

สภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันปาล์ม ด้วยกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันแบบสองขั้นตอน: วิธีพื้นผิวตอบสนอง

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

ดุญยาวีร์ พันธุ์ยูไซ้¹, กฤษ สมนึก^{1*} และ กำพล ประทีปชัยกุล¹

Dunyawat Phanyusoh¹, Krit Somnuk^{1*} and Gumpon Prateepchaikul¹

¹ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

ถนนกาญจนาภิเษย ตำบลคอหงส์ อำเภอหาดใหญ่ จังหวัดสงขลา 90110

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

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

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากกรดไขมันปาล์ม (palm fatty acid distillate, PFAD) ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันสองขั้นตอนแบบกะ ซึ่งกรดไขมันปาล์มเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการกลั่นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (refined palm oil, RPO) ถูกนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล การศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันสองขั้นตอนแบบกะ โดยออกแบบการทดลองด้วยวิธีการออกแบบประสมกลาง (central composite design, CCD) และวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยเทคนิคพื้นผิวตอบสนอง (response surface methodology, RSM) เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสม ได้ศึกษาค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ เมื่อช่วงของตัวแปรอิสระของเอสเทอริฟิเคชันทั้งสองขั้นตอน คือ ปริมาณเอทานอล (4.77-55.23 wt.%) ปริมาณกรดซัลฟิวริก (0.95-11.05 wt.%) ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา (6-74 min) ควบคุมอุณหภูมิทำปฏิกิริยาและความเร็วรอบของใบกวน เท่ากับ 75°C และ 300 rpm ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันขั้นตอนที่ 1 คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 29.42 wt.% กรดซัลฟิวริก เท่ากับ 5.28 wt.% และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 40 min สามารถผลิตน้ำมันลดกรดไขมันอิสระได้เอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 74.222 wt.% และเมื่อนำน้ำมันลดกรดไขมันอิสระจากขั้นตอนที่ 1 ไปผลิตไบโอดีเซลในขั้นตอนที่ 2 ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน พบว่า สภาวะที่เหมาะสมคือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 37.96 wt.% กรดซัลฟิวริก เท่ากับ 6.91 wt.% และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 55 min สามารถผลิตเอทิลเอสเทอร์ได้มากที่สุด เท่ากับ 99.323 wt.%

คำสำคัญ: ไบโอดีเซล, กรดไขมันปาล์ม, เอทานอล, เอสเทอริฟิเคชัน, พื้นผิวตอบสนอง

ABSTRACT

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

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

1. บทนำ

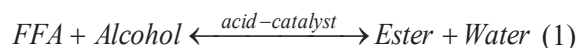
การใช้พลังงานในสถานการณ์โลกทุกวันนี้กำลังเปลี่ยนจากการใช้พลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลไปเป็นการใช้พลังงานหมุนเวียนมากยิ่งขึ้น จึงได้มีการค้นคว้าวิจัยเกี่ยวกับพลังงานทดแทนเชื้อเพลิงฟอสซิล ไบโอดีเซลจึงเป็นทางเลือกหนึ่งที่ผลิตจากทรัพยากรหมุนเวียน ที่มีอยู่ภายในประเทศไทย ซึ่งไบโอดีเซลมีคุณสมบัติการเผาไหม้ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล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

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

ตารางที่ 1 การผลิตน้ำมันปาล์มดิบและการผลิตกรดไขมันปาล์มภายในประเทศไทย [8]

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

หมายเหตุ: กรดไขมันปาล์มมีปริมาณ 4 wt.% เมื่อเทียบกับปริมาณน้ำมันปาล์มดิบ [6]



งานวิจัยนี้ได้เลือกใช้เอทานอลในการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์ม ถึงแม้ปัจจุบันราคาเอทานอลภายในประเทศจะมีราคาแพงกว่าเมทานอล และความสามารถในการทำปฏิกิริยาของเอทานอลดีกว่า

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

สำหรับวัตถุดิบหรือน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูงสามารถผลิตไบโอดีเซลได้ด้วยกระบวนการแบบสองขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 คือ สดกรดไขมันอิสระด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และขั้นตอนที่ 2 คือ ผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [12] โดยในขั้นตอนการลดกรดไขมันอิสระจะต้องลดกรดไขมันอิสระของน้ำมันให้มีค่าต่ำกว่า 1 wt.% เนื่องจากกรดไขมันอิสระจะทำให้ปฏิกิริยากับสารละลายเบสเกิดเป็นสบู่ ส่งผลให้ ปริมาณผลได้ (yield) ของเอสเทอร์ลดต่ำลง หลังจากลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันแล้วนำน้ำมันมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเบส เพื่อเปลี่ยนกลีเซอไรด์ในน้ำมันลดกรดไขมันอิสระจากขั้นตอนที่ 1 คือ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ให้เป็นเอสเทอร์ เช่น จากงานวิจัยของ Srilatha และคณะ (2012) [12] ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันใช้แล้ว (used cooking oil, UCO) ด้วยกระบวนการแบบสองขั้นตอน ซึ่งน้ำมัน UCO มีค่ากรดไขมันอิสระ เท่ากับ 12 wt.% ใช้เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยา โดยกระบวนการที่ 1 ทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และใช้ $\text{TPA/Nb}_2\text{O}_5$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากรด ส่วนกระบวนการที่ 2 ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน และใช้ ZnO/Na-Y zeolite เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเบส ซึ่งได้สรุปว่าสภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ yield มากที่สุด คือ สภาวะของกระบวนการที่ 1 คือ

$\text{TPA/Nb}_2\text{O}_5$ เท่ากับ 25 wt.% อัตราส่วนโดยโมลของ MeOH:UCO เท่ากับ 14:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 65°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 5 h สภาวะของกระบวนการที่ 2 คือ ZnO/Na-Y zeolite เท่ากับ 20 wt.% อัตราส่วนโดย โมลของ MeOH:oil เท่ากับ 24:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 65°C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 12 h

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

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

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

วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้ เพื่อศึกษาตัวแปรอิสระคือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่ส่งผลต่อปริมาณความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสองขั้นตอนแบบกะ เพื่อลดปริมาณสารเคมีที่ใช้ และลดต้นทุนของการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยเอทานอล

2. วัสดุและสารเคมี

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

ตารางที่ 2 องค์ประกอบของกรดไขมันปาล์ม [14]

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

3. วิธีการทดลอง

3.1 การออกแบบและการวิเคราะห์ผลการทดลองด้วยวิธีพื้นผิวตอบสนอง

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

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

โดยที่ Y คือ ผลตอบสนอง, x คือ ตัวแปรอิสระ, β คือ ค่าสัมประสิทธิ์คงที่, k คือ จำนวนตัวแปรอิสระ และ ε คือ ค่าความผิดพลาด (error)

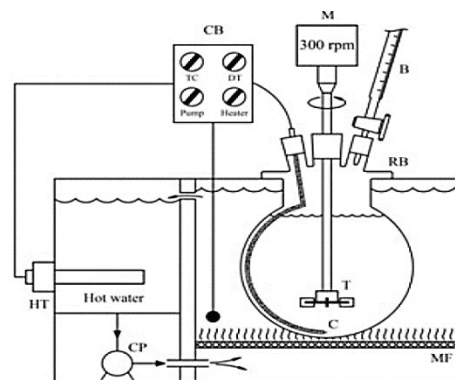
ตารางที่ 3 ระดับของตัวแปรอิสระ

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

3.2 ขั้นตอนการลดกรดไขมันอิสระสองขั้นตอนด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

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

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



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

3.3 การวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมัน

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



รูปที่ 2 แผนผังขั้นตอนการทดลอง

4. ผลการศึกษาและวิจารณ์

4.1 ผลการทดลองเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1

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

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

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

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

ตารางที่ 4 การออกแบบและผลการทดลองในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน

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

หมายเหตุ: EE₁ คือ ค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1

EE₂ คือ ค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2

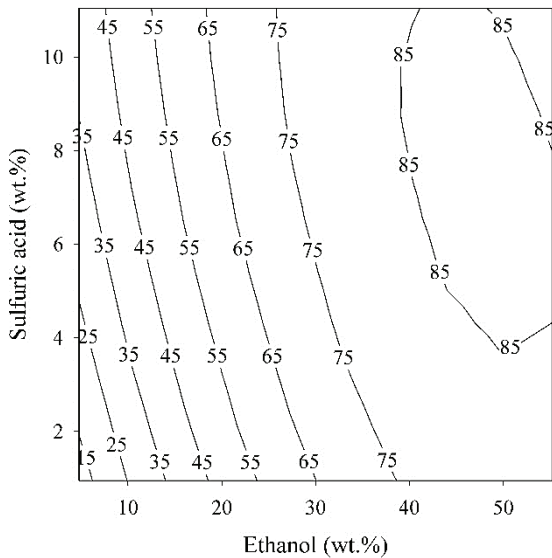
ตารางที่ 5 ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของสมการที่ 3

Coefficient	First-step esterification		Second-step esterification	
	Value	<i>p</i> -value	Value	<i>p</i> -value
β_0	-40.49000	0.000239	92.34000	0.00000
β_1	3.54000	0.00000	0.17700	0.00222
β_2	4.68000	0.00182	0.62800	0.00253
β_3	1.04700	0.00010	0.05176	0.02573
β_4	-0.05344	0.01868	-0.00701	0.02806
β_5	-0.00798	0.01904	-	-
β_6	-	-	-	-
β_7	-0.02954	0.00000	-0.00169	0.00305
β_8	-0.14000	0.09259	-0.02615	0.03670
β_9	-0.00566	0.00730	-0.00046	0.08187

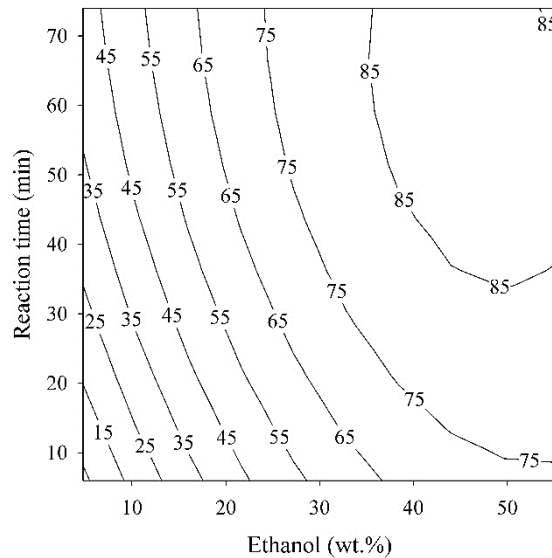
(R² เท่ากับ 0.991, R²_{adjusted} เท่ากับ 0.983 และ R² for prediction เท่ากับ 0.943 ของขั้นตอนที่ 1 และ R² เท่ากับ 0.881, R²_{adjusted} เท่ากับ 0.797 และ R² for prediction เท่ากับ 0.421 ของขั้นตอนที่ 2)

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

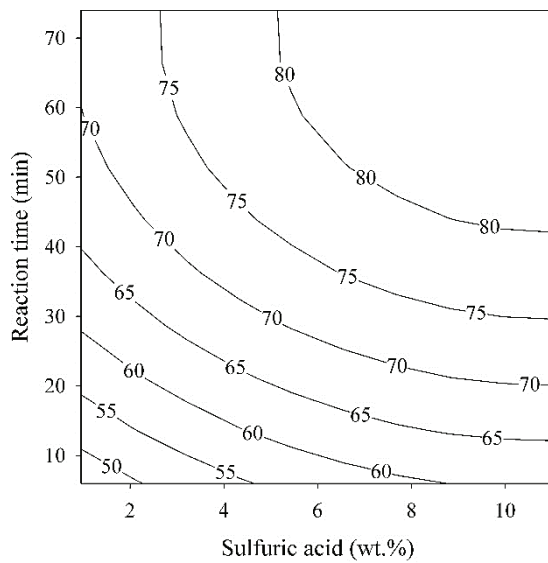
กับตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา



(ก)



(ข)

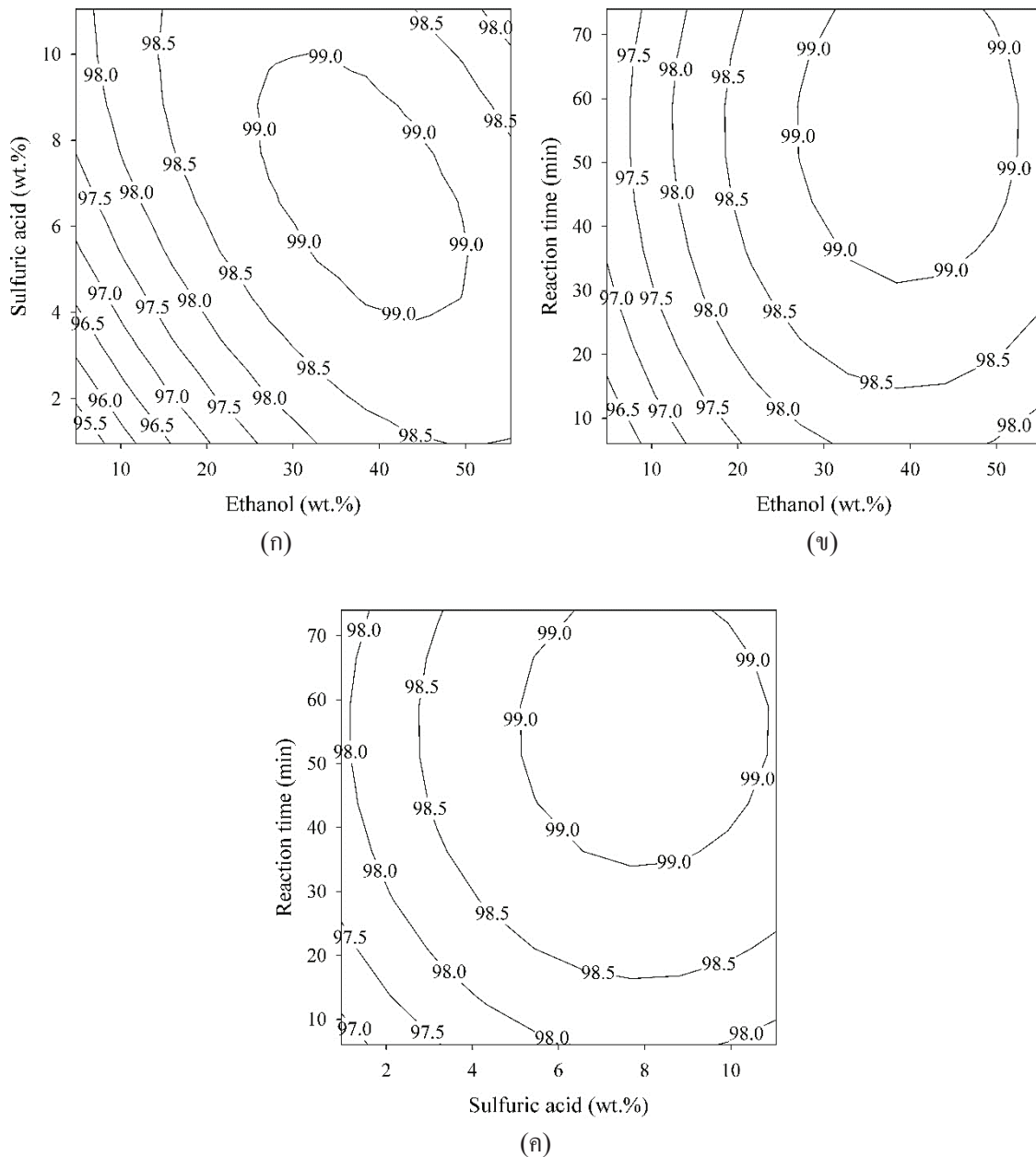


(ค)

รูปที่ 3 กราฟ contour plot ของเอทิลเอสเทอร์ที่ค่าตัวแปรอิสระต่าง ๆ ในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 1

(ก) ปริมาณเอทานอลและกรดซัลฟิวริก (ข) ปริมาณเอทานอลและเวลาในการทำปฏิกิริยา

(ค) ปริมาณกรดซัลฟิวริกและเวลาในการทำปฏิกิริยา



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

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

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

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

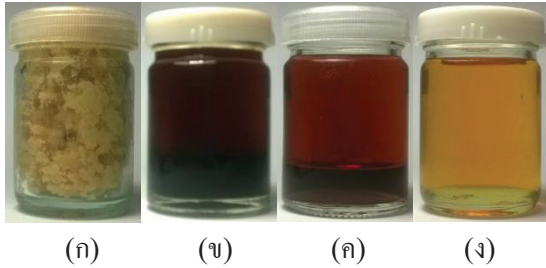
4.2 ผลการทดลองเอสเตอร์ฟิเคชันขั้นตอนที่ 2

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

สัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน (R^2) และค่าปรับแก้สัมประสิทธิ์แสดงตัดสินใจเชิงซ้อน ($R^2_{adjusted}$) ดังแสดงในตาราง (ตารางที่ 5) พบว่า เมื่อพิจารณาตัวแปรที่มีนัยสำคัญน้อยออกจากสมการ และเปรียบเทียบค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของตัวแปรอิสระ คือ ปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยา ค่าสัมประสิทธิ์คงที่ของปริมาณเอทานอลจากสมการคือพจน์ที่มีค่า p -value น้อยที่สุด แสดงว่าปริมาณของเอทานอลมีอิทธิพลต่อการทำปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 2 มากที่สุด

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

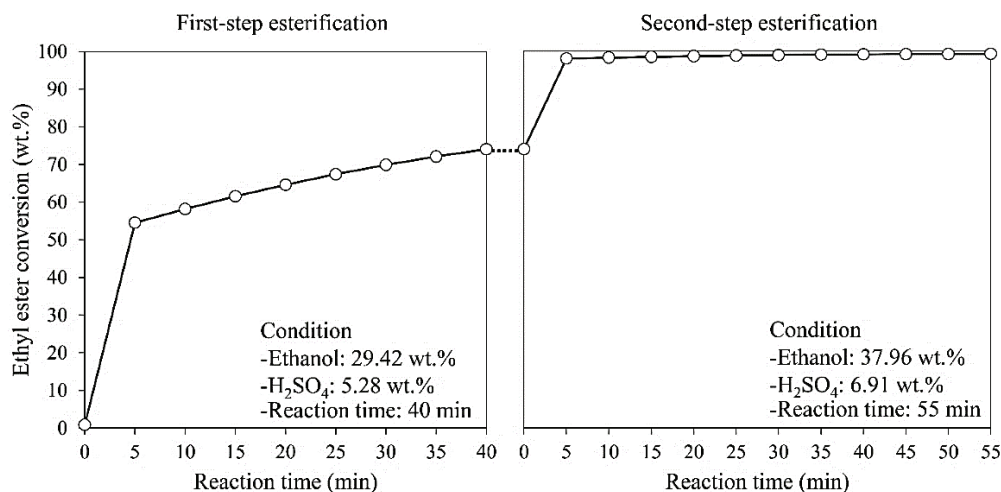
รูปที่ 6 คือ การผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงของค่าความบริสุทธิ์ของเอทิลเอสเทอร์ในระหว่างกระบวนการขั้นตอนที่ 1 และขั้นตอนที่ 2 โดยที่กระบวนการขั้นตอนที่ 1 และขั้นตอนที่ 2 มีการเปลี่ยนเป็นเอทิลเอสเทอร์อย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 5 min และในกระบวนการขั้นตอนที่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



รูปที่ 5 แสดงวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ของกระบวนการผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน (ก) กรดไขมันปาล์มที่อุณหภูมิ 30°C (ข) น้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1 [ชั้นบน คือน้ำมันลดกรดไขมันอิสระขั้นตอนที่ 1, ชั้นล่าง คือน้ำ] (ค) ไบโอดีเซลดิบ [ชั้นบน คือ เอทิลเอสเทอร์, ชั้นล่าง คือน้ำ] และ (ง) ไบโอดีเซลบริสุทธิ์จากกรดไขมันปาล์ม

เมื่อเปรียบเทียบปริมาณสารเคมีที่ใช้และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาระหว่างกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียวกับกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน ดังแสดงในตารางที่ 6 พบว่า การผลิตเอทิลเอสเทอร์ด้วยกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอนสามารถลดปริมาณเอทานอลลงเท่ากับ 39.44% เมื่อเทียบกับกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว เนื่องจาก

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



รูปที่ 6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ของเอทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอน

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

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

⁽¹⁾ อ้างอิง [17]

ตารางที่ 7 ราคาสารเคมีสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์ม

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

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

5. สรุป

การผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันสองขั้นตอนแบบกะ โดยแปรค่าปริมาณเอทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก และเวลาในการทำปฏิกิริยาควบคุมอุณหภูมิที่ 75 °C และใช้ความเร็วรอบในการกวน

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

ทำปฏิกิริยา เท่ากับ 40 min ได้ค่าความบริสุทธิ์เอทิลเอสเทอร์ เท่ากับ 74.222 wt.% ในปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชัน ขั้นตอนที่ 2 คือ ปริมาณเอทานอล เท่ากับ 37.96 wt.% ปริมาณกรดซัลฟิวริก เท่ากับ 6.91 wt.% และเวลาในการทำปฏิกิริยา เท่ากับ 55 min และการผลิตเอทิลเอสเทอร์ ด้วยกระบวนการเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอนสามารถลดปริมาณเอทานอลที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาได้ เท่ากับ 39.44% และได้ค่าความบริสุทธิ์เอทิล-เอสเทอร์เพิ่มขึ้น อีกทั้งราคาต้นทุนของการผลิตไบโอดีเซลจากกรดไขมันปาล์มด้วยวิธีเอสเตอร์ฟิเคชันแบบสองขั้นตอนจะลดลงประมาณ 39.27% เมื่อเทียบกับการทำปฏิกิริยาเอสเตอร์ฟิเคชันขั้นตอนเดียว

6. กิตติกรรมประกาศ

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

เอกสารอ้างอิง

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

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