



การประยุกต์เทคนิคพื้นผิวตอบสนองสำหรับสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล
แบบไม่ใช้น้ำจากน้ำมันปาล์มดิบ

Application of response surface methodology for optimization of waterless
biodiesel production from crude palm oil

พัชรี คำธิดา^{1*} และ ศศิธร หะวะนิช¹

¹ภาควิชาวิศวกรรมเคมีและวัสดุ วิทยาลัยวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยรังสิต อำเภอเมือง จังหวัดปทุมธานี 12000

*E-mail: patcharee.k@rsu.ac.th

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการประยุกต์ใช้เทคนิคพื้นผิวตอบสนองร่วมกับการออกแบบการทดลองแบบ Box Behnken เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์ไบโอดีเซลแบบไม่ใช้น้ำจากน้ำมันปาล์มดิบ โดยพัฒนาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีตัวทำละลายร่วมเอซีโตนและใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ด้วยสมการถดถอยกำลังสองระหว่างร้อยละผลผลิตไบโอดีเซลกับ 3 ตัวแปรอิสระคือ ปริมาณตัวทำละลายร่วมเอซีโตน ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา พบว่าการใช้เทคนิคพื้นผิวตอบสนองสามารถวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตัวทำละลายร่วมเอซีโตน และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละผลผลิตไบโอดีเซล สภาวะที่เหมาะสมใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วมเอซีโตน 14 %wt ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH 1.25 %wt และอุณหภูมิ 44°C โดยกำหนดอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบ 8:1 และใช้เวลา 60 นาที ได้ผลผลิตของไบโอดีเซลสูงสุดร้อยละ 93.56 ที่มีคุณภาพตามเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนด ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับไบโอดีเซลที่สังเคราะห์จากสภาวะการทดลองจริง

คำสำคัญ: เทคนิคพื้นผิวตอบสนอง สภาวะที่เหมาะสม ไบโอดีเซล น้ำมันปาล์มดิบ ตัวทำละลายร่วมเอซีโตน

Received: January 10, 2017

Revised: April 28, 2017

Accepted: April 29, 2017

Abstract

The purpose of this research was to apply the response surface methodology (RSM) based on Box Behnken design for the determination of optimum conditions on waterless biodiesel production from crude palm oil. The reaction process using acetone as co-solvent for the transesterification of palm oils in the presence of potassium hydroxide (KOH) catalyst has been developed. The relationship between the biodiesel yield as response and three operating parameters; the amount of acetone, KOH catalyst concentration and reaction temperature were analyzed by the second order regression equation. It was found that the RSM was successfully applied to analyze the interaction effects between the amount of acetone co-solvent and the reaction temperature on biodiesel yield. The optimum conditions were: 14 %wt acetone co-solvent, 1.25 %wt KOH catalyst and reaction temperature of 44 °C under a molar ratio of methanol and oils of 8:1 and a reaction time of 60 min to achieve the maximum biodiesel yield of 93.56 with the product quality factors satisfying the specification standards which were very close to the experimental values.

Keywords: biodiesel, crude palm oil, acetone co-solvent, optimization, response surface methodology.

1. บทนำ

เนื่องจากปัจจุบันยังคงมีการใช้เชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมจำนวนมาก ซึ่งมีราคาผันผวนตามกำลังการผลิตตลอดเวลา จึงจำเป็นต้องแสวงหาเชื้อเพลิงจากส่วนอื่นมาทดแทนเพื่อป้องกันการขาดแคลนเชื้อเพลิง แนวทางหนึ่งที่มีการพัฒนาอย่างกว้างขวางคือการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงจากพืช การเกษตร เช่น การผลิตไบโอดีเซล (Biodiesel) ที่เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ โดยมีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพและมีต้นทุนการผลิตต่ำ ที่ผ่านมามีไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากน้ำมันหรือไขมันจากพืชและสัตว์ รวมทั้งน้ำมันที่ได้จากการประกอบอาหารนำมาผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification process) ซึ่งมีเทคนิคการผลิตไบโอดีเซลมีหลายรูปแบบเช่น การให้ความร้อนและกวนผสมด้วยความเร็วรอบสูง [1] การกวนผสมและใช้ความร้อนจากไมโครเวฟ [2] การใช้ supercritical alcohol โดยไม่อาศัยตัวเร่ง

ปฏิกิริยา [3] และการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่อุณหภูมิห้องหรือประมาณ 25°C โดยการใช้ตัวทำละลายร่วมที่สามารถละลายกับน้ำมันและเมทานอลได้ดี ไม่ต้องอาศัยความร้อนช่วยในการเกิดปฏิกิริยา ทำให้ลดต้นทุนทางด้านพลังงานลงได้ [4, 5] เป็นต้น แต่สำหรับวัตถุดิบตั้งต้นที่เป็นไขมันจากพืชหรือสัตว์หรือน้ำมันที่ใช้แล้วที่มีความหนืดสูง ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไขมันหรือน้ำมันกับเมทานอลจะเกิดการผสมกันได้ยากที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60°C เพราะไม่ละลายกัน จำเป็นต้องอาศัยความร้อนและการกวนผสมด้วยความเร็วรอบสูงเพื่อให้โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลสัมผัสกัน ทำให้สิ้นเปลืองพลังงาน ซึ่งการผลิตไบโอดีเซลให้ได้ร้อยละผลผลิตและความบริสุทธิ์สูงนั้น มีตัวแปรที่เกี่ยวข้อง เช่น อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ความเร็วรอบในการกวนผสม อุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา การทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์แบบล้างด้วยน้ำและ

แบบไม่ใช้น้ำ [6] เป็นต้น ซึ่งการศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ พร้อมกันในเวลาเดียวกันอาจต้องใช้จำนวนการทดลองเป็นจำนวนมาก จึงนำเทคนิคพื้นผิวตอบสนอง (Response surface methodology, RSM) มาประยุกต์ใช้ในการออกแบบการทดลองหาค่าที่เหมาะสมที่สุด (Optimization) ของตัวแปรต่าง ๆ เพื่อให้ได้ผลตอบสนอง (Response) ที่ดีที่สุด โดยอาศัยแบบจำลองหรือสมการทางคณิตศาสตร์มาอธิบายความสัมพันธ์ของปัจจัยที่มีผลต่อผลตอบสนองและทำให้จำนวนการทดลองน้อยกว่าการศึกษาทีละปัจจัย เนื่องจากการออกแบบการทดลองโดยใช้สมการทางคณิตศาสตร์จะช่วยให้การเก็บข้อมูลมีประสิทธิภาพ และใช้ทรัพยากรในการทดลองอย่างคุ้มค่า

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวทำละลายร่วมแอซีโตนที่มีความสามารถในการละลายกับน้ำมันปาล์มดิบและเมทานอลได้ดี [5] เพื่อช่วยให้โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันปาล์มดิบและเมทานอลเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของเมทานอล ทั้งนี้เพื่อลดต้นทุนการผลิตในด้านพลังงาน โดยออกแบบการทดลองแบบบ็อกซ์เบนเคน (Box Behnken design) ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อผลผลิตของไบโอดีเซลและความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลจำนวน 3 ตัวแปรคือ ปริมาณตัวทำละลายร่วมแอซีโตน ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา โดยวิเคราะห์ข้อมูลทางสถิติด้วยเทคนิคพื้นผิวตอบสนอง หาคความสัมพันธ์ทางคณิตศาสตร์ด้วยสมการถดถอยกำลัง

สอง (Second order regression equation) เพื่อใช้ในการอธิบายความสัมพันธ์ของตัวแปรทั้ง 3 ที่มีผลต่อผลตอบสนองที่เป็นร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซล

2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีดำเนินการวิจัย

2.1 วัตถุดิบและสารเคมี

น้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท มรกต อินดัสตรีส์ จำกัด (มหาชน) มีค่ากรด 5.89 mg KOH/g oil และปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 2.6921 กรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ความเข้มข้น 85% ใช้สำหรับกำจัดขางเหนียว ในน้ำมันปาล์มดิบ ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เมทานอล (CH_3OH) ความบริสุทธิ์ 99.98% ตัวทำละลายร่วมแอซีโตน (CH_3COCH_3) สารกรองเรซินชนิด Cationic exchange resin PTC-108 (H^+) ของผู้ผลิต Pall Tech ที่มีหมู่ฟังก์ชัน Sulfonic acid ($R-SO_3$) ขนาดของเรซิน 0.29-0.87 mm และ Methyl nonadecanoate เป็น internal standard สำหรับการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl esters, FAME) ในไบโอดีเซล

2.2 การปรับสภาพน้ำมันปาล์มดิบ

เพื่อกำจัดขางเหนียวในน้ำมันปาล์มดิบ โดยการผสมกรดฟอสฟอริก (H_3PO_4) ความเข้มข้น 85% ปริมาณ 0.6% โดยน้ำหนัก กวนด้วยความเร็ว 600 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ $70^\circ C$ เป็นเวลา 40 นาที ล้างด้วยน้ำกลั่นอัตราส่วน 1:2 เหยี่ยงแยกขางเหนียวออกจากน้ำมันปาล์มดิบและกำจัดน้ำที่เหลืออยู่ในน้ำมันปาล์มดิบด้วยการอบที่อุณหภูมิ $105^\circ C$ เป็นเวลา 60 นาที เก็บใส่ภาชนะมิดชิดก่อนนำไปสังเคราะห์ไบโอดีเซล

2.3 การสังเคราะห์ไบโอดีเซล

โดยใช้กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เริ่มจากเตรียมน้ำมันปาล์มดิบที่กำจัดยางเหนียวแล้ว จำนวน 100 กรัมลงในขวดปฏิกิริยาขนาด 1,000 มิลลิลิตร ปรับอุณหภูมิของน้ำมันและเติมตัวทำละลายร่วมแอซีโตนตามปริมาณที่กำหนดในการออกแบบ Box Behnken จนกระทั่งกลายเป็นเนื้อเดียวกัน จากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ที่ละลายกับเมทานอล โดยใช้อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน 8:1 กวนด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที หลังจากนั้นนำของผสมใส่ในกรวยแยกตั้งทิ้งไว้ 1-2 ชั่วโมง แยกชั้นของไบโอดีเซลที่อยู่ส่วนบนนำมากลั่นที่อุณหภูมิ 60°C ภายใต้อากาศดัน 50 kPa เพื่อแยกเมทานอลและแอซีโตนที่เหลืออยู่ออกไป นำไบโอดีเซลที่ได้ไปทำให้บริสุทธิ์โดยการล้างแบบไม่ใช้น้ำด้วยการกรองผ่านเรซินที่มีปริมาตร 15 มิลลิลิตรบรรจุในคอลัมน์ ด้วยอัตราการไหล 4.5 Bed volume/h โดยควบคุมอัตราการไหลด้วย Peristaltic pump เก็บบันทึกข้อมูลเพื่อคำนวณร้อยละการเปลี่ยนแปลงของน้ำมันปาล์มดิบ (%Conversion) ดังสมการ (1) และวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (%FAME) ตามมาตรฐาน EN 14103 ด้วยเครื่อง Gas Chromatography วิเคราะห์ค่ากรด ปริมาณสบู่ และกลีเซอรอลตามลำดับ

$$\% \text{ Conversion} = \frac{\text{ไบโอดีเซลที่ผลิตได้}}{\text{น้ำมันปาล์มดิบที่ใช้}} \times 100 \quad (1)$$

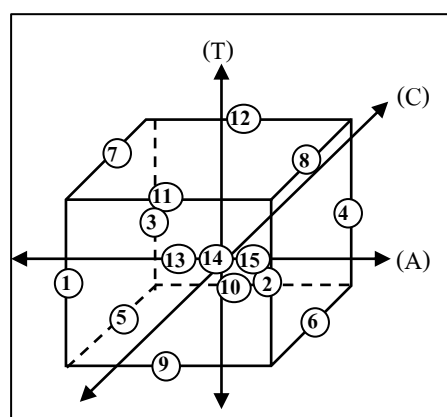
2.4 การออกแบบการทดลอง

การศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และทำให้บริสุทธิ์โดยการล้างแบบไม่ใช้น้ำ ได้ใช้การออกแบบการ

ทดลองแบบ Box Behnken 3 ตัวแปรอิสระคือ ปริมาณตัวทำละลายร่วมแอซีโตน (A) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH (C) และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (T) แสดงดังรูปที่ 1 โดยกำหนดรหัสของตัวแปร 3 ระดับคือ -1, 0, +1 จำนวน 15 การทดลองแสดงดังตารางที่ 1 และ 2 เพื่อศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซล (% Biodiesel yield) กับ 3 ตัวแปรอิสระ โดยใช้เทคนิคพื้นผิวตอบสนองทำการประมวลผลด้วยโปรแกรม Sigma Plot12 เพื่อหาสถานะที่เหมาะสมของการทดลองโดยนำเสนอในรูปแบบกราฟสามมิติ และวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองกับตัวแปรทั้ง 3 ด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สมการถดถอยกำลังสอง ดังสมการ (2) เปรียบเทียบผลการทดลองกับค่าที่ทำนายจากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^3 \beta_i X_i + \sum_{i=1}^3 \beta_{ii} X_i^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 \beta_{ij} X_i X_j \quad (2)$$

โดยที่ Y เป็นผลผลิตไบโอดีเซลที่ทำนายได้ X_i, X_j เป็นตัวแปรอิสระ และ $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}$ และ β_{ij} เป็นค่าสัมประสิทธิ์



รูปที่ 1 การออกแบบการทดลองแบบ Box Behnken ที่มี 3 ตัวแปรอิสระ A, C และ T

ตารางที่ 1 ตัวแปรอิสระและค่าระดับของตัวแปรที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันน้ำมันปาล์มดิบ

ตัวแปรอิสระ	สัญลักษณ์	ค่าระดับ		
		-1	0	+1
ตัวทำละลายรวมเอซีโทน (%wt)	A	10	20	30
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH (%wt)	C	1.25	1.50	1.75
อุณหภูมิการทำปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)	T	35	45	55

ตารางที่ 2 แผนการทดลองแบบ Box Behnken ของ 3 ตัวแปรอิสระและผลตอบสนองจากการทดลองและค่าที่ประมวลได้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบ

การทดลองที่	A, (%wt)	C, (%wt)	T, ($^{\circ}\text{C}$)	ร้อยละผลผลิตไบโอดีเซล	
				การทดลอง	การประมวลผล
1	10	1.25	45	93.11	93.35
2	30	1.25	45	88.52	87.40
3	10	1.75	45	86.71	87.83
4	30	1.75	45	78.12	77.88
5	10	1.5	35	85.17	83.68
6	30	1.5	35	82.25	82.12
7	10	1.5	55	85.27	85.40
8	30	1.5	55	69.58	71.07
9	20	1.25	35	91.01	92.26
10	20	1.75	35	83.05	83.42
11	20	1.25	55	86.66	86.29
12	20	1.75	55	81.31	80.06
13	20	1.5	45	85.2	85.81
14	20	1.5	45	86.53	85.81
15	20	1.5	45	85.7	85.81

2.5 การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์

โดยใช้วิธีมาตรฐาน EN 14103 [7] วิเคราะห์กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลด้วยเครื่อง Gas Chromatography (Aglient Technologies GC-7890A) คอลัมน์ HP-INNOWax และ Flame ionization detector (FID) อุณหภูมิ 250°C ใช้เฮปเทน(Heptane)

เป็นตัวทำละลาย และ Methylnonadecanoate เป็น Internal standard คำนวณปริมาณ กรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล ดังสมการ (3)

$$\% FAME = \frac{(\sum A - A_{IS} - A_H)}{M_{SAM}} \times \frac{M_{IS}}{A_{IS}} \times 100 \quad (3)$$

โดยที่ % FAME เป็นปริมาณกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (%wt) ΣA เป็นพื้นที่พีคทั้งหมด A_H เป็นพื้นที่พีคของสารละลายเฮปเทน A_{IS} เป็นพื้นที่พีคของสาร Internal standard M_{IS} เป็นน้ำหนักของสาร Internal standard, มิลลิกรัม M_{SAM} เป็นน้ำหนักของสารตัวอย่างไบโอดีเซล, มิลลิกรัม

2.6 การวิเคราะห์ค่ากรด

วิเคราะห์ค่ากรดในไบโอดีเซลโดยใช้วิธีตามมาตรฐาน ASTM D664 [7] นำน้ำมันตัวอย่างน้ำหนัก m กรัม ละลายในตัวทำละลายผสมระหว่างโทลูอีนกับโพรพานอลอัตราส่วน 1:1 แล้วไทเทรตกับสารละลาย KOH เข้มข้น 0.1 N มีฟีนอล์ฟทาเลินเป็นอินดิเคเตอร์จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อนและคงตัวอยู่ 30 วินาที บันทึกปริมาตรของสารละลาย KOH ที่ใช้ คำนวณค่ากรด (Acid value) ดังสมการ (4)

$$\text{Acid value} \left(\frac{\text{mgKOH}}{\text{g}} \right) = \frac{(56.1)V_K}{m} \quad (4)$$

โดยที่ V เป็นปริมาตรของสารละลาย KOH ที่ใช้, มิลลิลิตร K เป็นความเข้มข้นของสารละลาย KOH, นอร์มัล มวลโมลาร์ของ KOH เท่ากับ 56.1 กรัม/โมล และ m เป็นมวลของสารตัวอย่าง, กรัม

2.7 การวิเคราะห์ปริมาณสบู่

โดยใช้วิธี AOCS Cc 17 - 79 [6] เตรียมน้ำกลั่นปราศจากไอออนผสมแอสซิโตน 2% เพื่อใช้เป็นตัวทำละลายสารตัวอย่าง และไทเทรตกับสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) โดยใช้โบรโมฟีนอลบลูเป็นอินดิเคเตอร์เปลี่ยนจากสีน้ำเงินเป็นสีเหลือง หลังจากนั้นจึงเติมสารตัวอย่างไบโอดีเซลประมาณ 10 กรัม ไทเทรตกับสารละลายกรด HCl เข้มข้น 0.001 N เปลี่ยนสีอินดิเคเตอร์โบรโมฟีนอลบลูจากสีน้ำเงินเป็นสีเหลือง บันทึกปริมาณกรด HCl ที่ใช้ และคำนวณปริมาณสบู่ (Soap) ดังสมการ (5)

$$\text{Soap (ppm)} = \frac{(294.1)(1,000) V_H}{m} \quad (5)$$

as potassium palmitate

โดยที่ V เป็นปริมาตรของสารละลาย HCl ที่ใช้, มิลลิลิตร H เป็นความเข้มข้นของสารละลาย HCl, นอร์มัล มวลโมลาร์ของโพแตสเซียมปาล์มิเตต เท่ากับ 294.1 กรัม/โมล และ m เป็นมวลของสารตัวอย่าง, กรัม

2.8 การวิเคราะห์ปริมาณกลีเซอรอล

โดยใช้มาตรฐาน ISO 2879 [8] ด้วยวิธีการไทเทรต ทำปฏิกิริยาออกซิเดชันระหว่างกลีเซอรอล (Glycerol) กับโซเดียมเปอร์ไอโอดेटทำให้เกิดกรดฟอร์มิค ทำการไทเทรตหาปริมาณกรดฟอร์มิคที่ได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของกลีเซอรอลด้วยสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.125 N ที่มีโบรโมไทมอลบลูเป็นอินดิเคเตอร์

$$\% \text{ Glycerol} = \frac{(92.09) N V}{1000(W)} \times 100 \quad (6)$$

โดยที่ V เป็นปริมาตรของสารละลาย NaOH ที่ใช้, มิลลิลิตร N เป็นความเข้มข้นของสารละลาย NaOH, นอร์มัล มวลโมลาร์ของกลีเซอรอลเท่ากับ 92.09 กรัม/โมล และ W เป็นมวลของสารตัวอย่าง, กรัม

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์ผลการวิจัย

3.1 สภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้เทคนิคพื้นผิวดตอบสนอง

ผลการทดลองศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบ Box Behnken ร่วมกับเทคนิคพื้นผิวดตอบสนองในการประมวลผลด้วยโปรแกรม Sigma Plot12 สอดคล้องกับสมการถดถอยกำลังสองที่ระดับความเชื่อมั่น 95% พบว่ามี

ความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระทั้ง 3 กับผลตอบสนองของร้อยละผลผลิตไบโอดีเซล ดังสมการ (7) ที่มีค่าสัมประสิทธิ์สหสัมพันธ์ (R^2) เท่ากับ 0.97 และค่านัยสำคัญ (Significance) เท่ากับ 0.002 มีค่า p-value ของตัวแปรอิสระ A, C และ T เท่ากับ 0.0126, 0.0118 และ 0.0200 ตามลำดับ ซึ่งต่ำกว่า 0.05 แสดงให้เห็นว่า ตัวแปรปริมาณของตัวทำละลายร่วมเอซีโตน ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอย่างมีนัยสำคัญ

$$Y = 134.5675 + 2.4662 A - 156.6800 C + 2.8712 T - 0.0207 A^2 + 45.9600 C^2 - 0.0318 T^2 - 0.4000 AC - 0.0319 AT + 0.2610 CT \quad (7)$$

นอกจากนี้ความสัมพันธ์ของตัวแปรร่วมระหว่างอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยากับปริมาณของตัวทำละลายร่วมเอซีโตนมีค่า p-value เท่ากับ 0.008 ซึ่งต่ำกว่า 0.05 แสดงให้เห็นว่าตัวแปรทั้งสองมีความสัมพันธ์กันอย่างมีนัยสำคัญและมีผลต่อร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซล ทั้งนี้เนื่องจากน้ำมันและเมทานอลไม่สามารถละลายกันได้ ในงานวิจัยที่ผ่านมาส่วนใหญ่ใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาใกล้เคียงกับจุดเดือดของเมทานอล 60°C ช่วยลดความหนืดของน้ำมันเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น สำหรับในงานวิจัยนี้ได้ใช้ตัวทำละลายร่วมเอซีโตน 10-30 %wt ผสมกับน้ำมันปาล์มดิบเพื่อช่วยลดความหนืดและสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันกับเมทานอลได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60°C ซึ่งสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Thanh et al. [5] ที่พบว่าตัวทำละลายร่วมเอซีโตนมีผลในการช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบเอกพันธุ์ของน้ำมันที่ใช้แล้วในระดับโมเลกุลทำให้เกิดผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์มากขึ้น และสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Kamthita et al. [9] ที่ใช้ตัวทำละลาย

ร่วมเอซีโตนในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไขปาล์มสดเคียวกับเมทานอลเกิดปฏิกิริยาได้ไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์มากกว่าร้อยละ 96.5 ที่อุณหภูมิประมาณ 47°C

เมื่อนำแบบจำลองทางคณิตศาสตร์สมการถดถอยกำลังสองที่ได้ดังสมการ (7) มาทำการประมวลผลด้วยเทคนิคพื้นผิวตอบสนองเพื่อหาสภาวะของตัวแปรอิสระทั้ง 3 ที่เหมาะสมที่ให้ร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสดด้วยโปรแกรม Sigma Plot12 โดยแสดงกราฟพื้นผิวตอบสนอง (Response surface plot) และกราฟโครงร่าง (Contour plot) ดังรูปที่ 2 โดยพล็อตระหว่าง 2 ตัวแปรที่มีความสัมพันธ์กันโดยกำหนดให้ตัวแปรที่เหลือมีค่าคงที่ตรงกึ่งกลางคือ ตัวทำละลายร่วมเอซีโตน (A) 20%wt ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH (C) 1.50%wt และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (T) 45°C ตามลำดับ พบว่ารูปที่ 2(a) กราฟพื้นผิวตอบสนองที่พล็อตระหว่างตัวแปร A และ T ที่มี C คงที่ แสดงร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลที่มากกว่า 87% เมื่อใช้ปริมาณของตัวทำละลายร่วมเอซีโตนประมาณ 10 %wt ที่อุณหภูมิ 42-50°C รูปที่ 2(b) แสดงกราฟพื้นผิวตอบสนองที่พล็อตระหว่างตัวแปร C และ T ที่มี A คงที่ แสดงร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลที่มากกว่า 90% เมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.25 %wt ที่อุณหภูมิ 35-50°C และรูปที่ 2(c) แสดง กราฟพื้นผิวตอบสนองที่พล็อตระหว่างตัวแปร A และ C ที่มี T คงที่ แสดงร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลที่มากกว่า 90% เมื่อใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา 1.25 %wt และปริมาณของตัวทำละลายร่วมเอซีโตน 10-25 %wt

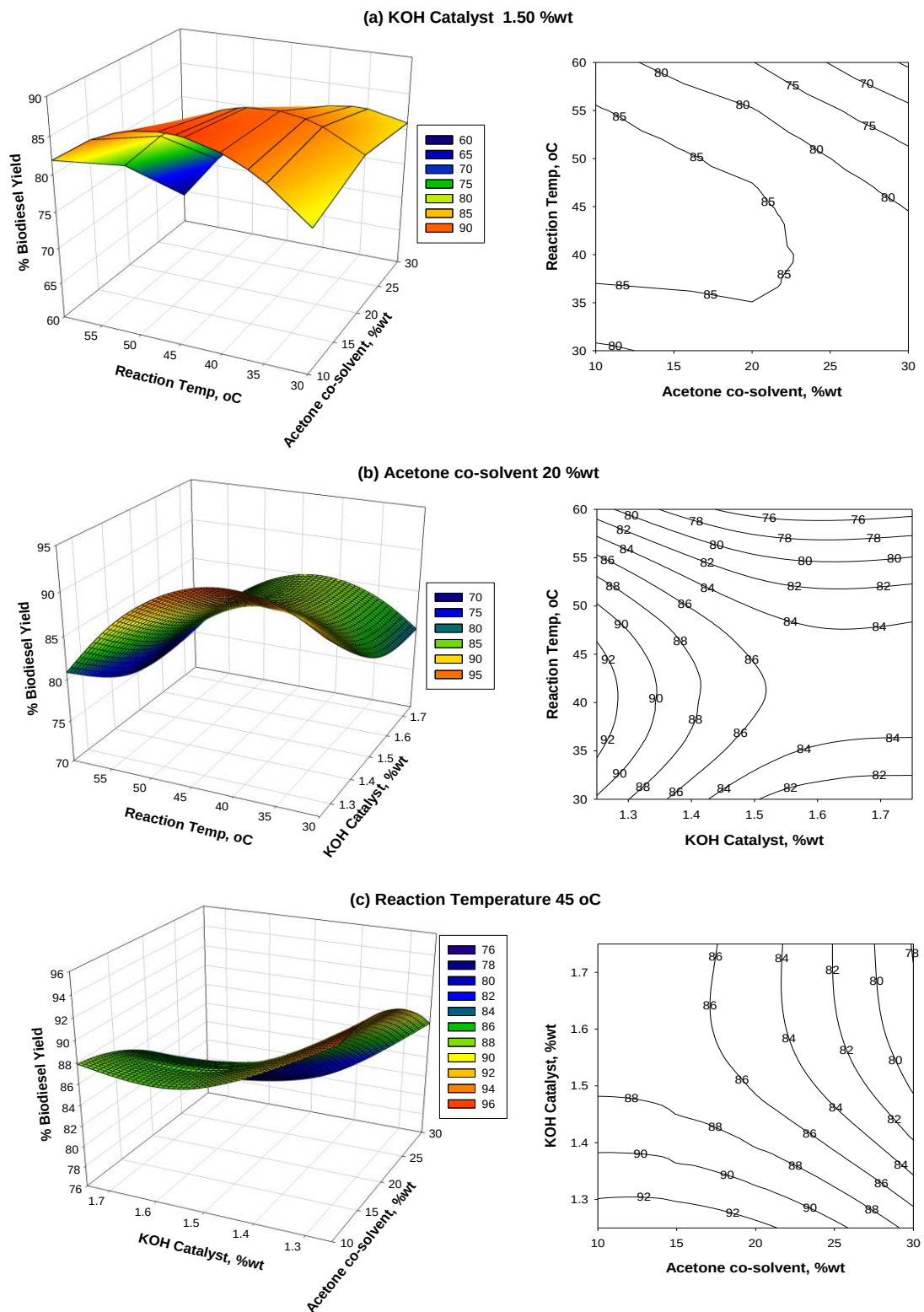
จากการศึกษาผลกระทบของตัวแปรต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบพบว่าผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์

เอสเทอร์ฟิเคชันอย่างมีนัยสำคัญ โดยทั่วไปถ้าอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงขึ้นจะมีผลทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาลดลง แต่จากการประมวลผลด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบที่อุณหภูมิ 35, 45 และ 55°C แสดงดังรูปที่ 2(a) และ 2(b) พบว่าที่อุณหภูมิ 35°C เกิดปฏิกิริยาให้ร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลต่ำกว่าที่อุณหภูมิ 45°C แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นมากกว่า 45°C สามารถเกิดปฏิกิริยาให้ร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลลดลง เมื่อใช้แบบจำลองคณิตศาสตร์ด้วยสมการถดถอยกำลังสอง พบว่า อุณหภูมิที่เหมาะสมคือ 44°C ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ Leung & Guo และ Eevera et al. [10, 11] ที่พบว่าการใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงเกินสถานะที่เหมาะสมจะทำให้ได้ร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลลดลง เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะเร่งให้เกิดสบูจากปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชัน (Saponification) ของไตรกลีเซอไรด์ นอกจากนี้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันควรต่ำกว่าจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้เพื่อป้องกันการระเหยของแอลกอฮอล์

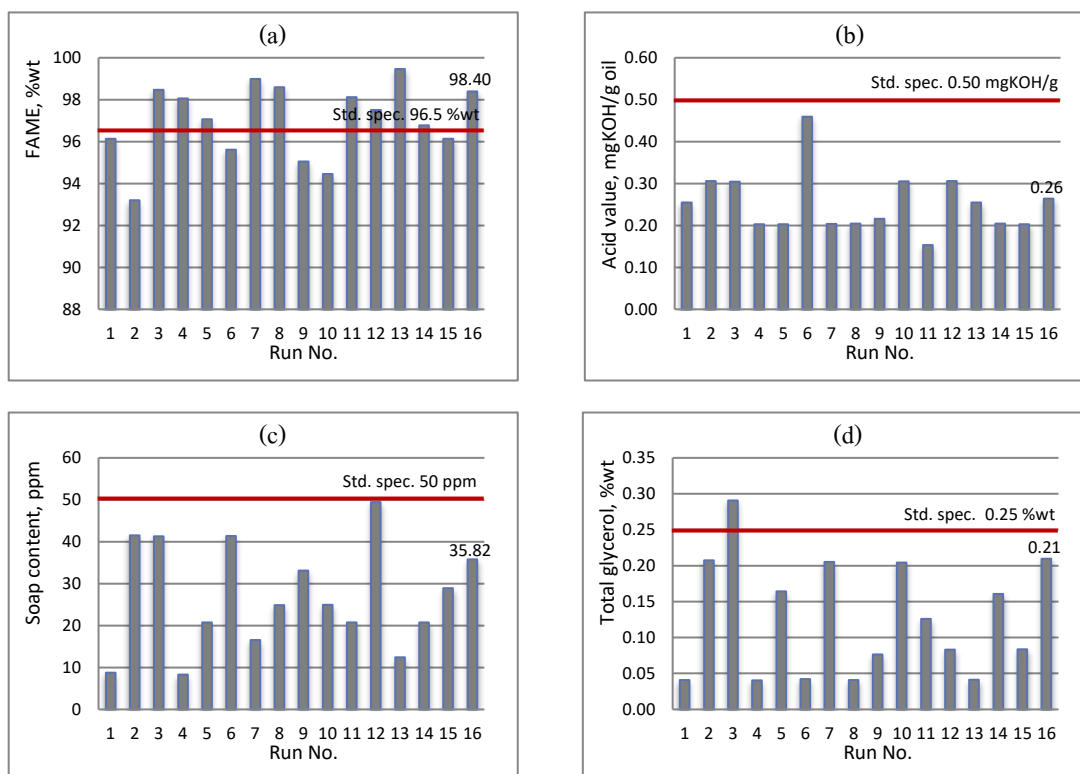
ผลกระทบของตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลเพราะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จากการศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยา KOH โดยเปลี่ยนแปลงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1.25, 1.5, 1.75 % wt แสดงดังรูปที่ 2(b) และ 2(c) พบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH 1.25 %wt เกิดปฏิกิริยาให้ร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลสูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

KOH 1.50 และ 1.75 %wt เนื่องจากการใช้ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปจนสถานะที่เหมาะสมจะทำให้เกิดสบูจากปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้ร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลลดลง ทั้งนี้สบูจะถูกกำจัดออกโดยการแยกชั้นและการกรองดูดซับผ่านเรซิน ซึ่งปริมาณสบูที่เหลืออยู่ในไบโอดีเซลไม่เกินมาตรฐาน 50 ppm

ผลกระทบของตัวทำละลายร่วมเอซีโตนต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบ ได้ทำการศึกษาโดยเปลี่ยนแปลงปริมาณของเอซีโตนที่ 10, 20 และ 30 %wt แสดงดังรูปที่ 2(a) และ 2(c) พบว่า ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมคือ 14 %wt ทำให้เกิดปฏิกิริยาให้ร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลสูงกว่าการใช้ตัวทำละลายร่วมเอซีโตน 20 และ 30 %wt ทั้งนี้เนื่องจากน้ำมันปาล์มดิบเป็นวัตถุดิบที่มีความหนืดสูงเมื่อนำมาผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จำเป็นต้องใช้ความเร็วรอบในการกวนสูงขึ้นเพราะเมทานอลไม่สามารถละลายกับน้ำมันปาล์มและต้องใช้อุณหภูมิสูงขึ้นเพื่อลดความหนืดของน้ำมันปาล์มซึ่งมีผลกระทบต่อผลผลิตของไบโอดีเซล ดังนั้นจึงใช้เอซีโตนเป็นตัวทำละลายร่วมเนื่องจากเอซีโตนสามารถละลายกับน้ำมันปาล์มได้ดี ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิจัยของ Thanh et al. [5] เมื่อปริมาณของตัวทำละลายร่วมเอซีโตนที่มากเกินไปจนสถานะที่เหมาะสมจะทำให้สารละลายน้ำมันมีความเจือจางมากเกินไปส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งตัวทำละลายร่วมเอซีโตนที่เติมเข้าไปสามารถกำจัดออกได้โดยการกลั่นเช่นเดียวกับปริมาณเมทานอลที่มีเหลืออยู่



รูปที่ 2 กราฟพื้นผิวตอบสนองและกราฟโครงร่างของ 2 ตัวแปรที่มีความสัมพันธ์ต่อผลผลิตไบโอดีเซล
(a) ตัวแปร A และ T เมื่อ C คงที่ (b) ตัวแปร C และ T เมื่อ A คงที่ (c) ตัวแปร A และ C เมื่อ T คงที่



รูปที่ 3 คุณภาพของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จาก 15 การทดลองและการสังเคราะห์ที่สภาวะเหมาะสม(16)
(a) ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (b) ค่ากรด (c) ปริมาณสบู่ และ (d) ปริมาณกลีเซอรอล

เมื่อประมวลผลด้วยแบบจำลองสมการถดถอยกำลังสอง ดังสมการ (7) พบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบที่ใช้ตัวทำละลายร่วมเอซีโทนเพื่อให้ได้ร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลสูงที่สุดนั้นมีอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 44°C ปริมาณตัวทำละลายร่วมเอซีโทน 14 %wt ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH 1.25 %wt โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 8:1 และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ได้ร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซลสูงที่สุดเท่ากับ 93.56 เมื่อใช้สภาวะที่ได้จากการประมวลผลมาทำการทดลองเพื่อตรวจสอบการประมวลผลพบว่าได้ร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซล $92.88\% \pm 0.5$ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการประมวลผลด้วยสมการ (7)

3.2 คุณภาพของไบโอดีเซล

ผลการสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะการทดลองต่างๆ และผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ด้วยการล้างแบบไม่ใช้น้ำโดยการกรองผ่านเรซินจำนวน 15 การทดลอง และไบโอดีเซลที่ได้จากสภาวะที่เหมาะสมมีคุณภาพของไบโอดีเซลจากการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ค่ากรด ปริมาณสบู่ และปริมาณกลีเซอรอลที่เหลืออยู่ ดังรูปที่ 3 เห็นได้ว่าไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา KOH และใช้เอซีโทนเป็นตัวทำละลายร่วมนั้น มีหลายสภาวะที่ให้ไบโอดีเซลที่มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงกว่าร้อยละ 96.5 ในขณะที่การทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ด้วยการกรองผ่านเรซินโดยไม่ต้องใช้น้ำในการล้างสามารถ

ลดปริมาณสบู่และกลีเซอรอลที่อยู่ในไบโอดีเซลให้เหลือน้อยลงได้ ซึ่งปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นอยู่กับปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา KOH และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้การกรองและดูดซับด้วยสารเรซินสามารถลดปริมาณของสบู่ที่เหลือจากการแยกชั้นให้ลดลงต่ำกว่า 50 ppm ได้ แต่การกรองผ่านเรซินนั้นอาจทำให้ค่ากรดหรือปริมาณของกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นได้ เนื่องจากการแลกเปลี่ยนไอออนบวกระหว่างโพแทสเซียมไอออนจากสบู่กับไฮโดรเจนไอออนจากเรซินทำให้โมเลกุลของสบู่เปลี่ยนเป็นโมเลกุลของกรดไขมันอิสระ แต่ทั้งนี้ปริมาณกรดไขมันอิสระหรือค่ากรดในไบโอดีเซลนั้นไม่เกินค่ามาตรฐานที่กำหนด

4. สรุปผลการวิจัย

การนำเทคนิคพื้นผิวตอบสนองร่วมกับการออกแบบการทดลองแบบ Box Behnken สามารถประยุกต์ใช้กับการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการสังเคราะห์ไบโอดีเซลแบบไม่ใช้น้ำจากน้ำมันปาล์มดิบด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีตัวทำละลายร่วมแอซีโทนได้ และทำการวิเคราะห์ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลผลิตไบโอดีเซลกับ 3 ตัวแปรอิสระด้วยสมการถดถอยกำลังสอง โดยศึกษาปริมาณตัวทำละลายร่วมแอซีโทน ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่า ตัวแปรอิสระทั้ง 3 มีอิทธิพลต่อร้อยละผลผลิตของไบโอดีเซล และปริมาณตัวทำละลายร่วมแอซีโทนกับอุณหภูมิมีความสัมพันธ์ร่วมกันสามารถเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 60°C สภาวะที่เหมาะสมใช้ปริมาณตัวทำละลายร่วมแอซีโทน 14 %wt ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH 1.25 %wt อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 44°C โดยกำหนดอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน

ปาล์มดิบ 8:1 และใช้เวลา 60 นาที ได้ร้อยละผลผลิตไบโอดีเซล 93.56 มีความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์มากกว่าร้อยละ 96.5 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับไบโอดีเซลที่สังเคราะห์จากสภาวะการทดลองจริง ได้ผลผลิตของไบโอดีเซลร้อยละ 92.88 ± 0.5 และมีค่าความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ ค่ากรด ปริมาณสบู่ และกลีเซอรอลอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนด

5. กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาวิจัยในครั้งนี้ ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยและพัฒนาจากโครงการสวนปาล์มมหาวิทยาลัยรังสิต และขอขอบคุณบริษัท มรกต อินดัสตรีส์ จำกัด (มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ด้านวัตถุดิบในการวิจัย

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Alkabbash A.N., Alam M.Z., Mirghani M.E.S., and Al-Fusaiel, A.M.A. Biodiesel Production from Crude Palm Oil by Transesterification Process. *Journal of Applied Sciences*. 2009. 9(17) : 3166-3170. doi:10.3923/jas.2009.3166.3170
- [2] Garnwitayee W., Kangsadan T., and Chalermwisutkul S. Conventional Homogeneous Catalytic Process with Continuous-typed Microwave and Mechanical Stirrer for Biodiesel Production from Palm Stearin. *International proceedings of Chemical, Biological and Environmental Engineering, Singapore, IPCBEE* 2012. 43 : 1-6.
- [3] Kusdiana D., and Saka S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to

- biodiesel fuels as treated in supercritical methanol. *Fuel*. 2001. 80(5) : 693-698. doi:10.1016/s0016-2361(00)00140-x
- [4] Maeda Y., Thanh LT, Imamura K, Izutani K, Okitsu K, Boi LV, et al. New technology for the production of biodiesel fuel. *Green Chem*. 2011. 13(5) : 1124-1128. doi:10.1039/c1gc15049a
- [5] Thanh L.T., Okitsu K., Sadanaga Y., Takenaka N, Maeda Y, and Bandow H. A new co-solvent method for the green production of biodiesel fuel – Optimization and practical application. *Fuel*. 2013. 103 : 742–748. doi:10.1016/j.fuel.2012.09.029
- [6] Wall J., Gerpen J. V., and Thompson, J. Soap and glycerin removal from biodiesel using waterless processes. *Transactions of the ASABE*. 2011. 54(2) : 535-541. doi:10.13031/2013.36456
- [7] สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.). “การผลิตและการตรวจสอบมาตรฐานไบโอดีเซลเบื้องต้น.” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.tistr.or.th/tistr/source/techno/bio200712.pdf>. (วันที่ค้นข้อมูล : 14 ตุลาคม 2558)
- [8] สถาบันวิจัยและพัฒนาพลังงานทดแทนจากน้ำมันปาล์มและน้ำมันพืช. คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์. “วิธีการหาปริมาณกลีเซอรอล” [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก : <http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th> (วันที่ค้นข้อมูล: 14 ตุลาคม 2558)
- [9] Kamthita P., Srisuwan T. & Gesmanee S. Optimization of waterless biodiesel production from palm stearin using response surface methodology. *Rangsit Journal of Arts and Sciences*. 2016. 6(1) : 77-87.
- [10] Leung D.Y.C., Guo Y. Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production. *Fuel Processing Technology*. 2006. 87(10) : 883-890. doi:10.1016/j.fuproc.2006.06.003
- [11] Eevera T., Rajendran K. and Saradha S. Biodiesel production process optimization and characterization to assess the suitability of the product for varied environmental conditions. *Renewable Energy*. 2009. 34(3) : 762-765. doi:10.1016/j.renene.2008.04.006