

รายการอ้างอิง

- [1]. Pisarello, M.L., et al. Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials Kinetic studies and analysis of secondary reactions. Fuel Processing Technology 91(2010): 1005-1014.
- [2]. Abiney, L., et al. Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl_2 : A Kinetic Investigation. Energies 1(2008): 79-92.
- [3]. Marchetti, J.M., Miguel, V.U., and Errazu, A.F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. Fuel 86 (2007): 906–910.
- [4]. Dora Lo'pez, E., et al. Esterification and transesterification using modified-zirconia catalysts. Applied Catalysis A, General 339(2008): 76-83.
- [5]. Pascale DuPont, et al. Heteropolyacid supported on activated carbon as catalysts for the esterification of acrylic acid by butanol. Applied Catalysis A: General 129 (1995): 217-227
- [6]. Joon Ching Juan, et al. Zirconium sulfate supported on activated carbon as catalyst for esterification of oleic acid by n-butanol under solvent-free conditions. Catalysis Letters 117(3–4) (2007): 153-158.
- [7]. GAN Mengyu, et al. The Kinetics of the Esterification of Free Fatty Acids in Waste Cooking Oil Using $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3/\text{C}$ Catalyst. Chinese Journal of Chemical Engineering 17(2009): 83-87.
- [8]. Edgar Lotero, et al. Goodwin, Jr. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. Ind. Eng. Chem. 44 (2005): 5353-5363.
- [9]. Fangrui Maa, and Milford Hannab, A Biodiesel production : a review. Bioresource Technology 70(1999): 1-15.
- [10]. Palligarnai T., and Vasudevan Michael Briggs. Biodiesel production—current state of the art and challenges. J Ind Microbiol Biotechnol 35(2008): 421–430.
- [11]. Martino Di Serio, et al. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. Energy & Fuels 22 (2008): 207–217.

- [12]. Krisada Noiroj, et al. A comparative study of $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$ and KOH/NaY catalysts for biodiesel production via transesterification from palm oil. Renewable Energy 34 (2009): 1145–1150.
- [13]. Darnoko, D., and Munir Cheryan, Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor. JAACS 77(12) (2000).
- [14]. Ulf Schuchardta, et al. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. J. Braz. Chem. 9(1)(1998): 199-210.
- [15]. Dennis Leung, Y.C., Xuan Wu, and Leung, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Applied Energy 87 (2010): 1083–1095.
- [16]. Georgogianni, K.G., et al. Transesterification of soybean frying oil to biodiesel using heterogeneous catalysts. Fuel Processing Technology 90 (2009): 671–676
- [17]. Jit Kang Lim. Palm oil, [Online], 2011. Available from : <http://www.andrew.cmu.edu/user/jitkangl/Palm%20Oil/Refinery%20of%20Palm%20Oil.htm> [2011, March 27].
- [18]. Palm picture, [Online], 2011. Available from : imani.itrademarket.com/650474/crude-palm-oil.htm [2011, March 27].
- [19]. Soy bean picture, [Online], 2011. Available from : <http://njaes.rutgers.edu/images/photos/soybeanrust/healthy.jpg> [2011, March 27].
- [20]. Gregorio Gervajio, C. Fatty Acids and Derivatives. Bailey's Industrial Oil and Fat Products 6(6) (2005): 1-56.
- [21]. Coconut tree picture, [Online], 2011. Available from : [http://202.28.94.55/members/5230210611/coconut tree2.jpg](http://202.28.94.55/members/5230210611/coconut%20tree2.jpg) [2011, March 27].
- [22]. Jaturong Jitputti, et al. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. Chemical Engineering Journal 116 (2006): 61–66.
- [23]. FFA composition picture, [Online], 2011. Available from : http://www.liesbethsmit.com/images/fa_composition_en.gif [2011, March 27].

- [24]. Quality of biodiesel in different fatty acids composition table, [Online], 2011.
Available from : <http://it.doa.go.th/palm/linkTechnical/biodiesel.html>
[2011, March 27].
- [25]. Ji-Yeon Park, et al. Effects of water on the esterification of free fatty acids by acid catalysts. Renewable Energy 35 (2010): 614–618
- [26]. Berrios, M., et al. A kinetic study of the esterification of free fatty acids (FFA) in sunflower oil. Fuel 86 (2007): 2383–2388.
- [27]. Marchetti, J.M., and Errazu, A.F. Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides. Biomass and bio energy 32 (2008): 892–895.
- [28]. Masato Kouzu, et al. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. Fuel 87 (2008): 2798–2806.
- [29]. Li Lianhua, et al. Esterification of high FFA tung oil with solid acid catalyst in fixed bed reactor. Biomass and bio energy, 34 (2010): 496–499.
- [30]. Junhua Zhang, et al. Biodiesel production from vegetable oil using heterogenous acid and alkali catalyst. Fuel, 89 (2010): 2939–2944.
- [31]. Junhua Zhang, and Lifeng Jiang. Acid-catalyzed esterification of Zanthoxylum bungeanum seed oil with high free fatty acids for biodiesel production. Bioresource Technology, 99 (2008): 8995–8998.
- [32]. Yan Li, et al. Solid superacid catalyzed fatty acid methyl esters production from acid oil. Applied Energy, 87 (2010): 2369–2373.
- [33]. Ni, J., and Meunier, F.C. Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors. Applied Catalysis A, General 333 (2007): 122–130.

- [34]. Sohair Abd EL-Hakam, et al. Preparation and Characterization of Sulfated Zirconia Catalyst Precipitated in Acidic Medium. Journal of American Science, 7(3) (2011): 682-693
- [35]. Marchetti, J.M., and Errazu, A.F. Biodiesel production from acid oils and ethanol using a solid basic resin as catalyst. Biomass and bio energy, 34 (2010): 272–277.
- [36]. Cholada Komintarachat, and Sathaporn Chuepeng. Solid Acid Catalyst for Biodiesel Production from Waste Used Cooking Oils. Ind. Eng. Chem. Res. 48(2009): 9350–9353
- [37]. Kathlene Jacobson, et al. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. Applied Catalysis B, Environmental 85 (2008): 86–91.
- [38]. Yotin Promboonkeaw. Removal of Free Fatty Acids by Acid Heterogeneous Catalysts in Biodiesel Production. Master's Thesis, Department of Chemical Engineering Faculty of Engineering King Mongkutps University of Technology North Bangkok, 2007.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ภาคผนวก ก

ข้อมูลจากการทดลอง

ก-1 ข้อมูลที่ใช้คำนวณหาอัตราการเกิดเอสเทอร์

ตารางก-1 ช่วงเวลาในการเกิดพีคของสารกลุ่มเอทิลเอสเทอร์เมื่อวิเคราะห์ด้วย Gas Chromatogram

Number of peak	Retention time	Peak of sample
1	2.908	hexane
2	22.508	Ethyl Palmitate
3	26.075	Ethyl Linoleate
4	26.147	Ethyl Oleate
5	26.633	Ethyl Stearate

ตาราง ก-2 พื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐานที่วัดโดย Gas Chromatogram

Retention time	Peak of sample	Area of standard (Volume 0.05ml)	Area of standard (Volume 1 ml)
22.508	Ethyl Palmitate	15777	30943
26.075	Ethyl Linoleate	12969	28519
26.147	Ethyl Oleate	9427	18762
26.633	Ethyl Stearate	14780	32017

ตาราง ก-3 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 60°C

Time (h)	Acid value 0%	Acid value 5%	Acid value 10%	Acid value 20%
0	24.68	24.68	24.68	24.68
1	15.91	15.27	13.87	13.88
3	15.09	15.27	9.36	9.08
5	15.19	15.82	5.99	5.57
7	14.63	14.39	3.79	3.46
9	17.97	12.80	4.69	3.18

ตาราง ก-4 ข้อมูลค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 60°C

Time (h)	Conversion FFA 0%	Conversion FFA 5%	Conversion FFA 10%	Conversion FFA 20%
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	39.58	38.13	43.79	43.74
3	38.84	38.13	62.05	63.21
5	38.42	35.88	75.69	77.41
7	44.76	41.65	84.62	85.97
9	27.16	48.11	80.96	87.08

ตาราง ก-5 ข้อมูลค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 60°C

Time (h)	The ester yield 0%	The ester yield 5%	The ester yield 10%	The ester yield 20%
0	0.00	0.00	0.00	0
1	0.00	0.00	2.04	2.49
3	0.00	0.00	6.77	7.41
5	0.00	0.00	9.45	10.25
7	0.00	0.00	16.29	16.03
9	0.00	1.32	18.68	16.82

ตาราง ก-6 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 70°C

Time (h)	Acid value 0%	Acid value 5%	Acid value 10%	Acid value 20%
0	24.68	24.68	24.68	24.68
1	17.16	17.58	15.53	15.34
3	18.33	17.97	11.14	10.54
5	19.36	18.69	7.84	6.94
7	16.57	16.30	4.37	4.22
9	17.72	15.87	3.73	3.48

ตาราง ก-7 ข้อมูลค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 70°C

Time (h)	Conversion FFA 0%	Conversion FFA 5%	Conversion FFA 10%	Conversion FFA 20%
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	34.50	28.77	37.03	37.85
3	29.77	27.19	54.84	57.30
5	21.53	24.26	68.22	71.88
7	36.89	33.93	82.26	82.88
9	28.19	35.68	84.91	85.90

ตาราง ก-8 ข้อมูลค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 70°C

Time (h)	The ester yield 0%	The ester yield 5%	The ester yield 10%	The ester yield 20%
0	0.00	0.00	0.00	0
1	0.00	0.00	0.00	2.93
3	0.00	0.00	15.92	14.20
5	0.00	0.00	13.81	10.78
7	0.00	1.10	18.13	14.61
9	0.23	1.81	18.77	14.53

ตาราง ก-9 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 80^oC

Time (h)	Acid value 0%	Acid value 5%	Acid value 10%	Acid value 20%
0	24.68	24.68	24.68	24.68
1	22.94	19.24	15.32	14.04
3	24.05	18.88	6.35	4.88
5	23.68	19.49	3.26	2.60
7	19.91	19.25	3.31	2.63
9	18.64	16.69	3.91	2.69

ตาราง ก-10 ข้อมูลค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 80^oC

Time (h)	Conversion FFA 0%	Conversion FFA 5%	Conversion FFA 10%	Conversion FFA 20%
0	0.00	0.00	0.00	0.00
1	7.05	22.02	37.91	49.11
3	2.53	23.49	74.28	80.21
5	4.04	37.22	86.76	89.45
7	19.33	38.20	86.57	89.38
9	24.46	32.34	84.13	89.16

ตาราง ก-11 ข้อมูลค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ดูดซับบนถ่านกัมมันต์ ณ อุณหภูมิ 80 °C

Time (h)	The ester yield 0%	The ester yield 5%	The ester yield 10%	The ester yield 20%
0	0.00	0.00	0.00	0
1	0.00	0.00	0.67	4.46
3	0.00	0.93	21.07	26.80
5	0.00	4.38	30.21	31.57
7	0.00	4.44	32.37	41.57
9	0.00	5.49	44.29	49.20

ตาราง ก-12 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 80 °C

Time /wt.cat	Acid value 0%	Acid value 2%	Acid value 4%	Acid value 6%	Acid value 8%	Acid value 10%
0	24.68	24.68	24.68	24.68	24.68	24.68
1	23.70	21.18	20.47	20.34	19.06	12.56
3	22.10	17.17	13.25	11.16	8.48	4.88
5	19.39	11.65	7.51	5.73	3.52	2.60
7	19.59	9.5	5.35	4.04	3.30	2.62
9	18.81	7.25	4.38	4.35	4.29	2.68

ตาราง ก-13 ข้อมูลค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 80 °C

Time /wt.cat	Conversion FFA 0%	Conversion FFA 2%	Conversion FFA 4%	Conversion FFA 6%	Conversion FFA 8%	Conversion FFA 10%
0	0	0	0	0	0	0
1	3.97	14.18	17.06	17.59	22.77	49.11
3	10.45	30.43	46.31	54.78	65.64	80.21
5	21.43	52.80	69.57	76.78	85.74	89.45
7	20.62	61.51	78.32	83.63	86.63	89.38
9	23.78	70.62	82.25	82.37	82.62	89.16

ตาราง ก-14 ข้อมูลค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิ 80 °C

Time /wt.cat	The ester yield 0%	The ester yield 2%	The ester yield 4%	The ester yield 6%	The ester yield 8%	The ester yield 10%
0	0	0	0	0	0	0
1	0	0	0	1.81	1.89	4.46
3	0	3.16	8.24	9.09	15.89	26.80
5	0	11.01	13.2	14.21	20.82	31.57
7	0	12.59	16.24	20.03	25.34	41.57
9	0	12.62	17.35	23.31	25.55	49.2

ตาราง ก-15 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) และค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C, 70 °C และ 80 °C

Time	%yield ester			conversion FFA			acid value		
	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C	60°C	70°C	80°C
0	0	0	0	0	0	0	24.68	24.68	24.68
1	2.49	2.51	4.46	43.74	48.64	49.11	13.88	12.68	12.56
3	7.42	7.48	26.8	63.21	69.54	80.21	9.08	7.52	4.88
5	10.25	12.03	31.57	77.4	82.89	89.45	5.58	4.22	2.60
7	13.78	14.07	41.57	83.97	84.3	89.38	3.96	3.87	2.62
9	16.82	18.35	49.2	85.08	85.65	89.16	3.68	3.54	2.68

ตาราง ก-16 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) และค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงชนิดวัตถุดิบตั้งต้น ณ อุณหภูมิ 80 °C

Time	10% oleic acid +90%palm			100% oleic acid			100% palm	
	Acid value	conversion FFA	ester yield	Acid value	conversion FFA	ester yield	Acid value	ester yield
	(ml KOH/g oil)	(%)	(%)	(ml KOH/g oil)	(%)	(%)	(ml KOH/g oil)	(%)
0	24.68	0	0	237.8	0.0000	0	0.19	0
1	12.56	49.11	4.46	138.45	41.7700	34.57	2.14	3.94
3	4.88	80.21	26.8	67.73	71.5200	78.61	3.55	38.27
5	2.6	89.45	31.57	41.74	82.4500	106.82	3.31	54.8
7	2.62	89.38	41.57	37.01	84.4400	106.85	3.22	55.95
9	2.68	89.16	49.2	32.29	86.4200	126.74	3.29	53.81

ตาราง ก-17 ข้อมูลค่าความเป็นกรด (acid value) ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (Conversion FFA) และค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (the ester yield) จากการทดลองการใช้ซ้ำ ณ อุณหภูมิ 80 °C

reuse number	%yield ester	Acid value	Conversion FFA
0	0	24.68	0
1	49.2	2.68	89.2
2	40.6	2.94	88.1
3	33.3	2.98	87.9
4	12.0	3.66	85.18
5	8.6	8.69	64.75

ภาคผนวก ข

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน

Activated Carbon

SURFACE AREA DATA

Single point surface area at P/Po = 0.303083345.....	821.7918 m ² /g
BET Surface Area.....	882.8895 m ² /g
Langmuir Surface Area.....	1172.5330 m ² /g
t-Plot Micropore Area.....	860.1489 m ² /g
t-Plot External Surface Area.....	22.7406 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	96.0358 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	172.1018 m ² /g
MP-Method cumulative surface area of pores between 0.22241 nm and 0.38000 nm hydraulic radius	1017.1107 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Single point adsorption total pore volume of pores less than 126.36628 nm at P/Po = 0.984440093.....	0.440677 cm ³ /g
Single point desorption total pore volume of pores less than 76.81789 nm at P/Po = 0.974140491.....	0.440846 cm ³ /g
t-Plot micropore volume.....	0.411128 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	0.075695 cm ³ /g

BJH Desorption cumulative volume of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	0.110257 cm ³ /g
Horvath-Kawazoe method maximum pore volume at P/Po = 0.303083345.....	0.418993 cm ³ /g
MP-Method cumulative pore volume of pores between 0.22241 nm and 0.38000 nm hydraulic radius	0.323412 cm ³ /g

PORE SIZE DATA

Adsorption average pore width (4V/A by BET).....	1.99652 nm
Desorption average pore width (4V/A by BET).....	1.99729 nm
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A).....	3.1528 nm
BJH Desorption average pore diameter (4V/A).....	2.5626 nm
Horvath-Kawazoe Method Median pore Width.....	0.61219 nm
MP-Method average pore hydraulic radius (V/A).....	0.31797 nm

10% w/w H₂SO₄/Activated Carbon

SURFACE AREA DATA

Single point surface area at P/Po = 0.201251343.....	900.1793 m ² /g
BET Surface Area.....	884.8597 m ² /g
Langmuir Surface Area.....	1182.1320 m ² /g
t-Plot Micropore Area.....	560.2846 m ² /g
t-Plot External Surface Area.....	324.5751 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	128.4127 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	142.4612 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Single point adsorption total pore volume of pores	
less than 123.84642 nm at P/Po = 0.984117674.....	0.432771 cm ³ /g
Single point desorption total pore volume of pores	
less than 58.89777 nm at P/Po = 0.966052089.....	0.432736 cm ³ /g
t-Plot micropore volume.....	0.260454 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores	
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	0.092238 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative volume of pores	
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	0.101173 cm ³ /g
Horvath-Kawazoe method maximum pore volume	
at P/Po = 0.000000000.....	0.000000 cm ³ /g
Freundlich-Method	
Qm·C.....	171.0793 ± 1.1070 cm ³ /g STP
m.....	12.0658 ± 0.4823

PORE SIZE DATA

Adsorption average pore width (4V/A by BET).....	1.95634 nm
Desorption average pore width (4V/A by BET).....	1.95618 nm
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A).....	2.8732 nm
BJH Desorption average pore diameter (4V/A).....	2.7444 nm
Horvath-Kawazoe Method Median pore Width.....	0.00000 nm

20% w/w H₂SO₄/Activated Carbon

SURFACE AREA DATA

Single point surface area at P/Po = 0.201568100	855.8879 m ² /g
BET Surface Area.....	841.8355 m ² /g
Langmuir Surface Area.....	1124.9895 m ² /g

t-Plot Micropore Area.....	530.3554 m ² /g
t-Plot External Surface Area.....	311.4801 m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores	
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	118.5298 m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores	
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	137.8806 m ² /g

PORE VOLUME DATA

Single point adsorption total pore volume of pores	
less than 128.01426 nm at P/Po = 0.984643996.....	0.411645 cm ³ /g
Single point desorption total pore volume of pores	
less than 59.89302 nm at P/Po = 0.966630672.....	0.411770 cm ³ /g
t-Plot micropore volume.....	0.246533 cm ³ /g
BJH Adsorption cumulative volume of pores	
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	0.086500 cm ³ /g
BJH Desorption cumulative volume of pores	
between 1.7000 nm and 300.0000 nm diameter.....	0.095429 cm ³ /g
Horvath-Kawazoe method maximum pore volume	
at P/Po = 0.000000000.....	0.000000 cm ³ /g
Freundlich-Method	
Qm·C.....	161.8395 ± 1.0908 cm ³ /g STP
m.....	11.9165 ± 0.4897

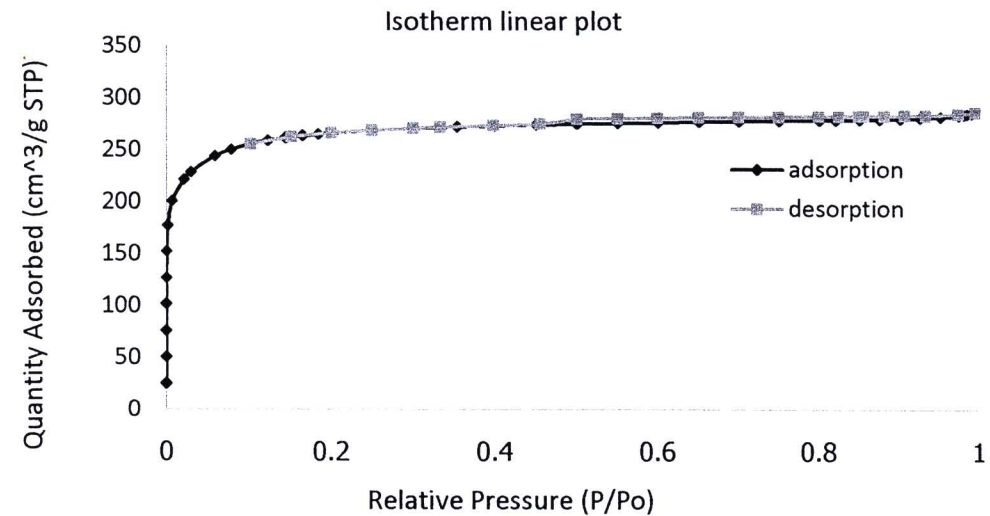
PORE SIZE DATA

Adsorption average pore width (4V/A by BET).....	1.95594 nm
Desorption average pore width (4V/A by BET).....	1.95653 nm
BJH Adsorption average pore diameter (4V/A).....	2.9191 nm
BJH Desorption average pore diameter (4V/A).....	2.7444 nm
Horvath-Kawazoe Method Median pore Width.....	2.7685 nm

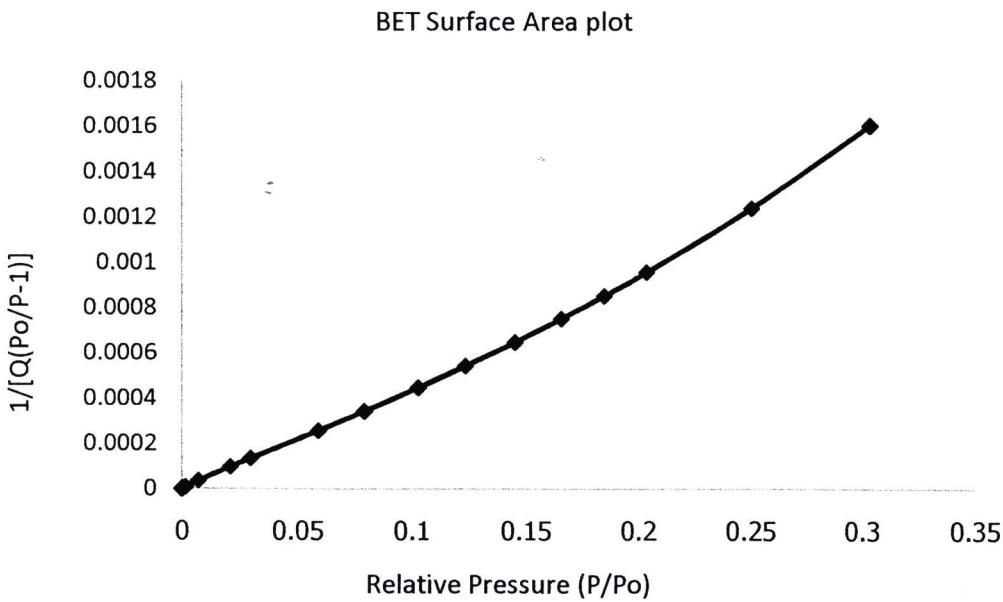
กราฟแสดงคุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีวิเคราะห์ต่างๆ

Activated Carbon

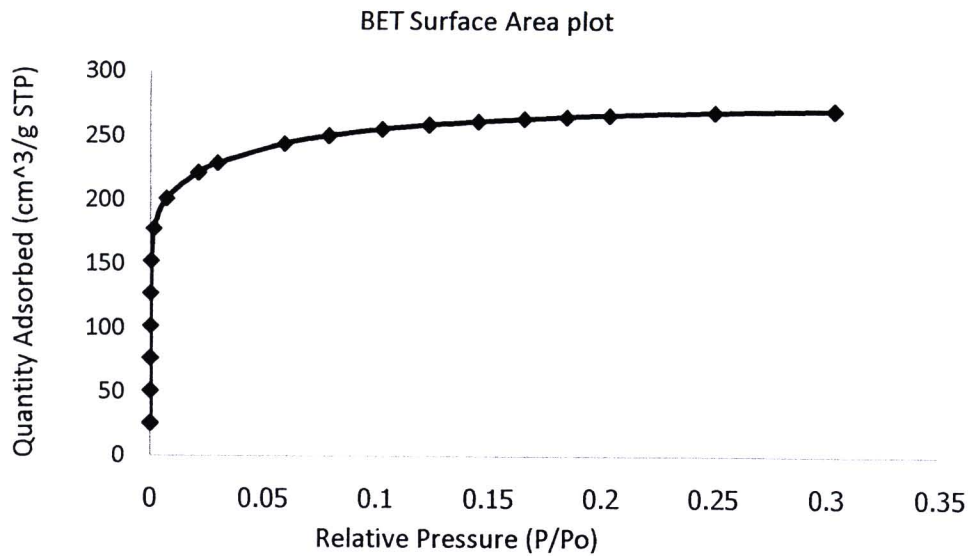
รูปที่ ข-1 Isotherm linear พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/P_o) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)



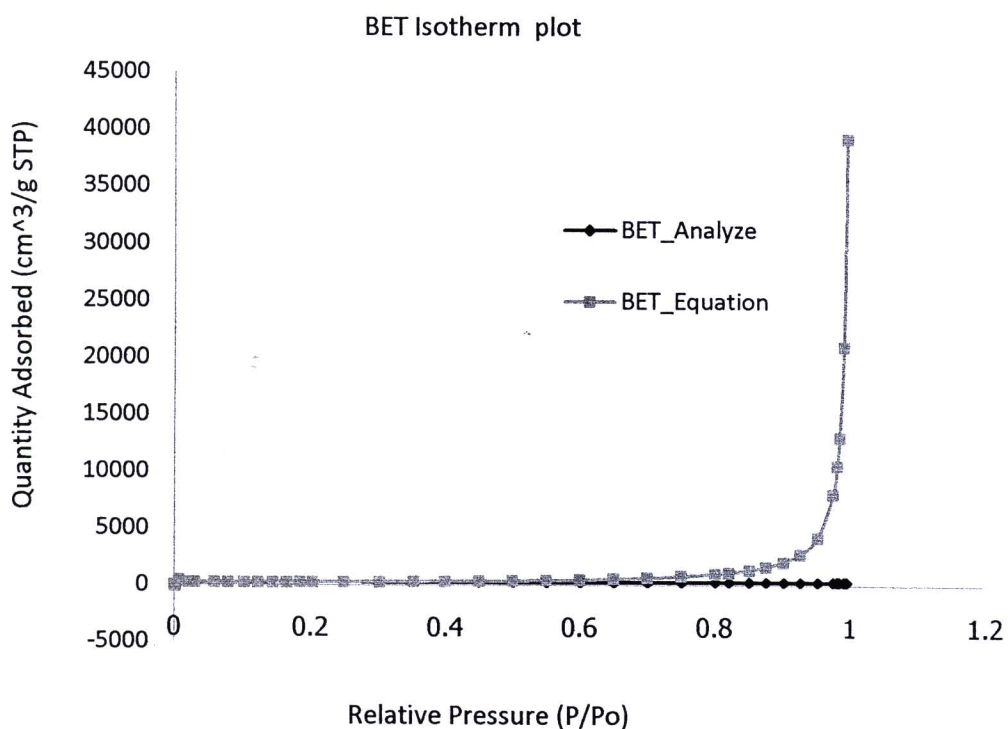
รูปที่ ข-2 BET Surface Area พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/P_o) ที่เป็นฟังก์ชันกับ $1/[Q(P_o/P-1)]$



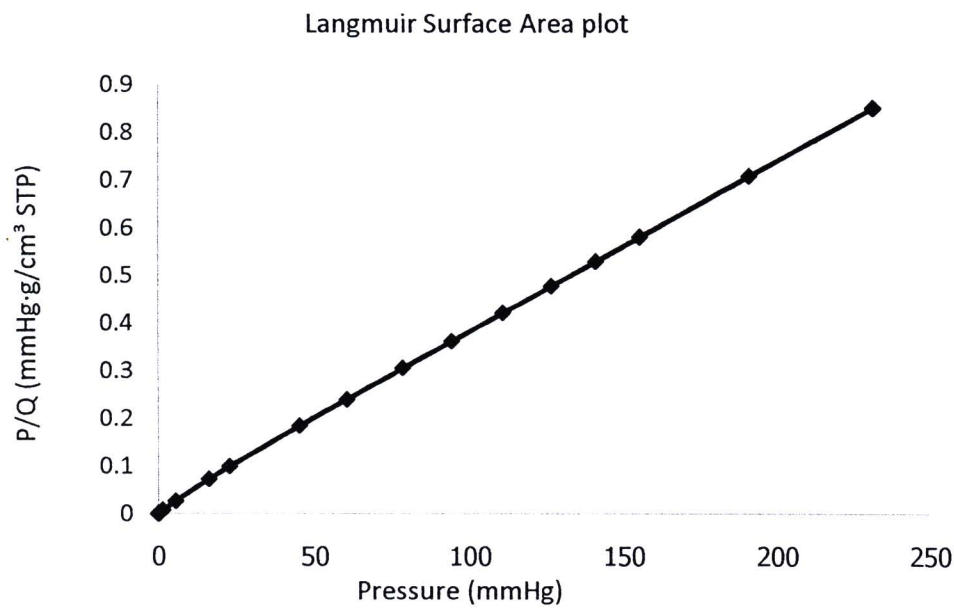
รูปที่ ข-3 BET Surface Area พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/P_o) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)



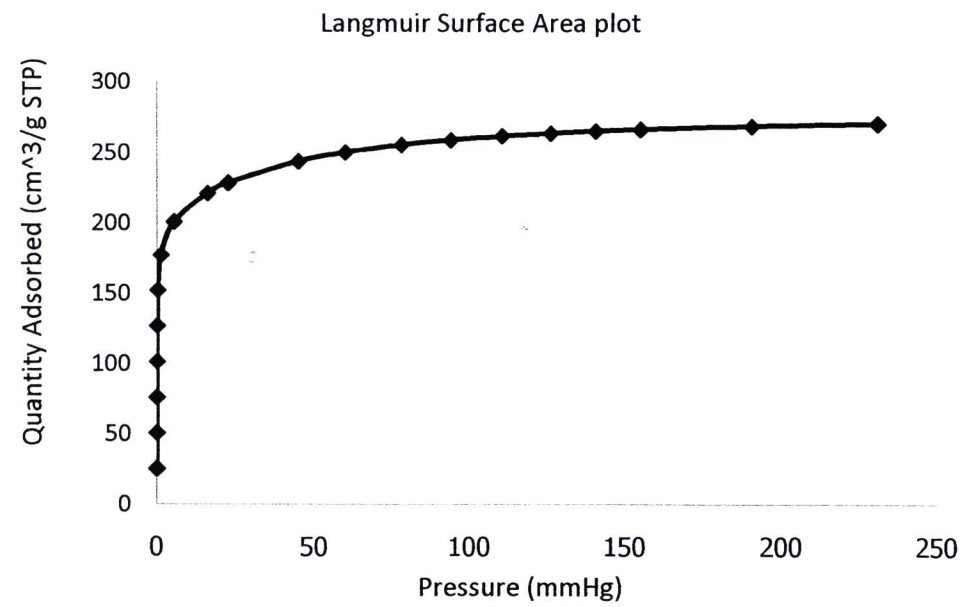
รูปที่ ข-4 BET Isotherm พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/P_o) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)



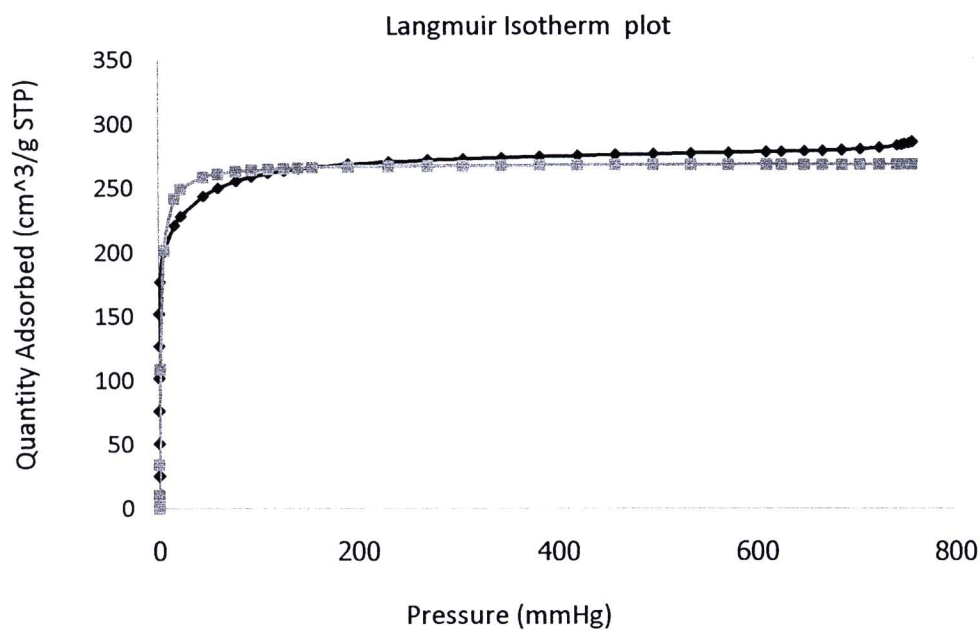
รูปที่ ข-5 Langmuir Surface Area plot พล็อตระหว่าง Pressure (mmHg) ที่เป็นฟังก์ชันกับ P/Q (mmHg·g/cm³ STP)



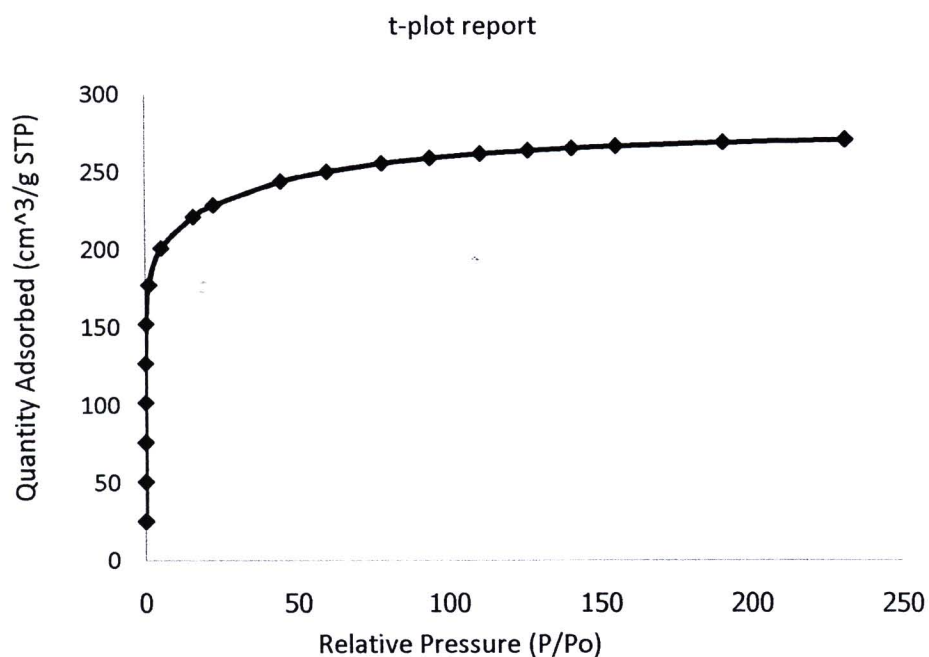
รูปที่ ข-6 Langmuir Surface Area plot พล็อตระหว่าง Pressure (mmHg) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed (cm³/g STP)



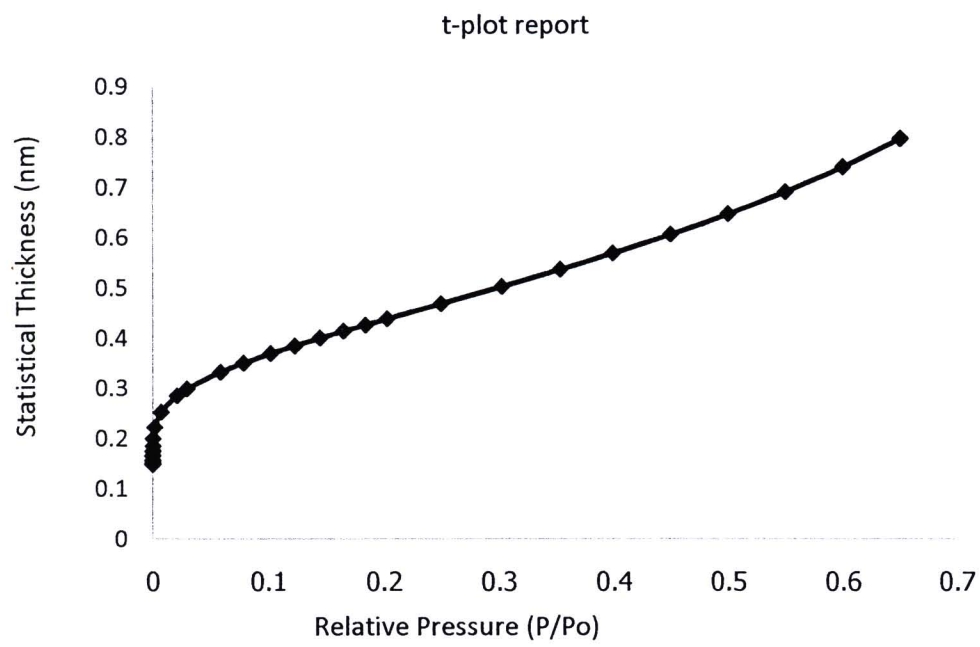
รูปที่ ข-7 BET Isotherm พล็อตระหว่าง Pressure (mmHg) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)



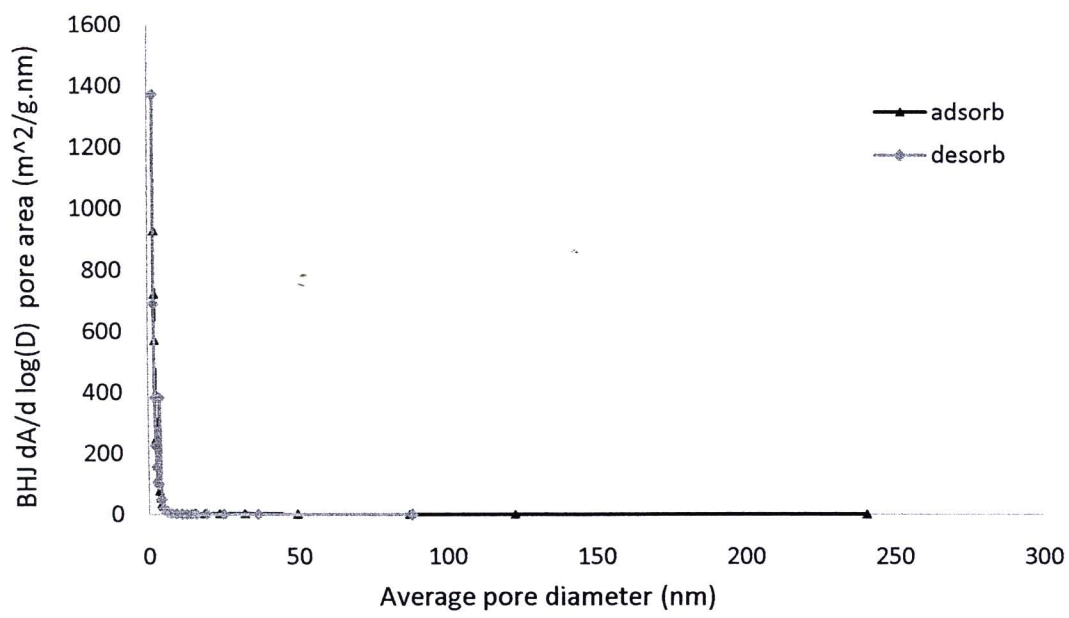
รูปที่ ข-8 t-plot report พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/P_0) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)



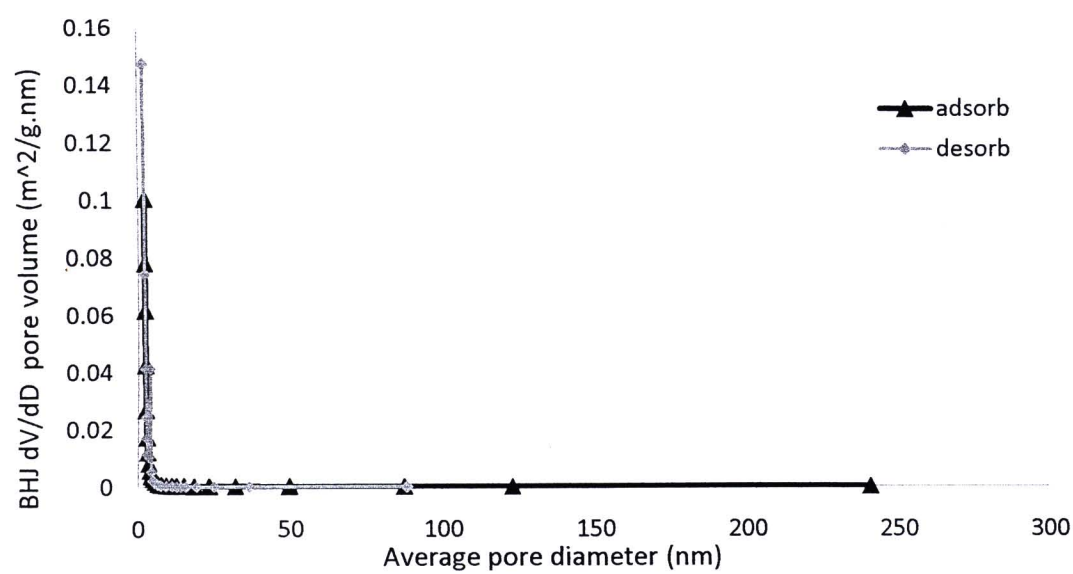
รูปที่ ข-9 t-plot report พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/Po) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Statistical Thickness (nm)



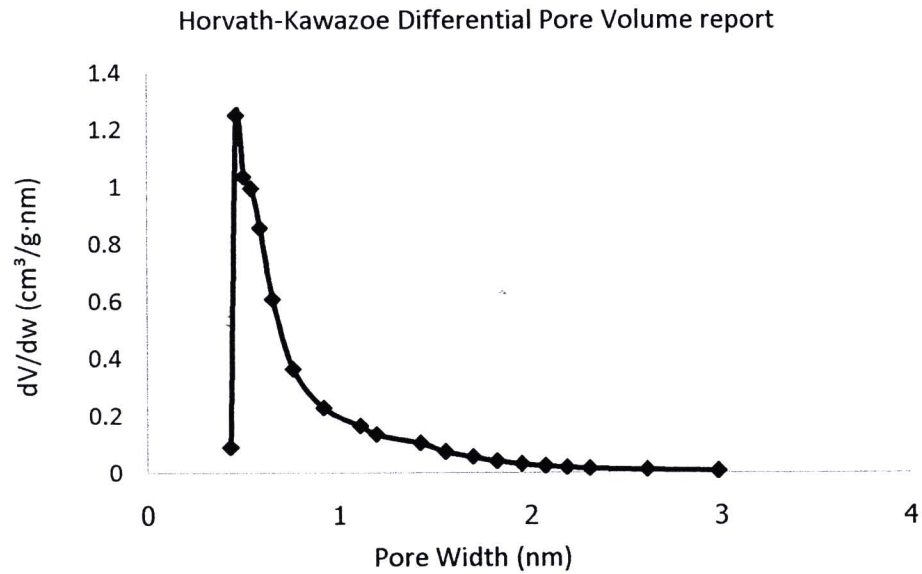
รูปที่ ข-10 BJH Distribution report พล็อตระหว่าง Average pore diameter (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ BJH dA/d log(D) pore area (m²/g.nm)



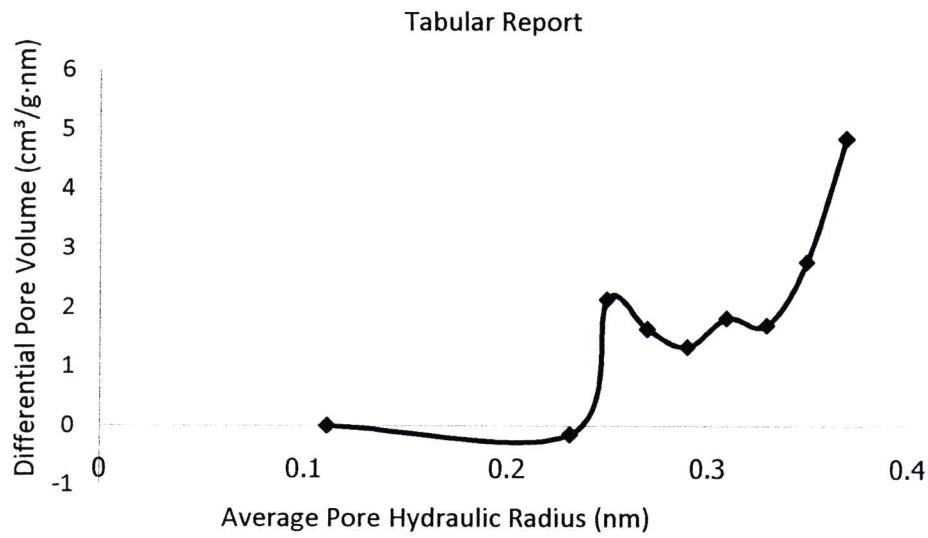
รูปที่ ข-11 BJH Distribution report พล็อตระหว่าง Average pore diameter (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ BHJ dV/dD pore volume (m²/g.nm)



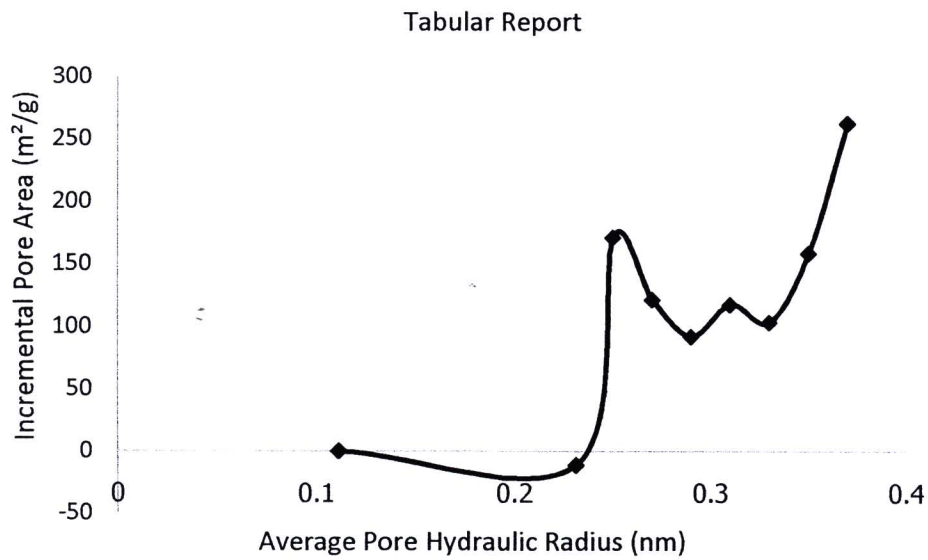
รูปที่ ข-12 Horvath-Kawazoe Differential Pore Volume report พล็อตระหว่าง Pore Width (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ dV/dw (cm³/g.nm)



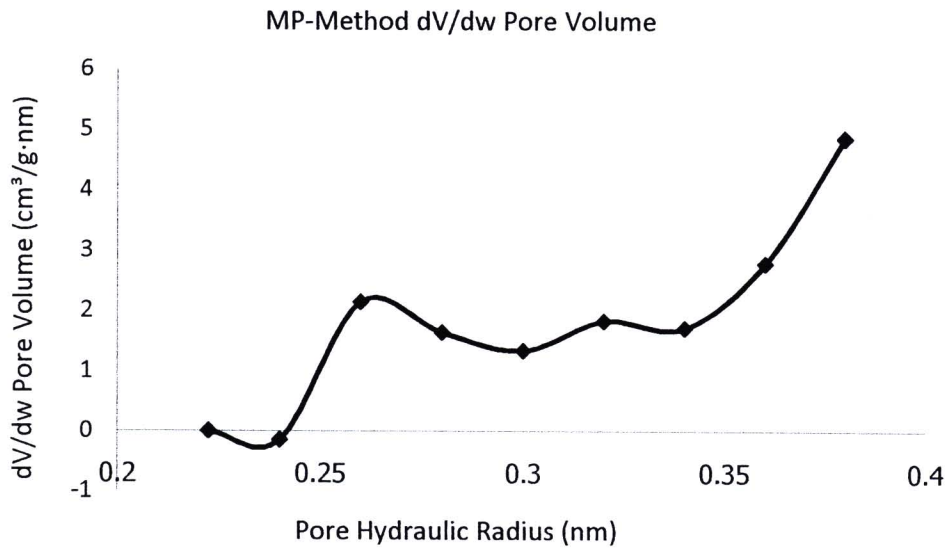
รูปที่ ข-13 Tabular Report พล็อตระหว่าง Average Pore Hydraulic Radius (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Differential Pore Volume (cm³/g·nm)



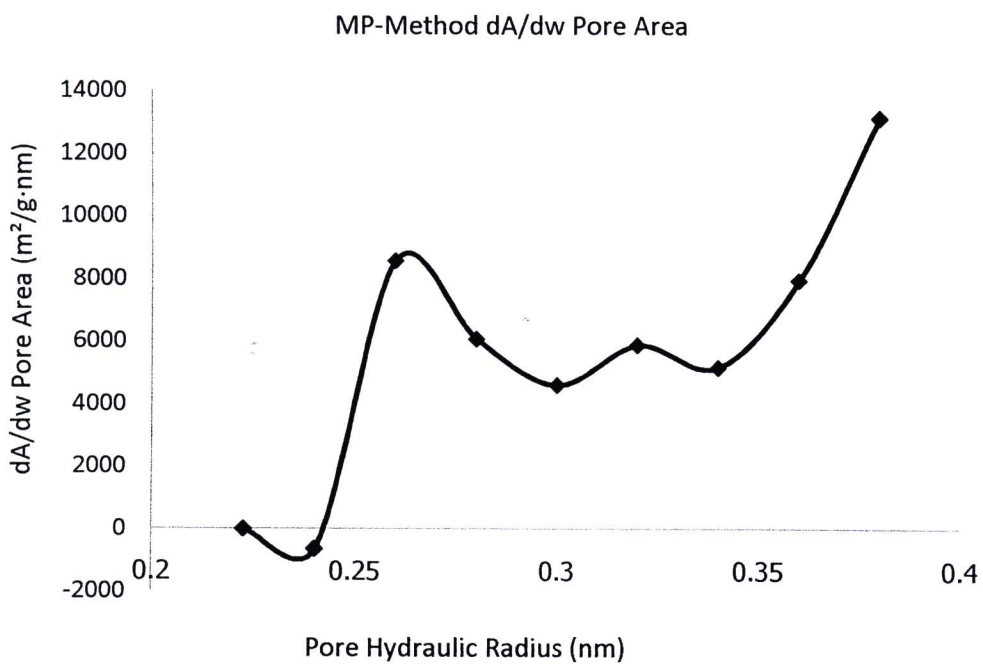
รูปที่ ข-14 Tabular Report พล็อตระหว่าง Average Pore Hydraulic Radius (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ Incremental Pore Area (m²/g)



รูปที่ ข-15 MP-Method dV/dw Pore Volume พล็อตระหว่าง Pore Hydraulic Radius (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ dV/dw Pore Volume ($\text{cm}^3/\text{g}\cdot\text{nm}$)



รูปที่ ข-16 MP-Method dA/dw Pore Area พล็อตระหว่าง Pore Hydraulic Radius (nm) ที่เป็นฟังก์ชันกับ dA/dw Pore Area ($\text{m}^2/\text{g}\cdot\text{nm}$)



ภาคผนวก ค

3.6.2 การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ (conversion FFA)

ค่า conversion FFA สามารถคำนวณได้จากสูตร

$$\text{conversion FFA} = \frac{\text{Initial acid value} - \text{acid value at t time}}{\text{Initial acid value}}$$

ซึ่ง t คือ เวลาในการเก็บสารตัวอย่าง ในหน่วยชั่วโมง

ค-2 การคำนวณค่าการกระตุ้น (E_a) ของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเอทานอล [38]

$$-r_{\text{FFA}} = \frac{[\text{FFA}]}{a_i t} = k_o e^{-E/RT} [\text{FFA}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$$

เมื่อคำนวณอัตราการเกิดปฏิกิริยาเฉลี่ยที่ 5 ชั่วโมง จะได้

$$\frac{[\text{FFA}]_0 - [\text{FFA}]_{5\text{hr}}}{5 - 0} = k' e^{-E/RT}$$

โดยที่ $k' = k_o [\text{FFA}] [\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]$ (มีค่าคงที่)

$$\% \text{Conversion} = k'' e^{-E/RT}$$

โดยที่ $k'' = \frac{k' \times 500}{[\text{FFA}]_0}$ (มีค่าคงที่)

$$\ln(\% \text{Conversion}) = \ln(k'') - \frac{E}{RT}$$

ค่าพลังงานกระตุ้น, E_a in ในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันสามารถคำนวณโดยการพล็อตกราฟระหว่าง

$\ln(\% \text{Conversion FFA})$ กับ $1/T$ (ดังรูป ค-1) ค่าความชันคือ (E/R , $R=8.314 \text{ J/(K.mol)}$)

ภาคผนวก ค

ตัวอย่างการวิเคราะห์ค่าการเปลี่ยนแปลงของกรดไขมันอิสระ ค่าพลังงาน กระตุ้น และอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ค-1 วิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (acid value) ในน้ำมัน

- 1) เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 1%w/v หรือ ประมาณ 0.0178 mol/L
- 2) เติมสารตัวอย่างที่ต้องการวัดลงในขวดรูปชมพู่ และชั่งน้ำหนักเก็บค่าของสารตัวอย่างไว้ จากนั้นเติมสารโพรพานอลปริมาตร 10 มิลลิลิตร ลงไป
- 3) เติมสารอินดิเคเตอร์ (สารละลายฟีนอล์ฟทาเลิน) ลงไป 5 หยด
- 4) ค่อยๆหยดสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ลงไปโดยต้องเขย่าขวดรูปชมพู่ไปพลางๆด้วยเพื่อให้เกิดการผสมกันอย่างทั่วถึง เมื่อสารละลายเริ่มกลายเป็นสีชมพูคงค้างไว้ 30 วินาที ก็ให้จดปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ เพื่อนำไปคำนวณ

สูตรการคำนวณหาค่าความเป็นกรด (acid value)

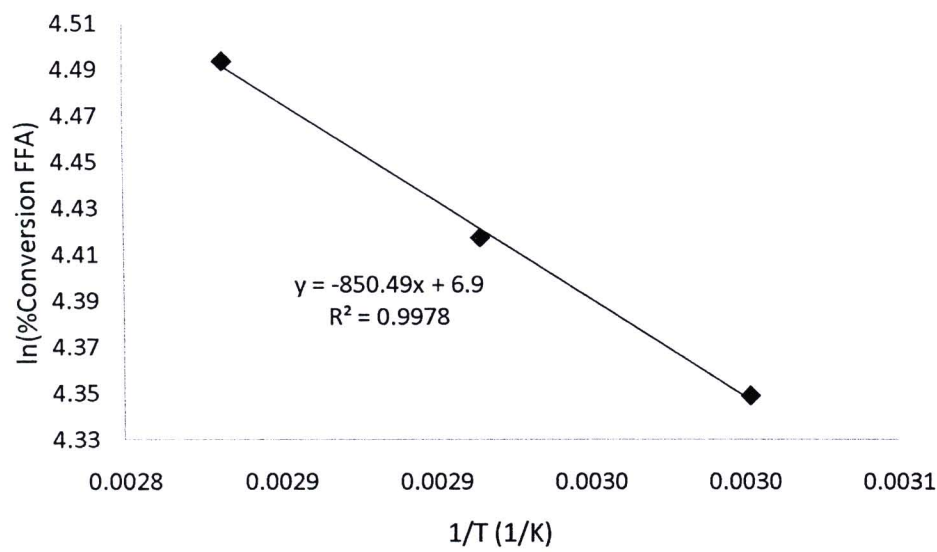
$$\text{Acid value} = \frac{V \times 1000 \times M_w \times C}{W}$$

ซึ่ง ค่าความเป็นกรด (acid value) มีหน่วยเป็น mL KOH/g; V คือ ปริมาตรของสารละลาย KOH ที่ใช้ในการไตเตรท ในหน่วย mL; M_w คือ น้ำหนักโมเลกุลของ KOH ในหน่วย g/mol; C คือความเข้มข้นของสารละลาย KOH ในหน่วย mol/L

ตัวอย่าง

ตาราง ค-1 คำนวนพลังงานกระตุ้นในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ10% กรดโอเลอิคที่ละลายในน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H₂SO₄/AC ซึ่งมีความเข้มข้น 20% โดยน้ำหนักของสารละลายเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมง

%Conversion FFA	ln(%Conversion FFA)	T(°C)	T(K)	1/T (1/K)
77.40	4.348987	60	333.15	0.003002
82.89.	4.417514	70	343.15	0.002914
89.45	4.493680	80	353.15	0.002832



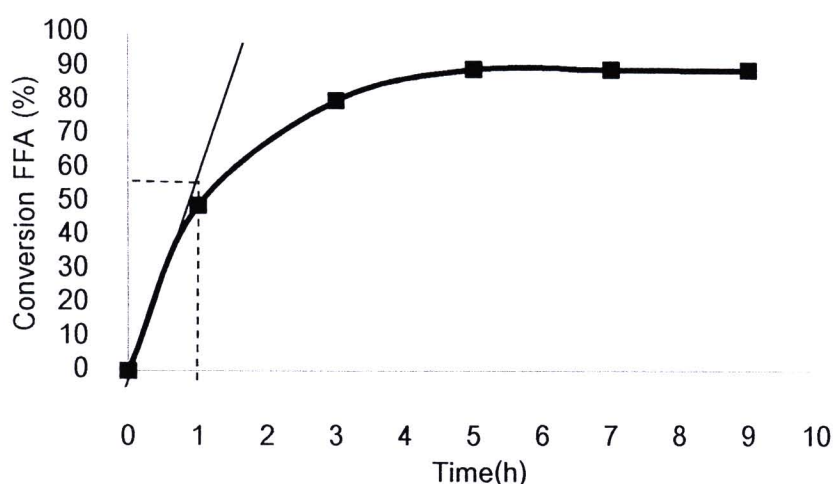
รูปที่ ค-1 ln(%Conversion FFA), ซึ่งเป็นฟังก์ชันกับ 1/T(1/K) สำหรับคำนวณค่า Ea ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ 10% ของกรดโอเลอิคที่ละลายในน้ำมันปาล์ม

$$\begin{aligned} -850.49 &= -\frac{E}{8.314} \\ E &= (-850.49) \times (-8.314) \\ &= 7070.974 \text{ J/mol} \\ &= 7.071 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

ในท้ายที่สุด ค่าพลังงานกระตุ้นในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของ 10% กรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 20%w/w H_2SO_4/AC ณ เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 ชั่วโมงคือ 7.071 กิโลจูลต่อโมล

ค-3 การคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา

ตัวอย่าง การคำนวณอัตราการทำปฏิกิริยาเริ่มต้นในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา H_2SO_4/AC ที่มีความเข้มข้นของสารละลายกรด 20%w/w ของสารละลายกรด



รูปที่ ค-2 %Conversion FFA ที่เป็นฟังก์ชันกับเวลา (h) สำหรับการคำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเริ่มต้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

การคำนวณค่าอัตราการทำปฏิกิริยาเริ่มต้นของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันใน 10% กรดโอเลอิกที่ผสมในน้ำมันปาล์ม (ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 10 wt% กรดโอเลอิกที่ผสมในน้ำมันปาล์ม 60มล. (53.43 กรัม) เอทานอล ≈ 35 มล.) โดยใช้ H_2SO_4/AC เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีความเข้มข้นของสารละลายกรด 20%w/w ของสารละลายกรด น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของกรดไขมันอิสระ = 282 กรัมต่อโมล

$$\text{Slope} = \frac{55 - 0}{1 - 0}$$

$$= 55 \text{ \%}/\text{hr}$$

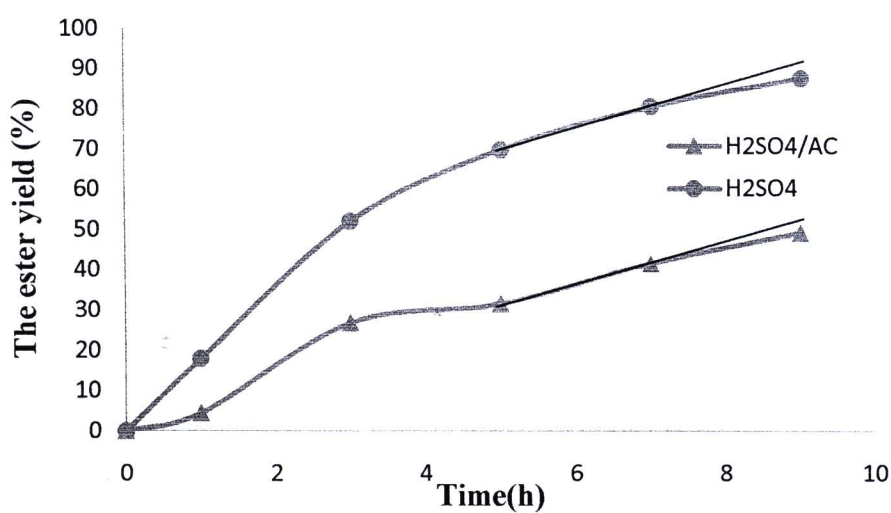
อัตราการสลายตัวเริ่มต้นของ FFA

$$\begin{aligned} &= \frac{55}{100} \times 0.10000 \times 53.43 \\ &= 2.94 \frac{\text{g}}{\text{hr}} \\ &= 2.94 \frac{\text{g}}{\text{hr}} \times \frac{1}{3600} \frac{\text{hr}}{\text{s}} \times \frac{1}{282} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \\ &= 2.896 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \end{aligned}$$

อัตราการทำปฏิกิริยาเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาตรของสารละลาย

$$\begin{aligned} &= 2.896 \times 10^{-6} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \times \frac{1}{88.43 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1} \frac{1}{\text{L}} \\ &= 3.27 \times 10^{-5} \frac{\text{mol}}{\text{s.l}} \end{aligned}$$

ค-4 การคำนวณค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์



รูปที่ ค-3 %the ester yield ที่ เป็นฟังก์ชันกับเวลา (h) สำหรับการคำนวณค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

การคำนวณค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ ณ ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยา 5-9 ชั่วโมง ของการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ 10% กรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์ม (ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 10 wt% กรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์ม 60 มล. (53.43 กรัม) เอทานอล $\approx$ 35 มล. โดยใช้ $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีความเข้มข้นของสารละลายกรด 20%w/w น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมัน = 282 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned}\text{Slope} &= \frac{55 - 31.6}{9 - 5} \\ &= 5.85 \text{ \% / hr}\end{aligned}$$

อัตราการสลายตัวของน้ำมัน

$$\begin{aligned}&= \frac{5.85}{100} \times 0.10000 \times 53.43 \\ &= 0.31 \frac{\text{g}}{\text{hr}} \\ &= 0.31 \frac{\text{g}}{\text{hr}} \times \frac{1}{3600} \frac{\text{hr}}{\text{s}} \times \frac{1}{282} \frac{\text{mol}}{\text{g}} \\ &= 3.04 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s}}\end{aligned}$$

อัตราการเกิดเอสเทอร์เมื่อเปรียบเทียบกับปริมาตรของสารละลาย

$$\begin{aligned}&= 3.04 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \times \frac{1}{88.43 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \\ &= 3.44 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{s.l}}\end{aligned}$$

การคำนวณค่าอัตราการเกิดเอสเทอร์ ณ ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยา 5-9 ชั่วโมง ของการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ 10% กรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์ม (ปริมาณกรดไขมันอิสระเริ่มต้น 10 wt% กรดโอเลอิกที่ละลายในน้ำมันปาล์ม 60 มล. (53.43 กรัม) เอทานอล $\approx$ 35 มล. โดยใช้ $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{liq.})$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณ H_2SO_4 ปริมาณเดียวกับที่ใช้ดูดซับบนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{AC}$ ที่มีความเข้มข้นของสารละลายกรด 20%w/w น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมัน = 282 กรัมต่อโมล

$$\begin{aligned}\text{Slope} &= \frac{92 - 68}{9 - 5} \\ &= 6.25 \text{ \%/hr}\end{aligned}$$

อัตราการสลายตัวของน้ำมัน

$$\begin{aligned}&= \frac{6.25}{100} \times 0.10 \times 53.43 \\ &= 0.33 \frac{\text{g}}{\text{hr}} \\ &= 0.33 \frac{\text{g}}{\text{hr}} \times \frac{1 \text{ hr}}{3600 \text{ s}} \times \frac{1 \text{ mol}}{282 \text{ g}} \\ &= 3.24 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s}}\end{aligned}$$

อัตราการทำปฏิกิริยาเมื่อเปรียบเทียบกับปริมาตรของสารละลาย

$$\begin{aligned}&= 3.241 \times 10^{-8} \frac{\text{mol}}{\text{s}} \times \frac{1}{88.43 \text{ mL}} \times \frac{1000 \text{ mL}}{1 \text{ L}} \\ &= 3.66 \times 10^{-7} \frac{\text{mol}}{\text{s.l}}\end{aligned}$$



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

- ชื่อ : นางสาวนภาพรรณ นิปะกุล
- ชื่อวิทยานิพนธ์ : กรดซัลฟิวริกบนตัวรองรับถ่านกัมมันต์ทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งสำหรับกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันน้ำมันปาล์มโดยเอทานอลภายใต้สภาวะแบบกะ
- สาขาวิชา : วิศวกรรมเคมี
- วัน เดือน ปี เกิด : 28 กุมภาพันธ์ 2528
- ประวัติการศึกษา : พ.ศ. 2546-2549 ปริญญาตรี วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ เริ่มศึกษาปริญญาโท วิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ในปี พ.ศ. 2552
- ประวัติผลงาน : Napawan Nipakakul, Kitchai Karnjanaprapakul and Muenduen Phisalaphong. Sulfuric acid supported on activated carbon as solid catalyst for esterification palm oil by ethanol under batch condition. The 3rd BMB International Conference 2011 "From Basic to Translational Researches for a Better Life"

