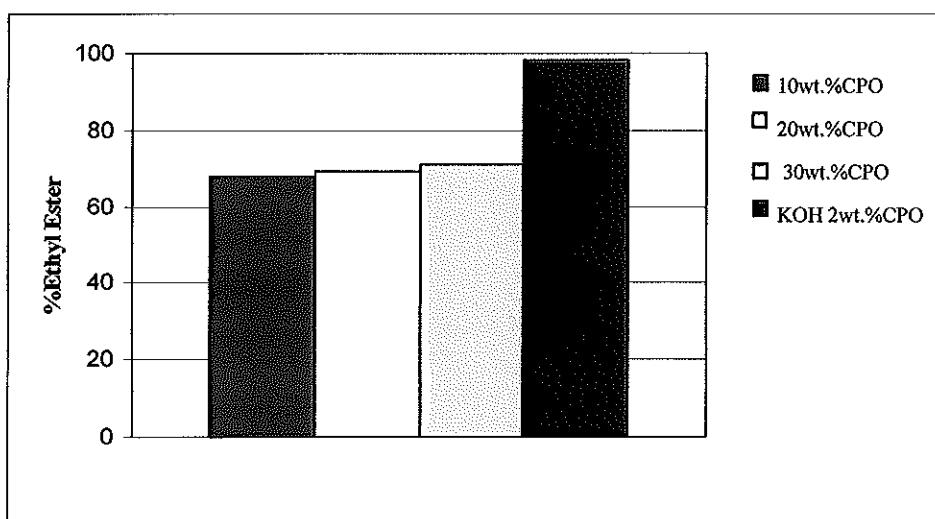
ภาพประกอบที่ 20 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเบอร์เช่นต์เอทิลเอสเตอร์กับอัตราส่วนเชิงในลักษณะน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 30 wt.% เทียบกับCPO อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที



ภาพประกอบที่ 21 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเบอร์เช่นต์เอทิลเอสเตอร์กับอุณหภูมิ ที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 35%KOH/Activated carbon ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมล CPO:Ethanol 1:9 และเวลาการทำปฏิกิริยา 120 นาที

(4) ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกสารพันธุ์

ทำการทดลองเพื่อเปรียบเทียบตัวเร่งปฏิกิริยานิดเอกสารพันธุ์ ซึ่งศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ปริมาณ 2 wt.% เทียบกับCPO เปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิดวิชพันธุ์ ซึ่งศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา 35%KOH/Activated carbon ที่ปริมาณต่างๆ ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอ索เตอร์ฟิเคลชัน ที่สภาวะ อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดินต่อเอทานอลเป็น 1:9 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C เวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 22 จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยานิดเอกสารพันธุ์ มีประสิทธิภาพสูงสุด โดยให้ %Ethyl Ester สูงถึง 99 % เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยานิดวิชพันธุ์ให้ % Ethyl ester ประมาณ 72% ซึ่งแสดงว่าที่สภาวะการทดลองเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยา 35%KOH/Activated carbon มีประสิทธิภาพต่ำกว่าเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยา KOH 2 wt.% เทียบกับCPO จากการนำตัวเร่งปฏิกิริยา 35%KOH/Activated carbon ไปวิเคราะห์ด้วย XRD สามารถยืนยันได้ว่า KOH ที่โหลดบนต่านกัมมันต์ได้เปลี่ยนไปเป็น KHCO_3 ซึ่งมีคุณสมบัติคล้ายน้ำแต่ไม่ละลายในแอลกอฮอล์จึงอาจส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีผลในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอ索เตอร์ฟิเคลชันที่มีแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้น รวมทั้ง KHCO_3 มีค่า pH ประมาณ 8-9 ซึ่งถือว่าเป็นแบบอ่อน ดังนี้จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพต่ำ และมีผลต่อการศึกษาปัจจัยอื่น ๆ คือ เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก KOH บนต่านกัมมันต์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดินต่อเอทานอล และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา



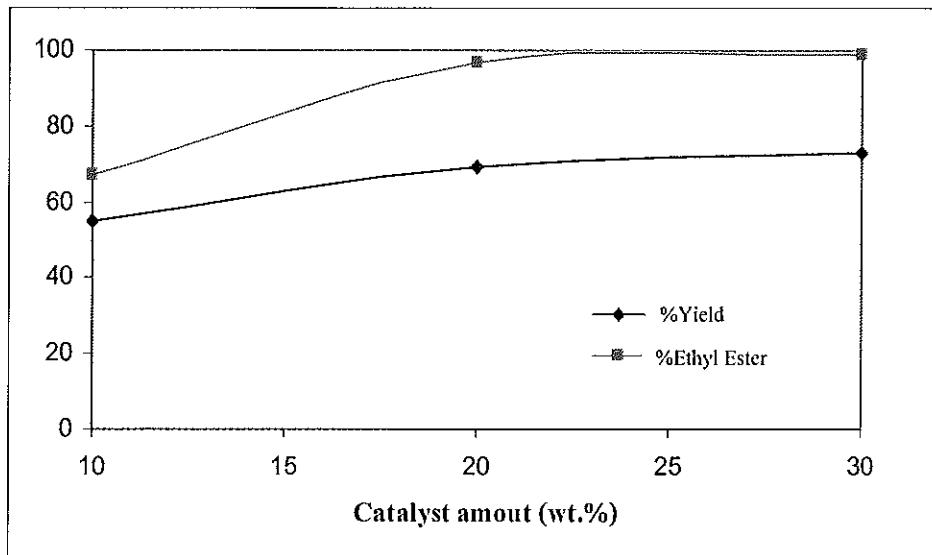
ภาพประกอบที่ 22 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์อัตราส่วนเชิงโมล CPO:Ethanol 1:9 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที

4.4.2 ผลของการใช้ KOH/Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการวิจัยของ Noiroj และคณะ (2008) ได้ทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเมทิลเอสเตอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคลชันด้วยน้ำมันปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โพแทสเซียมไบ矽รอกไซค์บันออกซินีนา ซึ่งพบว่าสภาวะที่เหมาะสมคือ 25% KOH/Al₂O₃ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 1:15 ที่อุณหภูมิ 60 °C ให้ผลผลิตของเมทิลเอสเตอร์ 99% ดังนี้ในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/Al₂O₃ ในการผลิตเมทิลเอสเตอร์ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคลชัน

(1) ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ %Ethyl Ester

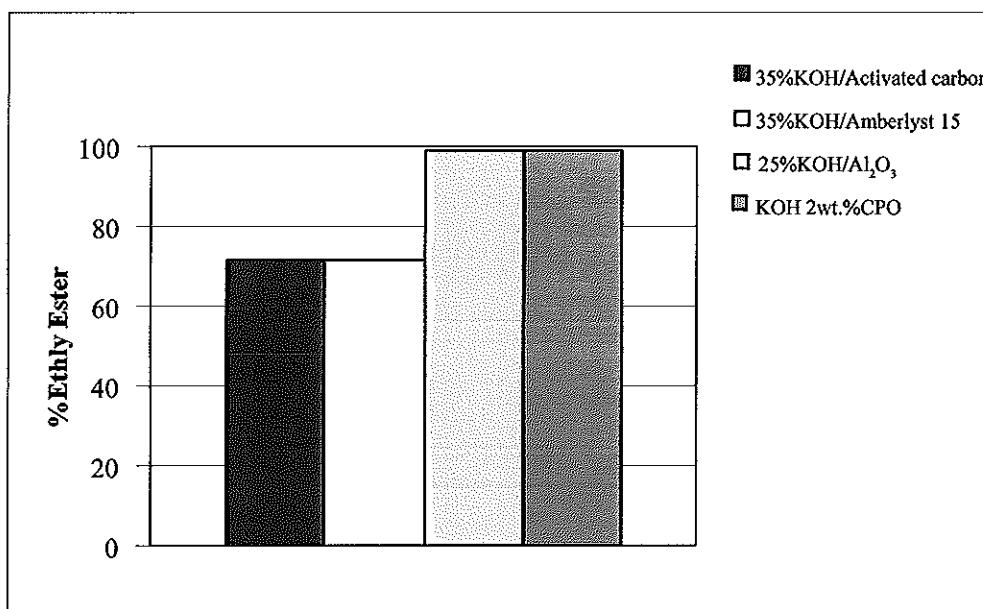
ศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วง 10-30 wt.% เทียบกับCPO โดยใช้อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มคิดต่อเอทานอลเป็น 1:9 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C เวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที โดยใช้ 25%KOH/Al₂O₃ ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 23 จากการทดลองพบว่า ที่สภาวะ อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มคิดต่อเอทานอล 1:9 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/Al₂O₃ สูงถึง 20 wt.% เทียบกับCPO สำหรับ %Ethyl Ester เพิ่มสูงถึง 99% แต่ให้ Yield 69 % เนื่องจากปัญหาการแยกชั้นระหว่างเอทิลเอสเตอร์และกลีเซอริน การที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/Al₂O₃ มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเนื่องจาก KOH บนอะลูมินา ที่เปลี่ยนเป็น [K₂(Al₂O(OH)₅)] ที่มีความเป็นกรดสูง คือมีค่า pH ประมาณ 13 นอกจากนี้ ยังมีหมู่ฟิฟก์ชัน OH ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคลชัน ดังนั้น จึงไม่จำเป็นต้องทดสอบ FT-IR เพื่อหาหมู่ฟิฟก์ชันต่อไป แสดงว่า KOH บนอะลูมินา มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Noiroj และคณะ (2008) ดังนี้ จึงเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/Al₂O₃ ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO ใน การทดลองต่อไป



ภาพประกอบที่ 23 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์เอทิลเอสเตอร์กับปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/Al₂O₃ ที่อัตราส่วนเชิงโมล CPO:Ethanol 1:9 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาการทำปฏิกิริยา 120 นาที

4.4.3 ผลของชนิดตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ %Ethyl Ester

เปรียบเทียบประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ KOH 2 wt.% และตัวเร่งปฏิกิริยาวิชพันธุ์ 35%KOH/Activated carbon, 35%KOH/Amberlyst 15 และ 25%KOH/Al₂O₃ จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอเรฟิเคชัน ที่สภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด 30 wt.% เพียงกับ CPO อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มคิดต่อเอทานอลเป็น 1:9 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ผลแสดงดังภาพประกอบที่ 24 จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา 35%KOH/Activated carbon และ 35%KOH/Amberlyst 15 ให้ %Ethyl Ester เพียง 72% จากผลการวิเคราะห์ด้วย XRD พบว่า KOH บนตัวรองรับทั้งสองชนิด เปลี่ยนเป็น KHCO₃ ที่มีคุณสมบัติละลายน้ำแต่ไม่ละลายในแอลกอฮอล์ซึ่งส่งผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอเรฟิเคชันที่มีแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้น จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดมีประสิทธิภาพต่ำ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/Al₂O₃ ที่เปลี่ยนเป็น [K₂(Al₂O(OH)₅)] มีหน้าผิวชั้น OH ในการทำปฏิกิริยา ให้ %Ethyl Ester ถูกลง 99% ซึ่งใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา KOH จากการศึกษาความเป็นเบสนพบว่า KHCO₃, [K₂(Al₂O(OH)₅)] และ KOH มีค่า pH เท่ากับ 8, 13, 14 ตามลำดับ แสดงว่า KHCO₃ เป็นเบสอ่อน จึงมีผลต่อปฏิกิริยาน้อยสุดเมื่อเทียบกับ [K₂(Al₂O(OH)₅)] และ KOH ที่เป็นเบสแกร์



ภาพประกอบที่ 24 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างเปอร์เซ็นต์อัลเอดเตอร์กับชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนเชิงโมล CPO:Ethanol 1:9 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 30 wt.% เทียบกับCPO

การที่ตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/Al₂O₃ มีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยา KOH เนื่องจากน่าจะเกิดการหลุดของ [K₂(Al₂O(OH)₅)] จากอะลูมินาไปยังเฟสของเหลวจึงทำให้เป็นการเร่งปฏิกิริยาแบบ Homogeneous เป็นบางส่วน โดยให้ %Ethyl Ester สูงถึง 99

ดังนั้นสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตอัลเอดเตอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอ-ริฟิเคลชัน คือ ตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/Al₂O₃ ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดินต่อเอทานอลเป็น 1:9 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ให้ %Ethyl Ester สูงถึง 99% และ Yield 69 % ซึ่งสภาวะการทดลองมีความสอดคล้องกับงานวิจัยหลายงานวิจัย แสดงดังตารางที่ 10 พบว่าปัจจัยการผลิตอัลเอดเตอร์และเมทิลเอดเตอร์มีความใกล้เคียงกัน แต่ต่างกันที่อัลเอดเตอร์ให้ % Yield ต่ำกว่า เมื่อเทียบกับอัลเอดเตอร์บางส่วน ละลายอยู่ในกลีเซอรินที่ไม่สามารถแยกออกมาได้

จากการศึกษาการใช้ข้าของตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/Al₂O₃ พบว่า หลังจากทดลองครั้งแรกไม่สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมากได้ เมื่อเทียบกับอะลูมินาได้ละลายอยู่ในเฟสกลีเซอรินที่มีลักษณะเป็น slurry ดังนั้นจึงไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยานำส่วนกลับมาใช้ซ้ำได้

ตารางที่ 10 แสดงสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาทรานส์อเลอสเทอโรฟิเกชันเทียบกับงานวิจัยต่างๆ

งานวิจัย	วัตถุคืน	ตัวเร่งปฏิกิริยา	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (นาที)	อัตราส่วนน้ำมันต่อ แอลกอฮอล์ (mol/mol)	Biodiesel Yield (%)
ชาการ หลอดอง	น้ำมันปาล์มดิน	25%KOH/Al ₂ O ₃ , ปริมาณ 20wt.%	60	120	1:9 (ເອການອດ)	69
Alamu และคณะ 2007	น้ำมันเมล็ด ปาล์มใน	KOH 1wt.%	60	120	ເອການອດ 20 wt.%Oil	96
Prafulla และคณะ 2009	เมล็ดสนุ่ยคำ	KOH 2wt.%	60	120	1:9 (ເມການອດ)	95
Noiroj และคณะ 2008	น้ำมันปาล์ม	25%KOH/Al ₂ O ₃ , ปริมาณ 3wt.%	60	120	1:15 (ເມການອດ)	91.1
Kim และ คณะ 2004	น้ำมันพีช	Na/NaOH/Al ₂ O ₃ , ปริมาณ 1wt.%	60	120	1:9 (ເມການອດ)	94

4.5 สมบัติของเอทิลเออสเทอโร์ตามมาตรฐานต่างๆ

เนื่องจากใบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพที่มีการผลิตจากน้ำมันพืชชนิดต่างๆ กัน และปัจจัยในการผลิตต่างมีผลต่อใบโอดีเซลทั้งสิ้น ดังนี้เพื่อให้สามารถใช้งานได้อย่างมั่นใจและปลอดภัยต่อชีวส่วนและอุปกรณ์ต่างๆ ภายในเครื่องยนต์ จึงได้มีการกำหนดคุณภาพใบโอดีเซล เป็นมาตรฐานการใช้งานในประเทศไทย ผู้ผลิต และส่วนใหญ่จะมีมาตรฐานค่อนข้างใกล้เคียงกัน สำหรับประเทศไทยได้มีการกำหนดมาตรฐานใบโอดีเซลโดยกรมธุรกิจพลังงาน กระทรวงพลังงาน เป็น 2 ประเภท คือ มาตรฐานใบโอดีเซลสำหรับเครื่องยนต์เกย์ตร และมาตรฐานใบโอดีเซล เมทิลเออสเทอรอร์ของกรดไขมัน เพื่อให้ผู้บริโภคใบโอดีเซลสามารถเดือดใช้งานได้ตามความ เหมาะสมของเครื่องยนต์ ในขณะที่มาตรฐานต่างๆ ส่วนใหญ่เป็นมาตรฐานของเมทิลเออสเทอรอร์ แต่ ในงานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตเอทิลเออสเทอรอร์ และได้นำคุณสมบัติต่างๆ มาเปรียบเทียบกับงานวิจัยการ ผลิตเอทิลเออสเทอรอร์จากน้ำมันปาล์มคิบแบบกระบวนการต่อเนื่องของ Suppalakpanya และคณะ (2008) รวมทั้งเปรียบเทียบกับมาตรฐานต่างๆ ซึ่งค่าที่ได้ใกล้เคียงกัน แสดงดังตารางที่ 11

ตารางที่ 11 แสดงคุณสมบัติของเอทิลเอสเตอร์เปรียบเทียบกับมาตรฐานต่างๆ

Item	Properties, unit	งานวิจัยนี้ Suppalakpanya (2008)	*Europe	*Germany	*USA	*กรมธนารักษ์ หลังงาน
				EN 14214	DIN V 51606	
1	Methyl Ester, wt.%	91.5	97	96.5	-	-
2	Density at 15 °C, g/cm ³	0.869	0.879	0.86-0.90	0.875-0.90	-
3	Vicosity at 4 °C, cSt.	5.67	5.57	3.5-5.0	3.5-5.0	1.9-6.0
4	Flash point, °C	155	160	120 min	110 min	130 min
5	Water content, %wt.	0.045	0.03	0.05 max	0.03 max	0.05 max
6	Copper strip corrosion, number	1	1	1 max	1 max	1 max
7	Cloud point, °C	7	8	-	-	-
8	Pour point, °C	4	6	-	-	-
9	Distillation, °C	90%, 337	90%, 337	-	-	90%, 360

* มาตรฐานของเมทิลเอสเตอร์

4.6 ข้อดีและข้อด้อยของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ในการผลิตเอทิลเอสเตอร์

ข้อดี

- การนำเอทานอลมาผลิตเอทิลเอสเตอร์ ช่วยส่งเสริมความมั่นคงด้านพัฒนาและภาคการเกษตรของประเทศไทย และเอทานอลเป็นสารเคมีที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม
- การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิชพันธุ์สามารถแยกออกจากปูนปฏิกิริยาได้ง่าย ลดปริมาณนำไปใช้จากการล้างเอทิลเอสเตอร์

ข้อด้อย

- ตัวเร่งปฏิกิริยา 42% H₂SO₄/Al₂O₃, 40% H₂SO₄/Activated Carbon และ 30% H₂SO₄/Amberlyst 15 สำหรับปูนปฏิกิริยาเอทิลเอสเตอร์ฟิล์เมชันมีประสิทธิภาพต่ำในการกลับมาใช้ซ้ำ
- หลังจากทำปฏิกิริยารา闪ส์เอสเตอร์ฟิล์เมชันไม่เกิดการแยกชั้นระหว่างเอทิลเอสเตอร์ และกลีเซอริน จึงทำให้ %Yield ของเอทิลเอสเตอร์บางส่วนหายไป

- ตัวเร่งปฏิกิริยา $35\% \text{H}_2\text{SO}_4$ /Activated carbon และ $35\% \text{H}_2\text{SO}_4$ /Amberlyst 15 มีประสิทธิภาพต่ำสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอโรฟิลีเคชัน เนื่องจาก KOH บนตัวรองรับทั้งสองเปลี่ยนไปเป็น KHCO_3
- ตัวเร่งปฏิกิริยา $25\% \text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ไม่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ เนื่องจากจะมีนาโนได้ละลายอยู่ในไฟฟ้าคลีเชอร์รีน

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

5.1 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาการเพิ่มขึ้นของเปอร์เซ็นต์โดยนำหนักของกรดซัลฟิวริกบนถ่านกัมมันต์ สามารถยืนยันได้จากลักษณะทางกายภาพ โดยใช้เทคนิค FT-IR โดยพบว่าเมื่อเปอร์เซ็นต์การโหลด (% Loading) H_2SO_4 บน Activated carbon สูงขึ้นจะพบพันธะ S=O ของซัลเฟต (SO_4^{2-}) มากขึ้น และเมื่อศึกษาพื้นที่ผิวด้วย BET พบว่า พื้นที่ผิวของถ่านกัมมันต์จะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณ H_2SO_4 ส่วนการนำตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4 /Activated carbon ไปทดสอบ XRD ผลแสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นวัสดุอสัมฐาน เนื่องจาก H_2SO_4 มีลักษณะเป็นของเหลว ไม่มีรูปร่างเป็นผลึก ดังนั้นจึงไม่สามารถหาองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา KOH/Activated carbon และ KOH/Amberlyst 15 เมื่อทดสอบด้วย XRD ปรากฏว่า KOH บนตัวรองรับห้องสองชนิด ได้เปลี่ยนไปเป็น $KHCO_3$ ซึ่งมีประสิทธิภาพต่ำในการเร่งปฏิกิริยาเนื่องจาก $KHCO_3$ เป็นแบบอ่อนนีค่า pH ประมาณ 8 และไม่สามารถละลายได้ในแอลกอฮอล์จึงส่งผลต่อการผลิตเอทิลเอสเตอร์ที่มีแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา KOH/ Al_2O_3 เมื่อทดสอบด้วย XRD ปรากฏว่า KOH บนอะลูมินาเปลี่ยนเป็น $[K_2(Al_2O(OH)_5)]$ เป็นแบบแกมีค่า pH ประมาณ 13 และมีหมู่ฟังก์ชัน OH ในการทำปฏิกิริยา ดังนั้นจึงไม่จำเป็นต้องทดสอบ FTIR เพื่อหาหมู่ฟังก์ชันต่อไป

5.2 การศึกษาปฏิกิริยาเอสเตอเรติฟิเคชัน

จากการศึกษาปฏิกิริยาเอสเตอเรติฟิเคชันของกรดไนโตรบัฟฟ์อีดีกับโซเดียมแอกไซด์ สามารถลดบนอะลูมินา ถ่านกัมมันต์ และแอมเบอร์ลิส 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบร่วมกับประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดขึ้นกับสภาพที่ต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาห้องสามสามารถลดกรดไนโตรบัฟฟ์ให้น้อยกว่าร้อยละ 1 โดยนำหนัก จากสภาพที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด และได้นำมันจากตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4 /Activated carbon เข้าสู่ปฏิกิริยา ทราบต่อไปนี้ แม้จะนำตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4 /Activated carbon ที่มีรากต่ำกว่า จึงทำให้สามารถลดต้นทุนในการผลิตโดยสภาพที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 40% H_2SO_4 /Activated carbon ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

20 wt.% เที่ยบกับ CPO อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:20 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ให้ %Conversion ของกรดไขมันอิสระ 93 % หรือสามารถลดกรดไขมันอิสระเหลือร้อยละ 0.56 โดยนำหนัก

ตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4 /Activated carbon, H_2SO_4/Al_2O_3 และ $H_2SO_4/Amberlyst 15$ มีประสิทธิภาพต่ำในการนำกลับมาใช้ซ้ำ เพราะให้ %Conversion ของกรดไขมันอิสระลดลง

5.3 การศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอเรติฟิเคชัน

จากการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอเรติฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบ (FFA < 1 wt.%) กับเอทานอล โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ให้ลดบนอะลูมินา ถ่านกัมมันต์ และแอมเบอร์ลิส 15 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH บนถ่านกัมมันต์และ แอมเบอร์ลิส 15 ได้เปลี่ยนรูปไปเป็น $KHCO_3$ ซึ่งมีคุณสมบัติคล้ายน้ำแม่ไม่คล้ายในแอลกอฮอล์ จึงมีประสิทธิภาพต่ำในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอเรติฟิเคชันที่มีแอลกอฮอล์เป็นสารตั้งต้น โดยให้ %Ethyl Ester อยู่ในช่วง 67–72% ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา KOH/ Al_2O_3 ให้ประสิทธิภาพสูงกว่าในการทำปฏิกิริยา โดยให้ %Ethyl Ester สูงถึง 99% ที่สภาวะดังนี้ 25%KOH/ Al_2O_3 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 30 wt.% เที่ยบกับ CPO อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:9 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที

การผลิตเอทิลเอสเตอเรตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/ Al_2O_3 ให้ %Ethyl Ester สูงถึง 99% แต่ให้ %Yield เพียง 61 wt.% เนื่องจากมีเอทิลเอสเตอเรตบางส่วนละลายอยู่ในกลีเซอรินที่ไม่สามารถแยกออกมานาได้ดังนั้นต้องมีการปรับปรุงกระบวนการแยกกลีเซอรินให้มีประสิทธิภาพมากขึ้น แล้วตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/ Al_2O_3 ไม่สามารถแยกออกมานากเพสกลีเซอรินออกมานิใช้ซ้ำได้

5.4 สมบัติของเอทิลเอสเตอเรต

คุณสมบัติทางเชื้อเพลิงของเอทิลเอสเตอเรตที่ผลิตได้ เช่น จุดรวมไฟ ค่าความถ่วงจำเพาะ อุณหภูมิการหลั่น มีค่าอยู่ในช่วงเกลอน้ำมาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงาน (เมทิลเอสเตอเรต) แต่ความหนืดมีค่ามากกว่าเกลอน้ำมาตรฐานเมทิลเอสเตอเรตเล็กน้อย และเมื่อนำเอทิลเอสเตอเรตทดสอบด้วย GC พบว่า ให้ %Ethyl Ester เพียง 91.5% ดังนั้นควรมีการปรับปรุงกระบวนการผลิตต่อไปเพื่อให้ได้เอทิลเอสเตอเรตตรงตามมาตรฐานกรมธุรกิจพลังงาน

5.5 ข้อเสนอแนะ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งซึ่งใช้ในงานวิจัย เมื่อทำการโหลดแล้วควรเก็บไว้ใน โถดูดความชื้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีความสามารถในการดูดซับน้ำที่มีอยู่ในอากาศค่อนข้างสูง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีความสามารถในการยึดเกาะอนุภาคซึ่งกันและกันสูง เพราะหากใน ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาเอกสาริฟิเคชันและทราบส์เอกสาริฟิเคชันต้องใช้การกรุณเพื่อให้เกิดการ สัมผัสที่ดี จะทำให้มีตัวเร่งปฏิกิริยานางส่วนหลุดออกเป็นอนุภาคเล็กๆ แหวลอยู่ในชั้นน้ำมันซึ่ง จะต้องแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ด้วย

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาโหลดบนตัวรองรับต่างๆ จะต้องไม่เปลี่ยนรูปไปเป็นสาร ชนิดอื่น โดยสามารถทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเทคนิค XRD เพื่อเป็นการยืนยันชนิดของ สารประกอบได้

หลังจากปฏิกิริยาระบายน้ำส์เอกสาริฟิเคชันพบว่าเอกสาริฟิไม่เกิดการแยกชั้น ระหว่างกลีเซอรีน ดังนั้นต้องหาวิธีการที่สามารถแยกเอกสาริฟิออกจากที่สุดเพื่อเป็นการเพิ่ม %Yield

เอกสารอ้างอิง

กิตติภูมิ ศุภลักษณ์ปัญญา. 2548. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบ โดยกรรมวิธีโอลิโนชั่น เชิงเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาซัลฟอเนตตานาเดีย-ไทยนีน และแอมเบอร์ลิสต์. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤญาณรักษ์. 2547. สมบัติของตัวรองรับ. ใน การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์. พิมพ์ครั้งที่ 1. หน้า 136-155. โรงพยาบาลวิทยาลัยธรรมศาสตร์.

ชาคริต ทองอุไร, สันนิษัย กลินพิกุล, จรัญ บุญกาญจน์ และพิมพ์พรรณ เกียรติชิมกุล. 2544. การผลิตไบโอดีเซลจากผลปาล์มน้ำมัน. ว. สงขลานครินทร์ วทท. ปีที่ 23 (ฉบับพิเศษ) : 831-841.

ณัฐมนฑน์ ลี้จินดา และการคิดสุกดาร. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิชพันธุ์. การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทยครั้งที่ 15. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

บัวบูรณ์ อุดมทรัพย์, อัญชลีพร วริทสวัสดิ์ หล่อทองคำ และธนาพงษ์ วิทิตศานต์. การสังเคราะห์เอทิลเอสเทอโรจานน้ำมันปาล์มดิบและไบปาล์มสเตียรินด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาค่าง. การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทยครั้งที่ 15. ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ใหญ่ไทย กรุงเทพมหานคร 10300 และภาควิชาเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

พิสิฐพงษ์ อินทรพงษ์, ผศ.ดร. อาภาณี เหลืองฤทธิชัย และนาวนอก ดร. สมัย ใจอินทร์. 2550.

การศึกษาการละล้างของ KOH บน Al_2O_3 และ NaY zeolite ในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิกิริยากรานส์โซเตอริฟิเคชัน. การประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทยครั้งที่ 17. วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และกองวิจัยและพัฒนา กรมพัฒนาการช่าง กรมอุปทารเรือ.

สุภาวดี เพ็งคง. 2549. จลนพลศานต์ของปฏิกริยาเอสเตอเรชันสำหรับใบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาฟอลไฟท์สติก แอซิด. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต. มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.

Alamu, O. J., Waheed, M. A. and Jekayinfa, S. O. 2008. Effect of ethanol-palm kernel oil ratio on alkali-catalyzed biodiesel yield, *Fuel*. 87 : 1529-1533.

Alonso, D. M., Mariscal, R., Tost, M. T., Poves, M. D. and Granados, M. L. 2007. Potassium leaching during triglyceride transesterification using K/Al₂O₃ catalysts, *Catalysis Communications*. 8 : 2074-2080.

Chongkhong, S., Tongurai, C., Chetpattananondh, P. and Bunyakan, C. 2007. Biodiesel production by esterification of palm fatty acid distillate, *Biomass and Bioenergy*. 31 : 563-568.

Chung, K.H. and Park, B.G. 2009. Esterification of oleic acid in soybean oil on zeolite catalysta with different acidity, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 15 : 388-392.

Hanh, H. D., Dong, N. T., Okitsu, K., Nishimura, R. and Maeda, Y. 2009. Biodiesel production through tranresterification of triolein with various alcohols in an ultrasonic field, *Renewable Energy*. 34 : 766-768.

Issariyakul, T., Kulkarni, M. G., Dalai, A. K. and Bakhshi, N. N. 2006. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system, *Fuel Processing Technology*. 88 : 429-436.

Kim, H. J., Kang, B. S., Kim, M. J. and Park, Y. M. 2004. Transesterification of vegetable oilto biodiesel using heterogeneous base catalyst, *Catalysis Today*. 93-95 : 315-320.

Li, X., Deng, S., Fu, H., Mu, G. and Zhao, N. 2008. Synergism between rare earth cerium(IV)

- Li, X., Deng, S., Fu, H., Mu, G. and Zhao, N. 2008. Synergism between rare earth cerium(IV) ion and vanillin on the corrosion of steel in H_2SO_4 solution: Weight loss, electrochemical, UV-vis, FTIR, XPS, and AFM approaches, *Applied Surface Science*. 254 : 5574-5586.
- Mangesh, G. K., Dalai, A. K. and Bakhshi, N. N. 2006. Transesterification of canola oil in mixed methanol/ethanol system and use of esters as lubricity additive, *Bioresource Technology*. 98 : 2027-2033.
- Marchetti, J. M. and Errazu, A. F. 2008. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides, *Biomass and Bioenergy*.
- Marchetti, J. M., Miguel, V. U. and Errazu, A. F. 2007. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. *Fuel*. 86 : 906-910.
- Noiroj, K., Intarapong, P., Luengnaruemitchai, A. and Jai-in, S. 2008. A comparative study of KOH/ Al_2O_3 and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil, *Renewable Energy*. 34 : 1145-1150.
- Park, J. Y., Kim, D. K. and Lee, J.S. 2009. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology*.
- Suppalakpanya, K., Ratanawilai, S. and Tongurai, C. 2009. Esterification of Free Fatty Acid in Crude Palm Oil by Continuous Microwave with Ethanol, Research Cooperation Between Academies and Industries in Thailand : 160-161.
- Wang, Y., Ou, S., Liu, P. and Zhang, Z. 2007. Preparation of biodiesel from waste cooking oil via two-step catalyzed process, *Energy Conversion of Management*. 48 : 184-188.

Xie, W., Huang, X. and Li, H. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst, *Bioresource Technology*. 98 : 936-939.

Xie, W. and Li, H. 2006. Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 255 : 1-9.

Xie, W., Peng, H. and Chen, L. 2006. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst, *Applied Catalyst A: General*. 300 : 67-74.

Specialized R&D Center for Alternative Energy from Palm Oil and Oil Crops; Available online:
<http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th> (12 July 2007)

Suratthani Oil Palm Research Center; Available online:
<http://it.doa.go.th/palm/index.html> (3 September 2009)

ភាគី

ภาคผนวก ก

1. การหาค่า Free Fatty Acid (FFA) ของน้ำมัน

1.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. เอทิลแอลกอฮอล์ 95 เปอร์เซ็นต์
2. สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.1 นอร์มอล เตรียมโดยซึ่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณ 4 กรัม ละลายในน้ำกลั่นปรับปริมาตรให้ได้ 1 ลิตร ในขวดวัดปริมาตร และเก็บสารละลายด่างในขวดแก้ว
3. พีโนฟทาลีนเข้มข้นร้อยละ 1 (ละลายในแอลกอฮอล์)
4. สารละลายแอลกอฮอล์ ที่ปรับสภาพให้เป็นกลาง โดยเติมพีโนฟทาลีน 5 หยด ลงในแอลกอฮอล์ 95% จำนวน 200 มิลลิลิตร แล้วหยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มอล ที่ละหมาดพร้อมทั้งเบ่งย่างให้สีเข้มพูดาวย

1.2 วิธีวิเคราะห์

1. ชั่งตัวอย่างน้ำมันให้ได้น้ำหนักที่แน่นอน 1-10 กรัม ทศนิยมอย่างน้อย 2 ตำแหน่ง ในขวดรูปปัชชุปั่นๆ ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. เติมสารละลายแอลกอฮอล์ที่มีสภาพเป็นกลาง จำนวน 50 มิลลิลิตร ลงในตัวอย่าง เบ่งย่างเรցให้ตัวอย่างน้ำมันละลายในสารละลายแอลกอฮอล์
3. เติมพีโนฟทาลีนประมาณ 5 หยด แล้วไหเทเรตสารละลายตัวอย่างด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 0.1 นอร์มอล จนกระทั่งได้สีเข้มพูดาวย
4. คำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระจากสูตร

$$\% \text{FFA} = \frac{\text{ปริมาณด่างที่ใช้ (ml)} \times \text{ความเข้มข้นด่าง (นอร์มอล)} \times 25.6}{\text{น้ำหนักตัวอย่าง (g)}}$$

2. การตรวจสอบคุณภาพไปโอดีเซลแบบกะประมาณ (proximate analysis) โดยใช้ในโครงเวฟ

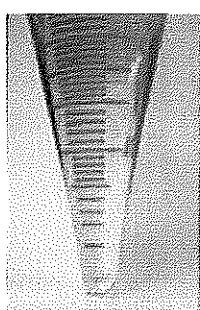
เป็นการตรวจสอบคุณภาพของไปโอดีเซลโดยการนำไปโอดีเซลทำปฏิกิริยาทรานส์อสเตรอริฟิเคชันอีกครั้งในในโครงเวฟ โดยอาศัยหลักการที่ว่า หากในไปโอดีเซลยังมีกลีเซอไรด์ (ไตร-, ได-, โน-โน-) เหลืออยู่เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์อสเตรอริฟิเคชันกับเมทานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ครอคไชร์ ในสัดส่วนที่เหมาะสม ย่อมเกิดกลีเซอเรนขึ้น ซึ่งปริมาณกลีเซอเรนที่เกิดขึ้นนี้จะบ่งบอกถึงคุณภาพของไปโอดีเซลได้

2.1 อุปกรณ์ และสารเคมีที่ใช้

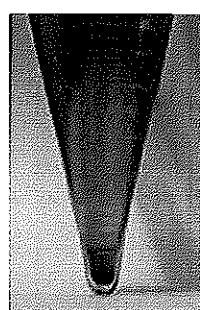
1. หลอดเหวี่ยงรูปกรวย ซึ่งมีสแกลลัสเอียด 0.05 มิลลิลิตร
2. เตาในโครงเวฟ
3. สารละลายเมทานอล+โซเดียมไฮดรอกไซด์ เตรียมได้โดยละลายโซเดียมไฮดรอกไซร์ 3 กรัม ในเมทานอล 100 กรัม ใส่ขวดปิดฝาให้สนิท

2.2 วิธีการตรวจสอบ

1. ชั่งไปโอดีเซลใส่ขวดรูปกรวย 20 กรัม หรือประมาณ 24 มิลลิลิตร
2. เติมสารละลายเมทานอล+โซเดียมไฮดรอกไซร์ 3 กรัม หรือประมาณ 4 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากัน
3. นำเข้าทำปฏิกิริยา Transesterification ในในโครงเวฟ โดยใช้ความร้อนต่อที่สูด (90 วัตต์) เวลา ประมาณ 1.5 นาที
4. ทิ้งให้เกิดการแยกชั้นระหว่างไปโอดีเซล และกลีเซอเรน



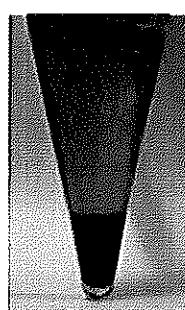
ตย. 1



ตย. 2



ตย. 3



ตย. 4

ภาพประกอบ ก.1 แสดงปริมาณกลีเซอเรน

ตารางที่ ก.1 แสดงผลการตรวจสอบคุณภาพใบโอดีเซลแบบประมาณโดยใช้ในโครเวฟที่มีปริมาณกลีเซอไรค์ต่างๆ กัน

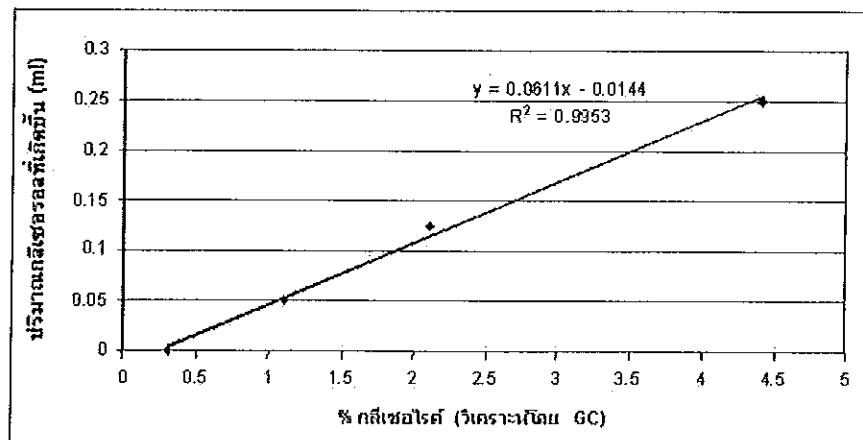
ตัวอย่าง	Glyceride จาก GC (%)	ปริมาณ Glycerin ที่เกิด (ml)
1	0.3	0
2	1.1	0.05
3	2.1	0.125
4	4.4	0.25

** สีของใบโอดีเซลและกลีเซอเรนต่างกันเนื่องจากตัวอย่างใบโอดีเซลที่ได้ทำการตقطันแตกต่างกัน

** % กลีเซอไรค์วัดจากเครื่อง GC ศูนย์เครื่องมือวิทยาศาสตร์มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

2.3 ผลการตรวจสอบ

จากการตรวจสอบคุณภาพใบโอดีเซลแบบประมาณ โดยใช้ในโครเวฟ ที่มีปริมาณกลีเซอไรค์ต่าง ๆ กัน ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 1 ซึ่งสามารถสร้างกราฟพม่ามาตรฐานได้ดังภาพที่ 2



ภาพประกอบ ก.2 แสดงกราฟพม่าฐานของปริมาณกลีเซอเรนที่เกิดขึ้นจากการตรวจสอบคุณภาพใบโอดีเซลแบบประมาณโดยใช้ในโครเวฟ

หมายเหตุ ในกลีเซอรินที่เห็นไม่ได้เป็นกลีเซอรินบริสุทธิ์ แต่มีเมทานอลละลายน้ำอยู่อีกจำนวนหนึ่ง และกลีเซอรินจำนวนหนึ่งละลายในไนโอดีเซลได้ ดังนั้นการทดสอบนี้จึงเป็นค่าโดยประมาณ เท่านั้น แต่อาจเป็นเครื่องมั่งชึ้นคุณภาพที่ตรวจได้รวดเร็ว และเป็นการกลั่นกรองก่อนส่งตรวจที่ห้องปฏิบัติการมาตรฐานอีกส่วนหนึ่งด้วย จุดเด่นคือ ตรวจสอบได้เร็วมาก ๆ และราคาถูก รู้ผลเร็ว (สถานวิจัยและพัฒนาพัฒนาจากน้ำมันปาล์มและน้ำมันพืช)

3. การวิเคราะห์เอทิลเอสเตอร์

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์

1. สารละลายผสมของ เอกซ์โซน : ไดเอทิลอะกีเทอร์ : กรดฟอร์มิก ในอัตราส่วน 50 : 20 : 0.3 (ปริมาตรต่อปริมาตรต่อปริมาตร)
2. สารละลายผสมของ เอกซ์โซน : เบนซีนในอัตราส่วน 1 : 1 (ปริมาตรต่อปริมาตร)

3.2 วิธีวิเคราะห์

1. ดูดตัวอย่างละลายเอทิลเอสเตอร์ 150 มิลลิกรัม ละลายด้วยเอกซ์โซน 0.75 มิลลิลิตร

2. เตรียม Quartz rods (silica gel pore coated Chromarod S-III) นำไปป้อนที่ อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 นาที แล้วนำไป Blank Scan ด้วย TLC/FID Analyzer ภายใต้ สภาวะ 30 วินาทีต่อสแกนอัตราการ ไหลของแก๊สไฮโดรเจน 160 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราการ ไหลของอากาศ 2000 มิลลิลิตรต่อนาที

3. หยดสารละลายจากข้อ (1) ลงไปประมาณ 1 ไมโครลิตร นำ Quartz rods ไปแช่ ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย เอกซ์โซน : ไดเอทิลอะกีเทอร์ : กรดฟอร์มิก ในอัตราส่วน 50 : 20 : 0.3 (ปริมาตรต่อปริมาตรต่อปริมาตร) จนกระทั่งสารละลายเคลื่อนที่สูงประมาณ 8 เซนติเมตร (ประมาณ 20 นาที) หลังจากนั้นนำไปแช่ ในสารละลายซึ่งประกอบด้วย เอกซ์โซน : เบนซีน ใน อัตราส่วน 1 : 1 (ปริมาตรต่อปริมาตร) จนกระทั่งสารละลายเคลื่อนที่สูงประมาณ 10 เซนติเมตร (ประมาณ 30 นาที)

4. นำ Quartz rods ไปป้อนที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที แล้วนำ มาสแกนภายใต้สภาวะเดียวกันกับ Blank Scan

5. อ่านผลการวิเคราะห์จากโปรแกรม ChromStar Light โดยผลการทดสอบแสดง ในรูปเปอร์เซ็นต์ของพื้นที่

4. การวิเคราะห์ความหนาแน่น

(Standard Practice for Density, Relative Density (Specific Gravity), or API Gravity of Crude Petroleum and liquid Petroleum Products by Hydrometer Method)

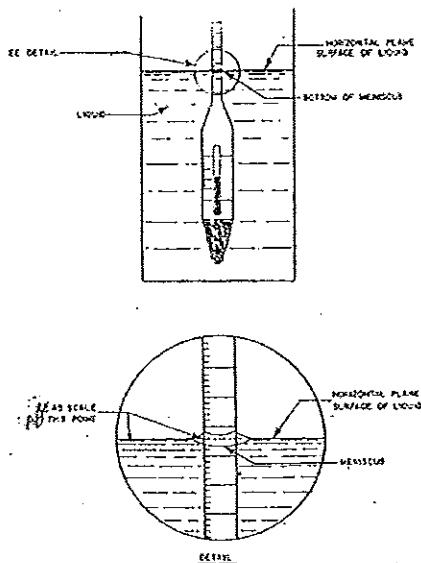
4.1 อุปกรณ์

1. Hydrometer ต้องได้มาตรฐานตาม ASTM
2. เทอร์โนมิเตอร์ ต้องได้มาตรฐานตาม ASTM
3. ระบบอุกตัวง เส้นผ่าศูนย์กลางภายในอย่างน้อย 25 มม. ต้องใหญ่กว่า เส้นผ่าศูนย์กลางภายนอกของ Hydrometer ที่ใช้ และมีความสูงพอเหมาะสมให้ Hydrometer ลอยใน ตัวอย่าง โดยมีระยะห่างระหว่างกันของ Hydrometer และระบบอุกตัวงอย่างน้อย 25 มม.
4. อ่างควบคุมอุณหภูมิ

4.2 วิธีการทดสอบ (ASTM D-1298)

1. ปรับอุณหภูมิของตัวอย่าง ระบบอุกตัวง และเทอร์โนมิเตอร์ ให้มีอุณหภูมิ เท่ากัน
2. เทตัวอย่างลงในระบบอุกตัวงที่สะอาดและแห้งสนิท ถ้ามีฟองที่ผิดให้ใช้ กระดาษกรองแตะที่ผิดให้ฟองอากาศหมดไป
3. วางระบบอุกตัวงในแนวตั้ง ต้องไม่มีกระแสลมและไม่สั่นสะเทือน อุณหภูมิ ต้องไม่เปลี่ยนแปลงตลอดการทดลอง
4. ค่อยๆ วาง Hydrometer ลงในตัวอย่าง พร้อมกับคนตัวอย่างด้วยเทอร์โนมิเตอร์ บันทึกอุณหภูมิ แล้วเอาเทอร์โนมิเตอร์ออก
6. ยก Hydrometer ลงในตัวอย่างประมาณสองสามครั้ง แล้วปล่อยทันที ถ้านอน Hydrometer ที่อยู่บนเสื่อของเหลวจะต้องแห้ง และ Hydrometer จะต้องนิ่ง และลอยอย่างอิสระ ไม่ สัมผัสกับระบบอุกตัวง

7. อ่านค่าความหนาแน่นจาก Hydrometer

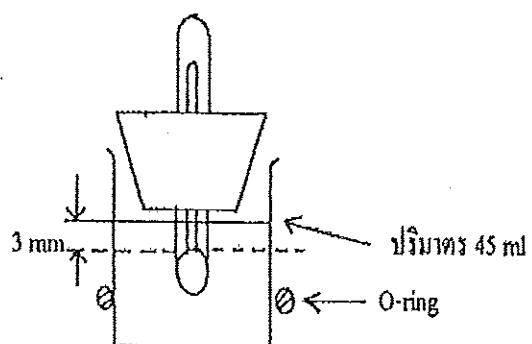


ภาพประกอบที่ ก.3 การอ่านค่าความหนาแน่นจาก Hydrometer สำหรับตัวอย่างที่มีความโปร่งใส

5. จุดไฟลเท (Pour Point)

5.1 การวิเคราะห์จุดไฟลเท (Pour Point ; ASTM-D97)

1. เขย่าตัวอย่างและเทใส่หลอดแก้วทดสอบเท่าขีดบอกระดับ (45 มล.) เสียงเทอร์โนมิเตอร์ 5C ดังรูป



2. อุ่นตัวอย่างให้ได้อุณหภูมิ 45°C และนำตัวอย่างสู่อุ่นน้ำ 24°C (ตั้งไว้ ณ อุณหภูมิห้อง)

3. ให้ความคุณการลดลงของอุณหภูมิตัวอย่างดังนี้
เมื่ออุณหภูมิตัวอย่างได้ ข่ายหลอดแก้วลงสู่อ่างแออกอชอล์

27 °C	0 °C
9 °C	-18 °C
-6 °C	-33 °C
-24 °C	-51 °C
-42 °C	-69 °C

หมายเหตุ : การปรับอุณหภูมิอ่างแออกอชอล์ ใช้น้ำแข็งแห้ง ใส่ทางฝาเปิดอ่างเปิดมอเตอร์ขับใบพัด吹ลมในอ่างสม่ำเสมอ กัน

4. เมื่ออุณหภูมิของตัวอย่างได้ 9 °C เหนือจุดไอลท์ (คาดการณ์) ให้ยกหลอดแก้วขึ้นจากอ่างทดสอบ เอียงหลอดแก้ว ถ้าตัวอย่างแข็ง ไอล ได้ให้ก้มหลอดแก้วลงสู่อ่างเหนืออนเดิน (ขั้นตอนนี้ไม่เกิน 3 วินาที)

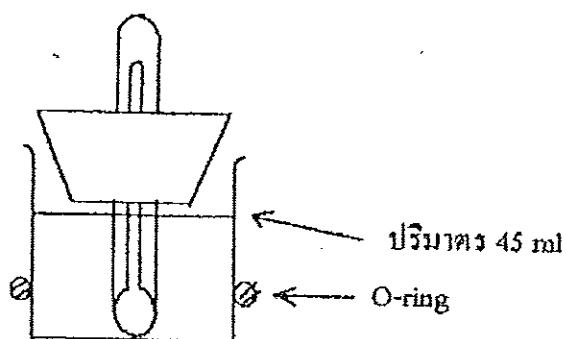
5. กระทำซ้ำเหมือนข้อ 4 ทุกๆ อุณหภูมิตัวอย่างที่ลดลง 3 °C จนกระทั้งพบว่า ตัวอย่างเป็นไวน้ำแข็งตัว (100 %) ให้อุ่นหลอดแก้วในแนวระนาบต่อเนื่อง 5 วินาที ถ้าตัวอย่างไม่มีการหลอมตัว ให้หยุดการทดสอบ

6. รายงานผลจุดไอลท์ = อุณหภูมิสุดท้ายที่ตัวอย่างเป็นไวน้ำแข็งตัว +3 °C

6. จุดขุ่น (Cloud Point)

6.1 การวิเคราะห์หาจุดขุ่น (Cloud Point ; ASTM-D 2500)

1. เขย่าตัวอย่าง และเทใส่หลอดแก้วทดสอบเท่าจีบอกระดับ (45 มล.) เสียบเทอร์โมมิเตอร์ 5°C ดังรูป



2. นำหลอดแก้วไปอุ่นในอ่างความร้อนจนกระทั่งอุณหภูมิตัวอย่างสูงกว่าชุดชุน (คาดการณ์ 14 °C)

3. ให้ความคุณการลดลงของอุณหภูมิตัวอย่าง ดังนี้

เมื่ออุณหภูมิตัวอย่างได้	ข่ายหลอดแก้วลงสู่อ่างแอลกอฮอล์
--------------------------	--------------------------------

27 °C	0 °C
9 °C	-18 °C
-6 °C	-33 °C
-24 °C	-51 °C
-42 °C	-69 °C

หมายเหตุ : การปรับอุณหภูมิอ่างแอลกอฮอล์ ใช้น้ำแข็งแห้งใส่ทางฝาปิดอ่างเปิดมอเตอร์ขับในกรณีห้าดับอุณหภูมิในอ่างสมำเสมอ กัน

4. ทุกๆ อุณหภูมิ 1 °C ที่ลดลง ให้ยกหลอดแก้วขึ้นจากอ่างทดสอบในแนวเดิม สังเกตความชุน (การก่อตัวของไข) จากด้านบนของหลอดแก้ว ถ้ายังไม่เต็มพื้นที่ก้นหลอดให้คืนหลอดแก้วลงอ่างเหมือนเดิม (ขั้นตอนนี้ไม่เกิน 3 วินาที)

5. ถ้าพบว่าชุดชุนเต็มพื้นที่ก้นหลอดแก้วแล้ว ให้บันทึกอุณหภูมนั้นไว้และรายงานผลเป็นชุดชุน

7. จุดควบไฟ (Flash Point)

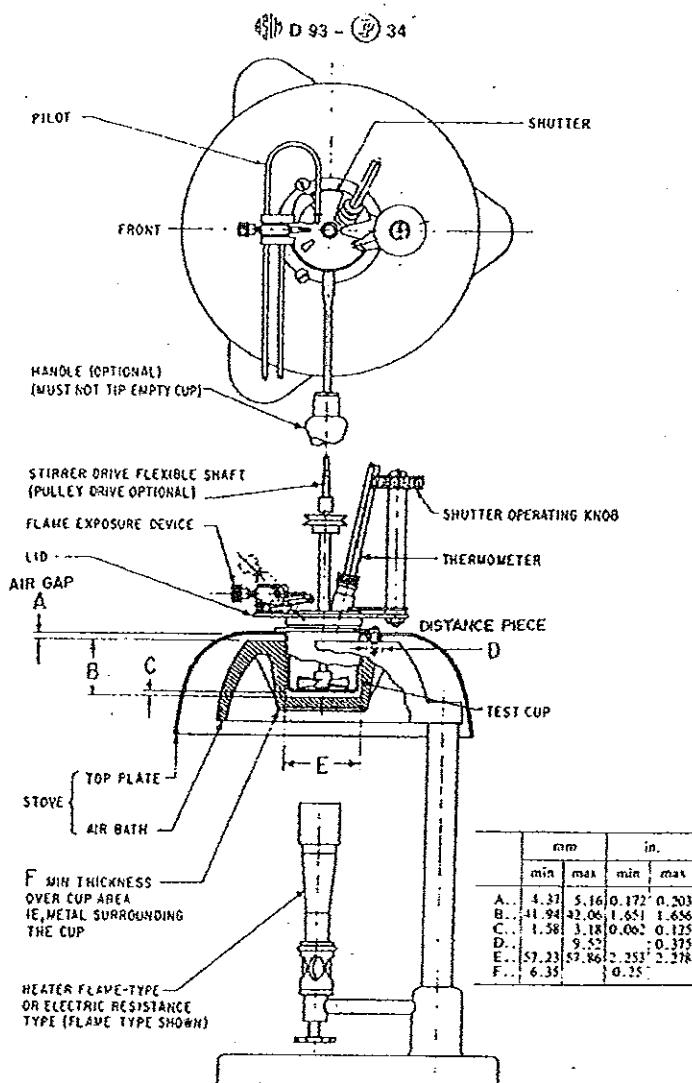
7.1 วิธีหาจุดควบไฟแบบปิด (Flash Point by Pensky Martens Closed Cup ;

ASTM-D 93)

1. เทตัวอย่างลงในถ้วยโลหะทดสอบ ปริมาตรเท่ากับของกระดับภายในถ้วย
2. วางถ้วยลงในเตาทดสอบ (ตรงตามร่องปากทึ่งสาม) ประกอบฝาครอบถ้วย (ให้ร่องปากตรงกับด้านขับ) เสียง Thermometer 9C และสายกวนตัวอย่างเข้ากับฝาครอบถ้วย
3. เปิดแก๊สเข้าระบบ และปรับถูกไฟ Ignitor ให้ได้ขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 4 มม.
4. Switch on สายกวนตัวอย่าง และหมุนปรับ Heater (การปรับจะกระทำอย่างต่อเนื่อง เพื่อความคุณอัตราการให้ความร้อนแก่ตัวอย่าง 5-6 °C ต่อนาที ตลอดการทดสอบ)

5. เริ่มจุ่นลูกไฟ (สายกวนจะหยุดตัวเองอัตโนมัติ ขณะจุ่นลูกไฟ) เมื่ออุณหภูมิตัวอย่างได้ 23°C ก่อนถึงจุดควบไฟ (คาดการณ์) ควบคุมเวลาในการจุ่นให้ได้ 1 วินาที/ครั้ง

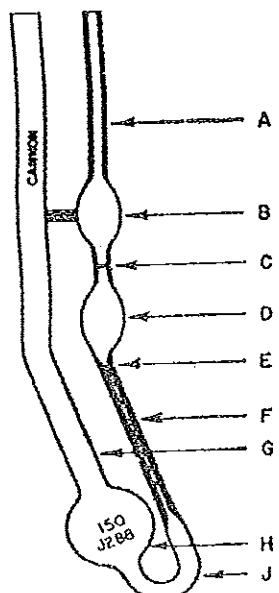
6. จุ่นลูกไฟต่อเนื่องทุกๆ อุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1°C กระทั่งพบจุดควบไฟถ้าจุดควบไฟ (จริง) อยู่นอกช่วง $\pm 5^{\circ}\text{C}$ ของจุดควบไฟ (คาดการณ์) ให้ทำการทดสอบใหม่ โดยเดือดจุดควบไฟ (คาดการณ์) ใหม่ให้ใกล้เคียงกับจุดควบไฟ (จริง) และรายงานผลจุดควบไฟ ณ ความดันบรรยากาศ (760 มม.ป.ร.อ.)



ภาพประกอบที่ ก. 4 เครื่องหาจุดควบไฟ

8. ความหนืด (Viscosity)

หมายถึง แรงต้านทานหรือแรงต้านทานการไหล ความหนืดเป็นสมบัติอย่างหนึ่งของไหล ความหนืดของน้ำมันมีความสำคัญมากในการใช้งาน เพราะเป็นเครื่องบอกถึงความต้านทานการไหลตัวของน้ำมันและบอกถึงคุณสมบัติในการหล่อลื่นพื้นผิว ดังนั้น ข้อกำหนดคุณภาพของน้ำมันเครื่องบิน ไอพ่น น้ำมันดีเซลรอบสูงและรอบต่ำ น้ำมันเตาและน้ำมันหล่อลื่น จึงต้องมีข้อกำหนดความหนืดที่เหมาะสมบังคับไว้ โดยเฉพาะผลิตภัณฑ์สองอย่างหลัง ค่าความหนืดจะเป็นการแบ่ง Grade ของน้ำมันด้วย



ภาพประกอบที่ ก.5 รูป Cannon Fenske Routine Viscometer for Transparent Liquids

8.1 วิธีทดสอบ

- ถ้างีวีคอมิเตอร์ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วทำให้แห้งโดยเปาด้วยลมที่แห้งและสะอาด ถ้ามีสารอินทรีย์ติดอยู่ในหลอดให้กำจัดด้วยของเหลวผสมระหว่างกรด ไฮดริกกับกรดซัลฟิวริก
- ถ้ามีฝุ่นหรือของแข็งอยู่ในตัวอย่างที่จะทดสอบ ให้กรองตัวอย่างผ่าน sintered glass หรือตะแกรงละเอียด
- บรรจุตัวอย่างที่จะทดสอบเข้าในวีสกอมิเตอร์ โดยคว่ำหลอดวีสกอมิเตอร์ และใช้แรงดูดที่ปลายด้าน G จุ่มปลายด้าน A ลงในตัวอย่างที่จะทดสอบ ให้ตัวอย่างไหลเข้าไปจนถึงระดับ E เช็ดปลายด้าน A ให้สะอาด แล้วกลับหลอดวีสกอมิเตอร์ให้อยู่ในแนวเดิม

4. จับวีสคอมิเตอร์ด้วย Holder และวัดวีสคอมิเตอร์ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ ให้ วีสคอมิเตอร์อยู่ในแนวตั้ง

5. ทิ้งไว้ประมาณ 10 นาที ในกรณีที่จะหาความหนืดที่ 40°C (เพื่อให้ตัวอย่างมี อุณหภูมิเท่ากับอ่าง) และ 15 นาที ในกรณีที่จะหาความหนืดที่ 100°C

6. ใช้จุกยางดูดตัวอย่างของเหลวที่ปลายด้าน A จนผิวของของเหลวที่ดูดขึ้นมาอยู่ เหนือขีด C

7. จากนั้นปล่อยของเหลวให้ไหลลงไปโดยดึงจุกยางออก เริ่มจับเวลาตั้งแต่ ของเหลวผ่านขีด C จนกระทั่งถึงขีด E (เวลาที่ใช้ต้องมากกว่า 200 วินาที หากเวลาไม่ถูกกว่า 200 วินาที แสดงว่าเลือกขนาดของวีสคอมิเตอร์ไม่เหมาะสมกับตัวอย่าง ให้เปลี่ยนวีสคอมิเตอร์อันใหม่)

8. ทดสอบซ้ำ โดยทำซ้ำตามข้อ 6 และข้อ 7

9. ค่า Kinematic viscosity ในหน่วย mm^2/s (cSt) เท่ากับ เวลาในหน่วยวินาที คูณ ด้วย Viscometer constant

9. การวิเคราะห์หากการสึกกร่อนของเหลวทองแಡง (Copper Corrosion ; ASTM-D 130)

9.1 การเตรียมตัวอย่างและอุปกรณ์

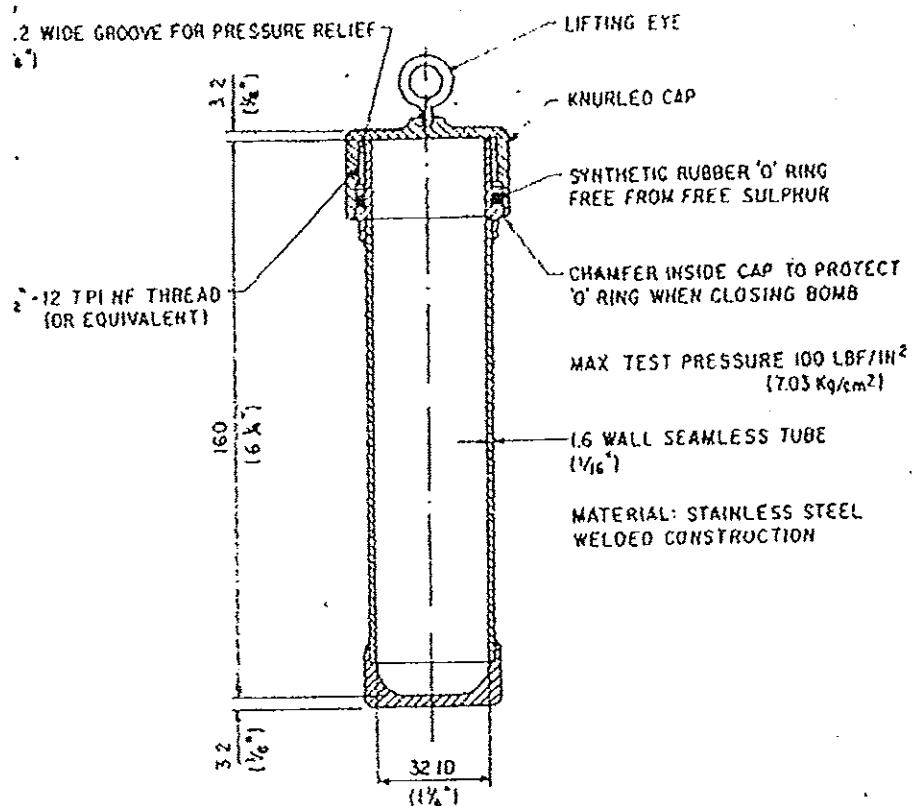
1. Switch on อ่างควบคุมอุณหภูมิ และนอเตอร์กวนของเหลวในอ่าง
2. ปรับอุณหภูมิอ่างทดสอบ ตรงตามตารางกำหนดของแต่ละตัวอย่าง
3. ขัดแผ่นทองแಡงทุกด้าน (ครบ 6 ด้าน) ด้วยกระดาษทรายละเอียด ลีบแล่น ทองแಡงด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม (ขัดคราน ไขมัน) และปล่อยให้แห้ง

9.2 ขั้นตอนการทดสอบ

1. เทตัวอย่างลงในหลอดทดสอบปริมาตร 30 มล. และแข็งแผ่นทองแಡงลงใน ตัวอย่าง ดังนี้

1.1 สำหรับตัวอย่างที่ระเหยยาก ให้ใช้จุกคอร์กหรือแผ่นอลูมิเนียมปิด หลอดแก้วไว้ และใช้อุปกรณ์ช่วยในการแข็งหลอดแก้ว (แบบปิด) ลงในอ่าง

1.2 สำหรับตัวอย่างที่ระเหยง่าย ให้นำรูหลอดแก้วเข้าไปใน Bomb และ ปิดฝา Bomb ให้แน่นก่อนแข็ง Bomb ลงในอ่าง



ภาพประทศbombที่ ก. 6 Copper Strip Corrosion Test Bomb

2. เว็บน้ำหนึ่วงในการแข็งตัวอย่าง ตรงตามตารางกำหนดดังนี้

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (ชั่วโมง ± นาที)
Jet	100 ± 1	2 ± 5
Kerosine	100 ± 1	3 ± 5
NGL (Natural Gasoline)	40	3 ± 5
Gasoline	50 ± 1	3 ± 5
Diesel	50 ± 1	3 ± 5
Gasoline	50 ± 1	3 ± 5
Lube	≥ 100	Vary

3. หลังจากครบเวลาแล้ว ให้นำแผ่นทองแดงออก ล้างด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม และปล่อยให้แห้ง

4. สอดแผ่นทองแดงเข้าในหลอดแก้วแบบเพื่อเทียบสีกับแผ่นมาตรฐานการสึกกร่อนของแผ่นทองแดง และรายงานผลเท่ากับหรือเข้มกว่าเบอร์ของแผ่นมาตรฐานที่เทียบได้

10. การวิเคราะห์หาจุดกลั่น (Distillation ; ASTM-D 86)

10.1 วิธีการ

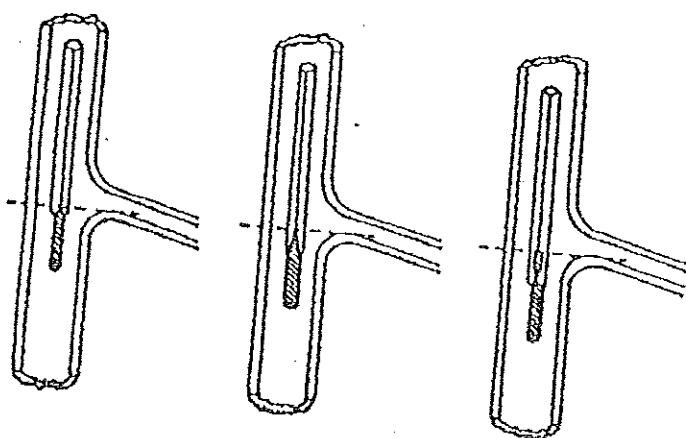
1. ก่อนก้อนต้องทำความสะอาด Condenser ให้สะอาดและแห้ง โดยใช้ผ้าผูกติดกับ漉漉ากทะลุ Condenser

2. ตวงตัวอย่าง 100 มล. ลงในขวดกลั่นขนาด 125 มล. ควรใส่เม็ดแก้วเพื่อป้องกันการเดือดอย่างรุนแรง

3. เสียบเทอร์โมมิเตอร์ที่ได้มาตรฐานตาม ASTM ตามรูป

3.1 Gasoline ใช้เทอร์โมมิเตอร์ 7C

3.2 Diesel ใช้เทอร์โมมิเตอร์ 8C



4. ประกอบขวดกลั่นให้แบบสนิทกับ Condenser และกันขวดกลั่นสนิทกับแผ่นรองรับ

4.1 Gasoline ใช้แผ่นรองรับที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 38 มม.

4.2 Diesel ใช้แผ่นรองรับที่มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 50 มม.

5. ประกอบท่อน้ำแก๊สเข้ากับ Condenser

6. ปรับอุณหภูมิของ Condenser bath

6.1 Gasoline ประมาณ 0-4 °C

6.2 Diesel ประมาณ 50 °C (ใช้น้ำอุ่น)

7. เปิดสวิตซ์ให้ความร้อนแก่ตัวอย่าง และความคุณสมบัติการกลั่นดังนี้

หยดแรก (IBP)

ใช้เวลาประมาณ 5-10 นาที (สำหรับ Diesel)

หรือ 5-10 วินาที (สำหรับ Gasoline)

5%

ใช้เวลาประมาณ 60-75 วินาที (เฉพาะ Gasoline)

10% หยดกลั่น

ควบคุมให้ได้ประมาณ 4-5 มล./นาที

20% หยดกลั่น

ควบคุมให้ได้ประมาณ 4-5 มล./นาที

30% หยดกลั่น

ควบคุมให้ได้ประมาณ 4-5 มล./นาที

40% หยดกลั่น

ควบคุมให้ได้ประมาณ 4-5 มล./นาที

50% หยดกลั่น

ควบคุมให้ได้ประมาณ 4-5 มล./นาที

60% หยดกลั่น

ควบคุมให้ได้ประมาณ 4-5 มล./นาที

70% หยดกลั่น

ควบคุมให้ได้ประมาณ 4-5 มล./นาที

80% หยดกลั่น

ควบคุมให้ได้ประมาณ 4-5 มล./นาที

90% หยดกลั่น

ควบคุมให้ได้ประมาณ 4-5 มล./นาที

93% หยดกลั่น

หยุดปรับความร้อน (ถ้างานถึงอุณหภูมิสุดท้าย
เฉพาะ Gasoline)

94% หยดกลั่น

หยุดปรับความร้อน (ถ้างานถึงอุณหภูมิสุดท้าย
เฉพาะ Diesel)

95% หยดกลั่น

ปล่อยอุณหภูมิที่น้อยย่างอิสระ

อุณหภูมิสุดท้าย

ไม่เกิน 5 นาที (นับจาก 94% เฉพาะ Diesel) หรือ

(FBT,EP)

ไม่เกิน 3-5 นาที (นับจาก 93% เฉพาะ Gasoline)

8. เมื่อหยดแรกคล่อง ให้อ่านอุณหภูมิทันที และอ่านอุณหภูมิทุกๆ จุดตามข้อ 7
(ยกเว้น 93% และ 94%) จนกระทั่งอุณหภูมิสุดท้าย (ถ้าไม่ต้องการอุณหภูมิสุดท้ายให้ปิดสวิตซ์
เครื่องทันที ณ 91% หยดกลั่น

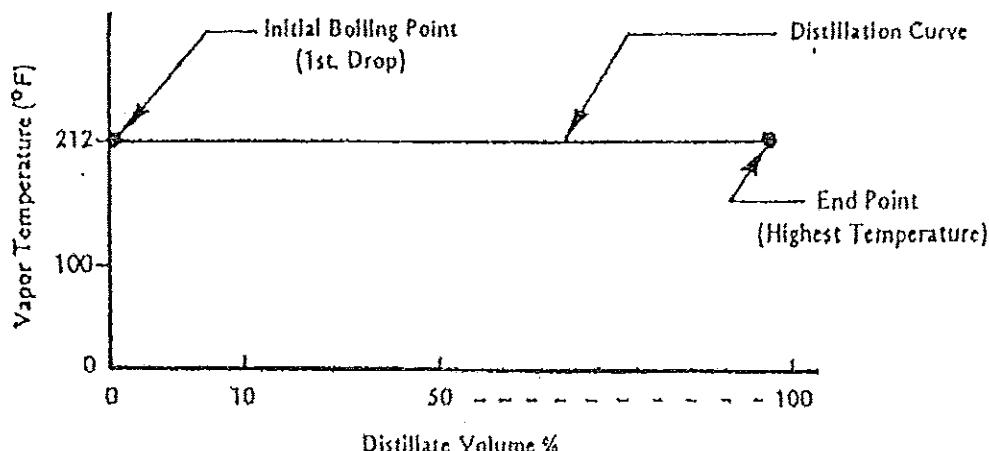
หมายเหตุ : Gasoline ก่อนและหลังกลั่น อุณหภูมิควรใกล้เคียงกันประมาณ 13-18 °C

Diesel ก่อนและหลังกลั่น อุณหภูมิควรใกล้เคียงกันประมาณ อุณหภูมิห้อง

9. ถ้าต้องการทราบการสูญเสีย (loss) ให้กลั่นจนกระหงอุณหภูมิสุดท้าย (FBP) วัดตัวอย่างที่เหลือที่กันขวดกลั่น (residue) และปริมาตรหยดกลั่นสะสม (recovery)

$$\% \text{ loss} = 100 - (\text{recovery} + \text{residue})$$

ปกติสารบริสุทธิ์จะมีจุดเดือดคงที่ตลอดเวลาการกลั่น ตามรูป แต่ถ้ามีสารปนเปื้อนจะทำให้มีการเปลี่ยนแปลงหรือเปลี่ยนไปของอุณหภูมิ

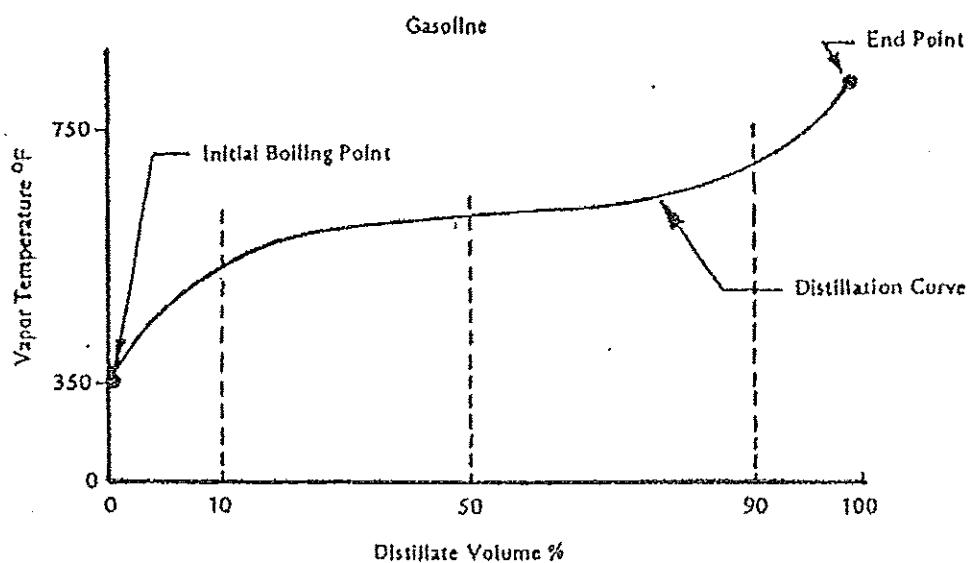


การกลั่นน้ำมันตามมาตรฐาน ASTM ที่ 10, 50 และ 90% จะบอกให้ทราบถึงคุณสมบัติของน้ำมัน ดังนี้

ที่ปริมาตร 10% จะบอกถึงการสตาร์ทเครื่องยนต์

ที่ปริมาตร 50% จะบอกถึงการเดินเครื่องยนต์ และอัตราเร่ง

ที่ปริมาตร 90% จะบอกถึงการไอเสียของเครื่องยนต์ ดังแสดงในรูป



ภาคผนวก ข

ลักษณะและคุณภาพของใบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน

ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน

เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของใบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2548

โดยที่ เป็นการสมควรกำหนดลักษณะและคุณภาพของใบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันเพื่อเป็นการส่งเสริมให้มีการใช้ใบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงในเชิงพาณิชย์ และสร้างความเชื่อมั่นให้แก่ผู้บริโภคอาศัยอำนาจตามความในมาตรา 25 วรรคหนึ่งแห่งพระราชบัญญัติการค้าน้ำมันเชื้อเพลิง พ.ศ. 2548 อธิบดีกรมธุรกิจพลังงานออกประกาศไว้ดังต่อไปนี้

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

ข้อ 2 ประกาศนี้ให้ใช้บังคับเมื่อพื้นสามสิบวันนับตั้งแต่วันประกาศในราชกิจจานุเบกษาเป็นต้นไป

ข้อ 3 ประกาศฉบับนี้มิให้ใช้บังคับกับของใบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันที่จำหน่ายหรือมีไว้เพื่อจำหน่ายไปนอกอาณาจักร โดยการขนส่งทางทะเล

ข้อ 4 ภายใต้บังคับของข้อ 5 ลักษณะและคุณภาพของใบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันให้เป็นไปตามละเอียดแนบท้ายประกาศนี้

การเติมสารเติมแต่งในใบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันให้ผู้ค้านำมันแจ้งขอความเห็นชอบและต้องได้รับความเห็นชอบจากอธิบดีกรมพลังงานก่อน จึงจะสามารถดำเนินการได้

ข้อ 5 ลักษณะและคุณภาพใบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันที่ผู้ค้านำมันจำหน่ายหรือมีไว้เพื่อจำหน่ายดังต่อไปนี้จะไม่เป็นตามที่กำหนดในรายละเอียดแนบท้ายประกาศนี้ ถ้าได้แต่ผู้ค้านำมันด้องแจ้งลักษณะและคุณภาพของนำมันดังกล่าวเฉพาะส่วนที่ไม่เป็นไปตามที่กำหนดในรายละเอียดแนบท้าย เพื่อขอความเห็นชอบและต้องได้รับความเห็นชอบจากอธิบดีกรมธุรกิจพลังงานก่อน

(1) ในโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันสำหรับการส่งออกไปนอกราชอาณาจักรนอกจากการขนส่งทางทะเล

(2) ในโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันสำหรับการนำไปใช้กับยานพาหนะที่ส่งออกไปนอกราชอาณาจักร

(3) ในโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันสำหรับการนำไปใช้ตามโครงการหรือนโยบายของรัฐบาล หรืองานวิจัย

(4) ในโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันที่นำเข้ามาในราชอาณาจักรสำหรับใช้เป็นวัตถุคิบในการผลิตในโอดีเซล

(5) ในโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันสำหรับการจำหน่ายให้แก่ผู้ค้านำมันซึ่งเป็นผู้ผลิตในโอดีเซล เพื่อนำไปใช้เป็นวัตถุคิบในการผลิตในโอดีเซล

(6) ในโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันสำหรับการจำหน่ายให้แก่ผู้ค้าน้ำมันเพื่อวัตถุประสงค์ตาม (1)

(7) ในโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมันสำหรับการจำหน่ายให้แก่ผู้ผลิตในโอดีเซลหรือผู้ค้าน้ำมันตามมาตรฐาน 7 เพื่อวัตถุประสงค์ตาม (2) และ (3)

ข้อ 6 การขอและการให้ความเห็นชอบตามข้อ 4 วรรคสอง และข้อ 5 ให้เป็นไปตามหลักเกณฑ์วิธีการ และเงื่อนไขที่อธิบดีกรมธุรกิจพลังงานกำหนด

ประกาศ วันที่ 11 กรกฎาคม พ.ศ. 2548

วิโรจน์ คลังบุญครอง

อธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน

รายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน
เรื่อง กำหนดค่าคุณภาพและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมกโนลีอิสเทอร์ของกรดไขมัน
พ.ศ. 2548

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงที่		วิธีทดสอบ
1.	เมทิลเอสเทอร์, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Methyl Ester, % wt.)	ไม่ต่ำกว่า	96.5	EN 14103
2.	ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 °C, กิโลกรัม/คูบิกเมตร (Density at 15 °C, kg/m3)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	860 900	ASTM D 1298
3.	ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 °C, เชนติสิโตกซ์ (Viscosity at 40 °C, cSt)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	3.5 5.0	ASTM D 445
4.	ชุดวานไฟ, องศาเซลเซียส (Flash Point, °C)	ไม่ต่ำกว่า	120	ASTM D 93
5.	จำนวน ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Sulphur, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 2622
6.	ากถ่าน, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (ร้อยละ 10 ของากที่เหลือจากการกลั่น) (Carbon Residue, on 10 % distillation residue, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.30	ASTM D 4530
7.	จำนวนซีเทน (Cetane Number)	ไม่ต่ำกว่า	51	ASTM D 613
8.	ถ้าซัลเฟต, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Sulfated Ash, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.02	ASTM D 874

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

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงที่		วิธีทดสอบ ¹⁾
19.	ไตรกลีเซอไรค์, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Triglyceride, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
20.	กลีเซอรีนอิสระ, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Free glycerin, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.02	EN 14105
21.	กลีเซอรีนทั้งหมด, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Total glycerin, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.25	EN 14105
22.	โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียมและโพแทสเซียม), มิลลิกรัม/กิโลกรัม (Group I metals (Na+K) mg/kg) โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม), มิลลิกรัม/กิโลกรัม (Group II metals (Ca+Mg) mg/kg)	ไม่สูงกว่า	5.0	EN 14108 และ EN 14109
23.	ฟอสฟอรัส, ร้อยละ โดยน้ำหนัก (Phosphorus, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 4951
24.	สารเคมีแต่ง (ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจาก อธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน		

หมายเหตุ 1/ วิธีทดสอบอาจใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าก็ได้ แต่ในกรณีที่มีข้อโต้แย้งให้ใช้วิธีที่กำหนดใน
รายละเอียดแบบท้ายนี้

ภาคผนวก ค

ข้อมูลการวิเคราะห์

1. ผลการวิเคราะห์ปริมาณกรดไฮมันอิสระและ % Conversion ของกรดไฮมันอิสระด้วยการ
ไซเตอร์ที่สภาวะต่างๆ

1.1 ศึกษาสภาวะของตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกบนอะลูมินา

ตารางที่ ค.1 ผลการศึกษาเบื้องต้นโดยนำหนักของกรดซัลฟิวริกบนอะลูมินา (H_2SO_4/Al_2O_3) ที่
สภาวะ: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลนำมันปาล์มน้ำมันดีบต่อเอทานอล 1:20 อุณหภูมิ 60 °C เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

H_2SO_4/Al_2O_3 (wt.%)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 1	ค่าเฉลี่ย	
10	4.120		-	4.120	22.09
20	4.034	4.008	-	4.021	23.96
30	4.286	4.03	-	4.158	21.37
40	2.468	2.65	2.859	2.659	49.72
42	2.084	1.704	2.032	1.94	63.31
45	1.941	1.919	-	1.929	63.52
50	2.001	2.243	-	2.122	59.87

ตารางที่ ค.2 ผลการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา $42\% \text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ เทียบกับน้ำมันปาล์มดิบที่สภาวะ: อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่ออุตสาหกรรม 1:20 อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (wt.% เทียบกับCPO)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
20	2.084	1.704	2.032	1.94	63.31
25	1.808	1.599	1.873	1.76	66.72
30	1.493	1.523	1.529	1.511	71.35
35	1.414	1.402	1.511	1.442	72.72
40	1.311	1.465	-	1.388	73.75

ตารางที่ ค.3 ผลการศึกษาอัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่ออุตสาหกรรมที่สภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา $42\% \text{H}_2\text{SO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO ที่อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

อัตราส่วนเชิงโมล (CPO/Ethanol)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
1:6	2.814	2.896	-	2.855	45.44
1:10	2.401	2.271	-	2.336	55.82
1:15	1.916	1.982	-	1.949	63.14
1:20	1.493	1.523	1.529	1.515	71.35
1:30	1.686	1.759	1.629	1.691	68.02

ตารางที่ ค.4 ผลการศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา 42% H_2SO_4/Al_2O_3 ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:20 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

อุณหภูมิ (°C)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
60	1.493	1.523	1.529	1.515	71.35
70	1.432	1.305	1.204	1.314	75.16
80	0.735	0.831	0.873	0.813	84.63

ตารางที่ ค.5 ผลการศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาที่สภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา 42% H_2SO_4/Al_2O_3 ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:20 และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 80 °C

ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
30	1.758	1.634	1.788	1.727	67.35
60	0.939	1.018	0.855	0.937	82.27
90	0.731	0.865	0.796	0.797	84.92
120	0.767	0.816	0.788	0.790	85.05
150	0.926	0.875	0.852	0.884	83.28

1.2 ศึกษาสภาวะของตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกบนถ่านกัมมันต์

ตารางที่ ค.6 ผลการศึกษาเบื้องต้นโดยนำหน้ากของกรดซัลฟิวริกบนถ่านกัมมันต์ (H_2SO_4 /Activated carbon) ที่สภาวะ: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:20 อุณหภูมิ 60 °C เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

H_2SO_4 /Activated carbon (wt.%)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
10	5.229	5.113	-	5.171	22.94
20	1.984	1.959	-	1.972	70.62
30	1.722	1.748	-	1.735	74.14
40	0.515	0.527	0.534	0.525	92.17
45	0.485	0.443	0.527	0.485	92.77
50	0.467	0.415	-	0.441	93.43

ตารางที่ ค.7 ผลการศึกษาปริมาณเตัวเร่งปฏิกิริยา 40% H_2SO_4 /Activated carbon เทียบกับน้ำมันปาล์มดิบที่สภาวะ: อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:20 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (%wt. เทียบกับCPO)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
20	0.515	0.527	0.534	0.525	92.17
25	0.587	0.607	-	0.732	92.1
30	0.831	0.589	-	0.71	90.59
35	0.873	0.802	-	0.838	91.08
40	0.622	0.663	-	0.643	91.36

ตารางที่ ค.8 ผลการศึกษาอัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอลที่สภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา $40\% \text{H}_2\text{SO}_4$ /Activated carbon ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO ที่อุณหภูมิ 60°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

อัตราส่วนเชิงโมล (CPO/Ethanol)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
1:6	2.287	2.391	-	2.339	57.83
1:10	1.525	1.674	-	1.599	78.49
1:15	1.291	1.342	1.402	1.345	81.46
1:20	0.515	0.527	0.534	0.525	92.17
1:30	0.941	0.645	-	0.793	88.62

ตารางที่ ค.9 ผลการศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา $40\% \text{H}_2\text{SO}_4$ /Activated carbon ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:20 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

อุณหภูมิ ($^\circ\text{C}$)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
60	0.515	0.527	0.543	0.525	92.17
70	1.143	0.706	0.784	0.878	89.9
80	0.928	1.042	0.948	0.973	89.01

ตารางที่ ค.10 ผลการศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาที่สภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา 40% H_2SO_4 /Activated carbon ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:20 และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60°C

ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3		
30	1.353	1.318	-	2.012	80.57
60	0.515	0.527	0.543	0.525	92.17
90	0.602	0.598	-	0.6	91.87
120	0.583	0.564	-	0.574	91.65
150	0.575	0.542	-	0.559	91.74

1.3 ศึกษาสภาวะของตัวเร่งปฏิกิริยากรดซัลฟิวริกบนแอมเบอร์ลิสต์ 15

ตารางที่ ค.11 ผลการศึกษาเปลอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของกรดซัลฟิวริกบนแอมเบอร์ลิสต์ 15 (H_2SO_4 /Amberlyst 15) ที่สภาวะ: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:20 อุณหภูมิ 60°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

H_2SO_4 /Amberlyst 15 (wt.%)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
10	1.867	1.715	-	1.791	76.26
20	1.241	1.329	1.451	1.340	82.40
30	0.685	0.907	0.956	0.849	87.98
40	0.749	0.851	0.854	0.818	88.03
45	0.655	0.857	-	0.756	89.83
50	0.788	0.813	-	0.801	89.42

ตารางที่ ค.12 ผลการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา $30\%H_2SO_4/Amberlyst~15$ เทียบกับน้ำมันปาล์ม ดีบที่สภาวะ: อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดีบต่อเอทานอล 1:20 อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (%wt. เทียบกับCPO)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
20	0.865	0.907	0.956	0.849	87.98
25	0.844	0.673	0.675	0.731	90.61
30	0.741	0.855	0.752	0.783	89.93
35	0.772	0.793	-	0.783	89.93
40	0.622	0.556	-	0.589	92.42

ตารางที่ ค.13 ผลการศึกษาอัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดีบต่อเอทานอลที่สภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา $30\%H_2SO_4/Amberlyst~15$ ปริมาณ 25 wt.% เทียบกับCPO ที่อุณหภูมิ $60^{\circ}C$ และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

อัตราส่วนเชิงโมล (CPO/Ethanol)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
1:6	2.973	-	-	2.973	56.21
1:10	2.455	2.180	-	2.318	72.35
1:15	1.590	1.267	-	1.429	81.57
1:20	0.844	0.673	0.675	0.731	90.61
1:30	0.908	0.793	-	0.851	89.06

ตารางที่ ค.14 ผลการศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา 30% H_2SO_4 /Amberlyst 15 ปริมาณ 25 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดินต่อเอทานอล 1:20 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

อุณหภูมิ ($^{\circ}C$)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3		
60	0.844	0.673	0.675	0.731	90.61
70	0.917	0.922	0.851	0.897	88.52
80	0.904	0.892	-	0.898	88.54

ตารางที่ ค.15 ผลการศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาที่สภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา 30% H_2SO_4 /Amberlyst 15 ปริมาณ 25 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดินต่อเอทานอล 1:20 และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 $^{\circ}C$

ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
30	1.834	-	-	1.834	76.74
60	0.844	0.673	0.675	0.731	90.62
90	0.640	0.742	-	0.691	91.29
120	0.681	0.685	-	0.863	91.43
150	0.678	0.680	-	0.679	91.40

ตารางที่ ค.16 ผลการศึกษานิodicของแอลกอฮอล์ที่สกาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา 40% H_2SO_4 /Activated carbon ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:20 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

ชนิดแอลกอฮอล์	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
เอทานอล	0.515	0.527	0.534	0.525	92.17
เมทานอล	0.349	0.351	0.332	0.341	95.23

1.4 การศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำกลับมาใช้ซ้ำ

ตารางที่ ค.17 ผลการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำกลับมาใช้ซ้ำที่สกาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา 42% H_2SO_4/Al_2O_3 ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:20 อุณหภูมิ 80 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

การใช้ซ้ำ (ครั้งที่)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
1	1.079	1.134	-	1.107	86.12
2	3.578	3.467	-	3.527	53.97
3	4.205	4.187	-	4.196	32.26
4	5.069	5.254	-	5.157	20.97
5	6.843	6.791	-	6.817	15.25

ตารางที่ ก.18 ผลการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำกลับมาใช้ซ้ำที่สภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา 40% H_2SO_4 /Activated carbon ปริมาณ 20 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลของน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:20 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

การใช้ซ้ำ (ครั้งที่)	ปริมาณ FFA (wt.%)				% FFA Conversion
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย	
1	0.643	0.637	-	0.64	90.63
2	4.549	4.581	-	4.565	38.54
3	5.632	5.723	-	5.678	29.66
4	6.854	6.901	-	6.878	15.36
5	6.367	6.403	-	6.385	12.64

2. ผลการวิเคราะห์ปริมาณ % Ethyl Ester แบบกะประมาณ (proximate analysis) โดยใช้ไมโครเวย์ ที่สภาวะต่างๆ

ตารางที่ ก.19 ผลการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/Activated carbon เทียบกับน้ำมันปาล์มดิบที่สภาวะ: อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:9 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (wt.% เทียบกับCPO)	% Ethyl Ester			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
10	67.03	67.03	-	67.03
20	68.07	68.07	-	68.07
30	68.07	68.07	-	68.07

ตารางที่ ค.20 ผลการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 35%KOH/Activated carbon เทียบกับน้ำมันปาล์มดิบที่สภาวะ: อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:9 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (%wt. เทียบกับCPO)	% Ethyl Ester			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
10	68.07	68.07	-	68.07
20	68.07	70.3	-	69.19
30	71.94	70.3	-	71.12

ตารางที่ ค.21 ผลการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 35%KOH/Amberlyst 15 เทียบกับน้ำมันปาล์มดิบที่สภาวะ: อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:9 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (%wt. เทียบกับCPO)	% Ethyl Ester			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
10	68.07	68.07	-	68.07
20	68.07	70.3	-	69.19
30	71.94	70.3	-	71.12

ตารางที่ ค.22 ผลการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 25%KOH/Al₂O₃ เทียบกับน้ำมันปาล์มดิบที่สภาวะ: อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:9 อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (%wt. เทียบกับCPO)	% Ethyl Ester			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
10	67.03	67.03	-	67.03
20	98.98	98.95	-	98.97
30	98.95	98.95	-	98.95

ตารางที่ ค.23 ผลการศึกษาอัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอลที่สภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา 35%KOH/Activated carbon ปริมาณ 30 wt.% เพียงกับ CPO อุณหภูมิ 60 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที

อัตราส่วนเชิงโมล (CPO/Ethanol)	% Ethyl Ester			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
1:6	67.03	-	-	67.03
1:9	71.94	70.3	-	71.12
1:12	67.03	69.19	-	68.11

ตารางที่ ค.24 ผลการศึกษาอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา 35%KOH/Activated carbon ปริมาณ 30 wt.% เพียงกับ CPO อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดิบต่อเอทานอล 1:9 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที

อุณหภูมิ (°C)	% Ethyl Ester			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
60	71.94	70.3	-	71.12
70	71.94	71.94	-	71.94
75	70.3	71.94	-	71.12

ตารางที่ ค.25 ผลการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกสารหันน้ำเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิธีพันธุ์ในการทำปฏิกิริยาที่สภาวะ: ตัวเร่งปฏิกิริยา 35%KOH/Activated carbon ปริมาณ 30 wt.% เทียบกับCPO อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดินต่อเอทานอล 1:9 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที

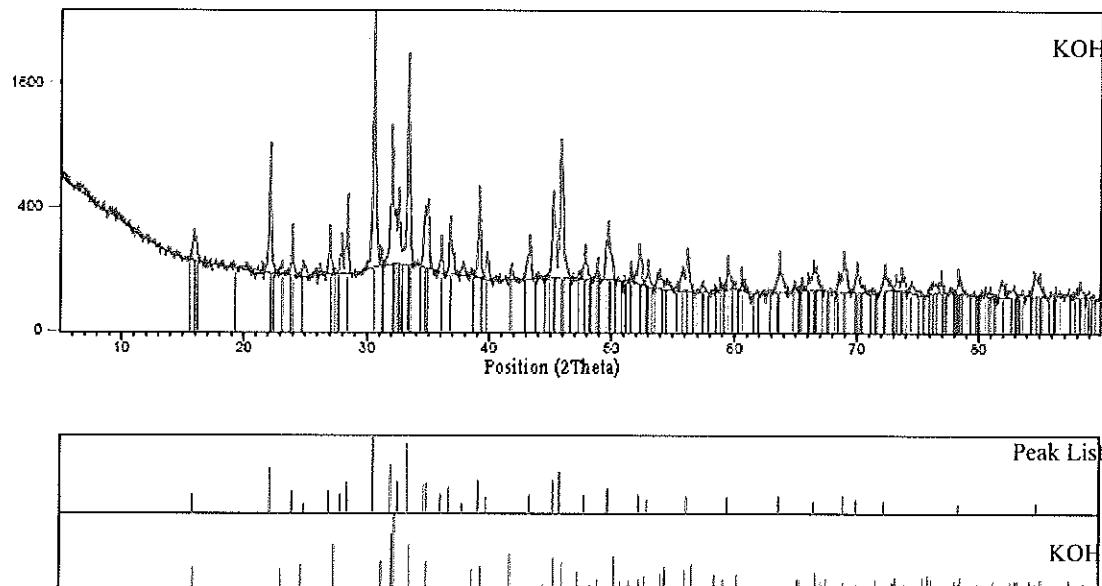
ตัวเร่งปฏิกิริยา	% Ethyl Ester			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
35%KOH/Activated Carbon (10 wt.% เทียบกับCPO)	68.07	68.07	-	68.07
35%KOH/Activated Carbon (20 wt.% เทียบกับCPO)	69.19	70.3	-	69.19
35%KOH/Activated Carbon (30 wt.% เทียบกับCPO)	71.94	70.3	-	71.12
KOH 2 wt.%เทียบกับCPO	98.13	98.13	-	98.13

ตารางที่ ค. 26 ผลการศึกษานิดตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะ: อัตราส่วนเชิงโมลน้ำมันปาล์มดินต่อเอทานอล 1:9 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 30 wt.% เทียบกับCPO

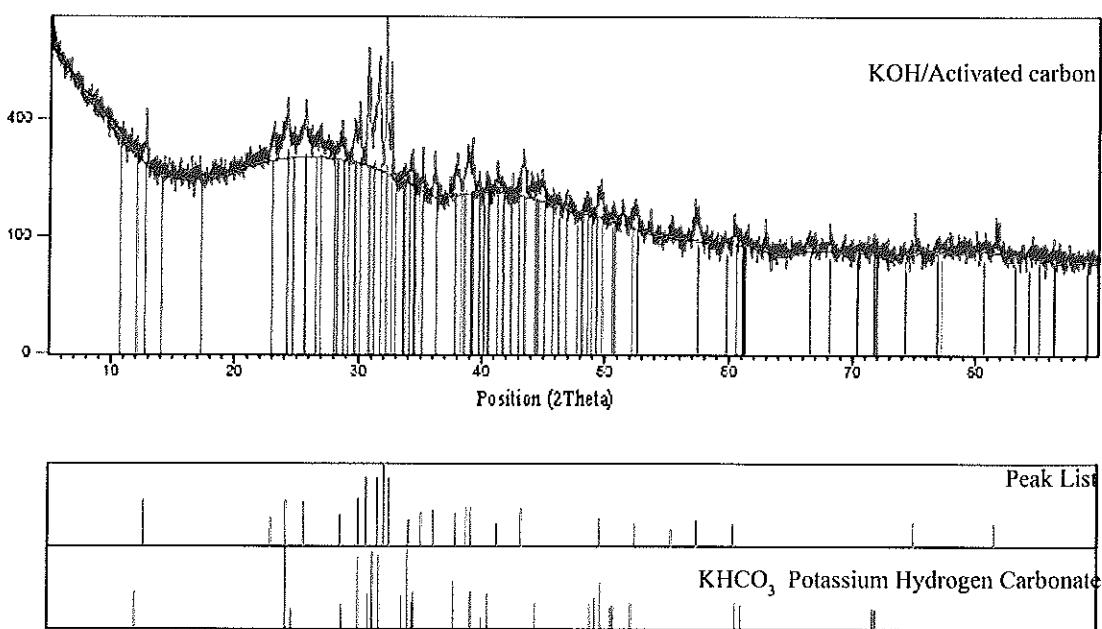
ตัวเร่งปฏิกิริยา	% Ethyl Ester			
	ครั้งที่ 1	ครั้งที่ 2	ครั้งที่ 3	ค่าเฉลี่ย
35%KOH/Activated carbon	71.94	70.3	-	71.12
35%KOH/Amberlyst 15	71.94	71.94	-	71.94
25%KOH/Al ₂ O ₃	98.95	98.95	-	98.95

3. ข้อมูลวิเคราะห์ XRD

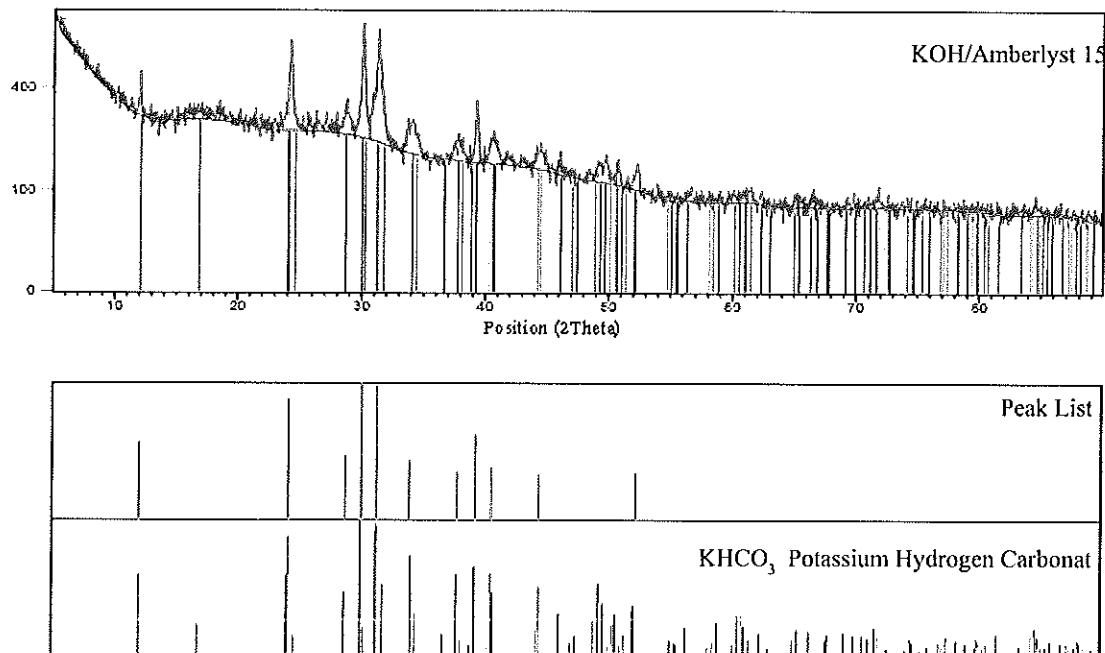
3.1 ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH



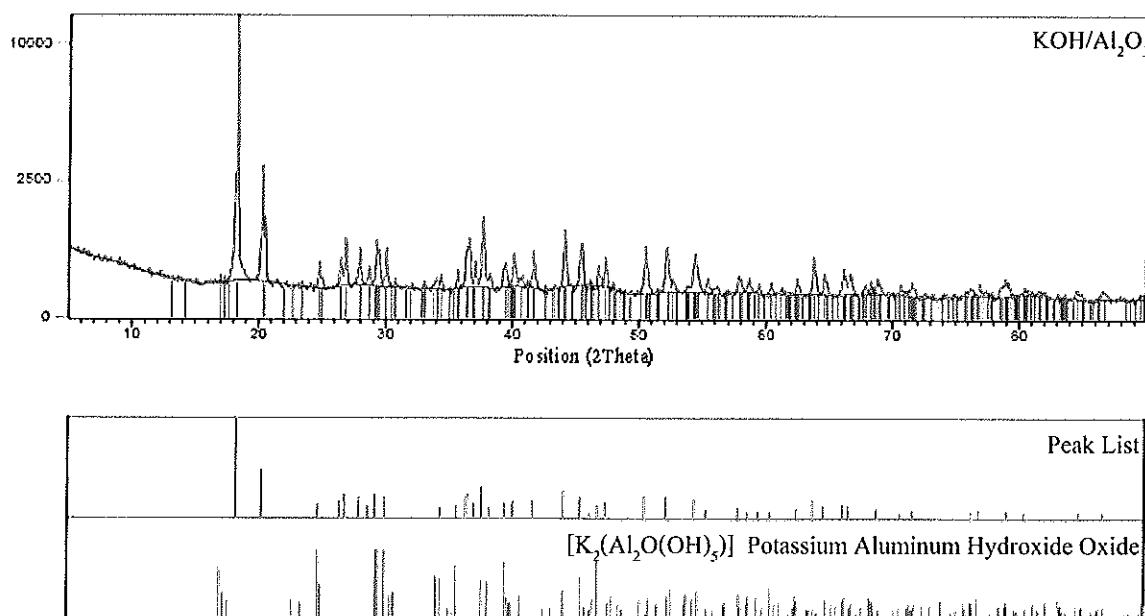
3.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH/Activated carbon



3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH/Amberlyst 15



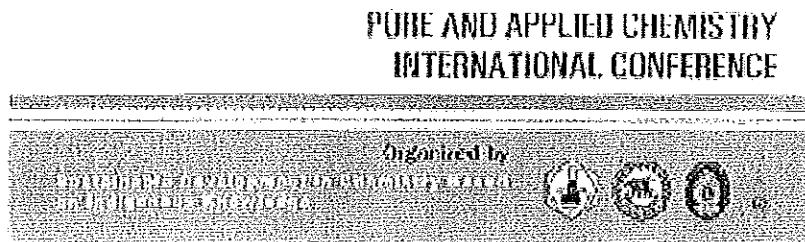
3.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH/Al₂O₃



ภาคผนวก จ

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

เรื่อง Biodiesel Production from Ethanol by Sulfuric Acid Supported on Alumina



Biodiesel Production from Ethanol by Sulfuric Acid Supported on Alumina

A. Seemuang¹, S. Ratanawilai^{1*} and P. Meyer¹

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Songkhla, 90112, Thailand

*E-mail: sukritthira.b@psu.ac.th, Tel: +66-74-287305

Abstract: In the present time, The country is interested in renewable energy. One of choices is biodiesel that important to use worldwide for industrial and transportation. So it is necessary to study in this case. The production of fatty acid ethyl ester (FAEE), or biodiesel, from crude palm oil (CPO) having high free fatty acids (FFA) has been studied with a heterogeneous reaction in this work. Expected benefits of using the heterogeneous catalyst are a reduction in waste from the biodiesel production process and the ability to recycle the solid catalyst. In this study, sulfuric acid, supported on alumina, was used when 42% by wt of the acid was loaded, and called H_2SO_4/Al_2O_3 . Moreover, the reaction conditions were varied to study the effects of catalyst amount (20%, 25%, 30%, 35% and 40% by wt of CPO), molar ratio of oil to alcohol (1:6, 1:10, 1:15, 1:20 and 1:30), temperature (60°C, 70°C and 80°C) and reaction time (30 min, 60 min, 90 min, 120 min and 150 min) on reaction conversion. The results showed that the optimum conditions were a catalyst amount of 30% by wt of CPO, a CPO to ethanol molar ratio of 1:20 (mole:mole), a reaction temperature of 80 °C for an hour of reaction time. These conditions resulted in a conversion of 84.63 %. The amount of FFA was reduced from 5.3 wt% to less than 1 wt% at the end of esterification process.

Introduction

As supply of fossil fuels is limited whilst energy demand continues to rise, research is increasingly directed towards alternative renewable fuels. Biodiesel, as an alternative diesel fuel, is a promising non-toxic and biodegradable renewable fuel comprised of mono-alkyl esters of long chain fatty acids, which are derived from vegetable oils or animal fats [1].

The high cost of biodiesel is mainly due to the cost of virgin vegetable oil. Therefore, it is not surprising that the biodiesel produced from vegetable oil costs much more than petroleum-based diesel [2,3]. Therefore, it is necessary to explore ways to reduce production costs of biodiesel. In this sense, methods that permit to

minimize the costs of the raw material are of special interest. With low cost lipid feedstocks containing high amount of free fatty acids (FFA), biodiesel production by transesterification with alcohol using base catalyst is not appropriated. A two step process is then proposed [4-6]. The first step of the process is to reduce FFA content in waste cooking oil by esterification with methanol and acid catalyst. The second step is transesterification process, in which triglyceride (TG) portion of the oil reacts with methanol and base catalyst to from ester and glycerol [7].

Biodiesel is usually prepared in the presence of homogeneous base or acid catalysts. However, in this conventional homogeneous method removal of these catalysts after reaction is technically difficult and a large amount of wastewater was produced to separate and clean the catalyst and the products. Therefore, conventional homogeneous catalysts are expected to be replaced in the near future by environmentally friendly heterogeneous catalysts. The replacement of homogeneous catalysts by heterogeneous catalysts would have various advantages [8]. For example, a clean reaction product solution can be obtained after simple filtration, the catalyst is easy to be recovered and reused and avoidance of corrosion [9].

In this work, the direct esterification reaction of the free fatty acids present in acid oil with ethanol has been studied. Ethanol has been used as alcohol due to its less toxicity for humans and because it is safety to handle and it can be obtain from a natural source [10]. The acid catalyst is alumina loaded with sulfuric acid. Crude palm oil (CPO) contains mainly free fatty acids and consists of 5.3 wt.% FFA was used as feedstock for production of biodiesel.

Materials and Methods

Materials

Crude palm oil (CPO) was obtained from Chumporn Palm Oil Industry public company Limited. Its consist of 5.3 wt% FFA. All chemicals including 99.95% ethanol (C_2H_5OH), 98% sulfuric acid (H_2SO_4), AR. alumina (Al_2O_3) used as support had a surface area $0.28\text{ m}^2/\text{g}$.

Methods

The alumina used as a support had a surface area of $0.28\text{ m}^2/\text{g}$. The amount of H_2SO_4 was varied between 10% and 50% by weight. H_2SO_4 was loaded onto alumina by an impregnation method from aqueous solution followed by drying in oven at 70°C for 24 h. Then, the sample were then placed inside sealed containers in a desiccator.

Esterification reaction were in a three-necked batch reactor (total volume 500 ml) equipped with a reflux condenser to avoid alcohol vaporization. The three-necked reactor was immersed in a constant temperature oil bath equipped with a temperature controller. A plate type magnetic stirrer was used to control the rate of the reaction mixture [11].

The esterification process was carried out in 500 ml three-necked bottle. CPO was firstly poured in to the bottle following by catalyst and ethanol. The bottle was immersed in oil bath at designed temperature and time. Operating parameters for esterification process including reaction temperatures in the range of $60\text{-}80^\circ\text{C}$, molar ratios of ethanol to CPO in the range of 30:1-6:1, loading amount of H_2SO_4 supported on alumina in the range 10-50 wt%, quantity of H_2SO_4/Al_2O_3 in the range of 20-40 wt.% and reaction time in the range of 30-150 min were investigated.

Results and Discussion

Effects of the amount of H_2SO_4 supported on Al_2O_3

In order to study the effect of H_2SO_4 loading amount of the catalysts on their catalytic activites, a series of H_2SO_4/Al_2O_3 samples with the loading amount of H_2SO_4 ranging from 10 to 50 wt.%, were prepared and employed to catalyze the esterification reaction. The results are presented in Fig.1. As seen from this figure, as the loading amount of H_2SO_4 was raised from 10 to 42 wt.%, the conversion was increased and the highest conversion of 63.31% was obtained at loading H_2SO_4 of 42 wt.% on Al_2O_3 .

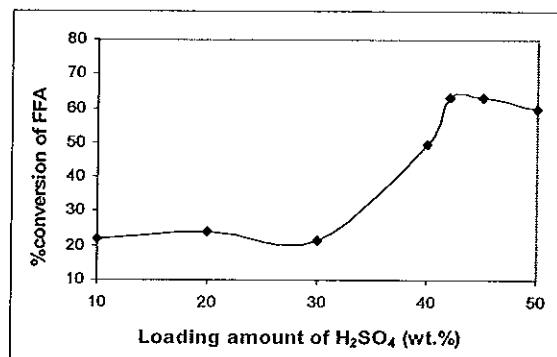


Figure 1. Influence of loading amount of H_2SO_4 on the conversion. Reaction conditions: ethanol/oil molar ratio 20:1, catalyst amount 20 wt.%, temperature 60°C , reaction time 1h.

Effects of the amount of catalyst

The effect of the amount of most active 42% H_2SO_4/Al_2O_3 catalyst on the conversion was investigated. The catalyst amount was varied in the range of 10-40 wt.%. As shown in Fig.2, the conversion was increased firstly with the increase of catalyst amount from 20 to 30%. An appropriate amount of catalyst was 30 wt.% as it gave optimal conversion of FFA. However, when the amount of catalyst exceeded 35 wt.%, the rate of reaction increased very lightly.

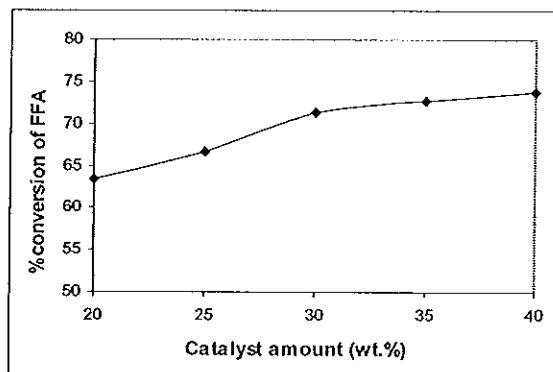


Figure 2. Influence of catalyst amount on the conversion. Reaction conditions: ethanol/oil molar ratio 20:1, temperature 60°C , reaction time 1h.

Effects of mole ratio of reactants

An excess of ethanol is necessary for the esterification of FFA with ethanol because it can increase the rate of ethanolysis, in Fig.3, shows the effect of the mole ratio of ethanol to oil on

conversion. When the ethanol amount was increased, the conversion was increased considerably. The optimal conversion was achieved at the molar ratio of 20:1. Further increase of molar ratio did not significantly increase the conversion of FFA.

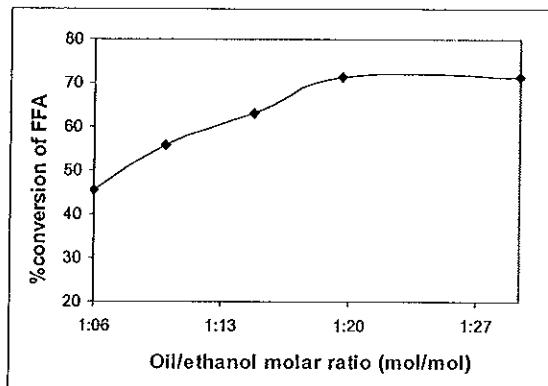


Figure 3. Influence of ethanol/oil molar ratio on the conversion. Reaction conditions: catalyst amount 30 wt.%, temperature 60 °C, reaction time 1h.

Effect of the temperature

The effect of temperature on conversion under otherwise similar conditions was studied in the range of 60-80°C, Fig.4, it was seen that the conversion of FFA increases with temperature. The optimal temperature had been observed at 80°C. At this temperature, the highest conversion of CPO reached 84.63%

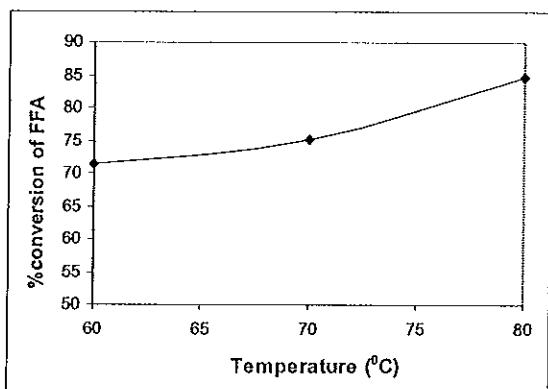


Figure 4. Influence of temperature on the conversion. Reaction conditions: ethanol/oil molar ratio 20:1, catalyst amount 30 wt.%, reaction time 1h.

Effect of reaction time

In Fig.5, the conversion verus reaction time is presented. It can be seen that the conversion was increase in the reaction time range between 30 and 60 min. After that the conversion rate was slower and finally reached steady state.

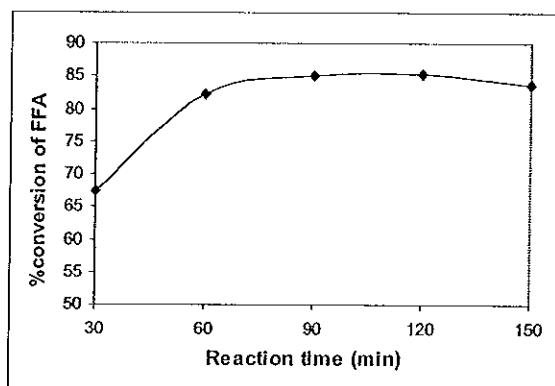


Figure 5. Influence of reaction on the conversion. Reaction conditions: ethanol/oil molar ratio 20:1, catalyst amount 30 wt.%, temperature 80°C

Optimal parameters of FFA conversion

The optimal parameters of sulfuric acid loaded on alumina catalysis of CPO obtained by range analysis are the following: alumina loaded with 42 wt% of sulfuric acid at 30 % (wt/wt of CPO) molar ratio of ethanol to CPO 20:1, reaction temperature 80°C, reaction time 1 h. The conversion of FFA was 84.63% when the reaction was performed under these conditions.

Conclusions

In this study, we intended to examine heterogeneous acid catalysts in order to develop an effective catalyst for biodiesel process. Alumina loaded with sulfuric acid was demonstrated to be a strong solid-acid catalyst for esterification of crude palm oil with ethanol, which was prepared by impregnation of powdered alumina with an aqueous solution of H₂SO₄. The catalyst with 42%H₂SO₄ loading on Al₂O₃ was found to be the optimum catalyst. When the reaction was carried out at reflux of ethanol, with a molar ratio of ethanol to oil of 20:1 (mole:mole), temperature was 80°C, a reaction time 1 h and a catalyst amount 30 wt.% of CPO, the highest conversion of CPO reached

84.63%, and the amount of FFA was reduced from 5.3 wt% to less than 1 wt%. These results show the possibility for these catalyst being effective

heterogeneous acid catalyst for the manufacture of biodiesel.

References

- [1] W. Xie, H. Peng and L. Chen, *Applied Catalyst A: General* 300 (2006), pp. 67–74.
- [2] B. Supple, R. Howard-Hildige, E. Gonzalez-Gomez and J.J. Leahy, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 79 (2002), pp. 175-178.
- [3] Y. Zhang, M.A. Dube, D.D. McLean and M. Kates, *Process design and technological assessment, Bioresour. Technol* 89 (2003), pp. 1-16.
- [4] VB. Veljkovic, S. Jayaraj and C. Muraleedharan, *Fuel* 84 (2004), pp. 40-335.
- [5] Y. Wang, S. Ou, P. Liu, F. Xue and S. Tang, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 252 (2006), pp. 12-107.
- [6] VG. Shashikant and H. Raheman, *Biomass and Bioenergy* 28 (2005), pp. 5-601.
- [7] Y. Wang, S. Ou, P. Liu and Z. Zhang, *Energy Conversion and Management* 48 (2007), pp. 184-188.
- [8] W. Xie and H. Li, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 255 (2006), pp. 1-9.
- [9] FT. Sejidov, Y. Mansoori and N. Goodarzi, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 240 (2005), pp. 186-190.
- [10] J.M. Marchetti, V.U. Miguel and A.F. Errazu, *Fuel* 86 (2007), pp. 906-910.
- [11] O. Nalan, O. Nuray and N. Alper, *Role of ion-exchange resins*, *Fuel* 87 (2006), pp. 1789–1798.

ประวัติผู้เขียน

ชื่อ ฤทธิ์	นางสาวอัจฉรา สีม่วง	
รหัสประจำตัวนักศึกษา	5010120086	
วุฒิการศึกษา		
บัตร	ชื่อสถาบัน	ปีที่สำเร็จการศึกษา
วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี)	มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์	2552

ทุนการศึกษา (ที่ได้รับในระหว่างการศึกษา)

ทุนศิษย์เก่ากุญแจ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

การตีพิมพ์เผยแพร่ผลงาน

Autchara Seemuang, Sukritthira Ratanawilai and Pim-phan Meyer. 2009. Biodiesel Production

from Ethanol by Sulfuric Acid Supported on Alumina. Proceedings of Pure and Applied Chemistry International Conference (PACCON 2009), Naresuan University, Phitsanulok, Thailand, January 14-16, 2009, 680-682.