



## รายงานการวิจัย

การลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบด้วยกระบวนการเอสเทอร์ริฟิ  
เคชันโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ

Reducing of free fatty acid in mixed crude palm oil with  
esterification process by using microwave irradiation

นายสุห์ดี นิเซ็ง

นางอาริษา โสภอาจารย์

นายภาณุมาศ สุยบางดำ

วิทยาลัยรัตภูมิ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย

ได้รับการสนับสนุนทุนวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย

งบประมาณเงินรายได้ ประจำปี พ.ศ. 2559

เรื่อง การลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบด้วยกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ

ผู้เขียน นายสุหัตถ์ นิเซ็ง

สาขาวิชา วิศวกรรมเครื่องจักรกลเกษตร

### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษากระบวนการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวมด้วยกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน ใช้วิธีพื้นผิวตอบสนอง (RSM) และเลือกออกแบบการทดลองแบบ Central Composite Design (CCD) เพื่อนำไปวิเคราะห์หาสภาวะที่ดีที่สุดในการลดกรดไขมันอิสระ โดยศึกษาตัวแปรอิสระ 4 ตัวแปร คือ เมทานอล (M) กรดซัลฟิวริก (N) การผสมเบ้องตัน (P) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (T) ผลตอบสนอง คือค่าความเป็นกรด (AV) จากการทดลองตามแผน 28 เงื่อนไข พบว่า เมทานอลเป็นตัวแปรที่มีนัยสำคัญมากที่สุดในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระ และสภาวะที่ดีที่สุดที่แนะนำให้ใช้ คือ เมทานอล 23.85% โดยปริมาตร กรดซัลฟิวริก 4.07% โดยปริมาตร การผสมเบ้องตัน 7 นาที และเวลาทำปฏิกิริยาที่ 120 นาที สามารถลดกรดไขมันอิสระจาก  $30 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$  ลงเหลือ  $2.00 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$

คำสำคัญ: กระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน กรดไขมันอิสระ คลื่นไมโครเวฟ พื้นผิวตอบสนอง

**Title** Reducing of free fatty acid in mixed crude palm oil with esterification process by using microwave irradiation

**Author** Mr. Suhdee Niseng

**Program** Agricultural Machinery Engineering

### Abstract

This research has been investigated of reducing of free fatty acid in mixed crude palm oil with esterification process by using microwave irradiation. Response surface methodology (RSM) with Central Composite Design (CCD) was used to optimize of esterification process. The four variables: Methanol (vol.%), sulfuric (vol.%), Premixed (min) and irradiation times (min) were studied. From 28 conditions of experiments indicated that the methanol was the most significant for reducing of free fatty acid. The suitable condition: 28.85 vol.% of MeOH, 4.07 vol.% of  $N_2SO_4$ , 7 min of premixed and 120 min of irradiation times was reduced of free fatty acid from 30 mgKOH/g<sub>oil</sub> to 2.00 mgKOH/g<sub>oil</sub>

**Keywords:** Esterification process, Free fatty acid, Microwave irradiation, Response surface methodology



## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยเรื่องการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบด้วยกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความสำเร็จจากความกรุณาจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลศรีวิชัย วิทยาเขตภูมิ ที่อนุเคราะห์สถานที่ เครื่องมือ และอุปกรณ์ในการทำวิจัยในครั้งนี้ขอขอบคุณ ดร. อาริษา โสภาจารย์ และ ดร.ภาณุมาศ สุยบางคำ ในฐานะผู้ร่วมวิจัยที่คอยสนับสนุนให้ความช่วยเหลือด้วยดีเสมอมา

คณะผู้จัดทำ





## สารบัญ

### หน้า

ปกใน	(1)
บทคัดย่อภาษาไทย	(2)
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	(3)
กิตติกรรมประกาศ	(4)
สารบัญ	(5)
รายการตาราง	(6)
รายการภาพประกอบ	(7)
บทที่ 1 บทนำ	

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ	1
1.2 จุดประสงค์	2
1.3 ขอบเขต	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2

### บทที่ 2 ทฤษฎี

2.1 ไบโอดีเซล	3
2.2 ปฏิกริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิต	3
2.3 วัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	5
2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์	6
2.5 คุณสมบัติไบโอดีเซล	7
2.6 เตาไมโครเวฟ	11
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	12

### บทที่ 3 วิธีดำเนินการทดลอง

3.1 วัตถุดิบและสารเคมี	14
3.2 อุปกรณ์การทดลอง	14
3.3 ขั้นตอนการทดลอง	15
3.4 การวิเคราะห์ตัวอย่าง	15
3.5 การวางแผนการทดลอง	16

## สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.6 การหารูปแบบสมการทำนายความสัมพันธ์	19
บทที่ 4 ผลการทดลอง	
4.1 ผลการทดลองหาขนาดกำลังไฟฟ้าที่เหมาะสมของเตาไมโครเวฟ	20
4.2 ผลการศึกษาหารูปแบบสมการทำนายความสัมพันธ์ของกระบวนการ เอสเทอร์ริฟิเคชัน	20
4.3 สภาวะที่เหมาะสมที่สุดของกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน	27
บทที่ 5 สรุปผลและข้อเสนอแนะ	
5.1 สรุปผล	28
5.2 ข้อเสนอแนะ	29
บรรณานุกรม	30
ภาคผนวก	33



## รายการตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 องค์ประกอบของกรดไขมันหลัก	6
2.2 ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของ กรดไขมัน พ.ศ. 2552	8
2.3 ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลสำหรับเครื่องยนต์การเกษตร	10
3.1 แสดงช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระของปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน	17
3.2 แสดงแผนการทดลองที่สภาวะต่างๆสำหรับกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน	17
4.1 การทดลองหาค่ากำลังไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน	20
4.2 แสดงผลการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบตามแผนการทดลอง 28 เงื่อนไข	22
4.3 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ต่างๆของสมการทำนายความสัมพันธ์ที่ 4.1	23
4.4 แสดงสภาวะที่ดีที่สุดของกระบวนการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบ	27





## รายการภาพประกอบ

รูปที่	หน้า
2.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน	4
2.2 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส	4
2.3 ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน	5
2.4 ปฏิกริยาสปอนิฟิเคชัน	5
2.5 แมกนีตรอนและส่วนประกอบแมกนีตรอน	11
3.1 รูปแสดงการทดลองกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน	15
4.1 แสดงกราฟ contour ของค่าความเป็นกรดที่เงื่อนไขต่างๆ	18



# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญ

หลังจากเกิดวิกฤตพลังงาน ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่มีความสนใจในการนำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล เนื่องจากมีคุณสมบัติใกล้เคียงกันมากและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมด้วย โดยรัฐบาลได้ส่งเสริมให้ผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบที่มีอยู่ภายในประเทศ ซึ่งการผลิตไบโอดีเซลจากปาล์มน้ำมันเป็นหนึ่งในแผนยุทธศาสตร์ที่ได้รับการสนับสนุนจากรัฐบาล ทำให้ประเทศไทยต้องมีแผนยุทธศาสตร์การเพิ่มพื้นที่เพาะปลูกปาล์มน้ำมัน ซึ่งในปี 2550 ประเทศไทยมีพื้นที่เพาะปลูกปาล์มรวม 3.145 ล้านไร่ ซึ่งคิดเป็นพื้นที่ให้ผลผลิต 2.722 ล้านไร่ และให้ผลผลิตปาล์มสด 7.27 ล้านตัน หรือเป็นน้ำมันปาล์มดิบ 1.24 ล้านตัน และหากแนวโน้มการเพิ่มพื้นที่เพาะปลูกเป็นไปตามแผน กล่าวคือ มีการขยายพื้นที่ปลูกปาล์ม 2.5 ล้านไร่ และปลูกทดแทน 0.5 ล้านไร่ ภายในปี 2555 ประเทศไทยจะมีผลผลิตปาล์มจำนวน 13.56 ล้านตัน คิดเป็นน้ำมันปาล์มดิบ 2.51 ล้านตัน ซึ่งเพียงพอต่อการใช้ภายในประเทศเพื่อการบริโภคที่มีประมาณ 1.21 ล้านตันที่เหลือสามารถนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล [1]

เพื่อตอบรับยุทธศาสตร์ดังกล่าว ภายหลังจากที่นักวิจัยได้พัฒนากระบวนการผลิตเพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพตามมาตรฐานที่กำหนดและราคาที่เหมาะสมสามารถแข่งขันในตลาดได้ สำหรับเทคโนโลยีช่วยกระตุ้นปฏิกิริยาที่นำมาใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยทั่วไปนิยมใช้ไบโควนชนิดต่างๆ โดยพบว่าสามารถผลิตไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์ได้มากกว่า 96.5% โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1-3 ชั่วโมง [2,3] Prateepchaikul และคณะ[4] ได้ศึกษากระบวนการเอสเทอร์รีไฟล์ พบว่าสามารถลดค่ากรดไขมันอิสระลงเหลือต่ำกว่า 2% โดยน้ำหนัก ภายใต้อุณหภูมิ 60°C นอกจากนี้ยังได้ทดลองนำท่อนผสมแบบสตีตเข้ามาใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล พบว่าสามารถลดค่ากรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบเหลือน้อยกว่า 1 %โดยน้ำหนัก ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที และในขั้นตอนที่สองสามารถผลิตไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์ของเอสเทอร์สูงถึง 98.7% เวลาในการทำปฏิกิริยานาน 60 นาทีเช่นกัน[5] ต่อมานักวิจัยได้นำคลื่นไมโครเวฟมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดย Gude และคณะ [6] ได้เขียนบทความเกี่ยวกับเทคโนโลยีคลื่นไมโครเวฟที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งได้อธิบายถึงข้อดีของการใช้คลื่นไมโครเวฟเมื่อเทียบกับการให้ความร้อนด้วยวิธีอื่น เช่น เวลาในการทำปฏิกิริยาที่น้อยกว่า การถ่ายเทความร้อนสู่สารผสมได้ดีกว่า และผลิตภัณฑ์ที่ได้สะอาดกว่าวิธีอื่น Daeho Kim และคณะ[7] ได้ศึกษากระบวนการลดกรดไขมันอิสระด้วยคลื่นไมโครเวฟ พบว่าสามารถลดค่ากรดไขมันอิสระลงได้โดยใช้



เวลาเพียง 15 นาที และ Kamath และคณะ [8] ทดลองผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอนจาก crude karanja oil โดยสามารถลดกรดไขมันอิสระเหลือ 1.11% ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 190 วินาที และในขั้นตอนที่สอง ใช้เวลา 150 วินาที สามารถผลิตไบโอดีเซลที่มีร้อยละผลได้ 91.4%

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะสังเกตเห็นได้ว่าการนำคลื่นไมโครเวฟมาใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีจุดเด่นในเรื่องของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาซึ่งเมื่อเทียบกับการใช้ไมโครเวฟและท่อผสมแบบสตีตแล้วถือว่าใช้เวลา น้อยมาก ทำให้สามารถลดต้นทุนและผลิตในปริมาณที่มากกว่า จากข้อดีดังกล่าวทำให้ผู้วิจัยสนใจที่จะศึกษาขั้นตอนการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูงด้วยคลื่นไมโครเวฟ และเนื่องจากพื้นที่โดยรอบมหาวิทยาลัยเริ่มมีการปลูกปาล์มน้ำมัน จึงได้การเลือกน้ำมันปาล์มดิบเป็นวัตถุดิบในการทดลอง เพื่อที่จะได้นำข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยไปเผยแพร่และถ่ายทอดความรู้ให้กับกลุ่มเกษตรกรให้สามารถผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบ เพื่อนำไปใช้กับเครื่องยนต์ทางการเกษตร เป็นการลดต้นทุนการผลิตให้กับเกษตรกรได้อีกทางหนึ่ง

### 1.3 วัตถุประสงค์

ศึกษากระบวนการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดกรดสูงด้วยกระบวนการเอสเทอร์นิฟิเคชัน โดยใช้คลื่นไมโครเวฟ

### 1.4 ขอบเขต

1.4.1 วัตถุประสงค์ในการทดลองคือ น้ำมันปาล์มดิบชนิดที่บวมและเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งชนิดกรด

1.4.2 น้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านกระบวนการเอสเทอร์ริไฟล์ต้องมีกรดไขมันอิสระเหลือในน้ำมันไม่เกิน 2 % โดยน้ำหนัก

### 1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.5.1 ได้น้ำมันปาล์มดิบชนิดกรดสูงที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระที่พร้อมสำหรับเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล

1.5.2 ถ่ายทอดเทคโนโลยีและความรู้ให้กับกลุ่มเกษตรกรและบุคคลทั่วไปที่สนใจ



## บทที่ 2

### ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 ไบโอดีเซล

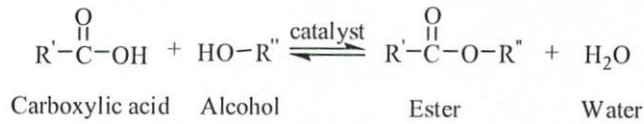
ไบโอดีเซล ตามที่สมาคม ASTM (The American Society for Testing and Materials) ได้ให้ความหมายเป็นโมโนอัลคิลเอสเทอร์ (monoalkyl Ester) แบบโซ่ยาวของกรดไขมัน การทำปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ โดยส่วนใหญ่จะเลือกเมทานอล เนื่องจากมีลักษณะโครงสร้างโซ่สั้นสุดในกลุ่มแอลกอฮอล์ทำให้ใช้ต้นทุนในการทำปฏิกิริยาต่ำและระยะเวลาที่ใช้สั้นกว่าแอลกอฮอล์ชนิดอื่น อีกทั้งมีราคาที่ถูกกว่าแอลกอฮอล์ชนิดอื่นด้วย ซึ่งเราจะเรียกชนิดของไบโอดีเซลตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่นถ้าเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับเมทานอล จะเรียกว่า เมทิลเอสเทอร์ และถ้าหากเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับเอทานอล จะเรียกว่า เอทิลเอสเทอร์

ปัจจุบันไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่ถูกนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล ในสัดส่วนที่แตกต่างกันไปตามแต่ชนิดการออกแบบเครื่องยนต์ สำหรับบางประเทศในยุโรป เช่น ประเทศเยอรมันได้ออกแบบเครื่องยนต์ที่สามารถใช้ไบโอดีเซลได้ 100 % สำหรับประเทศไทยยังต้องมีการผสมน้ำมันไบโอดีเซลในสัดส่วนที่กำหนดเนื่องจากยังไม่มีเครื่องยนต์สำหรับใช้ไบโอดีเซลทั้งหมด แต่ในเครื่องยนต์รอบต่ำหรือที่เรียกว่าเครื่องยนต์ทางการเกษตรสามารถใช้ไบโอดีเซลแทนน้ำมันดีเซลได้โดยไม่ต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์ใดๆทั้งสิ้น

#### 2.2 ปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

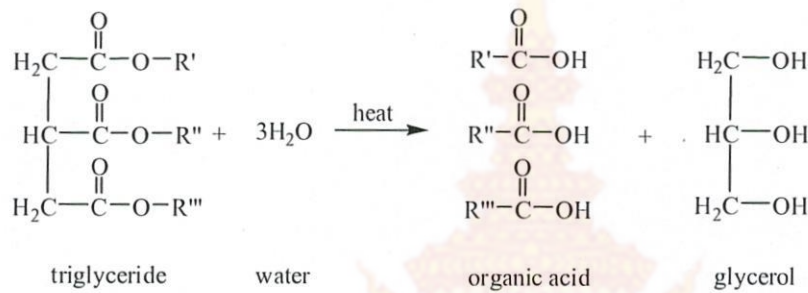
##### 2.2.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

กระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นการเปลี่ยนเฟสของกรดไขมันอิสระให้เป็นไตรกลีเซอไรด์ให้ได้มากที่สุด และเหลือกรดไขมันอิสระในน้ำมันให้เหลือน้อยกว่า 2% โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นกระบวนการที่ใช้ในงานวิจัย ทั้งนี้ ปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้โดยกรดไขมันอิสระทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ได้ผลิตภัณฑ์คือ เอสเทอร์กับน้ำโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2.1 [9,10]



### รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

ถ้าสิ่งปนเปื้อนในสารตั้งต้นไม่ว่าจะเป็น น้ำมัน หรือแอลกอฮอล์ มีน้ำปะปนอยู่ จะส่งผลต่อปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นคือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส น้ำที่ปะปนในสารตั้งต้นไปทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้เอสเทอร์และกลีเซอรอล ดังแสดงในรูปที่ 2.2 [11] ซึ่งจะส่งผลต่อเอสเทอร์ที่นำไปใช้ในขั้นตอนที่สองเนื่องจากมีกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น



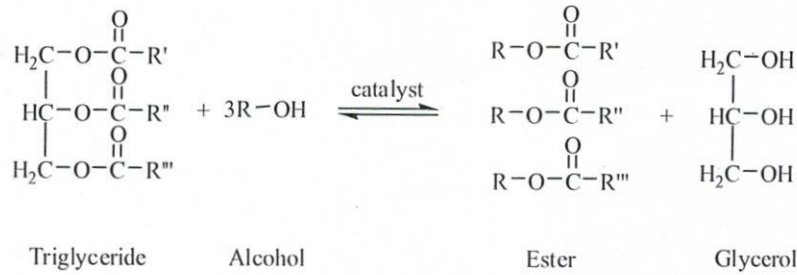
### รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

#### 2.2.2 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน

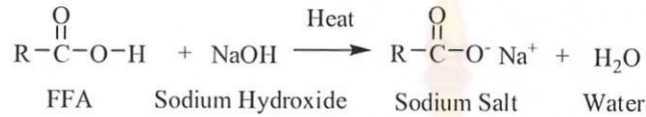
ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน (ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส) เป็นกระบวนการเคลื่อนย้ายหมู่เอสเทอร์ โดยไตรกลีเซอไรด์จะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เกิดเป็นเอสเทอร์และกลีเซอรอล ดังแสดงในรูปที่ 2.3 [12] การทำปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นตามลำดับ เริ่มจากไตรกลีเซอไรด์เปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์เปลี่ยนเป็นโมนอกลิเซอไรด์ และสุดท้ายโมนอกลิเซอไรด์เปลี่ยนเป็นกลีเซอรอล ตามลำดับ ซึ่งแต่ละลำดับจะได้เอสเทอร์เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม โดยทั่วไปปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิสเป็นปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นค่อนข้างช้ามาก จึงจำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า (forward reaction rate) และผลผลิต (yield) ให้สูงขึ้นอีกทั้งควรใช้แอลกอฮอล์ที่มากกว่าทางทฤษฎี 100 เปอร์เซ็นต์ เพื่อให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปในทิศทางที่สังเคราะห์ผลิตภัณฑ์มากที่สุด

สิ่งที่ต้องระวังคือ ปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันคือ ปฏิกิริยาสaponification โดยกรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้สบู่และน้ำ ดังรูปที่ 2.4 [10] ซึ่งจะส่งผลให้สูญเสียไขมันและการล้างเมทิลเอสเทอร์ที่ยากขึ้นใช้เวลาในการล้างนาน ดังนั้นก่อนทำปฏิกิริยาควรป้องกันไม่ให้น้ำปะปนในสารตั้งต้น





รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชัน

## 2.3 วัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

### 2.3.1 น้ำมันพืชและไขมันสัตว์

น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ และไขมันจากผลิตภัณฑ์ที่ใช้แล้ว ล้วนเป็นวัสดุที่สามารถนำไปผลิตไบโอดีเซลได้ ซึ่งวัตถุดิบดังกล่าวจะมีองค์ประกอบทางเคมีที่เรียกว่า ไตรกลีเซอไรด์, กรดไขมันอิสระ และสิ่งเจือปนอื่นๆ โดยที่น้ำมันพืชมีไตรกลีเซอไรด์ 90-98% [13] และเนื่องจากองค์ประกอบที่แตกต่างกันของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ทำให้คุณสมบัติของน้ำมันแต่ละชนิดทั้งทางเคมีและกายภาพแตกต่างกันออกไปตามคุณสมบัติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบนั้นอยู่ดังแสดงในตารางที่ 2.1

### 2.3.2 แอลกอฮอล์

ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีการใช้แอลกอฮอล์อยู่หลายชนิดด้วยกัน เช่น เอทานอล เมทานอล บิวทานอล โพรพานอล และเอไมล์ แอลกอฮอล์ ซึ่งเมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่นิยมนำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลมากที่สุด เนื่องจากสามารถทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้เร็ว เมื่อใช้ตัวเร่งแบบอัลคาไลด์ที่สำคัญมีราคาถูกและหาซื้อได้ง่าย[14]



ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของกรดไขมันหลัก[15]

ชื่อกรดไขมัน	โครงสร้าง (x:y)	โครงสร้างทางเคมี
Myristic	14:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$
Palmitic	16:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$
Stearic	18:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$
Oleic	18:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linoleic	18:2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Linolenic	18:3	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$
Arachidic	20:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$
Behenic	22:0	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{20}\text{COOH}$
Erucic	22:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_{11}\text{COOH}$

2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

2.4.1 อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน

ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันตามทฤษฎีเท่ากับ 3:1 อย่างไรก็ตาม เพื่อให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นและผลได้ที่สูงขึ้น การใช้อัตราส่วนของเมทานอลที่มากเกินไปจากทฤษฎีเพื่อไปขับให้สมดุลของปฏิกิริยาให้เคลื่อนไปทางผลิตภัณฑ์มากที่สุด คือ อัตราส่วนที่ 6:1 จะทำให้ได้สามารถแปลงไตรกลีเซอไรด์ได้มากถึง 98% การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลที่มากกว่า 6:1 จะไม่ทำให้ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น[14]

2.4.2 ชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด เช่น กรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก และกรดไฮโดรครอริก จะใช้ในกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันซึ่งอยู่ในขั้นตอนการลดกรดไขมันอิสระ ในงานวิจัยนี้เลือกใช้กรดซัลฟิวริก

2.4.3 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

กระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันและกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันจะเกิดได้สมบูรณ์มากขึ้นหากใช้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่า ที่สภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาในการผลิตเมทิลเอสเทอร์คือ อุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิจุดเดือดของเมทานอล (64.8°C) แต่ไม่ควรเกินอุณหภูมิจุดเดือดของแอลกอฮอล์เนื่องจากการสูญเสียแอลกอฮอล์ก่อนที่ปฏิกิริยาจะสมบูรณ์ [16]

#### 2.4.4 ความรุนแรงในการผสม

น้ำมัน แอลกอฮอล์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวัฏภาคไม่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันได้ ดังนั้นการกวนหรือการกระตุ้นด้วยคลื่นต่างๆ จะช่วยให้สารตั้งต้นดังกล่าวผสมเป็นวัฏภาคเดียวกัน ส่งผลต่อความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น[17]

#### 2.4.5 ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น

วัตถุดิบที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาสองขั้นตอนจะต้องมีความบริสุทธิ์มากพอ เพราะจะมีผลต่อปฏิกิริยา ไม่ว่าจะเป็นปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันจะต้องมีค่าน้อยกว่า 2% โดยน้ำหนัก ถ้ามีกรดไขมันอิสระสูงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาสปอนิฟิเคชันในขั้นตอนของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน นอกจากนี้น้ำมันจะไม่ควรมือน้ำปะปน เนื่องจากน้ำจะส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส เช่นเดียวกับเมทานอลจะต้องมีความบริสุทธิ์ไม่น้อยกว่า 98%

### 2.5 คุณสมบัติไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลที่จำหน่ายในปัจจุบันผลิตจากวัตถุดิบที่หลากหลายมากจึงมีคุณภาพที่แตกต่างกันออกไป ดังนั้นเพื่อสร้างความเชื่อมั่นให้แก่ผู้บริโภค กรมธุรกิจพลังงานจึงได้กำหนดมาตรฐานเพื่อใช้ในการกำกับดูแล และตรวจสอบผู้ประกอบการภายในประเทศ ที่มีการจำหน่ายไบโอดีเซลให้ได้คุณภาพตามที่กำหนดไว้ ตามประกาศของกรมธุรกิจพลังงานเรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552 และเรื่องกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลสำหรับเครื่องยนต์การเกษตร (ไบโอดีเซลชุมชน) พ.ศ. 2549 ดังแสดงในตารางที่ 2.2 และตารางที่ 2.3 ตามลำดับ



ตารางที่ 2.2 ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552 (กรมธุรกิจพลังงานพ.ศ. 2552)

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	วิธีทดสอบ <sup>1</sup>
1	เมทิลเอสเตอร์ (Methyl Ester, ร้อยละโดยน้ำหนัก % wt.)	ไม่ต่ำกว่า 96.5	EN 14103
2	ความหนาแน่นอุณหภูมิ 15 °ซ กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร (Density at 15 °C, kg/m <sup>3</sup> )	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า 860 900	ASTM D 1298
3	ความหนืดอุณหภูมิ 40 °ซเซนติสโตกส์ (Viscosity at 40 °C, cSt)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า 3.5 5.0	ASTM D 445
4	จุดวาบไฟ (Flash Point, °C)	ไม่ต่ำกว่า 120	ASTM D 93
5	กำมะถัน (Sulphur, ร้อยละโดยน้ำหนัก %wt.)	ไม่สูงกว่า 0.0010	ASTM D 2622
6	กากถ่าน (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น) (Carbon Residue , on 10 % distillation residue, %wt)	ไม่สูงกว่า 0.30	ASTM D 4530
7	จำนวนซีเทน (Cetane Number)	ไม่ต่ำกว่า 51	ASTM D 613
8	เถ้าซัลเฟต (Sulphated Ash, ร้อยละโดยน้ำหนัก %wt.)	ไม่สูงกว่า 0.050	EN ISO 12937
9	น้ำร้อยละโดยน้ำหนัก (Water, %wt.)	ไม่สูงกว่า 0.0024	EN 12662
10	สิ่งปนเปื้อนทั้งหมดร้อยละโดยน้ำหนัก (Total Contaminate, %wt.)	ไม่สูงกว่า หมายเหตุ	ASTM D 130
11	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion)	ไม่ต่ำกว่า 1	EN 14112
12	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาชั่วโมง ออกซิเดชันอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส (Oxidation Stability at 100 °C, hours)	ไม่สูงกว่า 6	ASTM D 664
13	ค่าความเป็นกรดมีลิลิกรัมโปดัสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม (Acid Value , mg KOH/g)	ไม่สูงกว่า 0.05	



ตารางที่ 2.2 ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552(กรมธุรกิจพลังงานพ.ศ. 2552) (ต่อ)

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงสุด <sup>1/</sup>		วิธีทดสอบ <sup>1/</sup>
14	ค่าไอโอดีนกรัมไอโอดีน/ 100 กรัม (Iodine Value , g Iodine / 100 g)	ไม่สูงกว่า	120	EN 14111
15	กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ร้อยละโดยน้ำหนัก (Linolenic Acid Methyl Ester , %wt.)	ไม่สูงกว่า	12.0	EN 14103
16	เมทานอลร้อยละโดยน้ำหนัก (Methanol, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14110
17	โมนอกลิเซอไรด์ร้อยละโดยน้ำหนัก (Monoglyceride, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.80	EN 14105
18	ไดกลีเซอไรด์ร้อยละโดยน้ำหนัก (Diglyceride , %wt)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
19	ไตรกลีเซอไรด์ร้อยละโดยน้ำหนัก (Triglyceride , %wt)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
20	กลีเซอรินอิสระร้อยละโดยน้ำหนัก (Free glycerin , %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.02	EN 14105
21	กลีเซอรินทั้งหมดร้อยละโดยน้ำหนัก (Total glycerin, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.25	EN 14105
22	โลหะกลุ่ม 1(โซเดียมและโปแตสเซียม) มิลลิกรัม/กิโลกรัม (Group I metals (Na+K), mg/kg)	ไม่สูงกว่า	5.0	EN 14108 และ EN 14109
	โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม) มิลลิกรัม/ กิโลกรัม (Group II metals (Ca+Mg), mg/kg)	ไม่สูงกว่า	5.0	Pr EN 14538
23	ฟอสฟอรัสร้อยละโดยน้ำหนัก (Phosphorus, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 4951
24	สารเติมแต่ง (ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดี กรมธุรกิจพลังงาน		

หมายเหตุ <sup>1/</sup>วิธีทดสอบอาจใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าก็ได้

ตารางที่ 2.3 ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลสำหรับเครื่องยนต์การเกษตร (ไบโอดีเซลชุมชน) พ.ศ. 2549  
(กรมธุรกิจพลังงานพ.ศ. 2549)

รายการ	ข้อกำหนด	อัตราสูงสุด		วิธีทดสอบ <sup>1/</sup>
1	ความหนาแน่นอุณหภูมิ 150 <sup>o</sup> ซ กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร (Density at 15 0C, kg/m3)	ไม่ต่ำกว่า	860	ASTM D 1298
		และ		
		ไม่สูงกว่า	900	
2	ความหนืดอุณหภูมิ 40 <sup>o</sup> ซเซนติสโตกส์ (Viscosity at 40 °C, cSt )	ไม่ต่ำกว่า	1.9	ASTM D 445
		และ		
		ไม่สูงกว่า	8.0	
3	จุดวาบไฟองศาเซลเซียส (Flash Point , °C)	ไม่ต่ำกว่า	120	ASTM D 93
4	กำมะถันร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulphur, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.0015	ASTM D 2622
5	จำนวนซีเทน (Cetane Number)	ไม่ต่ำกว่า	47	ASTM D 613
6	เถ้าซัลเฟตร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulphated Ash, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.02	ASTM D 874
7	น้ำและตะกอนร้อยละโดยปริมาตร (Water and Sediment, %vol.)	ไม่สูงกว่า	0.2	ASTM D 2709
8	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion)	ไม่สูงกว่า	หมายเลข 3	ASTM D 130
9	ค่าความเป็นกรดมิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม (Acid Number, mg KOH/g)	ไม่สูงกว่า	0.80	ASTM D 664
10	กลีเซอรินอิสระร้อยละโดยน้ำหนัก (Free glycerin, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.02	ASTM D 6584
11	กลีเซอรินทั้งหมดร้อยละโดยน้ำหนัก (Total glycerin, %wt.)	ไม่สูงกว่า	1.5	ASTM D 6584
12	สี (Colour)		ม่วง <sup>2/</sup>	ตรวจพินิจด้วย สายตา
13	สารเติมแต่ง (ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดี กรมธุรกิจพลังงาน		



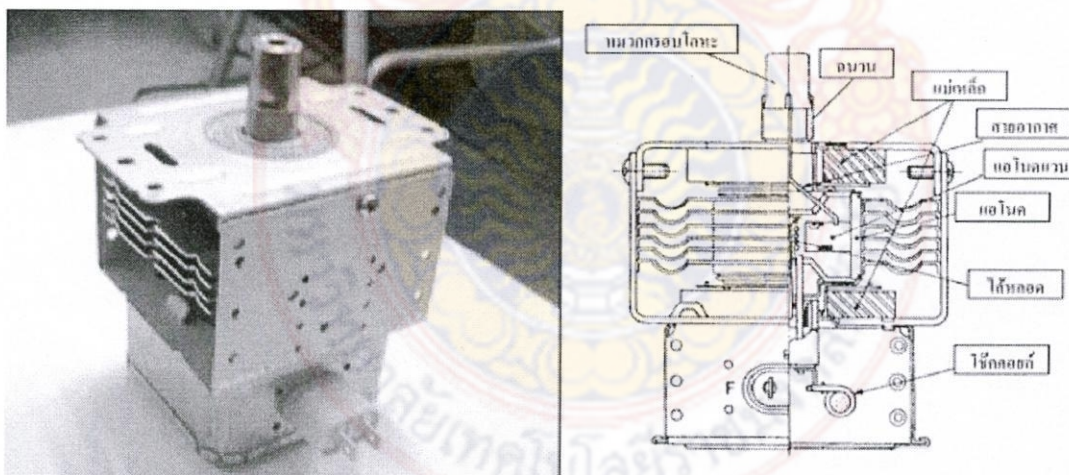
## 2.6 เตาไมโครเวฟ

### 2.6.1 คลื่นไมโครเวฟ

คลื่นไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีช่วงความถี่ 0.3 – 300 GHz และมีความยาวคลื่นระหว่าง 0.01-1 เมตร ซึ่งช่วงความถี่คลื่นไมโครเวฟที่ใช้สำหรับอุปกรณ์ไฟฟ้าและการสังเคราะห์ปฏิกิริยาเคมี คือ 2.45 GHz และความยาวคลื่น 12.25 m การให้ความร้อนด้วย คลื่นไมโครเวฟมีข้อได้เปรียบกว่าการให้ความร้อนแบบธรรมดา คือสามารถถ่ายเทความร้อนสู่ของเหลวได้ดีและทั่วถึง ทำให้เวลาในการทำปฏิกิริยาเร็วกว่ามาก [18]

### 2.6.2 หลักการทำงานของเตาอบไมโครเวฟ

การทำงานของเครื่องไมโครเวฟสามารถอธิบายได้อย่างง่ายคือเครื่องกำเนิดคลื่นไมโครเวฟหรือแมกนีตรอน ดังรูปที่ 2.5 จะให้ความร้อนกับวัสดุโดยการแผ่คลื่นย่านความถี่ไมโครเวฟผ่านเข้าไปในเนื้อวัสดุ โมเลกุลของน้ำที่อยู่ในวัสดุจะดูดซับพลังงานของคลื่นที่ผ่านเข้าไป ซึ่งโมเลกุลของน้ำเป็นโมเลกุลที่มีขั้วไฟฟ้าคือมีประจุบวกและประจุลบที่ตรงกันข้าม เมื่อคลื่นไมโครเวฟซึ่งเป็นสนามแม่เหล็กไฟฟ้าผ่านเข้าไปโมเลกุลเหล่านี้ก็จะถูกเหนี่ยวนำและหมุนขั้วเพื่อปรับเรียงตัวตามสนามแม่เหล็กไฟฟ้าของคลื่นเป็นสนามที่เปลี่ยนแปลงสลับไปมาจึงส่งผลให้โมเลกุลเหล่านี้หมุนกลับไปกลับมาทำให้เกิดเป็นความร้อนขึ้น น้ำจึงกลายเป็นไอน้ำออกจากวัสดุซึ่งเวลาการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมินั้นแตกต่างกันขึ้นอยู่กับวัสดุแต่ละชนิดที่มีปัจจัยแตกต่างกัน [18]



รูปที่ 2.5 แมกนีตรอนและส่วนประกอบแมกนีตรอน[18]



## 2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ไบโอดีเซลที่ซื้อขายในปัจจุบันส่วนใหญ่ผลิตมาจากพืชน้ำมันต่างๆ ด้วยกระบวนการและเทคโนโลยีที่มีการพัฒนาขึ้นเพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพ หนึ่งในขั้นตอนที่สำคัญสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิสระสูงคือ กระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน เป็นขั้นตอนของการลดกรดไขมันอิสระ ถ้าในขั้นตอนนี้สามารถลดกรดไขมันอิสระได้เหลือน้อยกว่า 2% โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้สามารถผลิตไบโอดีเซลที่มีร้อยละผลได้สูง มีงานวิจัยที่น่าสนใจมากมายดังนี้

Prateepchaikul และคณะ [19] ได้ศึกษาการผลิตเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มดิบชนิดกรดสูงที่ผ่านการลดยางเหนียวภายในระยะเวลา 60 นาที ที่อุณหภูมิ 60°C โดยใช้กรดซัลฟิวริก 3-5% โดยน้ำหนัก และเมทานอล 10-12% โดยปริมาตร สามารถลดค่ากรดไขมันอิสระลงเหลือต่ำกว่า 2% โดยน้ำหนัก ส่วนที่มงานของ Marchetti และคณะ [20] ได้ศึกษากระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันจากน้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์ที่ใช้แล้วพบว่าภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือ อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยากับน้ำมันรีไฟน์เท่ากับ 2.261%, กรดไขมันอิสระตอนเริ่มต้น 10.684% อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่เป็นกรดเท่ากับ 6.126% ใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 55 °C สามารถลดค่าของกรดไขมันอิสระลงเหลือ 0.54% เช่นเดียวกันกับ ทีมวิจัยของสุรัชย์ และคณะ [16] ได้ศึกษาวิธีการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดที่บวม แต่เป็นน้ำมันที่ไม่ได้ผ่านกระบวนการลดยางเหนียว ด้วยกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน พบว่าภายในระยะเวลา 30 นาทีที่อุณหภูมิ 60°C โดยใช้อัตราส่วนโมลาร์ของเมทานอลต่อน้ำมัน 3:1 ความเร็วในการกวน 300 รอบต่อนาที และใช้กรดซัลฟิวริก 0.8% โดยน้ำหนัก สามารถลดค่ากรดไขมันอิสระเหลือต่ำกว่า 1% โดยน้ำหนักหลังจากนั้นในปี 2009 ทีมงานวิจัยของ Prateepchaikul และคณะ [21] ออกแบบและทดสอบชุดปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องเพื่อลดกรดไขมันอิสระจากน้ำมันปาล์มชนิดที่บวม โดยออกแบบถึงกวนแบบอนุกรม 4-CSTR แต่ละห้องมีใบกวน 6-blade disk turbine จำนวน 1 อัน สามารถลดค่ากรดไขมันที่อยู่ในช่วง 8-14 % โดยน้ำหนัก ลงเหลือต่ำกว่า 1% โดยน้ำหนัก โดยใช้กระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันภายใต้สภาวะที่เหมาะสม เมทานอล 14% โดยปริมาตร, กรดซัลฟิวริก 1.7% โดยปริมาตร ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาภายในเครื่องปฏิกรณ์ 20 นาที ที่อุณหภูมิ 60 °C

จากงานวิจัยที่ได้กล่าวมาข้างต้น ยังพบว่าการเทคโนโลยีใบกวนยังใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามาก จึงมีนักวิจัยได้พัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยนำเทคโนโลยีคลื่นไมโครเวฟมาประยุกต์ในการผลิตไบโอดีเซล ปรากฏว่าสามารถลดระยะเวลาในการผลิตได้หลายเท่าตัว เช่น K. Suppalakpanya และคณะ [22] ใช้คลื่นไมโครเวฟในเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอนจากน้ำมันปาล์มกรดสูง ซึ่งได้ศึกษาหัวแปรที่มีต่อกระบวนการผลิต คือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันกับเอทานอล เวลาในการทำปฏิกิริยา และกำลังวัตต์ของคลื่นไมโครเวฟ หลังจากทำการทดลองพบว่า ในขั้นตอนแรก สามารถลดกรดไขมันอิสระใน

น้ำมันปาล์มดิบจาก 7.5 %โดยน้ำหนัก ลงเหลือน้อยกว่า 2 %โดยน้ำหนัก โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเอทานอลที่ 1 ต่อ 24 และใช้กรดซัลฟูริก 4 %โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับกรดไขมันอิสระ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ด้วยคลื่นไมโครเวฟขนาด 70 วัตต์ สำหรับขั้นตอนการผลิตเอทิลเอสเทอร์ ภายใต้เงื่อนไขตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 %โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเอทานอลที่ 1 ต่อ 4 ทำปฏิกิริยา 5 นาที ด้วยคลื่นไมโครเวฟขนาด 70 วัตต์ พบว่าได้เอทิลเอสเทอร์ที่มีความบริสุทธิ์ 97.4 %โดยน้ำหนักต่อมาในปี 2011 Daeho Kim และคณะ[6] ได้ศึกษากระบวนการลดกรดไขมันอิสระจากกรดโอเลอิกแบบต่อเนื่องด้วยกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้คลื่นไมโครเวฟ พบว่าสามารถลดกรดไขมันอิสระลงได้โดยใช้เวลาเพียง 15 นาที ภายใต้เงื่อนไข อัตราส่วนน้ำมันต่อเอทานอล 1: 20 และทำปฏิกิริยาที่ 60 °C นอกจากนี้ Kamath และคณะ[7] ทดลองผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอนจาก crude karanja oil โดยสามารถลดกรดไขมันอิสระเหลือ 1.11% ด้วยคลื่นไมโครเวฟขนาด 180 วัตต์ และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 190 วินาที และในขั้นตอนที่สอง สามารถผลิตไบโอดีเซลที่มีร้อยละผลได้ 91.4% ใช้เวลา 150 วินาที ใช้คลื่นไมโครเวฟขนาดวัตต์เท่ากัน





## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการทดลอง

#### 3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

ในงานวิจัยนี้ วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันและขั้นตอนการวิเคราะห์ตัวอย่าง มีดังนี้

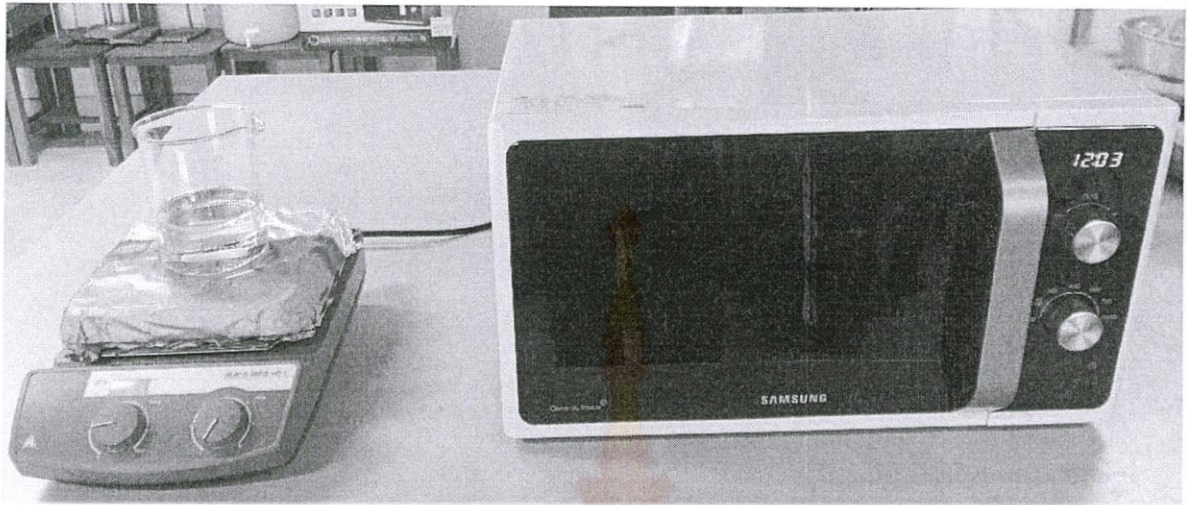
1. น้ำมันปาล์มดิบชนิดที่บรวม (กรดไขมันอิสระ 30 mgKOH/g)
2. เมทานอล (เกรดเชิงการค้าความบริสุทธิ์ 98%)
3. กรดซัลฟิวริก (เกรดเชิงการค้าความเข้มข้น 99%)
4. โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (เกรดสำหรับวิเคราะห์ตัวอย่าง)
5. ฟีนอล์ฟทาลีนอินดิเคเตอร์
6. ไอโซโพรพานอล
7. น้ำที่อุณหภูมิห้อง

#### 3.2 อุปกรณ์การทดลอง

การทดลองกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน ดังรูปที่ 3.1 ประกอบด้วยอุปกรณ์ดังต่อไปนี้

1. บีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร เปรียบเสมือนถังสำหรับกวนผสมน้ำมันปาล์มดิบ แอลกอฮอล์ และตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ไบกวนแม่เหล็ก (Magnetic Stirrer) สำหรับกวนให้น้ำมันปาล์มดิบ แอลกอฮอล์ และตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ผสมเบื้องต้น (premix) ก่อนให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ
3. เครื่องให้ความร้อนและกวนสารเคมี (Hot Plate Stirrer) ให้ความร้อนแก่น้ำมันปาล์มดิบเพื่อลดความหนืด และเป็นชุดปรับความเร็วไบกวนแม่เหล็ก
4. เตาอบไมโครเวฟ





รูปที่ 3.1 รูปแสดงการทดลองกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน

### 3.3 ขั้นตอนการทดลอง

การทดลองการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบด้วยกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน ดังรูปที่ 3.1 น้ำมันปาล์มดิบชนิดกรดสูงถูกเทลงในบีกเกอร์ขนาด 500 มิลลิลิตร ให้ความร้อนด้วย Hot Plate Stirrer และกวนด้วย magnetic stirrer ด้วยความเร็ว 600 รอบต่อนาที เพื่อลดความหนืดของน้ำมันปาล์มดิบจะช่วยให้เกิดการผสมได้ดีขึ้น เมื่อน้ำมันปาล์มดิบมีอุณหภูมิประมาณ 60 °C ค่อยๆ เติมแอลกอฮอล์ลงไปผสมกับน้ำมันปาล์มดิบ เมื่อเติมแอลกอฮอล์หมดแล้วจึงเติมตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้ที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปให้เริ่มจับเวลาในผสมเบื้องต้น (premix) ประมาณ 1 นาที หลังจากนั้นนำบีกเกอร์ไปใส่เตาอบไมโครเวฟอบด้วยเวลาและกำลังวัตต์ตามแผนการทดลองที่ได้ออกแบบไว้ หลังจากทำปฏิกิริยาเสร็จสิ้นแล้ว ตัวอย่างจะถูกนำไปแช่ในน้ำแข็งทันทีเพื่อหยุดปฏิกิริยา

### 3.4 การวิเคราะห์ตัวอย่าง

#### 3.4.1 การวิเคราะห์ปริมาณค่าความเป็นกรด (acid value) [1]

การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดในตัวอย่างน้ำมันที่ใช้วิธีของ The American Oil Chemists' Society Official Method Cd 3a-63 for Acid Value (AOCS, 1998) มีขั้นตอนดังต่อไปนี้

- (1) ชั่งน้ำมันตัวอย่างลงในขวดรูปชมพู่ประมาณ 1 กรัม
- (2) หยดฟีนอล์ฟทาลีน 3 หยด เขย่าให้เข้ากัน
- (3) โดเตรทสารละลายตัวอย่างด้วยการหยดสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ซึ่งละลายในไอโซโพรพานอลความเข้มข้น 0.1 นอร์มอล เขย่าอย่างแรงจนน้ำมันเริ่มเปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อนคงที่ประมาณ 30 วินาที
- (4) หาปริมาณสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ นำไปคำนวณหาค่าความเป็นกรด ด้วยสมการที่ 3.1

$$\text{ค่าความเป็นกรด} = \frac{\text{ปริมาณต่างที่ใช้} \times \text{ความเข้มข้นต่าง (นอร์มอล)} \times 56.1}{\text{น้ำหนักน้ำมันตัวอย่าง (กรัม)}} \quad (3.1)$$

โดยที่ มวลโมเลกุลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ คือ 56.1 กรัมต่อโมล

### 3.5 การวางแผนการทดลอง

การหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทดลองในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยได้เลือกใช้วิธี Response Surface Methodology (RSM) ซึ่งวิธีการดังกล่าวจะช่วยลดจำนวนครั้งในการทดลองได้มาก การใช้วิธี Response Surface Methodology (RSM) และเลือกออกแบบการทดลองแบบ Central Composite Design (CCD) เพื่อนำไปวิเคราะห์หาสภาวะที่ดีที่สุดในการบวกลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดกรดสูง และหารูปแบบสมการทำนายความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระกับผลตอบสนอง โดยตัวแปรอิสระที่ต้องศึกษาคือ เมทานอล (M) กรดซัลฟูริก (N) การผสมเบี่ยงต้น(P) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (T) ซึ่งมีอิทธิพลต่อค่าผลตอบสนอง คือค่าความเป็นกรด (AV) สามารถเขียนความสัมพันธ์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ดังสมการที่ 3.2 [1]

$$AV = f(M,N,P,T) \quad (3.2)$$

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวตอบสนองด้วยเทคนิคการออกแบบแผนการทดลองแบบ CCD โดยทั่วไปการออกแบบด้วยวิธีนี้ จะประกอบด้วย  $2^k$  factorial ในแนวรูปดาวหรือแนวแกน เช่น ในกรณีที่มีการทดลองมีตัวแปรอิสระ 2 ตัวแปร  $2^k$  factorial จะประกอบด้วย (-1,-1), (+1,-1), (-1,+1), (+1,+1) แต่  $2^k$  factorial ในแนวรูปดาวหรือแนวแกนจะประกอบด้วย (- $\alpha$ , 0), (+ $\alpha$ , 0), (0, - $\alpha$ ), (0, + $\alpha$ ) และที่จุดศูนย์กลาง (0,0) จะมีการทดลองซ้ำ 4-6 การทดลอง ของแต่ละตัวแปรอิสระ ในงานวิจัยนี้ในแต่ละขั้นตอนการทดลองมีตัวแปรอิสระ 4 ตัวแปร ดังนั้นจะประกอบด้วย 5 ระดับของแต่ละปัจจัย คือ (-



2, -1, 0, +1, +2) หรือสามารถหาจุดแกนของระดับในแต่ละตัวแปรอิสระที่ทำการทดลองได้จากสมการที่ 3.3 [23]

เมื่อกำหนดตัวแปรอิสระที่ต้องการชัดเจนแล้วจะใช้โปรแกรม essential experimental design and essential regression ในการออกแบบการทดลองซึ่งต้องทำการทดลองทั้งหมด 28 การทดลอง เพื่อนำไปวิเคราะห์หาสภาวะที่ดีที่สุดและหารูปแบบสมการทำนายความสัมพันธ์ระหว่างตัวแปรอิสระ ซึ่งได้กำหนดช่วงและระดับของตัวแปรอิสระที่จะทำการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 3.1 ในส่วนของตารางที่ 3.2 แสดงแผนการทดลองที่สภาวะต่างๆตามช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระ

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \quad (3.3)$$

โดยที่  $\alpha$  คือจุดแกน  $k$  คือจำนวนตัวแปรอิสระ

ตารางที่ 3.1 แสดงช่วงการแปรค่าของตัวแปรอิสระของปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชัน

ตัวแปรอิสระ	หน่วย	(coded)				
		-2	-1	0	+1	+2
เมทานอล (M)	%vol.	10	15	20	25	30
กรดซัลฟิวริก (N)	%vol.	2	3	4	5	6
เวลาทำปฏิกิริยา (T)	sec	60	90	120	150	180
ผสมเบื้องต้น (P)	min	3	4	5	6	7

ตารางที่ 3.2 แสดงแผนการทดลองที่สภาวะต่างๆสำหรับกระบวนการเอสเทอร์รีฟิเคชัน

การทดลองที่	M : เมทานอล (%vol.)	N : กรดซัลฟิวริก (%vol.)	P : ผสมเบื้องต้น (min)	T : เวลาทำ ปฏิกิริยา (sec)
1	25	3	4	150
2	15	5	4	150
3	25	3	6	150
4	15	5	6	90
5	30	4	5	120
6	15	3	6	150



ตารางที่ 3.2 แสดงแผนการทดลองที่สภาวะต่างๆสำหรับกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน (ต่อ)

การทดลองที่	M : เมทานอล (%vol.)	N : กรดซัลฟิวริก (%vol.)	P : ผสมเบื้องต้น (min)	T : เวลาทำ ปฏิกิริยา (sec)
7	10	4	5	120
8	20	4	5	120
9	20	2	5	120
10	25	3	4	90
11	25	5	4	150
12	20	4	7	120
13	15	5	4	90
15	15	5	6	150
16	20	4	5	120
17	20	4	5	120
18	20	4	5	180
19	20	4	3	120
20	25	5	6	90
21	20	4	5	60
22	15	3	4	150
23	20	4	5	120
24	20	6	5	120
25	15	3	4	90
26	25	5	6	150
27	15	3	6	90
28	25	5	4	90

### 3.6 การหารูปแบบสมการทำนายความสัมพันธ์

Response Surface Methodology, RSM สามารถหารูปแบบสมการความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองกับตัวแปรอิสระ โดยใช้วิธี multiple regression ในการวิเคราะห์หารูปแบบ 2<sup>nd</sup> order model ดังแสดงในสมการที่ 3.4 [1]

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{1 \leq i < j}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (3.4)$$

โดยที่  $Y$  คือค่าของผลตอบสนอง  $k$  คือจำนวนตัวแปรอิสระ  $x_i, x_j$  คือตัวแปรอิสระที่เป็นรหัสตัวเลข  $\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$  คือค่าคงที่สัมประสิทธิ์ของพจน์ ตัวแปรกำลังหนึ่ง ตัวแปรกำลังสอง และตัวแปรร่วม ตามลำดับ  $\varepsilon$  คือความคลาดเคลื่อนจากการคำนวณ

การหารูปแบบสมการทำนายความสัมพันธ์ระหว่างผลตอบสนองกับตัวแปรอิสระ จะใช้ผลการทดลองที่ได้ออกแบบมาไว้ มาวิเคราะห์ด้วยวิธี multiple regression ที่ระดับความเชื่อมั่น 95% เมื่อได้สมการทำนายความสัมพันธ์แล้ว จะพิจารณาสมการโดยการตัดพจน์ที่ไม่มีนัยสำคัญต่อสมการออก โดยพิจารณาจากค่า  $P$ -value ถ้าพจน์ใดที่มีค่าน้อยกว่า 0.05 แสดงว่าพจน์นั้นมีนัยสำคัญต่อสมการดังกล่าว ส่วนพจน์ที่มีค่า  $P$ -value มากกว่า 0.05 ให้พิจารณาตัดออกจากสมการเนื่องจากพจน์ดังกล่าวไม่มีนัยสำคัญต่อสมการทำนายความสัมพันธ์ และทดสอบนัยสำคัญของสมการทำนายความสัมพันธ์จากค่า  $F$ -test โดยจะตัดสินใจเพื่อปฏิเสธสมมติฐานหลัก ถ้าค่า  $F$ -Statistic ที่ได้จากการคำนวณมีค่ามากกว่าค่า  $F_{critical}$  หรือ  $F_0 > F_{\alpha, i, n-L-i}$  โดยที่  $\alpha$  คือ 0.05 (ที่ระดับความเชื่อมั่น 95%),  $i$  คือ จำนวนพจน์ทั้งหมดของสมการความสัมพันธ์,  $n$  คือ จำนวนการทดลอง และค่า  $F_{critical}$  ได้จากการเปิดตาราง  $F$ -test

เมื่อได้สมการทำนายความสัมพันธ์แล้ว นำสมการดังกล่าวไปสร้างกราฟพื้นผิวตอบสนองและกราฟ contour ของตัวแปรอิสระที่แปรค่าตามเงื่อนไขการทดลองกับผลตอบสนอง โดยที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทดลองได้จากการแก้สมการทำนายความสัมพันธ์โดยใช้โปรแกรม MS Excel และใช้ solver add in tool ภายใต้งี๋องไขขอบเขตของตัวแปรอิสระ

## บทที่ 4

### ผลการทดลอง

#### 4.1 ผลการทดลองหาขนาดกำลังไฟฟ้าที่เหมาะสมของเตาไมโครเวฟ

การทดลองหาขนาดกำลังไฟฟ้า (วัตต์) ที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยเงื่อนไซ ใช้น้ำมันปาล์มดิบที่บรวมน้ำรวม 100 มิลลิลิตร เมทานอล 20% โดยปริมาตร กรดซัลฟิวริก 2% โดยปริมาตร และกวนผสมเบื้องต้นด้วยใบกวน 5 นาที ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาด้วยคลื่นไมโครเวฟ 90 วินาที ทำการทดลองด้วยขนาดกำลังไฟฟ้าที่ 100 300 และ 600 วัตต์ ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.1 พบว่าการกำลังไฟฟ้าที่ 100 วัตต์ ก็เพียงพอแล้วสำหรับกระบวนการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบจาก  $30 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$  ลงเหลือ  $2.99 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$  ในการทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดสำหรับกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันจึงเลือกใช้คลื่นไมโครเวฟขนาด 100 วัตต์

ตารางที่ 4.1 การทดลองหาขนาดกำลังไฟฟ้าที่เหมาะสมสำหรับกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน

เวลา (sec)	ค่าความเป็นกรด ( $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$ )		
	100 W	300 W	600 W
30	3.89	6.74	5.50
60	3.37	6.29	4.40
90	2.99	5.50	3.98

#### 4.2 ผลการศึกษาหารูปแบบสมการทำนายความสัมพันธ์ของกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน

จากการออกแบบแผนการทดลอง 28 เงื่อนไซ ซึ่งผลการวิเคราะห์ค่าความเป็นกรดในน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ ดังตารางที่ 4.2 เมื่อนำผลดังกล่าวไปวิเคราะห์หารูปแบบ  $2^{\text{nd}}$  order model โดยวิธี multiple regression ได้สมการทำนายความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเป็นกรดกับตัวแปรอิสระ คือ เมทานอล (M) กรดซัลฟิวริก (N) การผสมเบื้องต้น (P) และเวลาทำปฏิกิริยา (T) ซึ่งจะได้สมการรูปแบบ  $2^{\text{nd}}$  order polynomial ดังสมการที่ 4.1 ทั้งนี้การตัดพจน์ที่ไม่มีใน



นัยสำคัญออกนั้นจะใช้ระดับความเชื่อมั่นที่ 95% ซึ่งสังเกตได้จากค่า  $P$ -value ถ้า  $P$ -value มีค่ามากกว่า 0.05 แสดงว่าพจน์ดังกล่าวไม่มีนัยสำคัญต่อสมการ ให้เหลือเพียงพจน์  $P$ -value ที่มีค่าน้อยกว่า 0.05 ที่มีนัยสำคัญต่อสมการทำนายความสัมพันธ์

จากสมการที่ 4.1 พบว่าตัวแปรอิสระทั้งหมดต่างมีนัยสำคัญต่อสมการทำนายความสัมพันธ์ แต่เมื่อพิจารณาจากค่า  $P$ -value ของพจน์ เมื่อพิจารณาพจน์  $b_1 * M$  มีค่าน้อยกว่าพจน์อื่นๆ ดังนั้นเมทานอลจึงเป็นตัวแปรที่มีนัยสำคัญต่อสมการทำนายความสัมพันธ์มากที่สุด และเมื่อนำสมการทำนายความสัมพันธ์ที่ได้มาทดสอบค่า  $F$ -test ผลปรากฏว่าค่า  $F_0$  (ตาราง ANOVA 1 ในภาคผนวก ก) ที่เวลาต่างๆ มีค่ามากกว่า  $F_{critical}$  (จากตารางค่า  $F$  ในภาคผนวก ข) ดังนั้นสรุปได้ว่า ปริมาณเมทานอล ปริมาณกรดซัลฟิวริก การผสมเบื้องต้น และเวลาในการทำปฏิกิริยา มีผลต่อการลดลงของปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวม จากนั้นนำสมการทำนายความสัมพันธ์ที่ 4.1 ไปสร้างกราฟ contour ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ของตัวแปรอิสระที่มีผลต่อการลดลงของค่าความเป็นกรดในน้ำมันปาล์มดิบชนิดหีบรวม ดังแสดงในรูปที่ 4.1

$$AV = b_0 + b_1 * M + b_2 * N + b_3 * P + b_4 * T + b_5 * M^2 + b_6 * M * N + b_7 * M * P + b_8 * M * T + b_9 * N^2 + b_{10} * N * P + b_{11} * N * T + b_{12} * P * T + b_{13} * T^2 \quad (4.1)$$

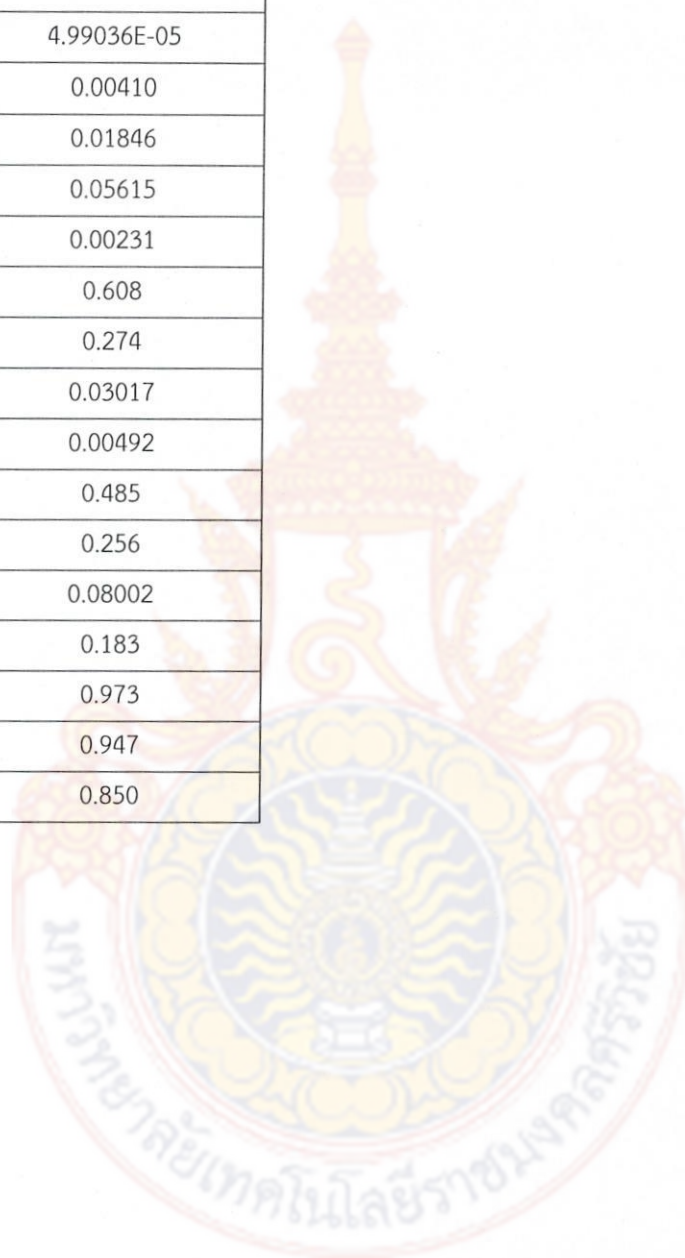
เมื่อ	M	คือ เมทานอล
	N	คือ กรดซัลฟิวริก
	P	คือ การผสมเบื้องต้นด้วยใบกวน
	T	คือ การทำปฏิกิริยาด้วยคลื่นไมโครเวฟ

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบตามแผนการทดลอง 28 เงื่อนไข

การทดลองที่	M : เมทานอล (%vol.)	N : กรดซัลฟิวริก (%vol.)	P : ผสมเบื้องต้น (min)	T : เวลาทำปฏิกิริยา (sec)	ค่าความเป็นกรด ( $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$ )
1	25	3	4	150	2.00
2	15	5	4	150	4.41
3	25	3	6	150	1.95
4	15	5	6	90	5.35
5	30	4	5	120	1.40
6	15	3	6	150	4.31
7	10	4	5	120	8.29
8	20	4	5	120	3.59
9	20	2	5	120	5.45
10	25	3	4	90	3.74
11	25	5	4	150	2.23
12	20	4	7	120	2.90
13	15	5	4	90	6.73
14	25	3	6	90	2.63
15	15	5	6	150	4.30
16	20	4	5	120	3.53
17	20	4	5	120	3.57
18	20	4	5	180	2.75
19	20	4	3	120	4.54
20	25	5	6	90	2.58
21	20	4	5	60	3.78
22	15	3	4	150	4.91
23	20	4	5	120	3.55
24	20	6	5	120	4.01
25	15	3	4	90	7.35
26	25	5	6	150	1.85
27	15	3	6	90	5.94
28	25	5	4	90	2.76

ตารางที่ 4.3 แสดงค่าสัมประสิทธิ์ต่างๆของสมการทำนายความสัมพันธ์ที่ 4.1

สัมประสิทธิ์	ค่าสัมประสิทธิ์
$P_0$ -Value	5.49198E-06
$P_1$ -Value	4.99036E-05
$P_2$ -Value	0.00410
$P_3$ -Value	0.01846
$P_4$ -Value	0.05615
$P_5$ -Value	0.00231
$P_6$ -Value	0.608
$P_7$ -Value	0.274
$P_8$ -Value	0.03017
$P_9$ -Value	0.00492
$P_{10}$ -Value	0.485
$P_{11}$ -Value	0.256
$P_{12}$ -Value	0.08002
$P_{13}$ -Value	0.183
$R^2$	0.973
$R^2$ adjusted	0.947
$R^2$ prediction	0.850



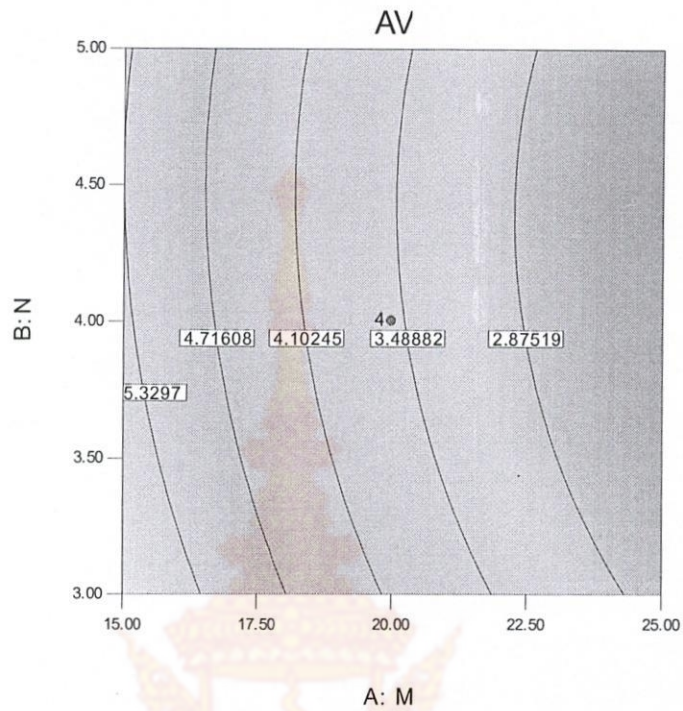


Design-Expert® Software

AV  
● Design Points  
8.29  
1.4

X1 = A: M  
X2 = B: N

Actual Factors  
C: P = 5.00  
D: T = 120.00

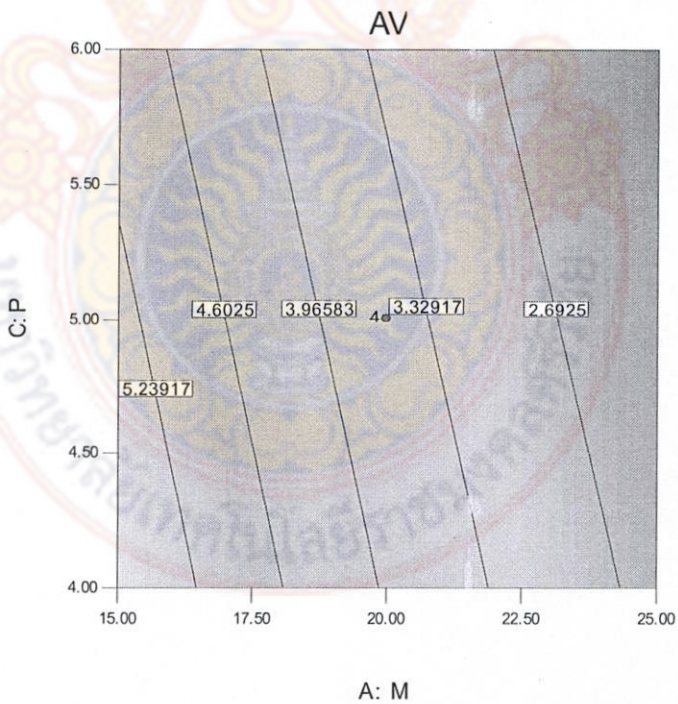


Design-Expert® Software

AV  
● Design Points  
8.29  
1.4

X1 = A: M  
X2 = C: P

Actual Factors  
B: N = 4.00  
D: T = 120.00



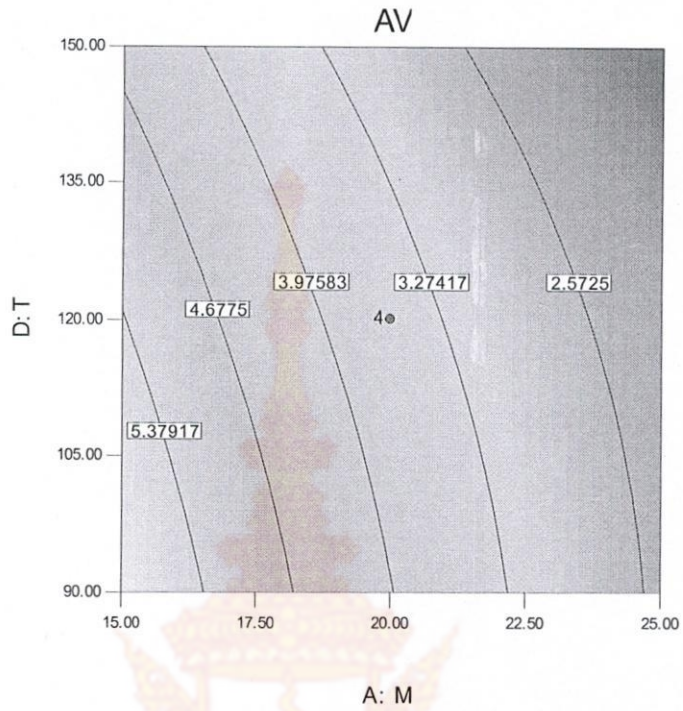
รูปที่ 4.1 แสดงกราฟ contour ของค่าความเป็นกรดที่เงื่อนไขต่างๆ

Design-Expert® Software

AV  
● Design Points  
8.29  
1.4

X1 = A: M  
X2 = D: T

Actual Factors  
B: N = 4.00  
C: P = 5.00

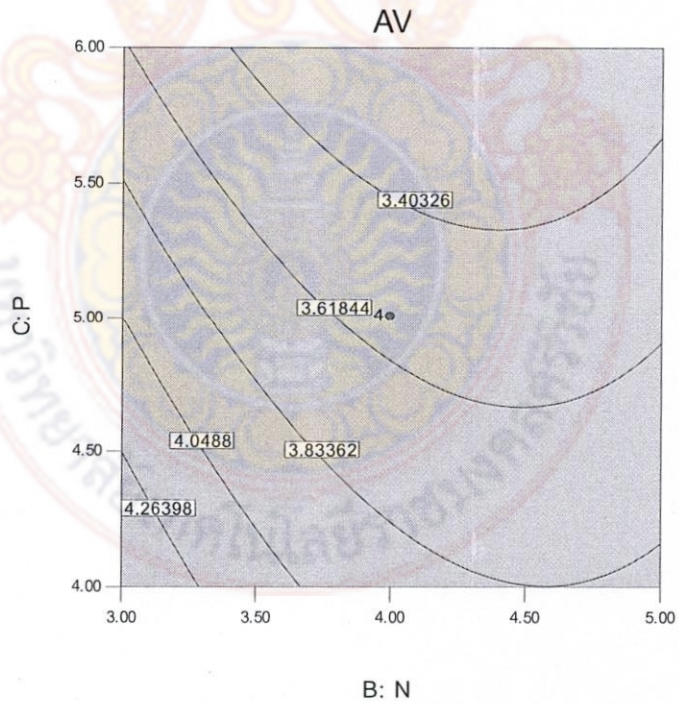


Design-Expert® Software

AV  
● Design Points  
8.29  
1.4

X1 = B: N  
X2 = C: P

Actual Factors  
A: M = 20.00  
D: T = 120.00



รูปที่ 4.1 แสดงกราฟ contour ของค่าความเป็นกรดที่เงื่อนไขต่างๆ

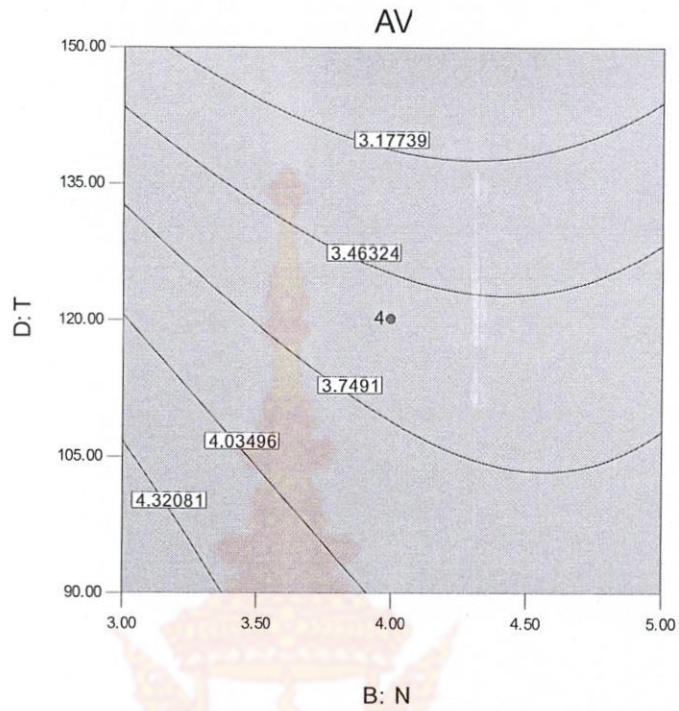


Design-Expert® Software

AV  
● Design Points  
8.29  
1.4

X1 = B: N  
X2 = D: T

Actual Factors  
A: M = 20.00  
C: P = 5.00

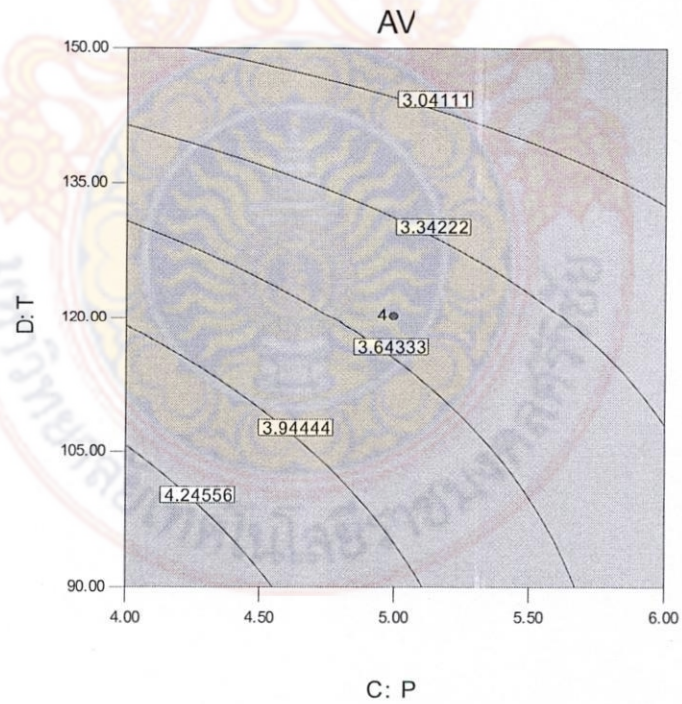


Design-Expert® Software

AV  
● Design Points  
8.29  
1.4

X1 = C: P  
X2 = D: T

Actual Factors  
A: M = 20.00  
B: N = 4.00



รูปที่ 4.1 แสดงกราฟ contour ของค่าความเป็นกรดที่เงื่อนไขต่างๆ



#### 4.3 สภาวะที่เหมาะสมที่สุดของกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน

จากสมการทำนายความสัมพันธ์ที่ 4.1 สามารถคำนวณหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบ ตามแผนการทดลองที่ได้ออกแบบไว้ ด้วยโปรแกรม MS Excel และ Solver Tool ภายใต้เงื่อนไขที่กำหนดของตัวแปรอิสระและผลตอบสนองที่ได้ พบว่า ได้สภาวะที่ดีที่สุดในการลดกรดไขมันอิสระ ดังตารางที่ 4.4 จะเห็นได้ว่าค่าความเป็นกรดในน้ำมันปาล์มดิบลดลงจาก  $30.0 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$  เหลือ  $1.4 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$  ที่เงื่อนไข เมทานอล 30% โดยปริมาตร กรดซัลฟิวริก 4% โดยปริมาตร และกวนผสมเบื้องต้นด้วยใบกวน 5 นาที ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาด้วยคลื่นไมโครเวฟ 120 วินาที

อย่างไรก็ตามสภาวะที่ดีที่สุดที่สรุปมาข้างต้นนั้น ยังใช้เมทานอลในการทำปฏิกิริยามากเกินไป และเนื่องจากเมทานอลเป็นต้นทุนการผลิตที่มีราคาแพง ดังนั้นเพื่อลดค่าใช้จ่ายในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจึงมีความจำเป็นที่จะต้องลดปริมาณการใช้เมทานอลให้ได้มากที่สุด โดยทั่วไปค่าความเป็นกรดในน้ำมันดิบมีค่าน้อยกว่า  $2 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$  ก็เพียงพอแล้วที่นำไปผลิตไบโอดีเซล [24] ดังนั้นเพื่อลดปริมาณการใช้เมทานอล จึงได้กำหนดค่าความเป็นกรดในโปรแกรม excel solve เท่ากับ  $2 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$  เพื่อคำนวณหาสภาวะที่เหมาะสมใหม่ ปรากฏว่าได้ เงื่อนไขที่ดีที่สุดที่แนะนำให้ใช้คือ เงื่อนไข เมทานอล 23.85% โดยปริมาตร กรดซัลฟิวริก 4.07% โดยปริมาตร และกวนผสมเบื้องต้นด้วยใบกวน 7 นาที ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาด้วยคลื่นไมโครเวฟ 120 วินาที

ตารางที่ 4.4 แสดงสภาวะที่ดีที่สุดของกระบวนการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบ

ตัวแปร	ค่าที่ใช้
เมทานอล (%V)	23.85
กรดซัลฟิวริก (%V)	4.07
ผสมเบื้องต้น (min)	7.00
ทำปฏิกิริยาด้วยคลื่นไมโครเวฟ (sec)	120.16

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิสระสูง จำเป็นต้องนำน้ำมันดังกล่าวไปทำปฏิกิริยาเพื่อลดกรดไขมันอิสระให้ต่ำกว่า  $2 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$  เพราะหากใช้น้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูงจะทำให้เกิดสบูระหว่างการผลิตทำให้ได้ผลิตภัณฑ์น้อย ความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ต่ำ และล้างสิ่งปนเปื้อนได้ยาก ดังนั้นการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันก่อนนำไปผลิตไบโอดีเซลจึงมีความจำเป็นอย่างยิ่ง

ผลการทดลองหาหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการลดกรดไขมันอิสระจากน้ำมันปาล์มดิบด้วยคลื่นไมโครเวฟ โดยใช้วิธี response surface methodology, RSM และออกแบบการทดลองแบบ central composite design, CCD มีตัวแปรอิสระ 4 ตัวแปร คือ เมทานอล กรดซัลฟิวริก การผสมเบื่องต้น และเวลาในการทำปฏิกิริยา ผลตอบสนองคือ ค่าความเป็นกรด เมื่อนำข้อมูลไปวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม MS Excel และ Solver Tool ได้สมการทำนายความสัมพันธ์ระหว่างค่าความเป็นกรดกับตัวแปรอิสระ คือรูปแบบสมการ  $2^{\text{nd}}$  order polynomial และพบว่าตัวแปรอิสระทั้ง 4 ตัวแปร ต่างมีนัยสำคัญต่อสมการทำนายความสัมพันธ์ โดยที่เมทานอลเป็นตัวแปรที่มีนัยสำคัญมากที่สุด

จากการคำนวณด้วยโปรแกรม MS Excel และ Solver Tool พบว่าสภาวะที่ดีที่สุดในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบ สามารถลดกรดไขมันอิสระจาก  $30 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$  ลงเหลือ  $1.4 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{oil}}$  ภายใต้เงื่อนไข เมทานอล 30% โดยปริมาตร กรดซัลฟิวริก 4% โดยปริมาตร การผสมเบื่องต้น 5 นาที และเวลาทำปฏิกิริยาที่ 120 นาที อย่างไรก็ตามสภาวะที่ดีที่สุดที่แนะนำให้ใช้เพื่อประหยัดวัตถุดิบในกระบวนการลดกรดไขมันอิสระคือ เมทานอล 23.85% โดยปริมาตร กรดซัลฟิวริก 4.07% โดยปริมาตร การผสมเบื่องต้น 7 นาที และเวลาทำปฏิกิริยาที่ 120 นาที

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

ควรออกแบบถังสำหรับหล่อเย็นไปโอดีเซลระหว่างทำปฏิกิริยา เนื่องจากไมโครเวฟมีอุณหภูมิสูงอาจเกิดการปะทุของสารได้





## บรรณานุกรม

- [1] สุทธิ นิชัง. 2014. ระบบผลิตน้ำมันไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอนจากน้ำมันปาล์มดิบชนิดกรดสูงด้วยท่อผสมแบบสถิตหมุนวน. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [2] Darnoko, D. and Cheryan, M. 2000. Continuous Production of Palm Methyl Ester. *JAOSS* 77(12) : 1269-1272.
- [3] Tongurai, C., Klinpikul, S., Bunyakan, C. and Kkiatsimkul, P. 2001. Biodiesel production from palm oil. *Songklanakar J. Sci. Technol* 23: 831-841
- [4] Prateepchaikul, G., Allen, M., Leevijit, T. and Thaveesinsopha, K. 2007. Methyl ester production from high free fatty acid mixed crude palm oil. *Songklanakar J. Sci. Technol* 29 (6) : 1551-1561
- [5] K. Somnuk, S. Niseng, G. prateepchaikul .2014. Optimization of high free fatty acid reduction in mixed crude palm oils using circulation process through static mixer reactor and pilot-scale of two-step process. *Energy Conversion and Management*, Vol. 80, pp.374-381.
- [6] V.G. Gude, P. Patil, E.M. Guerra, S. Deng. and N. Nirmalakhandan. 2013. Microwave energy potential for biodiesel production. *Sustainable Chemical Processes* : 1-5
- [7] D. Kim, J. Choi, G.J. Kim, S.K. Seol. and S. Jung. 2011. Accelerated esterification of free fatty acid using pulsed microwaves. *Bioresources Technology*. 102 : 7229-7231.
- [8] V. Kamath H, I. Regupathi. and M.B. Saidutta. 2011. Optimization of two step karanja biodiesel synthesis under microwave irradiation. *Fuel Processing Technology*. 92 : 100-5.
- [9] D.Y.C Leung, X, Wu. and M.K.H Leung. 2010. A review on biodiesel production using catalyzed Transesterification. *Applied Energy* 87: 1083-1095.
- [10] Leung, D.Y.C., Wu, X. and Leung, M.K.H. 2010. A review on biodiesel production using catalyzed Transesterification. *Applied Energy* 87: 1083-1095.
- [11] อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย. 2007. ไบโอดีเซล : บทนำ .  
<http://www.vcharkarn.com/varticle/409> (สืบค้นเมื่อ 10 สิงหาคม 2553)
- [12] Ma, F. and Hanna, M.A. 1999. Biodiesel Production: a review. *Bioresource Technology* 70: 1-15.

- [13] Srivastaya, A. and Prasad, R. 2000. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & Sustainable Energy Reviews* 4: 111-133.
- [14] Lestari, S., Maki-Arvela, P., Beltramini, J., Max Lu, G.Q. and Murzin, D.Y. 2009. Transforming Triglycerides and Fatty Acids into Biofuels. *ChemSusChem* 2: 1109-1119.
- [15] Canakci, M. and Sanli, H. 2008. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel Properties. *Journal Industrial Microbiol Biotechnol* 35: 431-441.
- [16] Jansri, S., Prateepchaikul, G. and Ratanawilai, S.B. 2007. Acid-Catalyzed Esterification: A Technique for Reducing High Free Fatty Acid in Mixed Crude Palm Oil. *Kasetsart Journal (Natural Science)* 41 (3): 555-560.
- [17] กฤช สมนึก. 2008. การออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องของกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชัน. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต. สาขาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์.
- [18] สาวิตรี คำหอม. 2008. การศึกษาการประยุกต์ใช้เตาอบไมโครเวฟแบบสายพานในกระบวนการนึ่งปาล์มน้ำมัน. วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต. สาขาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- [19] Prateepchaikul, G., Allen, M., Leevijit, T. and Thaveesinsopha, K. 2007. Methyl ester production from high free fatty acid mixed crude palm oil. *Songklanakarinn J. Sci. Technol* 29 (6) : 1551-1561
- [20] Marchetti, J.M., Miguel, V.U. and Errazu, A.F. 2005. Possible methods for biodiesel production. *Renewable & Energy Reviews* 11 (6): 1300-1311.
- [21] Prateepchaikul, G., Somnuk, K. and Allen, M. 2009. Design and testing of continuous acid-catalyzed esterification reactor for high free fatty acid mixed crude palm oil. *Fuel Processing Technology* 90: 784-789.
- [22] K. Suppalakpanya, S.B. Ratanawilai. and C. Tongurai. 2008. Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction with a microwave system. 89: 2140-2144
- [23] Teppaya, T. and Prasertsan, S. 2004. Optimization of rubber wood drying by response surface method and multiple contour plots. *Drying Technology* 22 (7): 1637-1660.

[24] Somnuk, K., Smithmaitrie, P. and Prateepchaikul, G. 2013. Two-stage continuous process of methyl ester from high free fatty acid mixed crude palm oil using static mixer coupled with high-intensity of ultrasonic. *Energy Conversion and Management* 75: 302–310.





ภาคผนวก



ภาคผนวก ก

ตาราง ค่าสัมประสิทธิ์และค่าทางสถิติของสมการทำนายความสัมพันธ์

ANOVA						
Source	SS	SS%	MS	F	F Signif	df
Regression	75.82	97	5.832	38.07	1.23014E-08	13
Residual	2.145	3	0.153			14
LOF Error	2.143	3 (100)	0.195	292.2182	0.000294	11
Pure Error	0.00200	0 (0)	0.000667			3
Total	77.96	100				27



ภาคผนวก ง

(ตารางการแจกแจงแบบเอพ)

ตารางที่ ง.1 ค่าเปอร์เซ็นต์ / 0.05, v1, v2 ของการแจกแจงแบบเอพ (Kleinbaum และ คณະ, 1988)

DEGREES OF FREEDOM FOR DENOMINATOR	DEGREES OF FREEDOM FOR NUMERATOR																													
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	25	30	40	50	100	150	200			
1	181	200	216	228	234	237	239	241	242	243	244	245	246	246	246	246	246	246	246	246	246	246	246	246	246	246	246	246		
2	18.6	19.0	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4		
3	15.1	15.6	15.9	16.1	16.2	16.2	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3	16.3		
4	12.1	12.6	12.9	13.1	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2	13.2		
5	10.1	10.6	10.9	11.1	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2	11.2		
6	8.99	9.4	9.7	9.9	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0		
7	8.09	8.4	8.7	8.9	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0	9.0		
8	7.32	7.6	7.9	8.1	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2	8.2		
9	6.57	6.9	7.2	7.4	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5	7.5		
10	5.90	6.1	6.4	6.6	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7	6.7		
11	5.29	5.4	5.7	5.9	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0		
12	4.73	4.9	5.1	5.3	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4	5.4		
13	4.21	4.4	4.6	4.8	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9	4.9		
14	3.72	3.9	4.1	4.3	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4	4.4		
15	3.26	3.4	3.6	3.8	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9	3.9		
16	2.83	3.0	3.2	3.4	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5		
17	2.42	2.6	2.8	3.0	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1	3.1		
18	2.03	2.2	2.4	2.6	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7	2.7		
19	1.66	1.8	2.0	2.2	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3	2.3		
20	1.31	1.5	1.7	1.9	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0		
21	0.98	1.1	1.3	1.5	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6	1.6		
22	0.68	0.8	1.0	1.2	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3	1.3		
23	0.42	0.5	0.7	0.9	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0		
24	0.25	0.3	0.4	0.6	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7		
25	0.16	0.2	0.3	0.4	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5		
26	0.10	0.1	0.2	0.3	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4	0.4		
27	0.07	0.0	0.1	0.2	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3		
28	0.05	0.0	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
29	0.03	0.0	0.1	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2		
30	0.02	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
31	0.01	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
32	0.01	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
33	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
34	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
35	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
36	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
37	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
38	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
39	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
40	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
41	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
42	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
43	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
44	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
45	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
46	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
47	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
48	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		
49	0.01	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1	0.1		