การผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

นายซาฟีอี แหล๊ะโต๊ะหีม

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2555

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย
The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

CONTINUOUS PRODUCTION OF BIODIESEL IN SUPERCRITICAL ETHANOL FROM REFINED AND USED PALM OIL.

Mr. Chafi-ee Laetoheem

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of science

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

โดย นายชาฟีอี แหล๊ะโต๊ะหีม

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

.... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

.... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. เก็จวลี พฤกษาทร)

.... อาจารย์ที่ปรึกษา

(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

.... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

.... กรรมการผู้ทรงคุณวุฒิจากภายนอก

(ดร. สุชาดา บุตรนาค)

ชาฟีอี แหล๊ะโต๊ะหีม : การผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว (CONTINUOUS PRODUCTION OF BIODIESEL IN SUPERCRITICAL ETHANOL FROM REFINED PALM AND USED PALM OIL) อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ.ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์, หน้า 80

งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้วในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบต่อเนื่องโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะที่ใช้ในการทดลองคือ อุณหภูมิ 270–330 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 20-100 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันพืชต่อเอทานอล 1:10-1:40 และความดัน 15-30 เมกะพาสคัล ภาวะที่เหมาะสมสำหรับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ คือ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 95 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันพืชต่อเอทานอล 1:30 และความดัน 20 เมกะพาสคัล ได้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ 80.14 ภาวะที่เหมาะสมสำหรับน้ำมันปาล์มใช้แล้ว คือ อุณหภูมิ 315 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 39 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันพืชต่อเอทานอล 1:30 และความดัน 20 เมกะพาสคัล ได้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ 73.43 การใช้อุณหภูมิต่ำสามารถลดการสลายตัวทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากกรดไขมันไม่อิ่มตัวได้และการใช้เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยานานทำให้เพิ่มค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ส่งผลให้ได้รับร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์สูงขึ้น แม้ว่าร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์น้อยกว่า 96.5 เอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันพืชทั้งสองชนิดมีมาตรฐานตาม ASTM เว้นแต่ค่าความหนืดของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

ภาควิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อนิสิต ______________________

สาขาวิชา เคมีเทคนิค ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก ______________

ปีการศึกษา 2555

5372227723 : CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD : TRANESTERIFICATION/ SUPERCRITICAL ETHANOL

CHAFI-EE LAETOHEEM : CONTINUOUS PRODUCTION OF BIODIESEL IN SUPERCRITICAL ETHANOL FROM REFINED PALM AND USED PALM OIL. THESIS ADVISOR: Assoc Prof. Somkiat Ngamprasertsith, Ph.D., pp, 80

This work reports the transesterification of refined palm oil and used palm oil in supercritical ethanol in a continuous catalyst free process using tubular reactor. The experiments were performed in the temperature range of 270–330^{o}C, residence time range of 20-100 min, vegetable oil to ethanol molar ratio range of 1:10-1:40, and pressure range of 15-30 MPa. For refined palm oil, the optimal reaction condition was found at temperature of 300^{o}C, reaction time of 95 min and ethanol to refined palm oil molar ratio of 1:30. The maximum 80.14% FAEEs content could be obtained. For used palm oil, the optimal reaction condition was found at temperature of 315^{o}C, reaction time of 39 min and ethanol to used palm oil molar ratio of 1:30. The maximum 73.43 % FAEEs content could be obtained. The decomposition of unsaturated fatty acids could be reduced when operating at lower reaction temperatures, whereas the long reaction time was required to increase the conversion of triglyceride and to obtain the high FAEEs content. The biodiesel sample obtained from the optimal condition had lower FAME than 96.5%, while properties conformed to the ASTM specification exclude viscosity of ethyl ester that was synthesized from refined palm oil.

Department : Chemical Technology	Student's Signature ....
Field of Study : Chemical Technology	Advisor's Signature ....
Academic Year : 2012	

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือให้งานสำเร็จลุล่วงไปด้วยดีและขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้คำแนะนำในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนทุนการศึกษาและทุนวิจัยตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

ขอขอบคุณ ดร. เรืองวิทย์ สว่างแก้ว นักวิจัยสถาบันเทคโนโลยีชีวภาพและวิศวกรรมพันธุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่กรุณาให้คำปรึกษาและความช่วยเหลือตลอดงานวิจัย

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและอำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย

ขอขอบคุณ เพื่อนๆ พี่ๆและน้องๆในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ และอำนวยความสะดวกตลอดการทำวิจัย

ขอขอบคุณ นางสาวอามีนา เบญจมานะ ที่ได้ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ และให้การสนับสนุนที่ดีตลอดมา

ขอขอบคุณ บิดา มารดาและทุกๆคนในครอบครัวที่ได้ให้ความช่วยเหลือ ให้กำลังใจ และให้การสนับสนุนที่ดีตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย .... ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .... จ
กิตติกรรมประกาศ .... ฉ
สารบัญ .... ช
สารบัญตาราง .... ญ
สารบัญรูป .... ฎ
บทที่ 1 บทนำ 1
1. 1 แนวเหตุผล ทฤษฎีสำคัญ หรือสมมติฐาน 1
1. 2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย 3
1. 3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ 3
1. 4 ขอบเขตของงานวิจัย 4
1. 5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย 4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 5
2. 1 ไบโอดีเซล 5
2. 2 กรดไขมันอิสระ 5
2.2.1 กรดไขมันอิ่มตัว 6
2.2.2 กรดไขมันไม่อิ่มตัว 6
2. 3 วัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซล 7
2.3.1 น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ 8
2.3.2 เอทานอล 11
2. 4 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซล 13
2. 5 การผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน 18
2.5.1 กระบวนการแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 18
2.5.2 กระบวนการแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 22

หน้า

2. 6 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต 24

2.6.1 อุณหภูมิ 24

2.6.2 เวลา 25

2.6.3 อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืช 26

2.6.4 ความดัน 26

2.6.5 ปริมาณกรดไขมันอิสระ 27

2.6.6 ปริมาณน้ำ 28

2. 7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง 29

บทที่ 3 เครื่องมือและการทดลอง 32

3. 1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง 32

3.2.1 เครื่องผสมสาร 33

3.2.2 ปั๊มแรงดันสูง 33

3.2.3 เครื่องปฏิกรณ์ 34

3.2.4 อุปกรณ์หล่อเย็น 34

3.2.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ 35

3.2.6 เครื่องระเหยแบบหมุน 35

3.2.7 เครื่องวัดความหนืด 36

3.2.8 เครื่องวัดความถ่วงจำเพาะ 36

3.2.9 เครื่องวัดค่าความร้อน 37

3.2.10 เครื่องวัดจุดวาบไฟ 37

3. 2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง 38

3. 3 การดำเนินการทดลอง 38

3. 4 การวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ 39

3. 5 การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิง 40

บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง 41

4. 1 องค์ประกอบของน้ำมันพืชตัวอย่าง 41

4. 2 สมบัติของน้ำมันพืช 42

หน้า

4.3 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 43

4.4 ผลของความดันของปฏิกิริยา 46

4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืช 48

4.6 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 51

4.7 ผลการศึกษาสมบัติของเอทิลเอสเทอร์ 53

4.8 การเปรียบเทียบผลจากงานวิจัยที่ผ่านมา 58

บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ 59

5.1 สรุปผลการทดลอง 59

5.2 ข้อเสนอแนะ 60

รายการอ้างอิง 62

ภาคผนวก 67

ภาคผนวก ก 68

ภาคผนวก ข 72

ภาคผนวก ค 75

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 80

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2.1 ชื่อและโครงสร้างของกรดไขมัน 6
2.2 สมบัติและค่าความร้อนของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ 7
2.3 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์หลายชนิด 8
2.4 ราคาน้ำมันพืช 11
2.5 พืชชนิดต่างๆที่ใช้ผลิตเอทานอลในประเทศไทย 12
2.6 มาตรฐานไบโอดีเซลของประเทศไทย พ.ศ. 2552 14
2.7 อุณหภูมิและความดันวิกฤตของแอลกอฮอล์ 23
3.1 ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ 39
3.2 มาตรฐานการวิเคราะห์สมบัติของเชื้อเพลิง 40
4.1 องค์ประกอบของน้ำมันพืช 41
4.2 แสดงสมบัติน้ำมันพืชทั้งสองชนิดและน้ำมันดีเซล 42
4.3 ความหนาแน่นของสาร 43
4.4 สมบัติของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว 54
4.5 ผลการทดลองของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ 55
4.6 ผลการทดลองของน้ำมันปาล์มใช้แล้ว 56
4.7 เปรียบเทียบผลการทดลองของงานวิจัยที่ผ่านมา 57
ค.1 ข้อมูลสำหรับคำนวณสูตรโมเลกุลของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์น้ำมันปาล์มใช้แล้ว 75
ค.2 ค่า m และ n สำหรับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว 76
ค.3 ค่าคงที่ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆในน้ำมันพืช 76
ค.4 ผลการคำนวณสมบัติวิกฤตสำหรับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ 77
ค.5 ผลการคำนวณสมบัติวิกฤตสำหรับน้ำมันปาล์มใช้แล้ว 77
ค.6 สมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว 78

สารบัญรูป

รูปที่ หน้า

2.1 กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน 5

2.2 ทะลายปาล์ม ผลปาล์ม ต้นปาล์มและน้ำมันดิบ 10

2.3 ลำดับของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน 19

2.4 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบส 20

2.5 ปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน 20

2.5 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด 21

2.7 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต 22

2.8 ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ 24

2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยากับค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ 25

2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์กับเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา 26

2.11 ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันพืช
ต่อเมทานอลต่างๆ 27

2.12 ผลของความดันต่อร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ 28

2.13 ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ต่อปริมาณของกรดไขมันอิสระ 28

2.13 ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ต่อปริมาณของน้ำ 29

3.1 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง 32

3.2 เครื่องผสมสาร 33

3.3 ปั๊มแรงดันสูง 34

3.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ 35

3.7 เครื่องระเหยแบบหมุน 36

3.8 เครื่องวัดความหนืด 36

หน้า

3.9 เครื่องวัดค่าความร้อน 37

3.10 เครื่องวัดจุดวาบไฟ 37

4.1 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ 45

4.2 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มใช้แล้ว 45

4.3 ผลของความดันต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ 47

4.4 ผลของความดันต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มใช้แล้ว 48

4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ต่อร้อยละผลได้
ของเอทิลเอสเทอร์ 49

4.6 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มใช้แล้วต่อร้อยละผลได้
ของเอทิลเอสเทอร์ 50

4.7 ผลของเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จาก
น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ 52

4.8 ผลของเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จาก
น้ำมันปาล์มใช้แล้ว 53

ข.1 ตัวอย่างการวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟ 74

บทที่ 1

บทนำ

1.1 แนวเหตุผล ทฤษฎีสำคัญ หรือสมมติฐาน

ปัจจุบันราคาน้ำมันปิโตรเลียมมีราคาสูงขึ้น ทำให้มีการแสวงหาพลังงานทดแทนเพื่อมาทดแทนการใช้น้ำมันปิโตรเลียม รูปแบบของพลังงานทดแทนที่มีการศึกษา ยกตัวอย่างเช่น ลม แสงอาทิตย์ คลื่น ชีวมวล แอลกอฮอล์และไบโอดีเซล เป็นต้น ไบโอดีเซ ลเป็นพลังงานทดแทนรูปแบบหนึ่งที่ทดแทนการใช้น้ำมันดีเซล ไบโอดีเซลมีสมบัติที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล ไม่ เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม ย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ ไม่มีกำมะถันและสารแอโรแมติกเป็นส่วนประกอบ สิ่งสำคัญคือผลิตจากวัตถุดิบธรรมชาติเป็นพลังงานสะอาดและเป็นพลังงานหมุนเวียนที่สามารถผลิตโดยไม่มีวันหมด การนำน้ำมันจาก พืชหรือสัตว์ไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรง ทำให้จุดระเบิดได้ช้าและมีกากคาร์บอนหลงเหลืออยู่สูงมากจึงทำให้เกิดปัญหากับเครื่องยนต์เนื่องจากน้ำมันพืชมีความหนืดสูงจึงได้มีการปรับปรุงกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยนำไตรกลีเซอร์ไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้ผลิตภัณฑ์ เป็นมอนอแอลคิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) กับกลีเซอรอล ซึ่งเรียกว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ไตรกลีเซอไรด์ได้จากไขมันสัตว์และน้ำมันพืช ได้แก่ น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันมะพร้าวและน้ำมันเมล็ดทานตะวัน เป็นต้น ส่วนใหญ่นิยมใช้น้ำมันพืชเป็นวัตถุดิบเนื่องจากน้ำมันพืชมีการผลิตในปริมาณที่สูง และนำมาผลิตไบโอดีเซลได้ง่ายเพราะเป็นของเหลว แต่ในปัจจุบันน้ำมันพืชมีราคาสูงทำให้น้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มีราคาสูงกว่าน้ำมันดีเซล นักวิจัยจึงหาวัตถุดิบที่มีราคาที่ถูกลง น้ำมันพืชใช้แล้วจึงเป็นวัตถุดิบที่ได้รับควา ม สนใจเนื่องจากมีราคาถูกกว่าน้ำมันพืชทั่วไป จึงทำให้ไบโอดีเซลที่ผลิตได้ราคาถูกลง แอลกอฮอล์ที่ใช้ส่วนใหญ่จะเป็นเมทานอลเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาได้เร็วและให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลที่สูง เอทานอลมีการนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลเช่นกัน แต่พบงานวิจัยเกี่ยวกับเอทานอลน้อยมาก

ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบ่งได้สองรูปแบบ คือ ปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ วิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์แบบเบส โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นวิธีการที่ง่ายที่สุดมีข้อดีคือร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลสูงและใช้ ปริมาณ

แอลกอฮอล์น้อย ข้อเสียคือเวลาที่ใช้นาน ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถนำกลับมาใช้งานใหม่ได้และเหมาะสมกับน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิสระน้อยกว่า 0.5 เปอร์เซ็นโดยมวล สำหรับน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิสระมากกว่า 10 เปอร์เซ็นโดยมวลและน้ำมากกว่า 10 เปอร์เซ็นโดยมวล กรดไขมันอิสระและน้ำทำให้เกิดสบู่ ทำให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลน้อยลงมีการพัฒนาเพื่อแก้ไขข้อ เสียนี้ โดยการนำน้ำมันไปผ่านกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันด้วยกรดเพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระ เช่น กรดซัลฟิวริกและเฟอริกซัลเฟต แล้วนำน้ำมันที่ได้มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ทำให้ร้อยละของไบโอดีเซลมากขึ้น แต่เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและเบสเพิ่มขึ้นตามไปด้วย วิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบบเบสเป็นวิธีการที่พัฒนาเพื่อแทนที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ เนื่องจากสามารถแยกออกได้ง่าย ทำให้ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์มากขึ้นและเป็นมิตรกั บ สิ่งแวดล้อมแต่ไบโอดีเซลที่ได้มีคุณภาพต่ำ ถ้าหากวัตถุดิบที่ใช้มีกรดไขมันอิสระและน้ำปริมาณมาก ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดเบส เช่น $CaZrO_3$ Li/MgO KOH/Al_2O_3 และ KOH/NaY เป็นต้น จึงได้พัฒนาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบบกรด กรดไขมันอิสระเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันกับแอลกอฮอล์ ไบโอดีเซลที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงและไม่เกิดสบู่ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดเช่น Zeolites La/Zeolitebeta Amberlyst-15 และ Nafion อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดกรดจะมีความชอบน้ำ เนื่องจากน้ำมีผลต่อปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเ คชันของกรดไขมันอิสระทำให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลมีค่าลดลง ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Condition) เป็นวิธีการผลิตไบโอดีเซลที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ภาวะความดันและอุณหภูมิที่สูง เป็นผลให้แอลกอฮอล์อยู่ในภาวะเหนือวิกฤตทำให้สามาร ถเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายและรวดเร็วเมทานอลมีอุณหภูมิวิกฤตเท่ากับ 243 องศาเซลเซียสและความดันวิกฤตเท่ากับ 6.4 เมกะพาสคัล เอทานอลมีอุณหภูมิวิกฤตเท่ากับ 238 องศาเซลเซียสและความดันวิกฤตเท่ากับ 8.4 เมกะพาสคัล [Balat, 2008] วิธีนี้มีข้อดีคือ สามารถแยกผลิตภัณฑ์ได้ง่ายมีความบริสุทธิ์และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย แต่มีข้อเสียคือใช้แอลกอฮอล์ปริมาณมาก อุปกรณ์มีราคาแพง ความดันและอุณหภูมิสูง

งานวิจัยเกี่ยวกับทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตมีการศึกษากระบวนการแบบแบตซ์ (Batch Process) ซึ่งเป็นรูปแบบที่ง่ายและได้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลมีค่าสูง และกระบวนการแบบต่อเนื่องซึ่งเป็นรูปแบบที่ยากกว่าและได้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลที่ต่ำกว่ากระบวนการแบบแบตซ์ ตัวแปรที่มีผลต่อทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน คือ ปริมาณของแอลกอฮอล์ อุณหภูมิและเวลา งานวิจัยส่วนใหญ่เน้นที่อุณหภูมิที่สูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ซึ่งจะได้ร้อยละผลได้ของ

ไบโอดีเซลสูงที่สุดโดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ไบโอดีเซลเกิดการสลายตัวด้วยความร้อนมีผลให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลลดลง เนื่องจาก กรดไขมันที่มีพันธะคู่อยู่ในโครงสร้างจะเกิดการสลายตัวซึ่งสามารถลดการสลายตัว ทางความร้อนของไบโอดีเซลด้วยการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์

งานวิจัยนี้มีจุดประสงค์เพื่อศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตจาก น้ำมัน ปาล์ม บริสุทธิ์ และ น้ำมัน ปาล์มใช้แล้วที่อุณหภูมิต่ำกว่า 350 องศาเซลเซียส และเวลาของการทำปฏิกิริยาที่นานขึ้น เพื่อไม่ให้ไบโอดีเซลที่มีพันธะคู่ในโมเลกุลเกิดการแตกตัวด้วยความร้อนและให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบบต่อเนื่องในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

1.2.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจาก น้ำมัน ปาล์ม บริสุทธิ์ และน้ำมันปาล์มใช้แล้วในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบต่อเนื่องโดยเน้นอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่า 350 องศาเซลเซียส

1.2.3 เปรียบเทียบสมบัติและร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลที่ได้จาก น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1.3.1 ได้ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ น้ำมัน ปาล์ม บริสุทธิ์ และ น้ำมัน ปาล์มใช้แล้ว ที่อุณหภูมิต่ำกว่า 350 องศาเซลเซียส

1.3.2 ได้ไบโอดีเซลที่มีสมบัติตรงตามมาตรฐานที่กำหนดซึ่งผลิตจากกระบวนการแบบต่อเนื่องโดยใช้เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

1.4.1 วิเคราะห์ น้ำมัน ปาล์ม บริสุทธิ์ ที่ใช้เป็นวัตถุดิบและไบโอดีเซลที่ ได้จากภาวะที่เหมาะสมจากเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล

1.4.2 วิเคราะห์ น้ำมัน ปาล์มใช้แล้วที่ใช้เป็นวัตถุดิบและไบโอดีเซลที่ ได้จากภาวะที่เหมาะสมจากเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล

1.4.3 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลจากน้ำมันปาล์มใช้แล้ว และภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล โดยเน้นที่อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่ำกว่า 350 องศาเซลเซียส

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1.5.1 ค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

1.5.2 ศึกษาวิธีการหาร้อยละโดยน้ำหนักของเอทิลเอสเทอร์ มอนอ กลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

1.5.3 ศึกษาผลของปัจจัยที่มีต่อร้อยละโดยน้ำหนักของเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริย า ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของ น้ำมัน ปาล์ม บริสุทธิ์ และ น้ำมัน ปาล์มใช้แล้วกับเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ประกอบด้วย

- ความดัน 15–30 เมกะพาสคัล
- อุณหภูมิ 250–330 องศาเซลเซียส
- อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 10:1-40:1
- เวลาของปฏิกิริยา 20–100 นาที

1.5.4 วิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ที่มีร้อยละโดยน้ำหนักของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากภาวะที่เหมาะสม

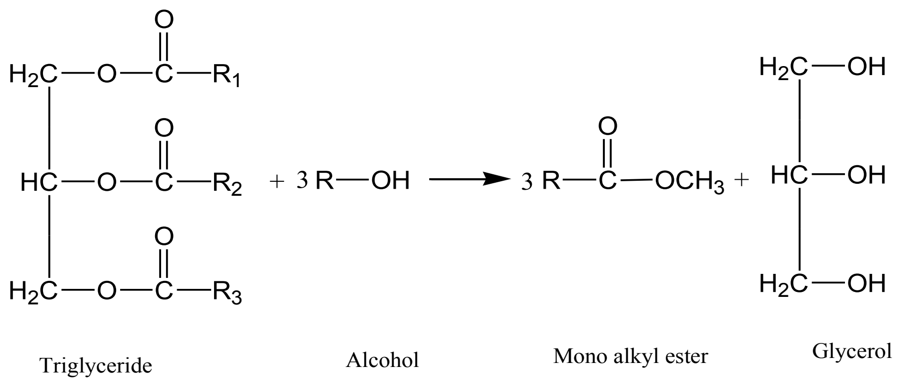
1.5.5 วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล หมายถึง เชื้อเพลิงที่ได้จากน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ที่ผ่านกระบวนการทางเคมี เกิดเป็นสารที่เรียกว่ามอนอแอลคิลเอสเทอร์ (monoalkyl ester) กระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า “ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน” ดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

2.2 กรดไขมัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน หรือแอลกอฮอไลซิส (Alcoholysis) เป็นกระบวนการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันพืชให้เป็นมอนอแอลคิลเอสเทอร์ด้วยแอลกอฮอล์ ประโยชน์ของการเปลี่ยนแปลงน้ำมันพืชให้เป็นม อนอแอลคิลเอสเทอร์ คือ มอนอแอลคิลเอสเทอร์มีความหนืดต่ำกว่าน้ำมันพืช เมื่อเผาไหม้แล้วเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์กว่าน้ำมันดีเซลและลดปฏิกิริยาพอลิเมอไรซ์ของไตรกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ประกอบด้วยกลีเซอรอล 1 โมลกับกรดไขมันอิสระ 3 โมล กรดไขมันอิสระแบ่งได้เป็น 2 ชนิดดังต่อไปนี้ คือ

ตารางที่ 2.1 ชื่อและโครงสร้างของกรดไขมัน

ชื่อ	จำนวนคาร์บอน	โครงสร้าง
กรดไขมันอิ่มตัว		
กรดลอริก	12	$CH_3(CH_2)_{10}COOH$
กรดไมริสติก	14	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
กรดปาล์มิติก	16	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$
กรดสเตียริก	18	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$
กรดอราชิดิก	20	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$
กรดไขมันไม่อิ่มตัว		
กรดปาล์มิโทเลอิก	16	$CH_3(CH_2)_5CH=CH\left(CH_2\right)_7COOH$
กรดโอเลอิก	18	$CH_3(CH_2)_7CH=CH\left(CH_2\right)_7COOH$
กรดไลโนเลอิก	18	$CH_3(CH_2)_4\left(CH=CHCH_2\right)_2\left(CH_2\right)_6COOH$
กรดอราชิโดนิก	20	$CH_3\left(CH_2CH=CHCH_2\right)_4\left(CH_2\right)_2COOH$

2.2.1 กรดไขมันอิ่มตัว (Saturated fatty acid) คือ กรดไขมันที่มีการยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมคาร์บอนด้วยพันธะเดี่ยวทั้งหมด มีสูตรทั่วไปเป็น $C_nH_{2n+1}COOH$ หรือมีสูตรโครงสร้างเป็น $CH_3(CH_2)_nCOOH$ เช่น กรดไขมันอิ่มตัวที่มีจำนวนอะตอมคาร์บอนเท่ากับ 14 มีสูตรทั่วไปเป็น $C_{13}H_{27}COOH$ และมีสูตรโครงสร้างเป็น $CH_3(CH_2)_{13}COOH$ เป็นต้น กรดไขมันอิ่มตัวที่สำคัญ คือ กรดปาล์มิติก (Palmitic acid) และ กรดสเตียริก (Stearic acid)

2.2.2 กรดไขมันที่ไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acid) คือ กรดไขมันที่มีการยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมคาร์บอนด้วยพันธะคู่อย่างน้อย 1 พันธะ สูตรทั่วไปเป็น $C_nH_{2n-2}COOH$ หรือมีสูตรโครงสร้างเป็น $CH_3(CH_2)_xCH=CH(CH_2)_yCOOH$ เช่น กรดโอเลอิ กมีจำนวนคาร์บอนเท่ากับ 18 มีสูตรโครงสร้างเป็ น $CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$ และสูตรโดยทั่วไปเป็น $C_{17}H_{33}COOH$ เป็นต้น กรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวที่สำคัญคือ กรดโอเลอิก (Oleic acid) กรดลิโนเลอิก (Linoleic acid) และกรดลิโนเลนิก (Linolenic acid)

2.3 วัตถุดิบสำหรับการผลิตไบโอดีเซล

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลแบ่งได้เป็นสองประเภท คือ น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ได้แก่ น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันมะพร้าวและน้ำมันเมล็ดสบู่ดำ เป็นต้น และแอลกอฮอล์ ได้แก่ เมทานอล เอทานอลและโพรพานอล เป็นต้น น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์หรือนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลที่เหมาะสมจะต้องพิจารณาสมบัติของน้ำมัน เช่น ปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่าร้อยละ 2.5 ถ้าหากปริมาณกรดไขมันอิสระมากกว่าร้อยละ 2.5 จะต้องนำน้ำมันไปผ่านกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันเพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระให้น้อยลง ทำให้ต้นทุนการผลิตสูงขึ้น โดยทั่วไปน้ำมันพืชดิบ เช่น น้ำมันปาล์มดิบ น้ำมันมะพร้าว และน้ำมันเมล็ดสบู่ดำ เป็นต้น มีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในช่วงร้อยละ 0.5-5 น้ำมันพืชผ่านการกลั่นสำหรับประกอบอาหาร เช่น น้ำมันปาล์มโอเลอินและน้ำมันถั่วเหลือง เป็นต้น มีปริมาณกรดไขมันอิสระน้อยกว่าร้อยละ 0.05 น้ำมันพืชที่ผ่านการประกอบอาหารมีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในช่วงร้อยละ 2-7 ส่วนน้ำมันจากไขมันสัตว์ที่ผลิตในชุมชนปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในช่วงร้อยละ 5-30 ขึ้นอยู่กับชนิดของไขมันสัตว์ เช่น ไขมันหมูที่นำมาเจียวและยังไม่ผ่านการใช้งานมีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำกว่าร้อยละ 10 และน้ำมันวัวปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในช่วงร้อยละ 10-15 เป็นต้น

ตารางที่ 2.2 สมบัติและค่าความร้อนของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ

น้ำมัน	ค่าไอโอดีน (กรัมไอโอดีน/100กรัม)	ความถ่วงจำเพาะที่ 21 °C(g /ml)	ความหนืดที่ 21 °C (cP)	ค่าความร้อน (kJ/kg)
ถั่วเหลือง	124-139	0. 918	57.8	39,350
มะพร้าว	6-11	0.915	51.9	37,540
ถั่วลิสง	66-107	0.914	67.1	39,470
ปาล์ม	14-21	0.898	88.6	39,55
เมล็ดในปาล์ม	50-55	0.904	65.9	39,720
เมล็ดสบู่ดำ	101	0.915	36.9 ที่ 38 °C	39,000
น้ำมันดีเซล	ND	0.845	3.8	46,600

2.3.1 น้ำมันพืชและไขมันสัตว์

น้ำมันพืชได้รับความนิยมมากกว่าไขมันสัตว์ในการใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากน้ำมันพืชเป็นของเหลวจึงเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายและผลผลิตของน้ำมันพืชมีปริมาณที่สูง น้ำมันพืชที่สำคัญ ได้แก่ น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันมะพร้าว น้ำมันเมล็ดทานตะวัน น้ำมันเมล็ดสบู่ดำและน้ำมันพืชใช้แล้ว เป็นต้น

2.3.1.1 น้ำมันปาล์ม

ปาล์มน้ำมันปลูกมากในแถบเขตร้อน เป็นพืชเศรษฐกิจชนิดหนึ่งของประเทศไทย ในปี พ.ศ. 2552 ประเทศไทยมีพื้นที่ปลูกปาล์มน้ำมัน 4.5 ล้านไร่ ผลผลิตของผลปาล์มสด 11.33 ล้านตันและผลิตเป็นน้ำมันปาล์มดิบได้ 1.93 ล้านตัน คิดเป็นอันดับที่ 4 ของโลก รองลงมาจากมาเลเซีย อินโดนีเซียและไนจีเรีย จังหวัดที่มีการผลิตน้ำมันปาล์มได้มากที่สุดคือ กระบี่ สุราษฎร์ธานีและชุมพร ตามลำดับ

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์หลายชนิด [แหล่งที่มา : http://www.intechopen.com]

กรดไขมัน	น้ำมันปาล์ม	น้ำมันถั่วเหลือง	น้ำมันมะพร้าว	น้ำมันเมล็ดสบู่ดำ	ไขมันไก่	ไขมันวัว
กรดคาพริลิก	0	0	6.3	0	0	0
กรดคาพริก	0	0	6.0	0	0	0
กรดลอริก	0.2	0.1	46.5	0.0	0	0
กรดไมริสติก	0.5	0.1	19.2	0.0	0	0
กรดปาล์มิติก	42.8	10.2	9.8	12.7	21.00	27.4
กรดปาล์มิโทเลอิก	0.1	0	0	0.7	7.7	0
กรดสเตียริก	4.5	3.7	3.0	5.5	5.5	14.1
กรดโอเลอิก	40.5	22.8	6.9	39.1	48.5	49.6
กรดไลโนเลอิก	10.1	53.7	2.2	41.6	17.3	2.5
กรดไลโนเลนิก	0.2	8.6	0.0	0.5	0	0

น้ำมันปาล์มจากเนื้อปาล์ม คือ น้ำมันปาล์มที่สกัดได้จากเนื้อของผลปาล์มน้ำมันและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม น้ำมันปาล์มที่สกัดได้จากเนื้อของผลปาล์มน้ำมันเรียกว่า น้ำมันปาล์มดิบ คือ น้ำมันที่สกัดได้จากเนื้อของผลปาล์ม มีลักษณะเป็นของเหลวขุ่นสีเหลืองส้มดังรูปที่ 2.2 ภายในประกอบด้วยของเหลวและของแข็ง เมื่อนำ น้ำมันปาล์มดิบ ผ่านกระบวนการ กำจัดกรด กำจัดสีและกลิ่น แล้ว หลังจากนั้นทำการแยกของแข็งและของเหลวออกจากกัน ส่วนที่เป็นของเหลวเรียกว่า น้ำมันปาล์มโอ เลอิน มีลักษณะเป็นของเหลว สีเหลืองใส ใช้ในการบริโภคภายในครัวเรือนและอุตสาหกรรม ส่วนที่เป็นของแข็งจะถูกเรียกว่า ไข สเตียริน หรือปาล์มสเตียรินสามารถนำไปใช้ในการทำเนยเทียม ครีมเทียม และสบู่ โดยทั่วไปน้ำมันปาล์มโอ เลอินต่อปาล์มสเตียรีนมีปริมาณเป็นสัดส่วนระหว่างร้อยละ 65-70 ต่อร้อยละ 30-35 ขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิตของแต่ละโรงงาน น้ำมันเมล็ดในปาล์ม คือ น้ำมันปาล์มที่สกัดได้จาก เมล็ดในของผลปาล์มน้ำมัน สามารถนำไปใช้ใน เครื่องสำอาง และสบู่ น้ำมันปาล์มและน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีสมบัติที่แตกต่างกันมาก น้ำมันปาล์มที่ได้จากเนื้อปาล์มมีกรดไขมันที่มีคาร์บอน 16 ตัว (กรดปาล์มิติก) เป็นองค์ประกอบหลักแต่น้ำมันเมล็ดในปาล์มมีกรดไขมันที่มีคาร์บอน 12 ตัว (กรดลอลิก) เป็นองค์ประกอบหลักเหมือนกับน้ำมันมะพร้าว

การผลิตไบโอดีเซล สามารถใช้น้ำมันทุกส่วนที่ได้จากผลปาล์มน้ำมัน ได้แก่ น้ำมันปาล์มโอเลอิน ไขสเตียริน กรดไขมันปาล์มกลั่นและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม เป็นต้น แต่ในเชิงเศรษฐศาสตร์แล้วต้องพิจารณาถึงจุดคุ้มทุน ดังนั้นจึงนิยมนำไขสเตียรินและน้ำมันปาล์มดิบซึ่งยังมีการใช้ประโยชน์มาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล และไม่นิยมนำน้ำมันปาล์มโอเลอินและน้ำมันเมล็ดในปาล์มนำมาเป็นวัตถุดิบ เนื่องจากน้ำมันปาล์มโอเลอินเป็นสินค้าบริโภคและราคาแพงซึ่งไม่คุ้มทุนต่อการผลิต

2.3.1.2 น้ำมันพืชใช้แล้ว

สำหรับประเทศไทยในภาคอุตสาหกรรมและครัวเรือนนิยมใช้น้ำมันปาล์มในการบริโภค น้ำมันพืชใช้แล้วส่วนใหญ่จึงเป็นน้ำมันปาล์มใช้แล้ว น้ำมันพืชใช้แล้วเกิดจากน้ำมันพืชที่ผ่านการทอดอาหาร แต่ก็ยังมีการใช้ไขมันจากสัตว์ในการทอดอาหารเช่นกัน จากการศึกษาปริมาณของน้ำมันพืชใช้แล้วในปัจจุบันพบว่า มีปริมาณน้ำมันพืชใช้แล้วที่เหลือจากอุตสาหกรรมประมาณ 16.5 ล้านลิตรต่อปีและมีปริมาณน้ำมันพืชใช้แล้วที่เหลือจากครัวเรือนประมาณ 74 ล้านลิตรต่อปี [ไบโอดีเซล, 2550] จากการศึกษาการน้ำมันพืชใช้แล้วมาทำเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล พบว่า น้ำมันพืชใช้แล้วมีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซล ราคาของน้ำมันพืชใหม่แพงกว่าน้ำมัน

ใช้แล้วมากกว่า 2 เท่า ส่งผลให้ต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลลดลงอย่างมาก แต่เนื่องจากน้ำมันพืชใช้แล้วมีกรดไขมันอิสระปริมาณสูง ถ้าหากว่าน้ำมันพืชผ่านการประกอบอาหารซ้ำมากกว่าหนึ่งครั้งทำให้กรดไขมันอิสระมีปริมาณสูงขึ้น การนำน้ำมันพืชใช้แล้วผลิตไบโอดีเซลจำเป็นจะต้องตรวจวัดปริมาณของกรดไขมันอิสระและกำจัดกรดไขมันอิสระก่อนด้วยกระบวนการเอสเทอริฟิเคชันก่อนเข้าสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

ทะลายปาล์ม ผลปาล์ม

ต้นปาล์ม น้ำมันปาล์มดิบ

รูปที่ 2.2 ทะลายปาล์ม ผลปาล์ม ต้นปาล์มและน้ำมันดิบ

ตารางที่ 2.4 ราคาน้ำมันพืช [มีนาคม, 2556]

ชื่อ	ราคา(บาทต่อลิตร)
น้ำมันถั่วเหลือง	50
น้ำมันเมล็ดทานตะวัน	72
น้ำมันปาล์ม	40
น้ำมันพืชใช้แล้ว	12

2.3.2 เอทานอล

เอทานอลเป็นสารประกอบอินทรีย์ในกลุ่มแอลกอฮอล์ชนิดหนึ่งที่มีชื่อเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า เอทิลแอลกอฮอล์ มีสูตรเคมี คือ C_2H_5OH เป็นของเหลวใสไม่มีสี ติดไฟได้ง่ายและค่าออกเทนสูง โมเลกุลของเอทานอลประกอบด้วยหมู่เอทิล (CH_2-) กับหมู่ไฮดรอกไซด์ (-OH)

เอทานอลมีจุดหลอมเหลวอยู่ที่อุณหภูมิ -114 องศาเซลเซียส มีจุดเดือดอยู่ที่อุณหภูมิ 78.15 องศาเซลเซียส มีความหนาแน่นอยู่ที่ 0.785 กรัมต่อลูกบา ศก์เซนติเมตรที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส เอทานอลสามารถนำไปใช้ประโยชน์หลากหลายประเภท ได้แก่ ใช้เป็นเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ เช่น เหล้า เบียร์และไวน์ เป็นต้น ใช้เป็นตัวทำละลายในผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม เช่น สี ยาเคลือบน้ำมันและขี้ผึ้ง เป็นต้น ใช้ ในทางการแพทย์และอื่นๆกระบวนการผลิตเอทานอลจะถูกแบ่งได้เป็น 2 ประเภทดังต่อไปนี้

การผลิตเอทานอลจากกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี คือ การผลิต ที่ใช้สารตั้งต้นจากสารอนุพันธ์ปิโตรเลียม เช่น การผลิตเอทานอลจากเอทิลีนด้วยปฏิกิริยาการระเหยน้ำ เริ่มต้นจากเอทิลีนถูกเปลี่ยนด้วยกรดซัลฟิวริกกลายเป็นแอลกอฮอล์แล้วต่อด้วยน้ำ เอทานอลที่ได้ เรียกว่าเอทานอลสังเคราะห์ดังสมการที่ (1)

$$CH_2CH_2 + H_2SO_4 \Rightarrow CH_3CH_2OSO_3H \xrightarrow{H_2O} CH_3CH_2OH \quad (1)$$

เอทิลีน กรดซัลฟิวริก เอทานอล

การผลิตเอทานอลจากการหมัก ปัจจุบันอุตสาหกรรมการผลิตเอทานอลประมาณร้อยละ 93 ใช้กระบวนการหมัก วัตถุดิบที่ใช้จะเป็นสารประกอบคาร์โบไฮเดรตที่มีน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวเป็นองค์ประกอบอยู่ในโครงสร้าง ของโมเลกุล ยีสต์ที่ใช้ในการหมักเอทานอลส่วนมากจะใช้สายพันธุ์ *saccharomyces cerevisiae* ซึ่งสามารถทนต่อสภาพแวดล้อมที่มีเอทานอลได้ดีกว่าสายพันธุ์อื่น

และผลิตเอทานอลได้ปริมาณสูง การเปลี่ยนน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวเป็นเอทานอลของยีสต์เกิดขึ้นในระดับของเซลล์และ ปล่อยออกมานอกเซลล์ ยีสต์จะเปลี่ยนน้ำตาลโมเลกุลเดี่ยวเป็นเอทานอลได้ร้อยละ 51.1 ส่วนที่เหลือร้อยละ 48.9 เป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ เอทานอลที่ได้ถูกเรียกว่าไบโอเอทานอล ดังสมการที่ 2

$$\left(C_6H_{12}O_5\right)_n + nH_2O \xrightarrow{enzyme} nC_6H_{12}O_6 \xrightarrow{yeast} 2nC_2H_5OH + 2nCO_2 \quad (2)$$

แป้ง น้ำตาล เอทานอล

วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตเอทานอลแบ่งได้เป็น 3 ชนิด ได้แก่

ก) วัตถุดิบประเภทน้ำตาล ได้แก่ ข้าวฟ่างหวาน อ้อยและกากน้ำตาล เป็นต้น

ข) วัตถุดิบประเภทแป้ง ได้แก่ ข้าวเจ้า ข้าวสาลี ข้าวโพด ข้าวบาร์เลย์ มันสำปะหลังและมันเทศ เป็นต้น

ค) วัตถุดิบประเภทเส้นใย ได้แก่ ฟางข้าว ซังข้าวโพด รำข้าว ชายอ้อย เศษไม้และเศษกระดาษ เป็นต้น

ตารางที่ 2.5 พืชชนิดต่างๆที่ใช้ผลิตเอทานอลในประเทศไทย [สุภาพร, 2549]

พืช (น้ำหนัก 1 ตัน)	ปริมาณเอทานอลที่ได้ (ลิตร)
กากน้ำตาล	260
มันสำปะหลังสด	200
อ้อย	70
ข้าวฟ่าง	76
ธัญพืช (ข้าว, ข้าวโพด)	385
น้ำมะพร้าว	83

2.4 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซล

ปัจจุบันประเทศไทยได้ส่งเสริมให้มีการผลิตไบโอดีเซลในเชิงอุตสาหกรรมและพัฒนาการรูปแบบการผลิตไบโอดีเซลชนิดเมทิลเอสเทอร์อย่างกว้างขวาง ดังนั้นกรมธุรกิจพลังงานจึงได้ประกาศ เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน เพื่อให้กำหนดคุณภาพของไบโอดีเซลที่จำหน่ายอยู่ในปัจจุบันตามแหล่งบริการต่างๆ ข้อกำหนดของกรมธุรกิจพลังงานจะบอกถึงค่ามาตรฐานของข้อกำหนดต่างๆ วิธีการทดสอบ กำหนดเครื่องมือที่ใช้ ทั้งขนาดและรูปร่าง โดยกรมธุรกิจพลังงานได้ประกาศข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน เมื่อวันที่ 13 กรกฎาคม 2552 ดังแสดงในตารางที่ 2.6

2.4.1 เมทิลเอสเทอร์ คือ ค่าที่แสดงถึงปริมาณหรือความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ ถ้าหากมีค่าของ เมทิลเอสเทอร์ ต่ำกว่าที่กำหนด แสดงถึงปริมาณของไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และมอนอกลีเซอไรด์สูงกว่าที่กำหนด เป็นสาเหตุให้ไบโอดีเซลมีความหนืดสูง ส่งผลให้เกิดการอุดตันในหัวฉีดของเครื่องยนต์

2.4.2 ความหนาแน่น ที่ 15 องศาเซลเซียส เป็นการวัดมวลของสารต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ความหนาแน่นมีผลต่อค่าความร้อน (Heating value) และการสิ้นเปลืองเชื้อเพลิง (Fuel consumption) ถ้าความหนาแน่นมากส่งผลให้ ค่าความร้อนมากขึ้น และการสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงน้อยลง ไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันพืชและไขมันสัตว์แต่ละชนิดมีค่าความหนาแน่นแตกต่างกัน นอกจากนี้แอลกอฮอล์ที่ตกค้างอยู่ในไบโอดีเซลส่งผลให้ความหนาแน่นของสารมีค่าต่ำอีกด้วย

2.4.3 ความหนืด ที่ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นสมบัติที่ต้านทานการไหล ความหนืดของไบโอดีเซลสัมพันธ์กับส่วนประกอบของกรดไขมันในไบโอดีเซล สายโซ่ของกรดไขมันที่ยาวขึ้นและกลุ่มแอลกอฮอล์ที่ใหญ่ขึ้นทำให้ความหนืดเพิ่มขึ้น ดังนั้นเมทิลเอสเทอร์จะมีความหนืดต่ำกว่าเอทิลเอสเทอร์เล็กน้อย นอกจากนั้นค่าความหนืดยังสัมพันธ์แบบผกผันกับจำนวนของพันธะคู่ ความหนืดต่ำสำหรับไบโอดีเซลที่เกิดกรดไขมันอิ่มตัวสูงและความหนืดสูงสำหรับไบโอดีเซลที่เกิดกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูง

ตารางที่ 2.6 มาตรฐานไบโอดีเซลของประเทศไทย พ.ศ. 2552 [กรมธุรกิจพลังงาน, 2552]

ข้อกำหนด		อัตราสูง-ต่ำ		วิธีทดสอบ
เมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่ต่ำกว่า	96.5	EN 14103
ความหนาแน่น ที่ 15 ^{0}C (Density at 15 ^{0}C)	กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร	ไม่ต่ำกว่า ไม่สูงกว่า	860 900	ASTM D 1298
ความหนืด ที่ 40 ^{0}C (Viscosity at 40 ^{0}C)	เซนติสโตกส์	ไม่ต่ำกว่า ไม่สูงกว่า	3.5 5.0	ASTM D 445
จุดวาบไฟ (Flash point)	องศาเซลเซียส	ไม่ต่ำกว่า	120	ASTM D 93
กำมะถัน (Sulphur)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 2622
กากถ่าน (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น) (Carbon residue)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.30	ASTM D 4530
จำนวนซีเทน (Cetane number)		ไม่ต่ำกว่า	51	ASTM D 613
เถ้าซัลเฟต (Sulfated ash)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.02	ASTM D 874
น้ำ (Water)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.050	ASTM D 2709
สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด (Total contaminate)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.0024	ASTM D 5452
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper stripe corrosion)		ไม่สูงกว่า	หมายเลข 1	ASTM D 130

ตารางที่ 2.6 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลของประเทศไทย พ.ศ. 2552 (ต่อ)

ข้อกำหนด		อัตราสูง-ต่ำ		วิธีทดสอบ
เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่110^{0}C (Oxidation stability at 110^{0}C)	ชั่วโมง	ไม่ต่ำกว่า	6	EN 14112
ค่าความเป็นกรด (Acidic value)	Mg KOH/g	ไม่สูงกว่า	0.50	ASTM D 664
ค่าไอโอดีน (Iodin value)	กรัมไอโอดีน/100 กรัม	ไม่สูงกว่า	120	EN 14111
กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ (Linoleic methyl ester)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	12.0	EN 14103
เมทานอล (Methanol)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14110
มอนอกลีเซอไรด์ (Monoglyceride)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.80	EN 14105
ไดกลีเซอไรด์ (Diglyceride)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
กลีเซอรีนอิสระ (Free glycerin)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.02	EN 14105
กลีเซอรีนทั้งหมด (Total glycerin)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.25	EN 14105
โลหะกลุ่ม 1 (Na+K) (Group I metal (Na+K)) โลหะกลุ่ม 2 (Ca+Mg) (Group II metal (Ca+Mg))	มิลลิกรัม/กิโลกรัม มิลลิกรัม/กิโลกรัม	ไม่สูงกว่า ไม่สูงกว่า	5.0 5.0	EN14108 และ EN 14109 prEN 14538
ฟอสฟอรัส(Phosporus)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 4951

2.4.4 กำมะถัน ไบโอดีเซลมีกำมะถันที่ปนเปื้อนอยู่ในปริมาณต่ำกว่า 15 ส่วนในล้านส่วนซึ่งถือว่าเป็นเชื้อเพลิงที่มีปริมาณกำมะถันต่ำ กำมะถันที่ปนเปื้อนในน้ำมันจะเปลี่ยนเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์เมื่อถูกเผาไหม้ เมื่อถูกปล่อยออกมาจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

2.4.5 กากถ่าน (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น) เป็นกากที่เหลือจากการเผาไหม้ในภาวะที่กำหนดไว้ แม้ว่าจะไม่ใช้สารประกอบคาร์บอนอย่างเดียวก็ตาม ปริมาณของกากถ่านเป็นตัวบ่งบอกถึงแนวโน้มของการเกิดเขม่าอุดตันสะสมที่ปลายหัวฉีดและภายในห้องเผาไหม้ นอกจากนี้กากถ่านยังบ่งชี้ถึงปริมาณกลีเซอไรด์ กรดไขมันอิสระ สบู่และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลืออยู่ การมีปริมาณของกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวสูงและสารพอลิเมอร์มีผลให้ค่ากากถ่านสูงขึ้น

2.4.6 เถ้าซัลเฟต เป็นค่าที่วัดที่บ่งบอกปริมาณของโลหะที่ปนเปื้อนมาจากสารเติมแต่งและอื่นๆ การวิเคราะห์หาเถ้าซัลเฟตในไบโอดีเซลโดยการเติมกรดซัลฟิวริกลงในสารตัวอย่างที่ผ่านการเผาจนเหลือเถ้าและคาร์บอน คาร์บอนเกิดออกซิเดชันจนหมดและเหลือเพียงเถ้าซัลเฟต

2.4.7 น้ำ โดยปกติไม่ควรมีน้ำเจือปนอยู่ในน้ำมันเชื้อเพลิง เนื่องจากน้ำเป็นสาเหตุให้เกิดสนิมของอุปกรณ์ที่เป็นเหล็กทำให้เกิดการรั่วได้ น้ำยังเป็นตัวเร่งที่ทำให้จุลินทรีย์ในถังน้ำมันเจริญเติบโตทำให้เกิดการอุดตันของหัวฉีดได้ นอกจากนี้น้ำทำให้การเผาไหม้ของน้ำมันไม่ดีและน้ำสามารถทำปฏิกิริยากับเอสเทอร์ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระทำให้เกิดการกัดกร่อนในเครื่องยนต์

2.4.8 สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด สำหรับน้ำมันไบโอดีเซลสิ่งปนเปื้อนทั้งหมดเกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น สบู่ กรดไขมันอิสระ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส แอลกอฮอล์ชนิดแข็งและสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เป็นต้น สิ่งเหล่านี้จะก่อให้เกิดผลเสียต่อเครื่องยนต์ เช่น ไส้กรองและหัวฉีดเกิดการอุดตันเนื่องจากสบู่ เกิดผลเสียต่อเสถียรภาพของไบโอดีเซล เป็นต้น โดยทั่วไปขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลจะกำจัดสิ่งปนเปื้อนทั้งหมด

2.4.9 การกัดกร่อนแผ่นทองแดง เป็นค่าที่แสดงการกัดกร่อนของน้ำมันต่อเครื่องยนต์ดีเซลในส่วนที่เป็นโลหะ สาเหตุมาจากกรดและสารประกอบกำมะถันบางชนิด

2.4.10 ค่าความเป็นกรด เป็นค่าที่แสดงการความเป็นกรดของน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งเป็นผลมาจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและกรดไขมันอิสระ

2.4.11 กรดไลโนเลอิกเมทิลเอสเทอร์ เป็นค่าที่แสดงถึงความไม่อิ่มตัวและพันธะคู่ของไบโอดีเซล เนื่องจากความไม่อิ่มตัวและพันธะคู่ของไบโอดีเซลทำให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ (Polymerization)ในเครื่องยนต์เป็นผลทำให้เกิดการอุดตัน นอกจากนี้พันธะคู่ของไบโอดีเซลมีผลต่อเสถียรภาพของไบโอดีเซลเนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน

2.4.12 ค่าไอโอดีน คือ การวัดความไม่อิ่มตัวของน้ำมันหรือไขมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบผลิตไบโอดีเซล ค่าไอโอดีนสูงมีแนวโน้มที่จะเกิดพอลิเมอไรเซชันและออกซิเดชัน นอกจากค่าไอโอดีนยังมีความสัมพันธ์กับค่าซีเทนและค่าความหนืด ค่าซีเทนและค่าความหนืดเพิ่มขึ้นเมื่อความไม่อิ่มตัวลดลง

2.4.13 เมทานอล เป็นค่าที่แสดงถึงปริมาณเมทานอลที่ปนอยู่ในไบโอดีเซล ปริมาณเมทานอลมีความสัมพันธ์กับจุดวาบไฟ เมทานอลมีจุดวาบไฟต่ำ เมทานอลที่ปนอยู่ในไบโอดีเซลส่งผลให้จุดวาบไฟต่ำลง จุดวาบไฟต่ำมีความเสี่ยงในการขนส่งและการเก็บรักษาไบโอดีเซล

2.4.14 มอนอกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ เป็นค่าที่แสดงถึงปริมาณของโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ในไบโอดีเซล สารทั้ง 3 ชนิดนี้แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้วาล์ว กระบอกสูบและหัวฉีดภายในเครื่องยนต์อุดตัน

2.4.15 กลีเซอรีนอิสระและกลีเซอรีนทั้งหมด กลีเซอรีนอิสระคือปริมาณกลีเซอรีนที่ปนอยู่ในไบโอดีเซลที่เกิดจากการแยกชั้นไม่สมบูรณ์ กลีเซอรีนทั้งหมด คือ ผลรวมปริมาณทั้งหมดของกลีเซอรีนอิสระกับกลีเซอรีนที่อยู่ในรูปของมอนอกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ที่อยู่ในไบโอดีเซล สารเหล่านี้ทำให้ระบบลำเลียงน้ำมัน ไส้กรองและหัวฉีดภายในเครื่องยนต์อุดตัน

2.4.16 โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียมและโพแทสเซียม) และ โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม) เป็นค่าที่แสดงถึงความเข้มข้นของปริมาณของโลหะแอลคาไลน์ (โซเดียมและโพแทสเซียม) และโลหะแอลคาไลน์เอิร์ธ (แคลเซียมและแมกนีเซียม) โลหะแอลคาไลน์มาจากตัวเร่งปฏิกิริยาและโลหะแอลคาไลน์เอิร์ธมาจากตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการล้างด้วยน้ำกระด้าง

2.4.17 ฟอสฟอรัส โดยส่วนใหญ่สารฟอสฟอรัสเป็นสิ่งปนเปื้อนที่มากับน้ำมันพืชซึ่งอยู่ในรูปของฟอสโฟลิพิด (Phospholipids) และเกิดขึ้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลถ้าใช้กรดฟอสฟอริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ถ้าหากปริมาณฟอสฟอรัสมีเกินกว่าจะเป็นอันตรายต่ออุปกรณ์ควบคุมการปล่อยมลพิษหรือคะตะไลติกส์คอนเวอร์เตอร์ (Catalytic convertor)

2.5 การผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

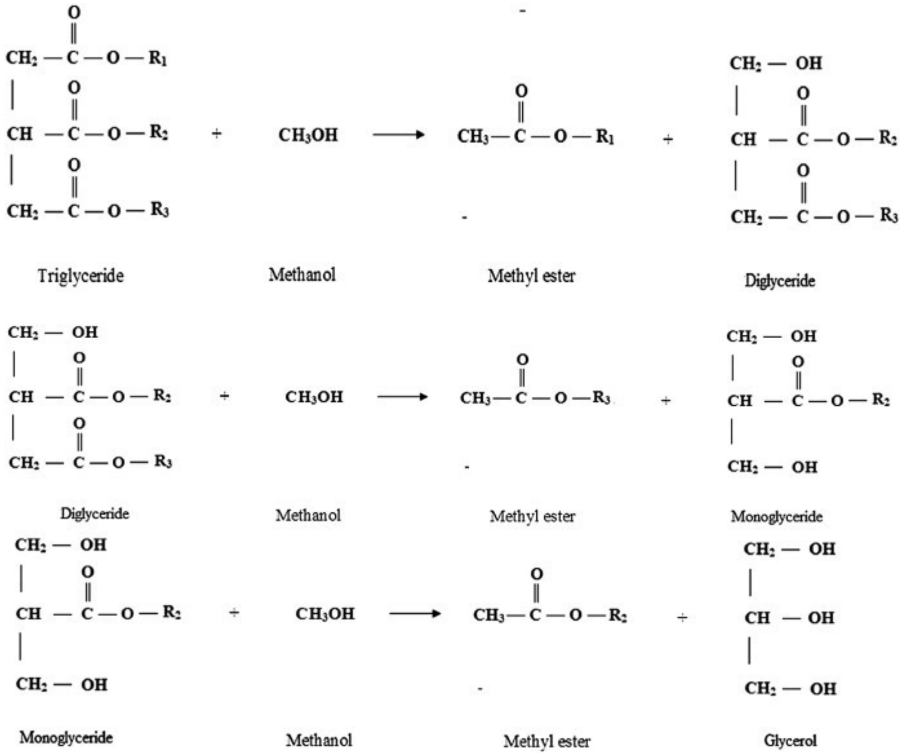
จากที่กล่าวมาแล้วน้ำมันพืชถูกนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลโดยตรง หลังจากนั้นพัฒนาเป็นการผสมระหว่างน้ำมันพืชกับน้ำมันดีเซลตามอัตราส่วนต่างๆ ปัจจุบัน ไบโอดีเซลคือน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์แล้วได้ผลิตภัณฑ์ที่ชื่อว่า มอนอแอลคิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล ปฏิกิริยาดังกล่าวเรียกว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification reaction) หรืออาจจะเรียกว่า ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยแอลกอฮอล์ (Alcoholysis reaction) เป็นปฏิกิริยาที่แอลกอฮอล์เปลี่ยนหมู่แอลคอกซิล (RO-) ให้กลายเป็นเอสเทอร์และมีกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเกิดจากไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์แบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนย่อย ขั้นตอนที่ 1 ดังแสดงในรูปที่ 2.3.1 ไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นไดกลีเซอไรด์กับเมทิลเอสเทอร์ ขั้นตอนที่ 2 เป็นขั้นตอนควบคุมปฏิกิริยาเนื่องจากเกิดช้าที่สุดดังแสดงในรูปที่ 2.3.2 ไดกลีเซอไรด์จากขั้นตอนที่ 1 ทำปฏิกิริยากับเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นมอนอกลีเซอไรด์กับเมทิลเอสเทอร์ ขั้นตอนที่ 3 ดังแสดงในรูปที่ 2.3.3 มอนอกลีเซอไรด์จากขั้นตอนที่ 2 ทำปฏิกิริยากับเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอรอลกับเมทิลเอสเทอร์

กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้รับความนิยมมากในปัจจุบัน เพื่อปรับปรุงคุณภาพทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ แอลกอฮอล์ที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้แก่ เมทานอล เอทานอล โพรพานอลและบิวทานอล แต่ที่ได้รับความนิยมมากคือ เมทานอลและเอทานอลตามลำดับ เนื่องจากเมทานอลมีโมเลกุลขนาดเล็กจึงเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายและเร็ว รูปแบบของกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้กันในปัจจุบันแบ่งได้ 2 รูปแบบ คือ

2.5.1 กระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic process)

ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารเคมีที่เติมลงไปในปฏิกิริยาเคมีเพื่อเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาเคมีและทำให้ภาวะของการเกิดปฏิกิริยาต่ำลง เช่น อุณหภูมิ เป็นต้น โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยายังคงสภาพเป็นสารเดิมและจะไม่เกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์เมื่อเสร็จสิ้นปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสามารถแบ่งได้เป็น 3 ชนิด คือ



(2.3.1)

(2.3.2)

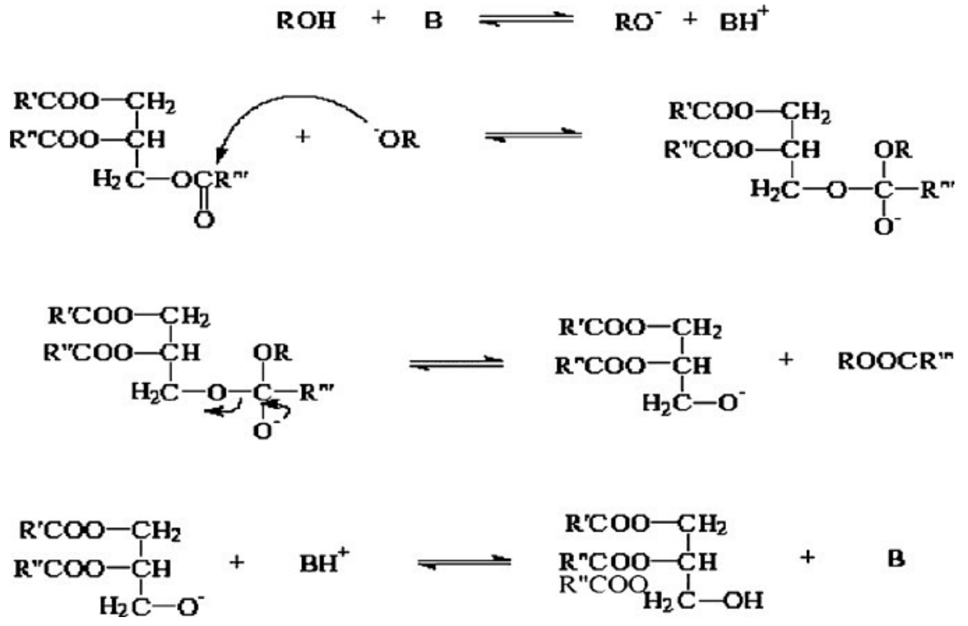
(2.3.3)

รูปที่ 2.3 ลำดับของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [Lakshmi et al., 2011]

ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (Alkaline catalyst)

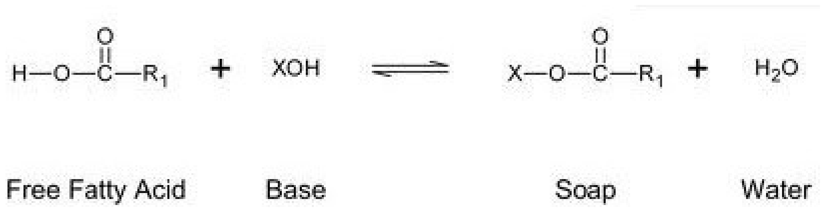
กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแบ่งได้เป็น 2 รูปแบบตามสถานะของสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous catalyst) และการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst)

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous catalyst) ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นรูปแบบที่สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของของเหลวเหมือนกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาของรูปแบบนี้ที่ได้รับความนิยมได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแสดงดังรูปที่ 2.4 รูปแบบนี้ได้รับความนิยมอย่างกว้างขวาง เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ใช้ความดันบรรยากาศและอุณหภูมิต่ำส่งผลให้มีต้นทุนการผลิตต่ำ ไบโอดีเซลที่ได้มีคุณภาพดีและกลีเซอรอลที่ได้มีคุณภาพดีเป็นที่ต้องการของโรงงาน

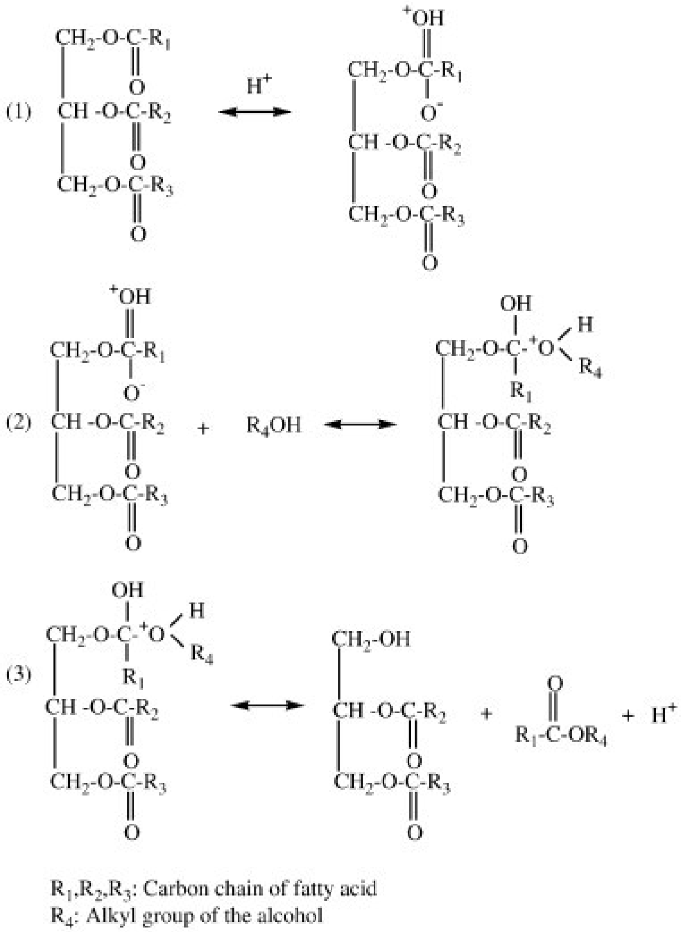


รูปที่ 2.4 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบส
[Schuchardt et al., 1998]

รูปแบบนี้มีข้อเสียดังต่อไปนี้คือ ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ น้ำมันพืชหรือที่ใช้เป็นสารตั้งต้นจะต้องมีลักษณะที่เหมาะสมคือต้องมีปริมาณของกรดไขมันอิสระน้อยกว่าร้อยละ 1 เนื่องจากกรดไขมันกับเบสเกิดปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือสบู่กับน้ำดังแสดงในรูป 2.5 สบู่เป็นสารอิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier) ที่ทำให้กลีเซอรอลกับเมทานอลแยกชั้นออกจากกันยาก



รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน



รูปที่ 2.6 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด [Lam et al., 2010]

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นรูปแบบที่สารตั้งต้นอยู่ในสถานะของของเหลวและตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในสถานะของแข็ง รูปแบบนี้ถูกพัฒนาขึ้นมาเพื่อแก้ปัญหาข้อด้อยของรูปแบบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้

ข) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด (Acid catalyst)

กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันรูปแบบนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้แก่ กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก ซีโอไลต์และ La/zeolite เป็นต้น ข้อดีของวิธีนี้คือสามารถแก้ปัญหาการเกิดสบู่จากกรดไขมันอิสระได้จึงเหมาะสมสำหรับน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิสระปริมาณมาก ข้อเสียของวิธีนี้คือเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยานาน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดมีความชอบน้ำจึงทำ

ให้ปริมาณน้ำส่งผลให้การเกิดปฏิกิริยาลดลง กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดดังแสดงในรูปที่ 2.5

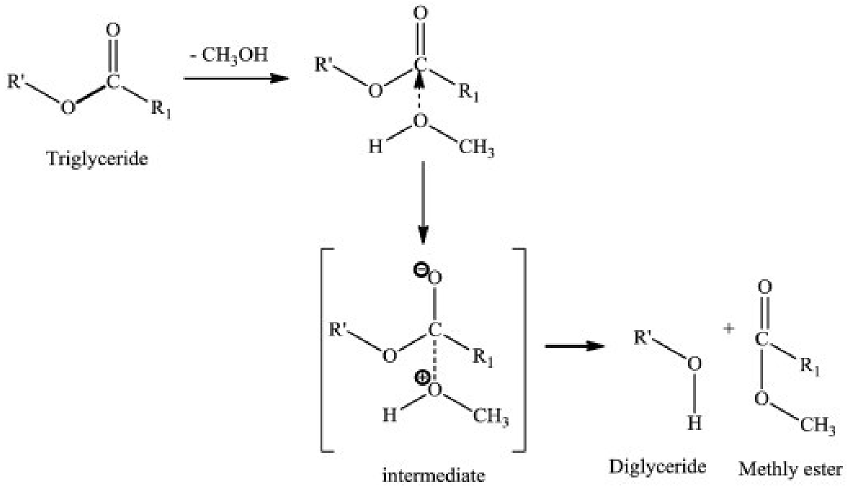
ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์

เอนไซม์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่งที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ซึ่งมีหลายชนิด แต่ที่ได้รับความนิยมคือเอนไซม์ไลเพส เอนไซม์ไลเปสยังสามารถใช้เป็นตัวเร่งในปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันและปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ โดยเอนไซม์ไลเพสไฮโดรไลซ์โมเลกุลไตรกลีเซอไรด์บริเวณพันธะเอสเทอร์แล้วเกิดเป็นไดกลีเซอไรด์ มอนอกลีเซอไรด์ กรดไขมันอิสระและกลีเซอรอล เอนไซม์ไลเปสพบได้ในสิ่งมีชีวิตแต่ส่วนมากแล้วนิยมใช้เอนไซม์ไลเพสที่ผลิตมาจากจุลินทรีย์ เอนไซม์ไลเปสไม่สามารถนำมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้โดยตรงแต่ต้องผ่านกระบวนการตรึงเอนไซม์บนตัวรองรับก่อน ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์ไลเพสสามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันและทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยไม่ต้องใช้น้ำ ภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่ำได้กลีเซอรอลคุณภาพสูง สามารถใช้ได้กับวัตถุดิบที่มีน้ำหรือกรดไขมันอิสระปริมาณมากที่สำคัญยังมีขั้นตอนการดำเนินการน้อย ใช้พลังงานน้อยและไม่มีน้ำเสีย แต่อย่างไรก็ตามข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์ไลเพสได้แก่ ใช้เวลาในการผลิตนาน เอนไซม์มีราคาแพงและต้องใช้ความเข้มข้นของเอนไซม์สูงเพื่อให้ได้ปฏิกิริยาที่สมบูรณ์

2.5.2 กระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Non-catalytic process)

กระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นรูปแบบใหม่ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันรูปแบบนี้ใช้อุณหภูมิและความดันสูงเพื่อให้แอลกอฮอล์อยู่ในภาวะเหนือวิกฤต การทำให้แอลกอฮอล์อยู่ในภาวะเหนือวิกฤตทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้นในเวลาอันสั้น แอลกอฮอล์ที่สามารถใช้ได้กับรูปแบบนี้ได้แก่ เมทานอล เอทานอล 1-โพรพานอล 1-บิวทานอลและ 1-ออกทานอล ข้อดีของแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตได้แก่ ได้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลสูงในเวลาสั้นทำให้ไบโอดีเซลที่ได้มีคุณภาพดี รูปแบบนี้ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและมีเพียงสารตั้งต้น 2 ชนิดเท่านั้นจึงส่งผลให้แยกผลิตภัณฑ์ออกมาได้ง่าย ปริมาณกรดไขมันอิสระกับน้ำในสารตั้งต้นมีผลต่อรูปแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ส่งผลดีต่อรูปแบบแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต น้ำเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับไตรกลีเซอไรด์ได้เป็นกรดไขมันอิสระกับกลีเซอรอลและกรดไขมันอิสระเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันกับแอลกอฮอล์ได้เป็นไบโอดีเซลกับน้ำ

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตของไตรกลีเซอไรด์ เริ่มต้นด้วยหมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของแอลกอฮอล์ที่อยู่ในภาวะเหนือวิกฤตทำให้เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์กับแอลคิลเอสเทอร์ ขั้นตอนต่อมาไดกลีเซอไรด์กับโมเลกุลของแอลกอฮอล์ที่อยู่ในภาวะเหนือวิกฤตทำให้เกิดเป็นมอนอกลีเซอไรด์กับแอลคิลเอสเทอร์ ขั้นตอนสุดท้ายมอนอกลีเซอไรด์กับโมเลกุลของแอลกอฮอล์ที่อยู่ในภาวะเหนือวิกฤตทำให้เกิดเป็นแอลคิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอล ดังแสดงในรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต [Sawangkeaw et al., 2011]

ตารางที่ 2.7 อุณหภูมิและความดันวิกฤตของแอลกอฮอล์ [Balat, 2008]

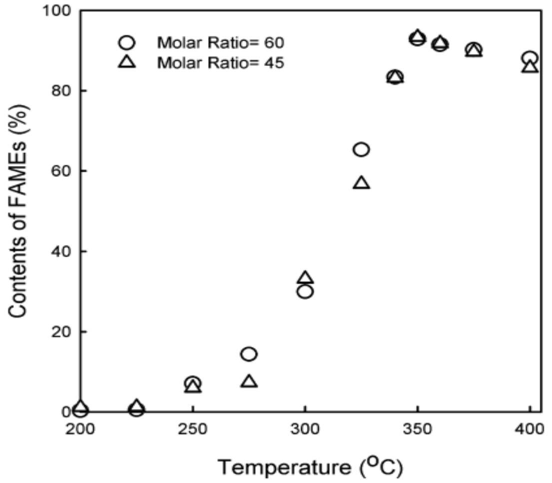
ชื่อ	อุณหภูมิวิกฤต (องศาเซลเซียส)	ความดันวิกฤต (เมกะพาสคาล)
เมทานอล	239.05	8.1
เอทานอล	243.05	6.4
1-โพรพานอล	264.05	5.1
1-บิวทานอล	287.05	4.9

2.6 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต

กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตเป็นวิธีการผลิตไบโอดีเซลแบบใหม่ที่ถูกพัฒนาขึ้นมาโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีนี้มีหลายชนิด ได้แก่

2.6.1 อุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญเป็นอย่างมากในการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต แอลกอฮอล์แต่ละชนิดมีอุณหภูมิและความดันวิกฤตแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.7 Song และคณะ (2008) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มที่ผ่านการกลั่นในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต จากการศึกษาพบว่า การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิของปฏิกิริยาที่อยู่ในช่วงของแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต ทำให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นตามไปด้วยดังแสดงในรูปที่ 2.8 แต่อุณหภูมิที่สูงมากกลับส่งผลเสียต่อปริมาณของไบโอดีเซล เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียสร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลลดลง เนื่องจากไบโอดีเซลเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส

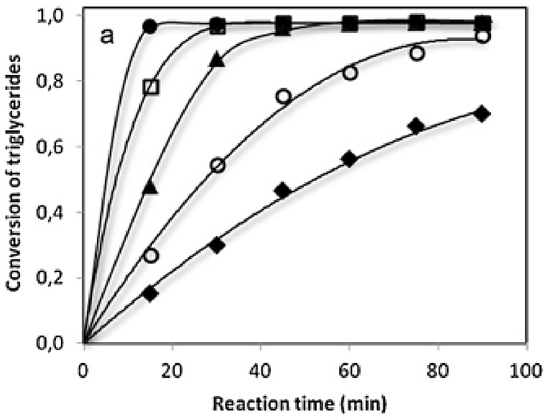


รูปที่ 2.8 ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ ที่ความดันเท่ากับ 30 MPa เวลาของการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 5 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 45:1 และ 60:1 [Song et al., 2008]

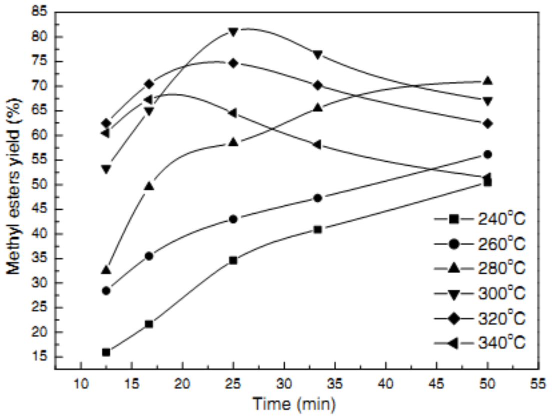
2.6.2 เวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา

เวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาเป็นหนึ่งในปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล จากการศึกษาของ Quesada-Medina และคณะ (2011) พบว่า การใช้ เวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นส่งผลให้การเปลี่ยน (conversion) ของไตรกลีเซอไรด์สมบูรณ์มากขึ้น โดยที่อุณหภูมิสูงจะใช้เวลาน้อยกว่าเพื่อให้การเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์สมบูรณ์ดังรูปที่ 2.9

He และคณะ (2007) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ จากรูปที่ 2.10 พบว่า ที่อุณหภูมิต่างๆ ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นเมื่อให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่เมื่อให้เวลาของการเกิดปฏิกิริยามากกว่า 25 นาทีที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสมีผลทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากการสลายตัวด้วยความร้อนของเมทิลเอสเทอร์ (thermal decomposition) และมีแนวโน้มเดียวกันเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น



รูปที่ 2.9 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยากับค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ (● 350°C, □ 325°C, ▲ 300°C, ○ 275°C, □ 250°C) [Quesada-Medina et al., 2011]



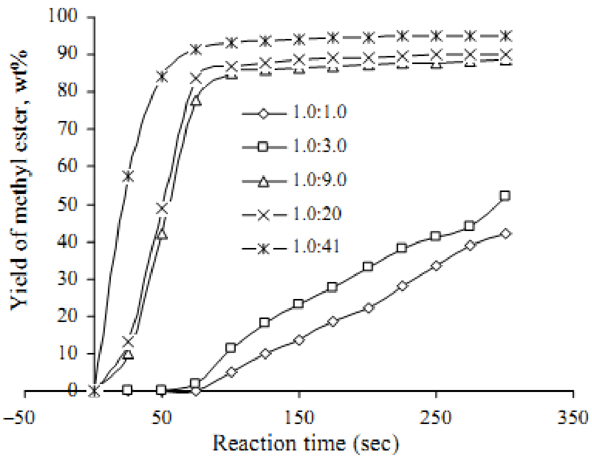
รูปที่ 2.10 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์กับเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา [He et al., 2007]

2.6.3 อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืช

อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เนื่องจากการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตนั้นไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จึงจำเป็นจะต้องใช้แอลกอฮอล์ปริมาณมากเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส (Surface area) และทำให้น้ำมันพืชรวมตัวกับแอลกอฮอล์ภาวะวิกฤตได้ดีขึ้นในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำมันพืชเป็นผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น จากรูปที่ 2.11 พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชเท่ากับ 41:1 ให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด

2.6.4 ความดัน

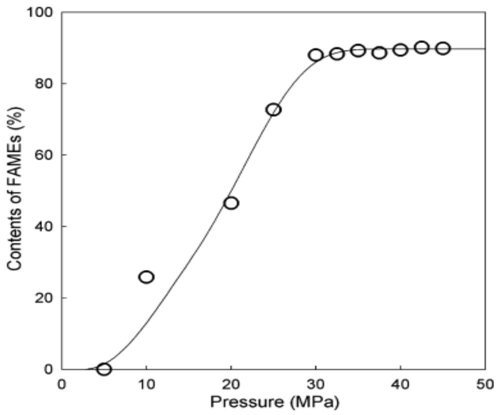
ความดันเป็นปัจจัยที่สำคัญสำหรับภาวะเหนือวิกฤตของแอลกอฮอล์และการผลิตไบโอดีเซล Song และคณะ (2008) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มที่ผ่านการกลั่นในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต จากการศึกษาพบว่า เมื่อความดันเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากการเพิ่มความดันทำให้ความหนาแน่นของเมทานอลเพิ่มขึ้นและทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น แต่เมื่อความดันมากกว่า 30 เมกะพาสคัลทำให้ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์คงที่ ดังรูปที่ 2.12



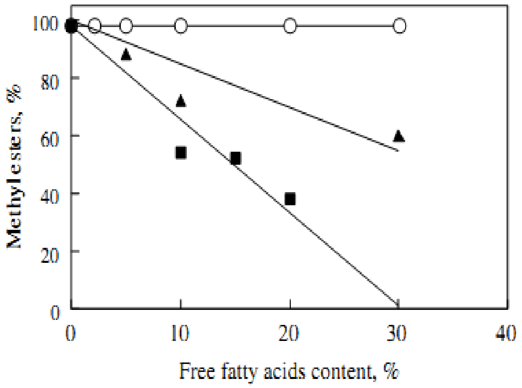
รูปที่ 2.11 ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันพืชกับเมทานอลต่างๆ อุณหภูมิเท่ากับ 513 องศาเคลวิน [Demirbas, 2002]

2.6.5 ปริมาณกรดไขมันอิสระ

ปริมาณกรดไขมันอิสระเป็นปัจจัยที่สำคัญมากที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสเกิดปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชันเกิดเป็นสบู่ แต่กรดไขมันอิสระจะส่งผลดีต่อการผลิตไบโอดีเซลแบบการใช้แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต เนื่องจากกรดไขมันอิสระเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันกับแอลกอฮอล์เกิดเป็นแอลคิลเอสเทอร์กับน้ำ จากรูปที่ 2.13 Kusdiana และคณะ (2004) ศึกษาผลของปริมาณของกรดไขมันอิสระและน้ำในน้ำมันพืชต่อการผลิตไบโอดีเซล พบว่ากรดไขมันอิสระไม่มีผลเสียต่อการผลิตไบโอดีเซลแบบแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตแต่มีผลเสียต่อการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้เบสและกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2.12 ผลของความดันต่อร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 40 นาทีและอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 40:1 [Song et al., 2008]



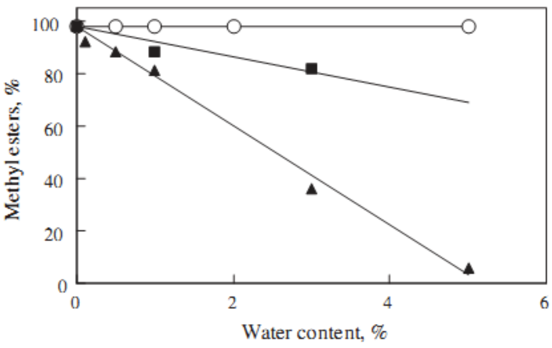
รูปที่ 2.13 ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ต่อปริมาณของกรดไขมันอิสระ

(■ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบส, ▲ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด, ○ แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต)

[Kusdiana et al., 2004]

2.6.6 ปริมาณน้ำ

ปริมาณน้ำในสารตั้งต้นเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลทุกรูปแบบยกเว้นแบบการใช้แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต จากรูปที่ 2.14 Kusdiana และคณะ (2004) ศึกษาผลของปริมาณของกรดไขมันอิสระและน้ำในน้ำมันพืชต่อการผลิตไบโอดีเซล พบว่าน้ำไม่มีผลเสียต่อการผลิตไบโอดีเซลแบบแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตแต่มีผลเสียต่อการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้เบสและกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณน้ำในสารตั้งต้นมากขึ้นทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ลดลง



รูปที่ 2.13 ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ต่อปริมาณของน้ำ (■ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบส, ▲ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด, ○ แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต) [Kusdiana et al., 2004]

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Saka และคณะ (2001) ศึกษาการเตรียมน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรพ (rapeseed) ในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยกระบวนการแบบแบตช์ในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร ปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ อุณหภูมิเท่ากับ 350 และ 400 องศาเซลเซียส ความดันเท่ากับ 45-65 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเมล็ดเรพเท่ากับ 42:1 จากผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา 240 วินาทีและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเมล็ดเรพเท่ากับ 42:1 ได้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ 95 โดยน้ำหนัก

สุกัญญาและคณะ (2545) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องด้วยวิธีเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันมะพร้าวและน้ำมันเมล็ดในปาล์มโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล การทดลองศึกษาที่อุณหภูมิ 270 300 และ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันพืชกับเมทานอล 6:1- 42:1 ความดัน 10 และ 19 เมกะพาสคัล จากการทดลองพบว่าภาวะที่ดีที่สุดสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวและน้ำมันเมล็ดในปาล์มอยู่ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคั ล อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันพืชกับเมทานอล 42:1และเวลา 400 วินาที ได้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ 95 โดยน้ำหนักจากน้ำมันมะพร้าวและ 96 โดยน้ำหนักจากน้ำมันเมล็ดในปาล์ม สมบัติของไบโอดีเซลที่ได้รับเป็นไปตามมาตรฐานของส่วนกำหนดมาตรฐานของ ASTM

Silva และคณะ (2007) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล ทดลองที่อุณหภูมิ 473-648 องศาเคลวิน ความดัน 7-20 เมกะพาสคัลและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลกับน้ำมันถั่วเหลือง 10:1-100:1 จากผลการทดลองพบว่า การใช้อุณหภูมิและความดันที่ต่ำกว่าภาวะวิกฤตของเอทานอลทำให้เกิดปฏิกิริยาน้อยมากและได้ปริมาณเอทิลเอสเทอร์น้อย แต่ในขณะที่การใช้เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตเกิดปฏิกิริยาได้สูงกว่า ภาวะดีที่สุดคืออุณหภูมิ 623 เคลวินความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองกับเอทานอล 40:1 และเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา 15 นาที ได้รับปริมาณของเอทิลเอสเทอร์ร้อยละ 80

He และคณะ (2007) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันถั่วเหลือง โดยใช้กระบวนการแบบต่อเนื่องและเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล การทดลองใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 5:1-40:1 อุณหภูมิ 240-340 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 12.5-50 นาทีและความดัน 10-40 เมกะพาสคัล จากผลการทดลองพบว่า ภาวะดีที่สุดสำหรับการใช้อุณหภูมิของปฏิกิริยาคงที่ที่อุณหภูมิ 310 องศาเซลเซียส ความดัน 35 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 40:1 และเวลา 25 นาที ได้รับร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพียง 77 เท่านั้น เนื่องจากเกิดการสลายตัวด้วยความร้อนของเมทิลเอสเทอร์ อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิของปฏิกิริยาเป็นลำดับขั้น (gradual heating) สามารถแก้ปัญหาการสลายตัวด้วยความร้อนของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัวได้ โดยจากการทดลองพบว่าภาวะดีที่สุดได้รับร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 96 ภาวะนี้เป็นการใช้อุณหภูมิเป็นลำดับขั้นที่เริ่มต้นจาก 100 องศาเซลเซียสไปจนถึง 320 องศาเซลเซียส

Imahara และคณะ (2008) ศึกษาเสถียรภาพทางความร้อนของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากกรดไขมันอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ขนาด 5 มิลลิลิตร การทดลองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 270-350 องศาเซลเซียสเวลา 5-60 นาทีและความดันมากกว่า 8.09 เมกะพาสคัล พบว่า เมทิลเอสเทอร์เสถียรที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียสและความดัน 17 เมกะพาสคัล ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสและความดัน 43 เมกะพาสคัล เมทิลเอสเทอร์บางส่วนเกิดการสลายตัวส่งผลให้ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ลดลงและเวลาที่เพิ่มขึ้นทำให้การสลายตัวมีการสลายตัวเพิ่มขึ้นเช่นกัน สำหรับเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากกรดไขมันไม่อิ่มตัวอันได้แก่เมทิลโอลิเอต (methyl oleate) และเมทิลไลโนลิเอต (methyl linoleate) สลายตัว

เนื่องจากความร้อนที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส นอกจากนี้แล้วจำนวนพันธะคู่ที่เพิ่มขึ้นในกรดไขมันไม่อิ่มตัวทำให้การสลายตัวด้วยความร้อนเพิ่มขึ้นด้วย

Quesada-Medina และคณะ (2011) ศึกษาการสลายตัวทางความร้อน (thermal decomposition) ของเมทิลเอสเทอร์ในระหว่างการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ขนาด 83 มิลลิลิตร การทดลองเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 250-350 องศาเซลเซียส ความดัน 12-43 เมกะพาสคัล เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 15-90 นาทีและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันถั่วเหลือง 43:1 จากการทดลองพบว่าการสลายตัวด้วยความร้อนของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากกรดไขมันไม่อิ่มตัวเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส(ความดัน 26 เมกะพาสคัล)และการสลายตัวรุนแรงมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้น สำหรับเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากกรดไขมันอิ่มตัวมีการสลายตัวด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส(ความดัน 43 เมกะพาสคัล)

Olivares-Carrillo และคณะ(2011) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ขนาด 83 มิลลิลิตร การทดลองใช้อุณหภูมิ 250-350 (12-43 เมกะพาสคัล) เวลาที่ใช้ในปฏิกิริยา 15-90 นาทีและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันถั่วเหลือง 43:1 ภาวะดีที่สุดที่ทำให้การเปลี่ยนไตรกลีเซอร์เป็นเมทิลเอสเทอร์มากที่สุดอยู่ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส ความดัน 35 เมกะพาสคัลและเวลา 60 นาที ได้รับปริมาณเมทิลเอสเทอร์ 84 เปอร์เซ็นและมีมอนอกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์เหลืออยู่อย่างละ 8.1 เปอร์เซ็นต์ แม้ว่าอุณหภูมิและเวลาเพิ่มขึ้นและทำให้ปริมาณของกลีเซอไรด์ลดลงแต่ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ไม่เพิ่มขึ้นเนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนของเมทิลเอสเทอร์

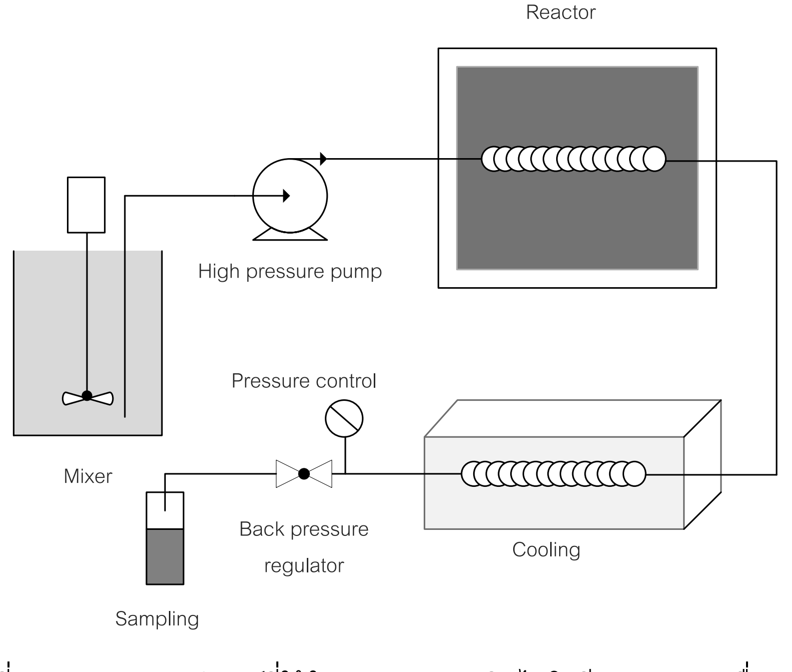
บทที่ 3

เครื่องมือและการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองในห้องปฏิบัติการ เพื่อศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันปาล์มและน้ำมันปาล์มใช้แล้ว และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ พร้อมทั้งทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงจากน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากภาวะที่เหมาะสม

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องจากน้ำมันปาล์มและน้ำมันปาล์มใช้แล้วประกอบไปด้วย เครื่องผสมสาร (Mixer) ปั๊มแรงดันสูง (High pressure pump) เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Tubular flow reactor) ที่มีขนาดความยาวเท่ากับ 90 เมตร ให้ความร้อนโดยใช้เกลือหลอมเหลวและใช้ตัวควบคุมความดัน (Back-pressure regulator) ดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง

3.1.1 เครื่องผสมสาร (Mixer)

เครื่องผสมสารประกอบไปด้วยถังกวนและเครื่องกวน ถังกวนมีขนาด 3 ลิตรและมีบัฟเฟอร์ 4 อันติดอยู่ภายในถังกวน เครื่องกวนประกอบด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar) ขนาด 2 นิ้วและเครื่องกวน (Stirrer) ดังรูปที่ 3.2

รูปที่ 3.2 เครื่องผสมสาร

3.1.2 ปั๊มแรงดันสูง (High pressure pump)

ปั๊มแรงดันสูงรุ่น P200 จากบริษัท Thar technology อัตราการป้อนสารสูงสุดเท่ากับ 200 กรัมต่อนาที (อัตราการไหลสูงสุดเท่ากับอัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์เหลวซึ่งมีความหนืดต่ำกว่าน้ำมันปาล์มและเอทานอลมาก) สามารถทำความดันสูงสุดเท่ากับ 600 บรรยากาศ

รูปที่ 3.3 ปั๊มแรงดันสูง

3.1.3 เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลทำมาจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิมเบอร์ 316 เส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 1/8 นิ้ว หนา 0.028 นิ้ว ทนแรงดันได้สูงสุดเท่ากับ 8,500 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ยาว 90 เมตร มีปริมาตรรวมทั้งหมด 217 มิลลิลิตร

เครื่องปฏิกรณ์ได้รับความร้อนจากอ่างเกลือหลอมเหลว อ่างเกลือหลอมเหลวมีส่วนประกอบดังต่อไปนี้คือ ฝาและถังทำมาจากเหล็กกล้าไรสนิม เบอร์ 304 หนา 1 มิลลิลิตร ถังมีเส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 30 เซนติเมตร สูง 30 เซนติเมตร ถังเกลือได้รับความร้อนจากเครื่องทำความร้อนไฟฟ้าแบบทรงกระบอกหุ้มเซรามิกจากภายนอกถัง โดยต่อกับชุดควบคุมอุณหภูมิและหุ้มฉนวนทำมาจากใยเซรามิกหนา 10 เซนติเมตร ภายในอ่างบรรจุเกลือ 3 ชนิด ได้แก่ โพแทสเซียมไนเตรต(KNO_3) โซเดียมไนไตรต์($NaNO_2$)และโซเดียมไนเตรต($NaNO_3$) ในอัตราส่วน 6:5:1 โดยน้ำหนัก น้ำหนักของเกลือรวม 24 กิโลกรัม ขณะที่หลอมเหลวเกลือมีการผ่านอากาศเข้าไปด้านล่างของอ่างเกลือเพื่อให้เกลือหลอมเหลวไหลเวียนส่งผลให้อุณหภูมิภายในอ่างเกลือใกล้เคียงกัน โดยมีเทอร์โมคัปเปิล 2 ชุดทำหน้าที่วัดอุณหภูมิภายในอ่างเกลือหลอมเหลวและเครื่องทำความร้อน

3.1.4 อุปกรณ์หล่อเย็น (Cooling bath)

อุปกรณ์หล่อเย็นประกอบด้วยท่อเหล็กกล้าไร้สนิมเบอร์ 316 เส้นผ่านศูนย์กลางเท่ากับ 1/8 นิ้ว หนา 0.028 นิ้ว ยาว 3 เมตร โดยแช่อยู่ในอ่างน้ำเพื่อลดอุณหภูมิและหยุดปฏิกิริยา ทั้งยังป้องกันอันตรายที่อาจจะเกิดกับตัวควบคุมความดันและตัวกรองอีกด้วย

3.1.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph, GC)

เครื่องโครมาโทกราฟรุ่น GC-14B SPL จากบริษัท Shimazdu เป็นเครื่องมือที่ใช้วัดร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ โดยใช้ Capillary column รุ่น DB-Wax ที่มีความยาว 30 เมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร จากบริษัท J&W โดยใช้วัฏภาคนิ่ง (Stationary phase) เป็น Polyethylene glycol (PEG) หนา 0.25 ไมโครเมตร โดยใช้ FID (Flame Ionization Detector) เป็นดีเทคเตอร์และช่วงอุณหภูมิที่สามารถใช้ได้คือ 20-250 องศาเซลเซียส ตารางที่ 3.1 แสดงภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์หาร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์

รูปที่ 3.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

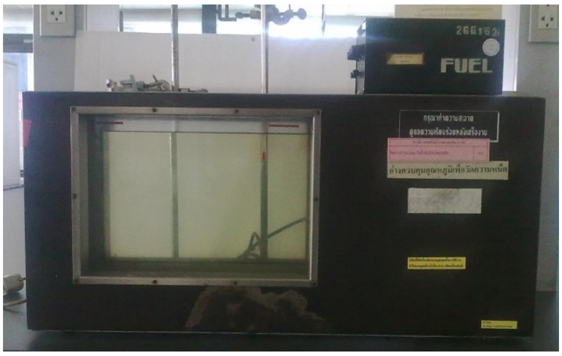
3.1.6 เครื่องระเหยแบบหมุน

เครื่องระเหยแบบหมุนรุ่น Labarota 4003 ยี่ห้อ Heildolph สำหรับระเหยเอทานอลออกจากไบโอดีเซล ดังแสดงในรูปที่ 3.7

รูปที่ 3.7 เครื่องระเหยแบบหมุน

3.1.7 เครื่องวัดความหนืด

เครื่องวัดความหนืด เป็นเครื่องวัดความหนืดด้วย Capillary Viscometer วัดความหนืดโดยให้ตัวอย่างไหลผ่าน Capillary และจับเวลาการไหลจากขีดบนของกระเปาะจนถึงขีดล่างของกระเปาะ แสดงดังรูปที่ 3.8



รูปที่ 3.8 เครื่องวัดความหนืด

3.1.8 เครื่องวัดความถ่วงจำเพาะ

การวัดความถ่วงจำเพาะ API โดยวิธีไฮโดรมิเตอร์ (Hydrometer method) วิธีการนี้ครอบคลุมการหาความหนาแน่น (Density) ความถ่วงจำเพาะ (Gravity) และความถ่วงจำเพาะ API (API Gravity) ของน้ำมันดิบ ผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียมและส่วนผสมของน้ำมันปิโตรเลียม

กับของเหลวที่ไม่ใช่ปิโตรเลียม เครื่องมือที่ใช้เรียกว่า ไฮโดรมิเตอร์ เมื่อทราบหนึ่งค่าสามารถคำนวณค่าที่เหลือได้

3.1.9 เครื่องวัดค่าความร้อน

เครื่อง Parr 1341 Bomb Calorimeter เป็นเครื่องมือสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณความร้อนของสารอินทรีย์ที่เกิดการเผาไหม้สมบูรณ์ ซึ่งเป็นระบบปิดจึงไม่มีการสูญเสียความร้อน (adiabatic) อุณหภูมิวัดด้วยเทอร์โมมิเตอร์ที่ละเอียดถึง 0.0001°C

รูปที่ 3.9 เครื่องวัดค่าความร้อน

3.1.8 เครื่องวัดจุดวาบไฟ

เครื่องวิเคราะห์จุดวาบไฟแบบ Pensky Martens opened Cup Tester วิธีทดสอบที่มีของเหลวที่มีจุดวาบไฟ ดังรูปที่ 3.10

รูปที่ 3.10 เครื่องวัดจุดวาบไฟ

3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.2.1 น้ำมันปาล์มโอเลอิน (RPO) จากบริษัท *มรกต*อินดัสตรี้ส์ จำกัด

3.2.2 น้ำมันปาล์มใช้แล้ว (UPO)

3.2.3 เอทานอล (Ethanol commercial grade, 96%)

3.2.4 เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Methyl heptadecanoate)

3.2.5 นอร์มอลเฮปเทน (n-heptane)

3.2.6 ปิโตรเลียมอีเทอร์

3.2.7 โบรอนไตรฟลูออไรด์/เมทานอล

3.3 การดำเนินการทดลอง

3.3.1 ผสมน้ำมันปาล์มหรือน้ำมันปาล์มใช้แล้วกับเอทานอลตามอัตราส่วนที่กำหนด และให้ความร้อนกับถังเกลือหลอมเหลวอุณหภูมิได้ตามที่ต้องการ

3.3.2 เมื่อได้อุณหภูมิตามที่กำหนดจึงป้อนสารผสมระหว่างเอทานอลกับน้ำมันพืชตามอัตราการไหลที่กำหนดด้วยปั๊มแรงดันสูง

3.3.3 เมื่ออัตราการไหลของสารขาเข้าและขาออกใกล้เคียงกัน เพิ่มความดันของระบบด้วยการปรับหมุนวาล์ว เมื่อความดันของระบบคงที่และได้ค่าตามที่ต้องการแล้วปล่อยให้ระบบเข้าสู่สถานะคงตัว (Steady state) เวลาประมาณหนึ่งชั่วโมงครึ่ง ทำการเก็บตัวอย่างประมาณ 10-15 นาทีทุกการทดลองและได้ปริมาณสารตัวอย่างประมาณ 30-50 มิลลิลิตร

3.3.4 นำสารตัวอย่างที่ได้จากการทดลองไปประเหยเอทานอลออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ความดัน 100 มิลลิบาร์และเวลา 15 นาที แล้วนำไปหาร้อยละผลได้ของเอทิสเอสเทอร์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟ

ตารางที่ 3.1 ภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟสำหรับการวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์

Condition	Value
Carrier Gas (He) Flow rate	1.0 ml/min
Make Up Gas (He) Pressure	80 kPa
Hydrogen and Air Pressure (For FID)	60 and 10 kPa
Detector Temperature	250^{o}C
Spilt Ratio	1:20
Injection Temperature	250^{o}C
Inject Volume	0.2 µL
Column Initial Temperature	180^{o}C
Temperature Program Rate	10^{o}C/min hold 5 min
Column Final Temperature	200^{o}C

3.4 การวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์

สารตัวอย่างที่ได้จากการทดลองนำมาวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (GC) รุ่น GC-14B SPL จากบริษัท Shimazdu ซึ่งภาวะที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1 เนื่องจากน้ำมันปาล์มและน้ำมันปาล์มใช้แล้วมีองค์ประกอบของกรดไขมันโดยเฉลี่ยใกล้เคียงกันมาก การทำ Calibration curve ของเอทิลเอสเทอร์จึงใช้สารมาตรฐาน ซึ่งมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์เทียบเคียงกับปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชทั้งสองชนิด โดยใช้วิธีวิเคราะห์แบบ Internal standard ในการหาปริมาณของเอทิลเอสเทอร์ โดย Internal standard ที่ใช้คือสารเมทิลเฮปตะเดคาโนเอต ($C_{18}H_{36}O_2$) และนอร์มอลเฮปเทน (n-heptane) เป็นตัวทำละลาย ตัวอย่างโครมาโทกราฟที่ได้แสดงในภาคผนวก ข

3.5 การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิง

ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากภาวะที่เหมาะสมนำมาวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงตามค่ามาตรฐาน ASTM ที่แสดงไว้ในตารางที่ 3.2 และรายละเอียดของวิธีการวิเคราะห์แสดงในภาคผนวก ก

ตารางที่ 3.2 มาตรฐานการวิเคราะห์สมบัติของไบโอดีเซล

สมบัติ	มาตรฐาน ASTM	ค่ามาตรฐาน
ค่าความหนืด (Kinetic Viscosity)	D445	3.5-5 mm^2/s
ความถ่วงจำเพาะ API (API Gravity)	D1298	0.86-0.90 g/cm^3
ค่าความร้อน (Heating Value)	D240	-
จุดวาบไฟ (Flash Point)	D93	สูงกว่า 120 ^{o}C
ค่าดัชนีซีเทน (Cetane Index)	D976	51

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้วในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตอย่างต่อเนื่องโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบท่อไหล ปัจจัยที่ศึกษาได้แก่ อุณหภูมิ เวลา ความดันและอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืช ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

4.1 องค์ประกอบของน้ำมันพืชตัวอย่าง

จากการวิเคราะห์ตามมาตรฐานของ AOCS Ce 2-66 เพื่อหาชนิดและปริมาณของกรดไขมันในน้ำมันพืชตัวอย่างทั้งสองชนิดดังตารางที่ 4.1 พบว่า น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้วมีองค์ประกอบของกรดไขมันเหมือนกัน องค์ประกอบหลักได้แก่ กรดปาล์มิติก กรดโอเลอิกและกรดลิโนเลอิก แต่น้ำมันปาล์มใช้แล้วเป็นน้ำมันปาล์มได้จากร้านไก่ทอดทำให้ได้รับกรดไขมันจากไขมันไก่ส่งผลให้ปริมาณของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบเปลี่ยนไป จากตาราง 2.3 พบว่าไขมันไก่มีองค์ประกอบหลัก ได้แก่ กรดปาล์มิติก 21.00 เปอร์เซ็น กรดโอเลอิก 48.50 เปอร์เซ็นและกรดลิโนเลอิก 17.30 เปอร์เซ็น ปริมาณของกรดไขมันของน้ำมันปาล์มใช้แล้วจึงต่างจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ มวลโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้วมีค่าเท่ากับ 928 และ 914 ตามลำดับ สมบัติค่าวิกฤตของน้ำมันปาล์มทั้งสองชนิดแสดงในภาคผนวก ค.

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบของน้ำมันปาล์มและน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

Fatty acid	Carbon Number	Degree of Unsaturated	MW	RPO Wt%	UPO wt%
Lauric acid	12	0	170	0.46	0.83
Myritic acid	14	0	198	1.22	1.24
Palmitic acid	16	0	226	47.94	42.41
Stearic acid	18	0	252	4.23	2.34
Oleic acid	18	1	251	37.00	41.46
Linoleic acid	18	2	250	9.15	14.16
Molecular weight				928	914

4.2 สมบัติของน้ำมันพืช

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชสองชนิดคือ น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว จากตารางที่ 4.2 แสดงสมบัติน้ำมันปาล์มทั้งสองชนิดและน้ำมันดีเซลซึ่งจะเห็นว่า ค่าความหนืดของน้ำมันปาล์มทั้งสองชนิดมีค่ามากกว่าน้ำมันดีเซลมากทำให้การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงจะเป็นอุปสรรคสำคัญต่อระบบหัวฉีด และน้ำมันปาล์มใช้แล้วมีค่าความหนืดมากกว่าน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์เนื่องจากมีสิ่งเจือปนจำพวกแป้งซึ่งเป็นสารโมเลกุลขนาดใหญ่ทำให้ค่าความหนืดสูงขึ้น ส่วนค่าความร้อนของน้ำมันพืชทั้งสองชนิดมีค่าต่ำกว่าน้ำมันดีเซล จุดวาบไฟของน้ำมันพืชทั้งสองชนิดมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลแสดงให้เห็นว่าน้ำมันพืชจุดระเบิดยากเนื่องจากมีความสามารถในการระเหยต่ำ แต่จุดวาบไฟสูงถือเป็นข้อดีด้านความปลอดภัยในการเก็บรักษาและการขนส่ง ส่วนค่าไอโอดีนทำให้ทราบถึงความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันในน้ำมันพืช น้ำมันพืชที่มีค่าไอโอดีนสูงแสดงว่าองค์ประกอบที่เป็นกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวสูงซึ่งน้ำมันที่มีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวสูงทำให้เกิดพอลิเมอไรเซชันได้ง่าย ส่วนค่าความหนาแน่นสามารถบอกขนาดโมเลกุลได้ โดยสารที่มีโมเลกุลขนาดใหญ่จะมีความหนาแน่นสูง จากตารางที่ 4.3 น้ำมันปาล์มทั้งสองชนิดมีความหนาแน่นสูงกว่าเอทานอล เมื่อผสมกันสารทั้งสองชนิดจะแยกชั้นกันเนื่องจากสภาพความมีขั้วต่างกัน ทำให้สารทั้งสองชนิดไม่ทำปฏิกิริยากันในสภาวะปกติ เพื่อให้สารทั้งสองชนิดเกิดปฏิกิริยากันจึงจำเป็นต้องทำให้สารทั้งสองชนิดละลายเป็นเนื้อเดียวกันด้วยการลดความมีขั้วของสารทั้งสองชนิด

ตารางที่ 4.2 แสดงสมบัติน้ำมันพืชทั้งสองชนิดและน้ำมันดีเซล

สมบัติ	ดีเซลหมุนช้า	ดีเซลหมุนเร็ว	น้ำมันปาล์ม	น้ำมันปาล์มใช้แล้ว
ค่าความหนืด (mm/s^2)	4.10	5.32	31.80	45.00
ความถ่วงจำเพาะ (kg/m^3)	0.859	0.897	0.904	0.916
ค่าความร้อน (MJ/kg)	43.70	42.10	33.50	30.34
จุดวาบไฟ (^{o}C)	75	78	217	246
ค่าดัชนีซีเทน	54.25	46.24	34.30	N/A

N/A คือ ไม่มีข้อมูล

ตารางที่ 4.3 ความหนาแน่นของสาร

ชนิดของสาร	ความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร)
เอทานอล	0.879
น้ำมันปาล์ม	0.905
น้ำมันปาล์มใช้แล้ว	0.917

4.3 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

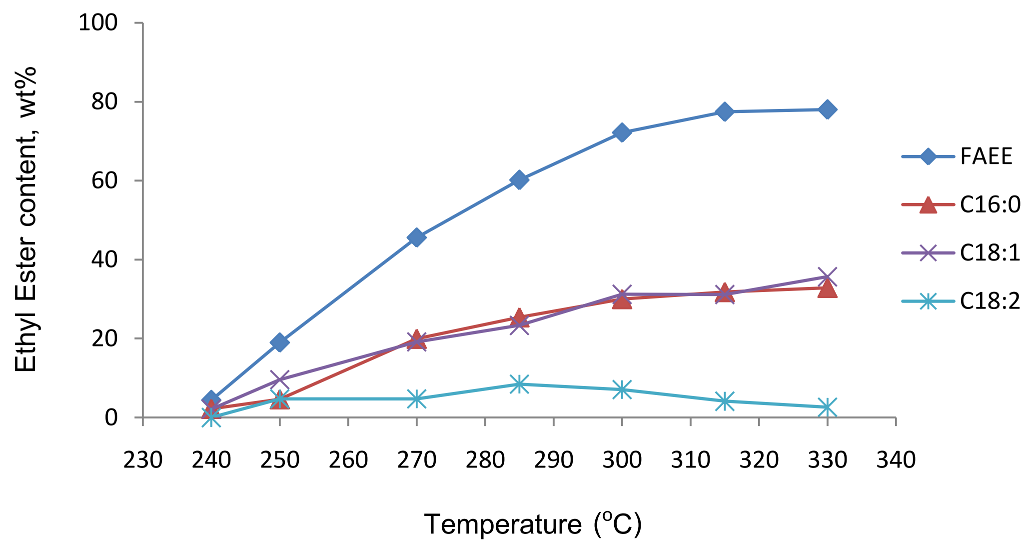
การศึกษาผลของอุณหภูมิของการผลิตเอทิลเอสเทอร์ในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้วเป็นสารตั้งต้น พิจารณาอุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 270-330 องศาเซลเซียส โดยให้อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืชคงที่เท่ากับ 30:1 อัตราการป้อนของสาร 3.5 มิลลิลิตรต่อนาทีและความดัน 20 เมกะพาสคัล

จากรูปที่ 4.1 แสดงผลของอุณหภูมิของปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์โดยใช้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้น เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนของเอทานอลลดลง [วิศนี, 2552] ส่งผลให้เอทานอลเกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้นและเกิดเป็นเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น อุณหภูมิต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียสร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์มีอัตราการเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิอย่างรวดเร็ว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียสร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์มีอัตราการเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิเพียงเล็กน้อยและเริ่มคงที่เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 315 องศาเซลเซียส ที่อุณหภูมิ 300 315 และ 330 องศาเซลเซียสได้รับร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ 72.18 77.43 และ 77.97 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาชนิดของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้รับ พบว่าได้รับร้อยละผลได้ของเอทิลปาล์มิเตต (ethyl palmitate, C16:0) และเอทิลโอลิเอต (ethyl oleate C18:1) เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นแต่จะมีอัตราการเพิ่มขึ้นน้อยลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส ส่วนเอทิลลิโนลิเอต (ethyl linoleate, C18:1) จะได้รับเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น แต่ที่อุณหภูมิเกิน 300 องศาเซลเซียสกลับพบว่าร้อยละผลได้ของเอทิลลิโนลิเอตลดลง เนื่องจากการสลายตัวทางความร้อน (thermal decomposition) จึงทำให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้รับมีอัตราการเพิ่มขึ้นน้อยลงที่อุณหภูมิมากกว่า 300องศาเซลเซียสและคงที่ที่มากกว่า 315 องศาเซลเซียส

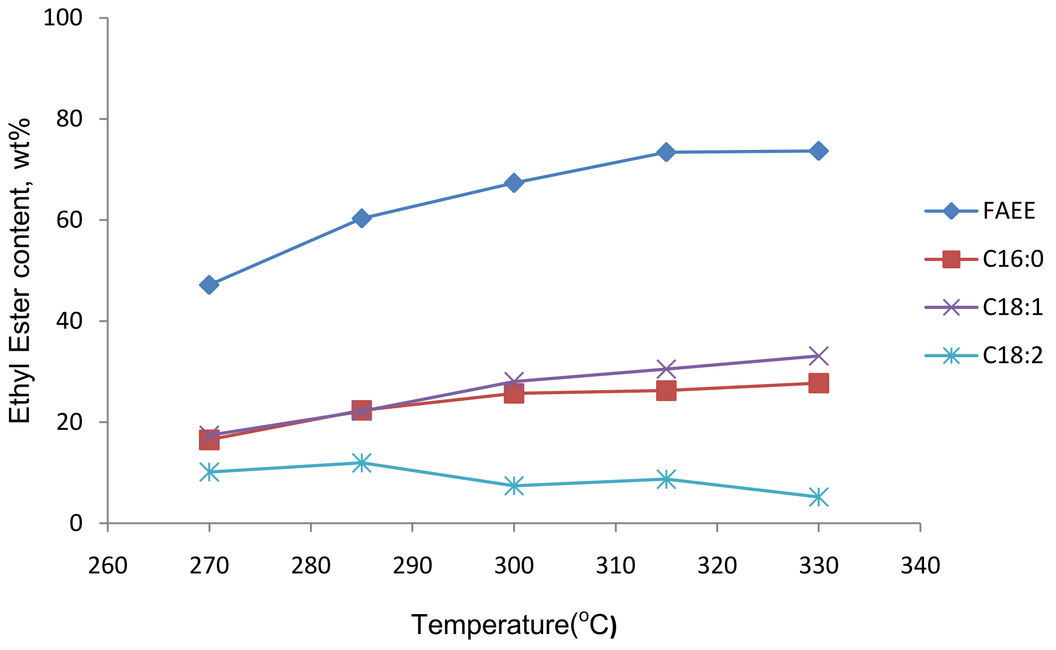
จากรูปที่ 4.2 แสดงผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์โดยใช้น้ำมันปาล์มใช้แล้วเป็นสารตั้งต้น การทดลองใช้ภาวะเดียวกับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ จากกราฟ

พบว่าเมื่ออุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทำให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นและร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้รับคงที่ที่อุณหภูมิมากกว่า 315 องศาเซลเซียสซึ่งมีผลเช่นเดียวกับผลของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ที่อุณหภูมิ 300 315 และ 330 องศาเซลเซียส ได้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ 67.30 73.43 และ 73.68 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาผลของร้อยละผลได้ของเอทิลปาล์มิเตต เอทิลโอลิเอตและเอทิลลิโนลิเอต พบว่าร้อยละผลได้ของเอทิลปาล์มิเตตและเอทิลโอลิเอตเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ส่วนร้อยละผลได้ของเอทิลลิโนลิเอตที่ได้รับเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น แต่เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียสทำให้ร้อยละผลได้ของเอทิลลิโนลิเอตลดลงเนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนเช่นเดียวกับผลของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ทำให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์มีค่าคงที่เมื่ออุณหภูมิมากกว่า 315 องศาเซลเซียส

ซึ่งสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Silva และคณะ (2010) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันถั่วเหลือง พบว่า ได้รับร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น ซึ่ง Eun-Seok (2008) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มที่ผ่านการกลั่นในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น แต่การเพิ่มอุณหภูมิในการเกิดมากเกินไปก็ส่งผลเสีย อุณหภูมิมากกว่า 350 องศาเซลเซียสทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ลดลงเนื่องจากเมทิลเอสเทอร์เกิดการสลายตัวทางความร้อนโดย Imahara (2008) ศึกษาการสลายตัวทางความร้อน (thermal decomposition) ของเมทิลเอสเทอร์ในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต พบว่าเมทิลปาล์มิเตตและเมทิลสเตียเรตซึ่งเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากกรดไขมันอิ่มตัวเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเมทิลโอลิเอตและเมทิลลิโนลิเอตซึ่งเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากกรดไขมันไม่อิ่มตัวเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ โดยใช้อัตราการป้อนของสาร 3.5 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 20เมกะพาสคัลและอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30:1



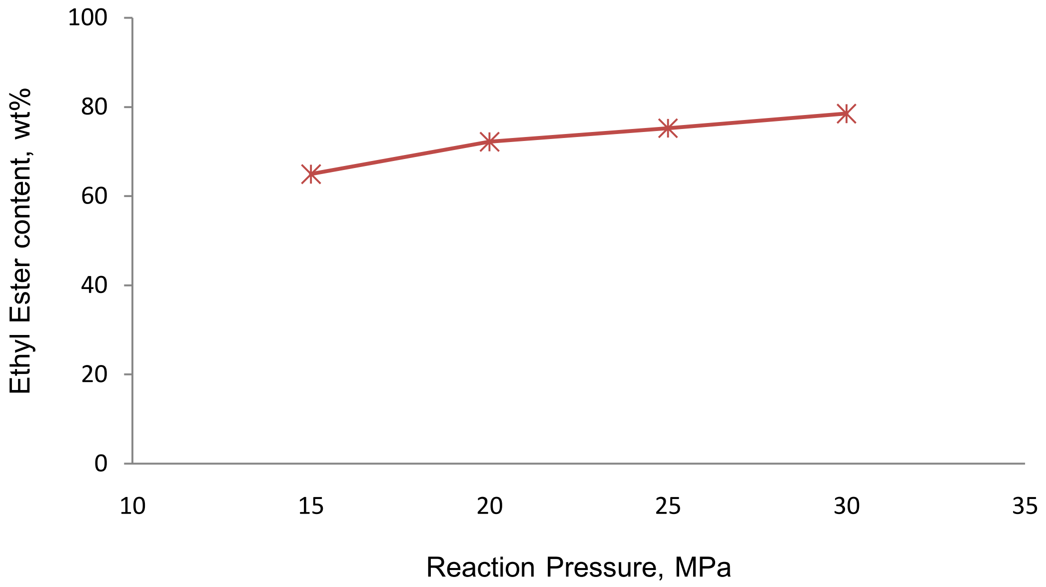
รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มใช้แล้ว โดยใช้อัตราการป้อนของสาร 3.5 มิลลิลิตรต่อนาที ความดัน 20เมกะพาสคัลและอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30:1

4.4 ผลของความดันของปฏิกิริยา

ความดันเป็นหนึ่งในหลายปัจจัยที่มีความสำคัญต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต เอทานอลมีอุณหภูมิวิกฤต 243.05 องศาเซลเซียสและความดัน 6.4 เมกะพาสคัล งานวิจัยนี้ศึกษาผลของความดันที่ใช้ในปฏิกิริยาของการผลิตไบโอดีเซลในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว พิจารณาที่ความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 15-30 เมกะพาสคัล อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 39 นาทีและอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืช 30:1

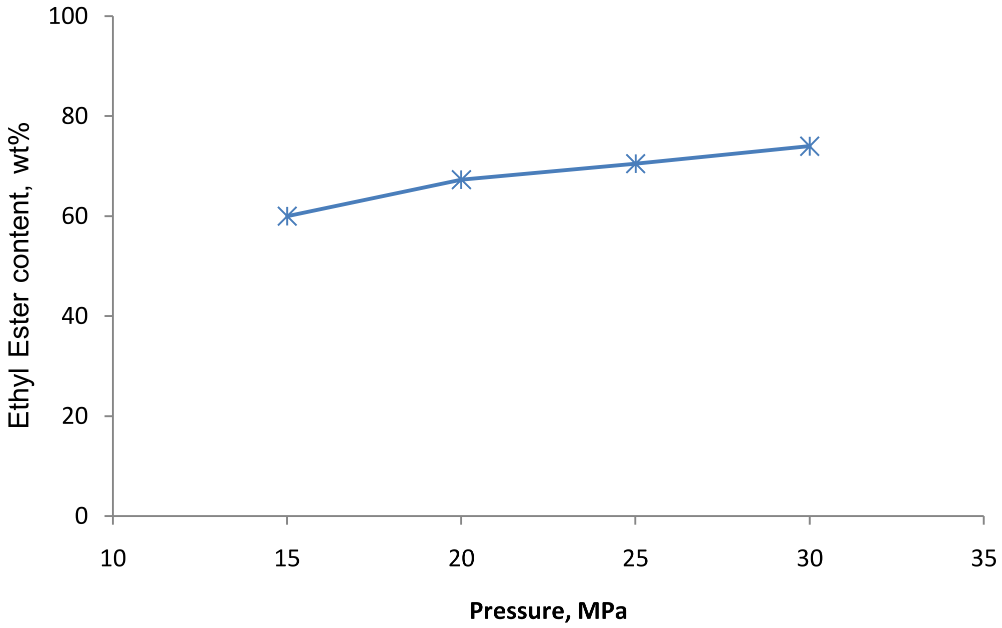
จากรูปที่ 4.3 แสดงผลของความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ที่ใช้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้น พบว่าเมื่อเพิ่มความดันในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น โดยความดันเท่ากับ 15 20 25 และ 30 เมกะพาสคัลได้รับร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ 64.93 72.18 75.23 และ 78.49 ตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มความดันทำให้ความหนาแน่นของสารผสมระหว่างน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์กับเอทานอลเพิ่มมากขึ้นและลดความเป็นขั้วของเอทานอลลงส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น

จากรูปที่ 4.4 แสดงผลของความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ที่ใช้น้ำมันปาล์มใช้แล้วเป็นสารตั้งต้น ผลการทดลองที่ได้มีแนวโน้มเหมือนกับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์เมื่อเพิ่มความดันในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเอร์เพิ่มขึ้น โดยความดันเท่ากับ 15 20 25 และ 30 เมกะพาสคัลได้รับร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ 60.05 67.30 70.50 และ 72.80 ตามลำดับ



รูปที่ 4.3 ผลของความดันต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ โดยใช้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนของสาร 3.5 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30:1

ผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Silva และคณะ (2010) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันถั่วเหลือง พบว่าเมื่อเพิ่มความดันส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นตามลำดับ จาก He และคณะ (2007) พบว่า การเพิ่มความดันทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น โดยร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 43 ที่ความดัน 10 เมกะพาสคัล เป็น 73 ที่ความดัน 23 เมกะพาสคัล แต่ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้นเมื่อเพิ่มความดันมากกว่า 23 เมกะพาสคัล Bunyakiat และคณะ (2006) พบว่า การเพิ่มความดันที่ภาวะเหนือวิกฤตมีผล เพียงเล็กน้อยต่อร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เนื่องจากการเพิ่มความดันจาก 10 ถึง 19 เมกะพาสคัล ได้รับร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ 65.82 และ 67.64 ตามลำดับ การใช้ความดันมากกว่า 20 เมกะพาสคัลไม่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากได้รับร้อยละผลได้เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยและอุปกรณ์ที่ใช้มีราคาแพง [Silva et.al, 2010]



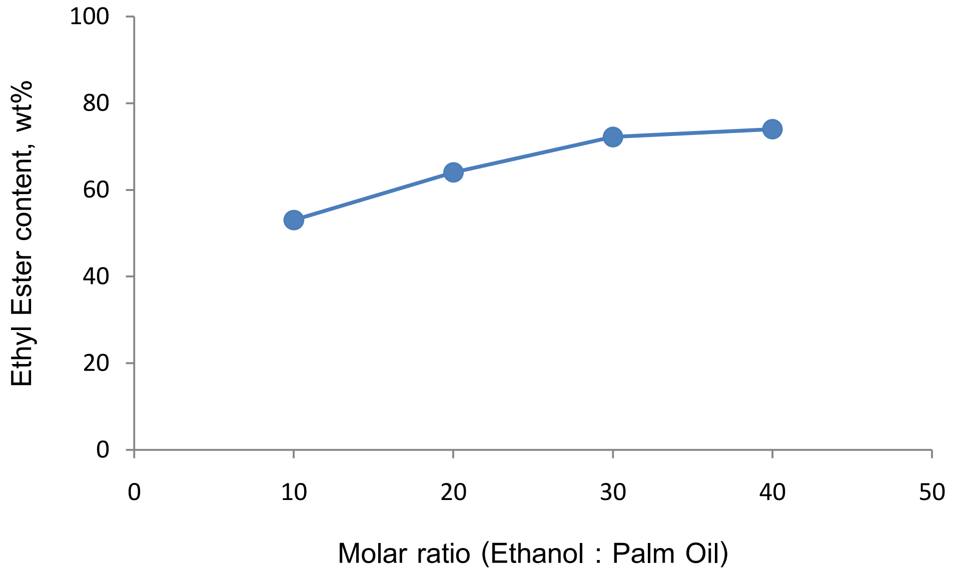
รูปที่ 4.4 ผลของความดันต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มใช้แล้ว โดยใช้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนของสาร 3.5 มิลลิลิตรต่อนาที และอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30:1

4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืช

การศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืชที่ส่งผลต่อการผลิตเอทิลเอสเทอร์ในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้วเป็นสารตั้งต้น พิจารณาอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืชที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 10:1-40:1 โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราการป้อนของสาร 3.5 มิลลิลิตรต่อนาทีและความดัน 20 เมกะพาสคัล

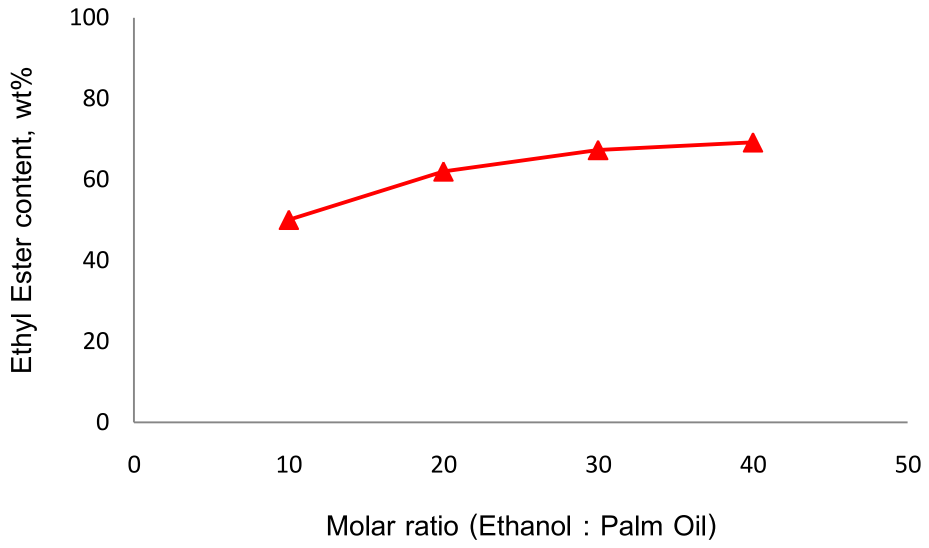
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันต้องการอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลต่อไตรกลีเซอไรด์ 3:1 ตามทฤษฎี แต่สำหรับปฏิกิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตนั้นต้องการเอทานอลมากเกินพอเพื่อผลักสมดุลของปฏิกิริยาไปข้างหน้าและเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเอทานอล จากรูปที่ 4.5 เป็นผลการทดลองที่แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มทำให้ได้รับร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น อัตราส่วนโดยโมล 10:1 20:1 และ 30:1 ได้รับ

ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ 53.18 62.02 และ 67.30 แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลเป็น 40:1 ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ที่ได้เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อย เนื่องจากปริมาณของเอทานอลมากเกินพอจึงไม่มีผลต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์



รูปที่ 4.5 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์โดยใช้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราการป้อนของสาร 3.5 มิลลิลิตรต่อนาที

จากรูปที่ 4.6 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มใช้แล้วที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ พบว่า การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มใช้แล้วมากขึ้นทำให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย แต่ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มเล็กน้อยเมื่ออัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มใช้แล้วมากกว่า 30:1 ซึ่งมีผลเช่นเดียวกับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์



รูปที่ 4.6 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มใช้แล้วต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์โดยใช้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราการป้อนของสาร 3.5 มิลลิลิตรต่อนาที

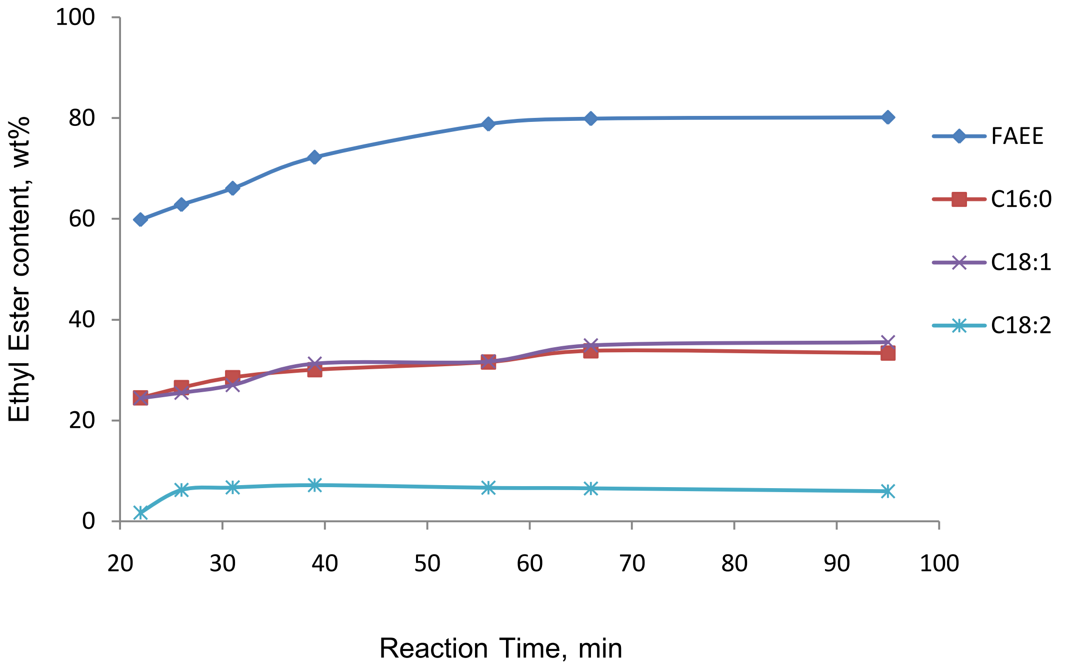
ผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Silva และคณะ (2010) ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันถั่วเหลืองต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันถั่วเหลืองทำให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น และที่อัตราส่วน 40:1 ได้รับร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์มากที่สุด จาก Hawash และคณะ (2009) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันจากสบู่ดำ พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำทำให้ได้รับปริมาณของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น Song และคณะ ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันปาล์ม พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มทำให้ได้รับปริมาณของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลมากเกินไปแต่ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์คงที่ พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืชที่เหมาะสมคือ 33:1 [Tan et.al, 2010] และ 40:1 [Silva et.al, 2007] ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองที่ได้ในงานวิจัยนี้

4.6 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาของการผลิตเอทิลเอสเทอร์ในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้น้ำมันปาล์มและน้ำมันปาล์มใช้แล้วเป็นสารตั้งต้น พิจารณาเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในช่วง 20-30 นาที โดยที่ให้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืช 30:1 และความดัน 20 เมกะพาสคัล

ดังรูปที่ 4.7 แสดงผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ จากผลการทดลองพบว่าการใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาจาก 22 นาทีไปจนถึง 54 นาทีส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากน้ำมันพืชกับเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตมีเวลาในการสัมผัสกันมากขึ้น โดยที่เวลา 31 39 และ 56 นาที ได้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ 66.05 77.05 และ 78.8 ตามลำดับ แต่เมื่อให้เวลาของการเกิดปฏิกิริยามากกว่า 54 นาทีทำให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์มีอัตราการเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเท่านั้น โดยที่เวลา 66 นาทีและ 95 นาที ได้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ 79.89 กับ 80.14 ตามลำดับ เนื่องจากที่เวลาของการเกิดปฏิกิริยามากกว่า 54 นาที ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเข้าสู่ภาวะสมดุลจึงทำให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์คงที่ เมื่อพิจารณาร้อยละผลได้ของเอทิลปาล์มิเตรต เอทิลโอลิเอตและเอทิลลิโนลิเอต พบว่า เอทิลปาล์มิเตรต เอทิลโอลิเอตและเอทิลลิโนลิเอตมีแนวโน้มเดียวกันคือร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น แต่ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ทั้งสามตัวมีแนวโน้มคงที่เมื่อเวลามากกว่า 54 นาที

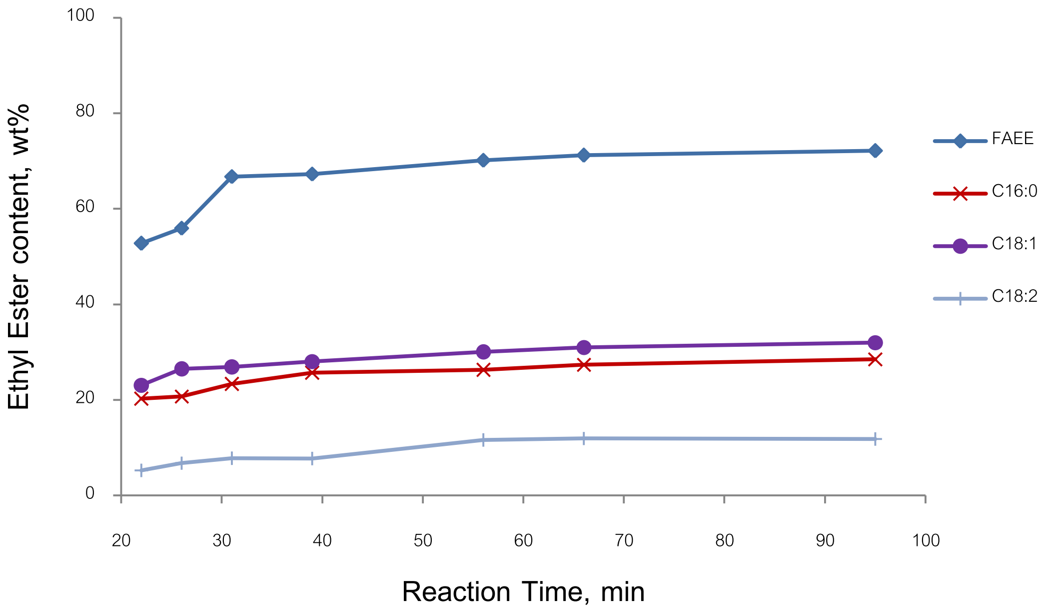
จากรูปที่ 4.8 แสดงถึงผลของเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มใช้แล้ว ผลของน้ำมันปาล์มใช้แล้วมีแน้วโน้มเดียวกับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ เมื่อให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นทำให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย โดยที่เวลา 31 39 และ 54 นาที ได้รับร้อยละเอทิลเอสเทอร์ 66.76 67.30 และ 70.17 ตามลำดับ แต่เมื่อให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า 54 นาที ทำให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์มีอัตราการเพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยเท่านั้น โดยที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเท่ากับ 66 และ 95 นาทีได้รับร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ 71.20 กับ 72.15 ตามลำดับ เมื่อพิจารณาเอทิลเอสเทอร์แต่ละชนิด พบว่าเอทิลปาล์มิเตต เอทิลโอลิเอตและเอทิลลิโนลิเอตมีแนวโน้มเดียวกันคือร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ทั้งสองชนิดเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น แต่ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์แนวโน้มคงที่เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า 54 นาที



รูปที่ 4.7 ผลของเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ โดยใช้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ 30:1 และความดัน 20 เมกะพาสคัล

ผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Silva และคณะ (2010) ศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ พบว่า การเพิ่มเวลาของการเกิดปฏิกิริยาส่งผลต่อค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์สูงขึ้นและได้รับร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์มากขึ้น จาก Quesada-Medina (2011) ศึกษาการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์ในระหว่างการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันถั่วเหลือง พบว่า ค่าการเปลี่ยน (conversion) ของไตรกลีเซอไรด์ในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตขึ้นกับอุณหภูมิและเวลาของการเกิดปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นจะใช้เวลาน้อยลงเพื่อทำให้ไตรกลีเซอไรด์เปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์อย่างสมบูรณ์ โดยที่ Imahara (2008) ศึกษาการสลายตัวทางความร้อน (thermal decomposition) ของเมทิลเอสเทอร์ในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต พบว่าเมทิลปาล์มิเตรตและเมทิลสเตียเรตซึ่งเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากกรดไขมันอิ่มตัวเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสและอัตราการสลายตัวเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ส่วนเมทิลโอลิเอตและเมทิลลิโนลิเอตซึ่งเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากกรดไขมันไม่อิ่มตัวเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เมื่อเวลาและจำนวนพันธะคู่ใน

โครงสร้างเพิ่มขึ้นทำให้อัตราการสลายตัวเพิ่มขึ้นด้วย Olivares-Carrillo และคณะ (2011) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันถั่วเหลือง พบว่า เมทิลเอสเทอร์ไม่มีการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 250 และ 275 องศาเซลเซียส แต่ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เมทิลเอสเทอร์ไม่มีการสลายตัวทางความร้อนเมื่อเวลาของการเกิดปฏิกิริยามากกว่า 75 นาที



รูปที่ 4.8 ผลของเวลาที่ใช้ในปฏิกิริยาต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มใช้แล้ว โดยใช้อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ 30:1 และความดัน 20 เมกะพาสคัล

4.7 ผลการศึกษาสมบัติของเอทิลเอสเทอร์

กรมธุรกิจพลังงานได้กำหนดมาตรฐานเชื้อเพลิงเพื่อกำหนดสมบัติของเชื้อเพลิง ซึ่งสมบัติทางเชื้อเพลิงเป็นสิ่งที่บ่งชี้ถึงผลกระทบของพลังงานที่มีต่อเครื่องยนต์ภายหลังการใช้ สมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลแสดงดังตารางที่ 2.6

ภาวะที่เหมาะสมของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์คือ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ 30:1 ความดัน 20 เมกะพาสคัลและเวลา 54 นาที เมื่อนำไบโอดีเซลที่ได้มาทดสอบสมบัติทางด้านเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลดังแสดงในตารางที่ 4.5

พบว่า สมบัติทางด้านเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันปาล์มได้แก่ จุดวาบไฟ ความหนาแน่น และค่าดัชนีซีเทนตรงตามเกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซล นอกจากความหนืดเท่านั้น อาจจะเป็นเพราะปริมาณของไตรกลีเซอไรด์ที่มีเหลืออยู่จึงทำให้ค่าความหนืดของน้ำมันไบโอดีเซลมีค่าสูงกว่ามาตรฐานเล็กน้อย

สภาวะที่เหมาะสมของน้ำมันปาล์มใช้แล้วคือ อุณหภูมิ 315 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ 30:1 ความดัน 20 เมกะพาสคัลและเวลา 39 นาที จากตารางที่ 4.5 พบว่า สมบัติทางด้านเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันปาล์มได้แก่ จุดวาบไฟ ความหนืด ความหนาแน่นและค่าดัชนีซีเทนตรงตามเกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซล

ตารางที่ 4.4 สมบัติของเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

สมบัติ	เอทิลเอสเทอร์		วิธีทดสอบ ASTM
	น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์	น้ำมันปาล์มใช้แล้ว	
ค่าความหนืด (mm/s^2)	5.50	4.55	D445
ความหนาแน่น (15.6/15.6 ^{o}C)	0.870	0.871	D1298
ค่าความร้อน(MJ/kg)	36.14	33.23	D240
จุดวาบไฟ(^{o}C)	175	176	D92
ค่าดัชนีซีเทน	52.74	52.46	D976

เมื่อเทียบสมบัติของไบโอดีเซลที่ได้กับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้วพบว่า กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสามารถปรับปรุงสมบัติของน้ำมันพืชทั้งสองให้ดีขึ้น ไบโอดีเซลที่ได้สามารถทดแทนการใช้น้ำมันดีเซลได้ การใช้ไบโอดีเซลโดยตรงจะเหมาะสมกับเครื่องยนต์ความเร็วรอบเร็วต่ำเนื่องจากค่าความร้อนของไบโอดีเซลที่ได้มีค่าต่ำกว่าน้ำมันดีเซล สำหรับเครื่องยนต์ความเร็วรอบสูงสามารถใช้ได้โดยการนำไบโอดีเซลผสมกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนต่างๆตามที่กรมธุรกิจพลังงานกำหนด

ตารางที่ 4.5 ผลการทดลองของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

ปัจจัย				ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ (wt%)
อุณหภูมิ (^{o}C)	ความดัน (MPa)	อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืช	เวลา (นาที)	
270	20	30	39	45.47
285	20	30	39	60.13
300	20	30	39	72.18
315	20	30	39	77.43
330	20	30	39	77.97
300	15	30	39	64.93
300	25	30	39	75.23
300	30	30	39	76.07
300	20	10	39	53.02
300	20	20	39	64.21
300	20	40	39	74.10
300	20	30	22	59.85
300	20	30	26	62.84
300	20	30	31	66.05
300	20	30	54	78.80
300	20	30	66	79.89
300	20	30	95	80.14

ตารางที่ 4.6 ผลการทดลองของน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

ปัจจัย				ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ (wt%)
อุณหภูมิ (^{o}C)	ความดัน (MPa)	อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืช	เวลา (นาที)	
270	20	30	39	47.15
285	20	30	39	60.30
300	20	30	39	67.30
315	20	30	39	73.43
330	20	30	39	73.68
300	15	30	39	60.50
300	25	30	39	70.50
300	30	30	39	72.80
300	20	10	39	50.10
300	20	20	39	62.30
300	20	40	39	69.20
300	20	30	22	52.76
300	20	30	26	55.97
300	20	30	31	66.76
300	20	30	54	70.17
300	20	30	66	71.20
300	20	30	95	72.15

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบผลการทดลองของงานวิจัยที่ผ่านมา

	Reactor	Vegetable oil	Condition	Ester Content wt%
Saka et.al, 2001	Batch	Rapeseed/Methanol	350°C, 1:42, 35 MPa,240s	95
Demirbas,2002	Batch	Cottonseed/Methanol	350°C, 1:41, 35 MPa,300s	95
Bunyakiat et.al., 2006	Continuous	Palm kernel/Methanol	350°C, 1:42, 19MPa	96
		Coconut/Methanol	350°C, 1:42, 19MPa	95
วิศนีย์, 2009	Continuous	Palm oil/ Methanol	350°C, 1: 29, 35 MPa,	81
Tan et.al., 2010	Batch	Palm oil/ Methanol	372°C, 1:40, 16 min	81.5
		Palm oil/ Ethanol	349°C, 1:33, 29 min	79.2
Silva et.al., 2010	Continuous	Soybean/ Ethanol	325°C, 1:20, 45 min, 20MPa	70
Vieitez et.al., 2008	Continuous	castor oil/ Ethanol	300°C, 20MPa, 0.8ml/min	75
Olivares et.al, 2011	Batch	Soybean/ Methanol	325°C, 60 min 35 MPa, 1:43	84
This study	Continuous	Refined palm oil/ Ethanol	300°C, 20MPa, 1:30, 95 min	80.14
		Used palm oil/ Ethanol	315°C, 20MPa, 1:30, 39 min	73.43

4.8 การเปรียบเทียบผลจากงานวิจัยที่ผ่านมา

จากตารางที่ 4.8 เป็นการเปรียบเทียบผลของการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตจากงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่ผ่านมา

จากงานวิจัยของ Carrillo และคณะ (2011) การใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่ำสามารถลดการสลายตัวทางความร้อนของไบโอดีเซลได้และการใช้อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาต่ำจะต้องใช้เวลานานขึ้นเพื่อให้ค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์มีค่ามากขึ้น

โดยภาพรวมผลการทดลองของงานวิจัยนี้มีผลที่สอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมาคือ อุณหภูมิ เวลา ความดันและอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืชมีผลต่อปฏิกิริยา แต่การเพิ่มอุณหภูมิมากเกินไปพร้อมกับให้เวลามากจนเกินไปทำให้เกิดผลลบต่อปริมาณการผลิตไบโอดีเซล

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้วที่อุณหภูมิ 270-330 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 30-60 นาที ความดัน 15-30 เมกะพาสคัลและอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืช 10:1-40:1 โดยศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์

5.1 สรุปผลการทดลอง

ก) จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืช พบว่า การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืชมีผลทำให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณเอทานอลส่งผลให้พื้นที่ผิวสัมผัสของการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและทำให้น้ำมันพืชรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกับแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตได้ดีขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงขึ้นแต่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืชที่มากเกินกว่า 40:1 ไม่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์

ข) จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิทำให้สารตั้งต้นละลายได้มากขึ้นและพลังงานจลน์ของสารตั้งต้นเพิ่มขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงขึ้น แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียสทำให้เอทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัวเกิดการสลายตัวทางความร้อน

ค) จากการศึกษาผลของความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา พบว่า การเพิ่มความดันของการเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความดันทำให้ความหนาแน่นของสารผสมในปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

ง) จากการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่าการเพิ่มเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากทำให้ค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์สมบูรณ์มากขึ้น แต่ที่อุณหภูมิเกินกว่า 300 องศาเซลเซียส การใช้เวลามากเกินไปทำให้ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากเกิดการสลายตัวของทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว

จ) ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตคือ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล เวลา 95 นาทีและอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ 30:1 ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มคือ อุณหภูมิ 315 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล เวลา 39 นาทีและอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ 30:1 สมบัติของไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้วเป็นไปตามมาตรฐานของไบโอดีเซล ยกเว้นค่าร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 การวัดอุณหภูมิ

การวัดอุณหภูมิใช้เทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิ 3 จุด ได้แก่ ที่เครื่องทำความร้อนเพื่อควบคุมความร้อน ภายในอ่างเกลือหลอมเหลวและภายในท่อที่จุดต่อระหว่างชุดทำให้อุ่นล่วงหน้าทั้งสองชุดกับเครื่องปฏิกรณ์ ผู้วิจัยขอเสนอว่าควรติดตั้งเทอร์โมคัปเปิลเพิ่มขาออกของเครื่องปฏิกรณ์ ภายในอ่างเกลือหลอมเหลวทั้งสอง ซึ่งจะทำให้สามารถตรวจสอบอุณหภูมิของการเกิดปฏิกิริยาที่แท้จริงได้และเครื่องอ่านอุณหภูมิควรใช้แบบการบันทึกค่าอัตโนมัติที่เวลาต่างๆเนื่องจากเป็นการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง

5.2.2 ระบบการวัดและควบคุมความดัน

สำหรับงานวิจัยนี้วัดความดันของระบบ 2 จุด คือ ขาเข้าและขาออกของเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งถือว่าเพียงพอต่อการศึกษา จากการทดลองสังเกตเห็นได้ว่าความดันของระบบมีค่าไม่คงที่ดังนั้นการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องควรใช้เครื่องอ่านความดันที่สามารถบันทึกค่าแบบอัตโนมัติที่เวลาต่างๆเพื่อทำให้ทราบค่าความดันที่เปลี่ยนแปลงไปในเวลาต่างๆ

5.2.3 การวัดและควบคุมอัตราการไหลของสารตั้งต้น

งานวิจัยนี้วัดอัตราการไหลขาออกด้วยการจับเวลาและชั่งน้ำหนัก ทำให้ค่าอัตราการไหลที่ได้ไม่ใช่ค่าจริงตลอดการทดลอง การวัดอัตราการไหลตลอดเวลาด้วยการจับเวลาและชั่งน้ำหนักมีความยุ่งยากในการทดลอง ดังนั้นจึงควรติดตั้งอุปกรณ์วัดอัตราการไหลเพื่อทำให้ทราบค่าอัตราการไหลที่เปลี่ยนแปลงไปในเวลาต่างๆ

5.2.4 การศึกษาทางด้านเศรษฐศาสตร์

เนื่องจากงานวิจัยนี้ศึกษาเฉพาะข้อเท็จจริงและความเป็นไปได้ทางวิทยาศาสตร์เท่านั้น ในทางปฏิบัติจริงจะต้องพิจารณาถึงข้อมูลทางด้านเศรษฐศาสตร์ด้วย ซึ่งจะทำให้ทราบถึงความเป็นไปได้ในเชิงพาณิชย์สำหรับการผลิตไบโอดีเซลในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

ธุรกิจพลังงาน,กรม. รายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552 ราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 126 ตอนพิเศษ 98ง หน้า 43-45. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : http://www/doeb.go.th [2556, กุมภาพันธ์ 5]

พรนิชา เทศวิรัช . การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตและกึ่งวิกฤตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่ง . วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2553

เรืองวิทย์ สว่างแก้ว. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์ระดับนำร่อง . วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547

เรืองวิทย์ สว่างแก้ว. การศึกษาพารามิเตอร์ของการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ . วิทยานิพนธ์ปริญญาดุษฎีบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2553

วิศนี สัตยานนท์. การผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องจากน้ำมันพืชในเมทานอลและไอโซโพรพานอลภาวะเหนือวิกฤต . วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552

สถาบันส่งเสริมการสอนวิทยาศาสตร และเทคโนโลยี . พลังงานทดแทน : ไบโอดีเซล .[ออนไลน์]. แหล่งที่มา : http://chemistry.ipst.ac.th [2556, มกราคม 20]

สุกัญญา มากมี . การทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบต่ อเนื่อง. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545

สุภาพร ฉิ้นฉิ้ว. การแยกเอทานอล-น้ำโดยวิธีเพอแวปพอเรชันและการดูดซับ. วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ , 2549 [ออนไลน์]. แหล่งที่มา http://kb.psu.ac.th/psukb/handle/2553/2603 [2556, มีนาคม 12]

สุภาพร สุทธิภักดี . ผลของตัวทำลายร่วมต่อการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต . วิทยานิพนธ์ปริญญามหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2550

สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน . ไบโอดีเซล พ.ศ. 2550 [ออนไลน์] แหล่งที่มา: http://www.eppo.go.th [2556, มกราคม 25]

ภาษาอังกฤษ

Anand, K., Ranjan, A., Mehta, P.S. Predicting the Density of Straight and Processed Vegetable Oils from Fatty Acid Composition. Energy Fuels. 24 (2010):3262-3266.

Balat, M. Biodiesel Fuel Production from Vegetable Oils via Supercritical Ethanol Transesterification. Energy Sources. Part A, 30 (2008):429-440.

Bazaev, A.R., Abdulagatov, I.M., Bazaev, E.A., Abdurashidova, A. PVT Measurements for Pure Ethanol in the Near-Critical and Supercritical Regions. International Journal of Thermophysics, 28, 1(2007).

Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R., Ngamprasertsith, S. Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol. Energy & Fuels. 20(2006):812-817.

Choi, C.S., Kim, J.W., Jeong, C.J., Kim, H., Yoo, K.P. Transesterification kinetics of palm olein oil using supercritical methanol. The journal of Supercritical Fluids. 58(2011): 365-370.

Demirbas, A., Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. Energy Conversion and Management. 43(2002):2349-2356.

Hawash, S., Kamal, N., Zaher, F., Kenawi, O., Diwani, G. Biodiesel fuel from Jatropha oil via non-catalytic supercritical methanol transesterification. Fuel. 88 (2009): 579-582.

He, H., Wang, T., Zhu, S. Continuous production of biodiesel fuel from vegetable oil using supercritical methanol process. Fuel. 86(2007):442-447.

Imahara, H., Minami, E., Hari, S., Saka, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. Fuel. 87 (2008):1-6.

Kusdiana, D., Saka, S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. Bioresource Technology. 91 (2004):289-295.

Lakshmi, Ch., Viswanath, K., Venkateshwar, S., Satyavathi, B. Mixing characteristics of the oil–methanol system in the production of biodiesel using edible and non-edible oils. . Fuel Processing Technology. 92(2011):1411-1417.

Lam, M.K., Lee K.T., Mohamed A.R. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. Biotechnology Advances. 28(2010): 500–518.

Olivares-Carrillo, P., Quesada-Medina, J. Synthesis of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a one-step catalyst-free process in batch reactor. The journal of Supercritical Fluids. 58 (2011):378-384

Patil, P., Deng, Sh., Rhodes, J.I., Lammers, P.J. Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes. Fuel. 89 (2010):360-364.

Quesada-Medina, J., Olivares-Carrillo, P. Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. The journal of Supercritical Fluids. 56 (2011):56-63.

Saka, S., Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. Fuel. 80 (2001):225-231.

Sawangkeaw, R., Bunyakiat, K., Ngamprasertsith, S. Continuous production of biodiesel with supercritical methanol: Optimization of a scale-up plug flow reactor by response surface methodology. Fuel Processing Technology. 92(2011):2285-2292.

Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. Journal of the Brazilian Chemical Society. 9(1998):199-210.

Silva, C., Corazza, F.C., Oliveira, J.V., Filho, L.C. Continuous production of soybean biodiesel with compressed ethanol in a microtube reactor. Fuel Processing Technology.91(2010):1274-1281.

Silva, C., Weschenfelder, T.A., Rovani, S., Corazza, F.C., Corazza, M.L., Dariva, C., Oliveira, J. Continuous Production of Fatty Acid Ethyl Esters from Soybean Oil in Compressed Ethanol. Industrial & Engineering Chemistry Research. 46(2007),5304-5309.

Song, E.S., Lim, J.W., Lee, H.S., Lee, Y.W. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol. The journal of Supercritical Fluids. 44(2008):356-363.

Tan, K.T., Gui, M.M., Lee, K.T., Mohamed, A.R. An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production. The journal of Supercritical Fluids. 53(2010):82-87.

Tan, K.T., Lee, K.T., Mohamed, A .R. Potential of waste palm cooking oil for catalyst-free biodiesel production. Energy. 36 (2011):2085-2088.

Vieitez, I., Silva, C., Borges, G.R., Corazza, F.C., Oliveira, J.V., Grompone, M.A., Jachmanian, I. Continuous Production of Soybean Biodiesel in Supercritical Ethanol -Water Mixtures. Energy & Fuels. 22(2008): 2805-2809.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์

1. ความหนืด

ความหนืด (Viscosity, ASTM D445 Standard Test Method for kinematics Viscosity of Transparent and Opaque liquids and the calculation of dynamic viscosity)

1.1 เลือกขนาดของ viscosity ให้เหมาะสมกับชนิดและความหนืดของน้ำ

1.2 ปรับอุณหภูมิของอ่างน้ำมันให้ได้อุณหภูมิเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส

1.3 นำน้ำมันตัวอย่างมากรองฝุ่นละอองและสิ่งสกปรกก่อนการทดลอง

1.4 ใส่น้ำมันตัวอย่างลงใน viscosity ประมาณ ¾ ของกระเปาะ

1.5 นำ viscosity ลงไปแช่ในอ่างน้ำมันประมาณ 20 นาที เพื่อให้น้ำมันตัวอย่างมีอุณหภูมิเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส

1.6 ดูดน้ำมันขึ้นมาโดยใช้ลูกยางให้พ้นขีดบนของกระเปาะแรกแล้วปล่อยลงมา

1.7 เริ่มจับเวลาเมื่อน้ำมันผ่านขีดบนจนถึงขีดล่างของกระเปาะ นำเวลาที่ได้มาหาค่าความหนืด

1.8 ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกินร้อยละ 0.35 ของค่าเฉลี่ย

$$\nu = K*t$$

เมื่อ ν คือ Kinematic Viscosity, mm^2/s

K คือ ค่าคงที่ Viscosity, mm^2/s^2

t คือ เวลาที่ใช้, วินาที

2. ความถ่วงจำเพาะ

ความถ่วงจำเพาะ (API, ASTM D1298 Standard Test Method for API Gravity of Crude Petroleum produces by Hydrometer method)

2.1 เตรียมน้ำมันตัวอย่างที่จะทดสอบปริมาณ 500 มิลลิลิตร

2.2 ใส่น้ำมันตัวอย่างลงในกระบอกวัดปริมาตรแล้วนำไปว่างลงในอ่างน้ำเย็นเพื่อลดอุณหภูมิให้ได้ 15.6 องศาเซลเซียส

2.3 นำไฮโดรมิเตอร์หย่อนลงไปในน้ำมันช้าๆ ระวังอย่าให้ผิวด้านข้างของไฮโดรมิเตอร์สัมผัสกับผนังของกระบอกวัดปริมาตรและระวังอย่าให้ไฮโดรมิเตอร์กระแทกกับก้นของกระบอกวัดปริมาตร โดยให้ไฮโดรมิเตอร์ลอยอยู่เหนือก้นของกระบอกวัดปริมาตร แล้วอ่านค่าตัวเลขที่ก้านของไฮโดรมิเตอร์ ค่อที่อ่านคือ API

2.4 ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกิน 0.2^{0}API

2.5 ค่า ^{0}API ที่ได้สามารถคำนวณหาค่าของ sp.gr. (ASTM D1298) ได้โดย

$$^{o}API = \frac{141.5}{Sp.Gr.60/60^{o}F} - 131.5$$

2.6 ถ้าไม่สามารถลดอุณหภูมิของน้ำมันได้ที่ 60 องศาฟาเรนไฮต์ (15.6 องศาเซลเซียส) ให้ลดอุณหภูมิให้ได้มากที่สุดโดยยังไม่เกิดไข จากนั้นนำค่า API ที่คำนวณได้มาเปลี่ยนให้เป็นที่อุณหภูมิ 60 องศาฟาเรนไฮต์

API(60^{o}F) = [0.02(60-T)+1] x API(T)

API(60^{o}F) คือ ค่า API จากการคำนวณเปลี่ยนมาเป็นที่ 60 องศาฟาเรนไฮต์

T คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่สามารถทำให้ได้โดยไม่เกิดไข

API(T) คือ ค่า API ที่อุณหภูมิใดๆ

3. ซีเทน

ค่าซีเทน (Cetane, ASTM D976 Standard Test Method for calculated Cetane Index of Distillate Fuels) หาโดยการคำนวณจากสมการ

$$CI = -420.34+0.016G^2 + 0.192G \log M + 65.01 (\log M)^2 - 0.0001809M^2$$

โดย G คือ ค่า API

M คือ อุณหภูมิการกลั่น 50 เปอร์เซ็น, เคลวิน

4. จุดวาบไฟ (Flash Point)

Penskey-Martins Open Tester (ASTM D92 Standard Test Method for Flash Point by Penskey-Martins Closed Tester)

4.1 ใส่น้ำมันตัวอย่างลงในถ้วยทองเหลืองจนถึงขีดที่กำหนดและอย่าให้มีฟองอากาศ

4.2 นำถ้วยทองเหลืองใส่ลงไปในเครื่องทดสอบ

4.3 ประกอบเทอร์โมมิเตอร์เข้ากับเครื่องทดสอบ

4.4 เริ่มให้ความร้อนแก่ถ้วยทองแดงที่บรรจุน้ำมันตัวอย่าง

4.5 เริ่มจุดไฟทดสอบเมื่ออุณหภูมิของน้ำมันอยู่ที่ 50 องศาเซลเซียสและเริ่มทดสอบ

4.6 ถ้าไฟยังไม่ติดให้เริ่มทดสอบทุกๆ 2 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเปลวไฟติด

4.7 ทำการทดลองซ้ำโดยค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกิน 5 องศาเซลเซียส

5. ค่าความร้อน

ค่าความร้อน (ASTM D240 Standard Test Method for Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuel by Bomb Calorimeter)

5.1 เปิดเครื่องด้านหลังเครื่องและเลือกเมนู Calorimeter Operation จากนั้นกดปุ่มให้ Heater and Pump ทำงาน (เมื่อเปิดเครื่องครั้งแรกจะใช้เวลาประมาณ 20 นาที ในการ warm up) สังเกตจากปุ่ม start ว่าเมื่อเครื่องพร้อมใช้งานแล้วไฟจะสว่างที่ปุ่ม start

5.2 เปิดสวิตซ์เครื่อง water handing และตั้งอุณหภูมิที่ 27 องสาเซลเซียส

5.3 เตรียมตัวอย่างโดยชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม แล้วนำไปชั่งอย่างละเอียดในถ้วยใส่ตัวอย่าง

5.4 ตัด fuse rire 10 เซนติเมตร ผูกเข้ากับขั้วไฟฟ้า

5.5 เติมน้ำลงใน Combustion bomb ประมาณ 1 มิลลิเมตร เพื่อทำหน้าที่ละลายออกไซด์ของไนโตรเจน ซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ของอากาศภายในแล้วจึงปิดฝา bomb ให้แน่น

5.6 เติม O_2 ลงใน Combustion bomb โดยตั้งความดันไว้ที่ 450 psi จากนั้นเชื่อมต่อตัว oxygen connection เข้ากับหัว bumb และกดปุ่ม O_2 FILL เครื่องจะทำการเติม O_2 เองโดยอัตโนมัติใช้เวลาประมาณ 1 นาที

5.7 เติมน้ำลงไป bucket 2000 มิลลิลิตร โดยไขออกจาก pipette ที่ติดอยู่กับ water handling

5.8 นำ bucket วางลงในเครื่องให้ถูกต้องตรงตำแหน่งที่กำหนดไว้ จากนั้นใส่ combustion bomb ลงใน bucket สังเกตว่ามีฟองอากาศรั่วออกมาหรือไม่ ถ้ามีฟองอากาศรั่วออกมา ห้ามทำการทดลองต่อเพราะแสดงว่า combustion bumb มีการรั่วเกิดขึ้น ให้สังเกตุฟองอากาศว่ารั่วออกมาที่จุดใดแล้วทำการเปลี่ยนอะไหล่ตรงจุดนั้น

5.9 ทำการเชื่อมต่อสายไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้วให้ครบวงจรแล้วปิดฝาเครื่อง calorimeter

5.10 เลือกว่าจะทำการ determination (sample) หรือ standardization (Benzoic) จากนั้นให้กดปุ่ม start เครื่องจะตาม sample ID และน้ำหนักของสารตัวอย่างให้เราทำการป้อนค่า

5.11 หลังจากป้อนค่าเสร็จเครื่องจะทำงานโดยเริ่มจากช่วง PREPERIOD เพื่อปรับปรุงอุณหภูมิให้คงที่ จากนั้นจะได้ยินเสียงสัญญาณในการ Firing และเข้าสู่ช่วง POSTPERIOD เพื่อเสร็จสิ้นกระบวนการ

5.12 กดปุ่ม Report เพื่อแสดงผลการทดลอง

5.13 เปิดฝาเครื่องกรองสายไฟหน้าออกนำ combustion และ bucket ออกจากเครื่อง จากนั้นเปิดวาล์วที่หัว bumb เพื่อทำการระคายความดันออก เมื่อความดันระบายความดันออกหมดแล้ว ให้เปิดฝาออกเพื่อดูว่าสารตัวอย่างเผาไหม้หมดหรือไม่ ถ้าการเผาไหม้ไม่หมดถือว่าการทดลองล้มเหลว นำน้ำใน bucket ใส่คืนลงใน water handling

5.14 ล้าง combustion bomb ถ้าต้องการไทเทรตให้นำน้ำที่ได้จากการล้างนำไปไทเทรตต่อ

5.15 เมื่อเสร็จสิ้นการทดลองแล้วให้ปิดสวิตซ์ด้านหลังเครื่อง

ภาคผนวก ข

การหาชนิดและปริมาณเอทิลเอสเทอร์

ก. การคำนวณไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมันแต่ละชนิด

$$W_{TG(Fa)} = W_o \times \%\text{Fatty acid}$$

โดย

$W_{TG(Fa)}$ คือ น้ำหนักไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมัน

W_o คือ น้ำหนักน้ำมันเริ่มต้นที่ใช้ (กรัม) [อัตราการไหล (มิลลิกรัม/ลิตร) x เวลาที่ใช้ในการเก็บตัวอย่าง (นาที) x ความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร)]

%Fatty acid คือ ร้อยละของกรดไขมันแต่ละชนิดในน้ำมันพืช ซึ่งได้มาจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันอย่างสมบูรณ์ และวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่ได้ทั้งหมด โดยร้อยละของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแต่ละชนิดจะเท่ากับร้อยละของกรดไขมันชนิดนั้นในน้ำมันพืชตัวอย่าง

ข. การคำนวณปริมาณเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

1. เตรียมตัวอย่างในขวดเตรียมสาร (vial) ขนาด 2 มิลลิลิตร โดยการชั่งสารตัวอย่าง และสาร internal standard (Methyl heptadecanoate) พร้อมกับบันทึกน้ำหนักของสารทั้งสอง
2. ใส่ตัวทำละลาย (นอร์มอลเฮปเทน) ลงในขวดเตรียมสาร (vial) จนมีปริมาตร 2 มิลลิลิตร
3. วิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องโครมาโทกราฟ
4. นำผลของพื้นที่ใต้กราฟของสาร internal standard และตัวอย่างเอทิลเอสเทอร์มาคำนวณหาร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

$$\%\text{ethyl ester} = \frac{\Sigma\text{area sample}}{\Sigma\text{area standard}} \times \frac{\text{weight standard}}{\text{weight sample}} \times 100$$

ตัวอย่างการคำนวณ

กำหนดให้น้ำหนักของตัวอย่างเท่ากับ 0.0244 กรัมและน้ำหนักของสาร *internal standard* เท่ากับ 0.0238 กรัม

พื้นที่ใต้กราฟ*(จากรูปที่ ข.1)*

เอทิลลอเรต	=	1066
เอทิลสเตียเรต	=	1428
เอทิลปาล์มมิเตรต	=	63193
เอทิลสเตียเรต	=	6045
เอทิลโอลิเอต	=	66588
เอทิลลิโนลิเอต	=	12739
เอทิลเฮปตะเดคาโนเอต	=	196449

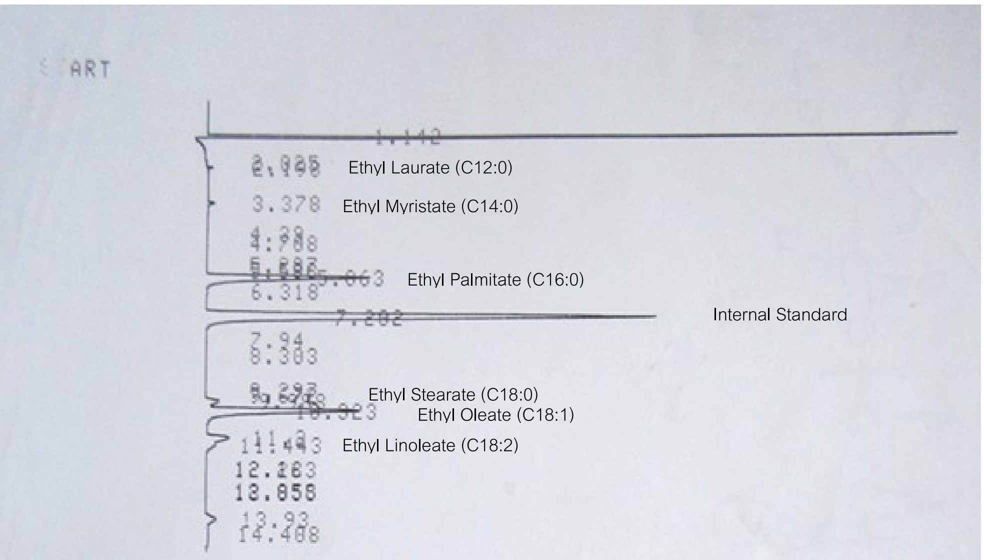
ผลรวมพื้นที่ใต้กราฟของเอทิลเอสเทอร์ทั้งหมด = 1066+1428+63193+6045 +66588+12739

= 151059

จากสมการการหาร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จะได้ว่า

$$\%\text{ethyl ester} = \frac{151059}{196449} \times \frac{0.0238}{0.0244} \times 100$$

$$= 73.74$$



CHROMATOPAC C-R6A FILE 0
SAMPLE NO 0 METHOD 41
REPORT NO 2249

PKNO	TIME	AREA	MK	IDNO	CONC	NAME
1	1.142	2190132	E		85.5291	
2	2.025	9313			0.3637	
3	2.198	1066	V		0.0416	
4	3.378	1428			0.0558	
5	5.863	63193	SV		2.4678	
6	7.202	196449			7.6717	
7	9.988	6045	V		0.2361	
8	10.323	66588	V		2.6004	
9	11.2	12739	V		0.4975	
10	11.443	4060	V		0.1586	
11	13.93	6366			0.2486	
12	14.408	3308	V		0.1292	
	TOTAL	2560685			100	

รูปที่ ข.1 ตัวอย่างการวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟ

ภาคผนวก ค

การคำนวณสมบัติวิกฤตของน้ำมันพืช

ก. การประมาณสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืช [Espinosa, 2002]

โดยทั่วไปน้ำมันพืชประกอบไปด้วยโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งประกอบไปด้วยกลีเซอรอล 1 โมเลกุลและกรดไขมันอิสระ 3 โมเลกุล แต่กรดไขมันประกอบมีหลายชนิดและน้ำมันพืชต่างชนิดกันนั้นประกอบด้วยกรดไขมันที่ต่างกัน ทำให้ต้องมีการประมาณสูตรโมเลกุลโดยใช้ปริมาณของกรดไขมันแต่ละชนิด ซึ่งเขียนสูตรใหม่ได้เป็น

$$\left[(CH_2COO)_2\, CHCOO\right](CH=CH)_m\,(CH_2)_n\,(CH_3)_3$$

โดยค่า m จะเป็นตัวบอกความไม่อิ่มตัวของน้ำมันพืชแต่ละชนิดและค่า n จะบอกแนวโน้มน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืช ทั้งสองค่าได้มาจากสมการ

$$n=\sum_{i=1}^{N} n_i x_i,\ \ m=\sum_{i=1}^{N} m_i x_i$$

โดย x_i คือสัดส่วนโมลของกรดไขมันแต่ละชนิด ตารางที่ ค. 1 แสดงข้อมูลสำหรับคำนวณสูตรโมเลกุลองน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว ทำให้ได้ค่า m และ n ดังตาราง ค.2 เมื่อได้สูตรโมเลกุลเฉลี่ยแล้วจึงทำการประมาณค่าสมบัติวิกฤตตามหมู่ฟังก์ชันต่อไป

ตาราง ค.1 ข้อมูลสำหรับคำนวณสูตรโมเลกุลของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

Fatty Acid Name	n_i	m_i	OPO	UPO
			x_i	x_i
Lauric acid(12:0)	30	0	0.02	0.01
Myristic acid(14:0)	36	0	0.05	0.01
Palmitic acid(16:0)	42	0	0.435	0.42
Stearic acid(18:0)	48	0	0.046	0.02
Oleic acid(18:1)	48	3	0.42	0.42
Linoleic acid(18:2)	48	6	0.089	0.14

ตารางที่ ค.2 ค่า m และ n สำหรับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

Refined Palm Oil		Used Palm Oil	
n	m	n	m
47.31	1.79	46.14	2.1
47	2	46	2

ข. การประมาณค่าสมบัติวิกฤตตามหมู่ฟังก์ชัน [Handbook of chemical engineering calculation, 1994; Perry's chemical engineers' handbook, c1997]

เมื่อหาสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืชได้แล้วทำให้ทราบว่ามีหมู่ฟังก์ชันใดเป็น องค์ประกอบ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิดจะมีค่าคงที่สำหรับคำนวณสมบัติวิกฤตดังแสดงใน ตาราง ค.3 จากนั้นจะประมาณค่าสมบัติวิกฤตจากจำนวนหมู่ฟังก์ชันดังตารางการคำนวณ ค.4

ตาราง ค.3 ค่าคงที่ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆในน้ำมันพืช

Group Type	ΔT	ΔP	ΔV
(-CH_3-)	0.02	0.227	55
(-CH_2-)	0.02	0.227	55
(-CH-)	0.12	0.21	51
(=CH)	0.018	0.198	45
(-COO-),(ester)	0.047	0.47	80

จากสมการต่อไปนี้ด้านล่างจะได้สมบัติของน้ำมันพืชทั้งสองชนิดดังตาราง ค.5

$$T_c = T_b \left\{0.576 + \sum N\Delta T - \left[\sum N\Delta T\right]^2\right\}^{-1}$$

$$P_c = MW\left[0.34 + N\Delta P\right]^{-2}$$

$$V_c = \left[40 + N\Delta V\right]$$

$$Z_c = \frac{P_c V_c}{RT_c}$$

เมื่อ T_b คือจุดเดือดของน้ำมันพืช ในหน่วยเคลวิน

MW คือ มวลโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืช ซึ่งได้จากหัวข้อ ก

ตาราง ค.4 ผลการคำนวณสมบัติวิกฤตสำหรับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

Group Type	N	ΔT	ΔP	ΔV	NΔT	NΔP	NΔV
(CH_3-)	3	0.02	0.227	55	0.06	0.681	165
$(-CH_2-)$	49	0.02	0.227	55	0.98	11.123	2695
(-CH-)	1	0.12	0.21	51	0.12	0.21	51
(=CH)	2	0.018	0.198	45	0.036	0.396	90
(-COO-),(ester)	3	0.047	0.47	80	0.141	1.41	240
				Total	1.337	13.82	3241

ตาราง ค.5 ผลการคำนวณสมบัติวิกฤตสำหรับน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

Group Type	ΔN	ΔT	ΔP	ΔV	NΔT	NΔP	NΔV
$(-CH_3-)$	3	0.02	0.227	55	0.06	0.681	165
$(-CH_2-)$	48	0.02	0.227	55	0.96	10.896	2640
(-CH-)	1	0.12	0.21	51	0.12	0.21	51
(=CH)	2	0.018	0.198	45	0.036	0.396	90
(-COO-),(ester)	3	0.047	0.47	80	0.141	1.41	240
				Total	1.317	13.593	3186

ตาราง ค 6 สมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว

Critical Property	Vegetable Oil		Unit
	OPO	UPO	
T_c	2836	2420	K
P_c	4.898	5.064	atm
V_c	3.191	3.136	L/gmole

ค. การคำนวณปริมาตรต่อโมลของของผสมที่ภาวะเหนือวิกฤต [Espinosa, 2002; Handbook of chemical engineering calculation, 1994; Perry's chemical engineers' handbook, c1997]

การคำนวณปริมาตรต่อโมลของผสมระหว่างน้ำมันพืชและเอทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤตจะคำนวณตามสมการของ Redlich-Kwong ซึ่งมีรูปทั่วไปดังสมการ

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{T}V(V+b)} \quad ; a = \frac{0.42748R^2T^{2.5}}{P_c}, \quad b = \frac{0.08664RT}{P_c}$$

สำหรับสารบริสุทธิ์จะสามารถหาค่าคงที่ a และ b ได้โดยใช้อุณหภูมิและความดันวิกฤตโดยตรง แต่สำหรับสารผสมต้องหาสมบัติวิกฤตเฉลี่ย (Cross-critical properties) ตามสมการ

$$T_{cm}V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} V_{cij} \qquad V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij}$$

$$z_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j z_{cij} \qquad P_{cm} = \frac{z_{cm} R T_{cm}}{V_{cm}}$$

โดยเลือก Lorentz-Berthelot-type combining rule ตามสมการ

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci}T_{cj}} \qquad P_{cij} = \frac{1}{V_{cij}}\sqrt{P_{ci}P_{cj}V_{ci}V_{cj}}$$

$$z_{cij} = 0.5\left(z_{ci} + z_{cj}\right) \qquad V_{cij}^{1/3} = \frac{1}{2}\left(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}\right)$$

หลังจากได้สมบัติวิกฤตของสารผสมแล้ว จะสามารถหาค่าคงที่ a และ b ได้ซึ่งค่าที่ได้จะถือเป็นค่าคงที่ของสารผสม สุดท้ายจะสามารถคำนวณปริมาตรของสารผสมได้ตามสมการ

$$V^3 - \frac{RT}{P}V^2 + \frac{1}{P}\left(\frac{a}{\sqrt{T}} - bRT - Pb^2\right)V - \frac{ab}{P\sqrt{T}} = 0$$

คำตอบของสมการที่ได้จะมี 3 ค่า โดยมีค่าที่เป็นจำนวนจริงเพียงค่าเดียว ซึ่งคือปริมาตรต่อโมลของสารผสมที่อัตราส่วนโดยโมล อุณหภูมิและอัตราการไหลที่ต้องการ

ง. การคำนวณเวลาสเปซ

จากนิยามของเวลาสเปซ ตามสมการ

$$\tau = \frac{V}{\dot{V}_{total}}$$

เมื่อ τ คือ เวลาสเปซ ในหน่วยนาที

V คือ ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ ในหน่วย มิลลิเมตร

$\dot{V}_{total}$ คือ อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวม ในหน่วย มิลลิเมตรต่อนาที

ซึ่งอัตราการไหลเชิงปริมาตรรวมสามารถคำนวณจากอัตราการไหลโดยมวลของสารทั้งสองชนิดที่ทราบจากการออกแบบการทดลองและปริมาตรต่อโมลของสารผสมโดยเขียนเป็นสมการใหม่ได้ดังนี้

$$\tau = \frac{V}{\dot{n}_{total}}$$

เมื่อ $\dot{n}_{total}$ คือ อัตราการไหลโดยโมลรวม ในหน่วย โมลต่อนาที ซึ่งได้จาก

$$\dot{n}_{total} = \frac{\dot{m}_{oil}}{MW_{oil}} + \frac{\dot{m}_{Ethanol}}{MW_{Ethanol}}$$

เมื่อ $\dot{m}_{i}$ คือ อัตราการไหลเชิงมวลในหน่วย กรัมต่อนาที

MW คือ มวลโมเลกุล ในหน่วย กรัมต่อโมล

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายชาฟีอี แหล๊ะโต๊ะหีม เกิดวันที่ 22 พฤศจิกายน 2528 จังหวัดพัทลุง สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือปีการศึกษา 2550 และสำเร็จการศึกษาในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิคภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2555