

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต
อย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์ระดับนำร่อง



นายเรืองวิทย์ สว่างแก้ว

สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974 - 53 - 1271- 1

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTINUOUS PRODUCTION OF BIODIESEL FROM VEGETABLE OILS
VIA TRANSESTERIFICATION IN SUPERCRITICAL METHANOL
IN A PILOT SCALE REACTOR



Mr. Ruengwit Sawangkeaw

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2004

ISBN 974 - 53 - 1271- 1

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์- พีเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์ ระดับนำร่อง		
โดย	นายเรืองวิทย์ สว่างแก้ว		
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค		
อาจารย์ที่ปรึกษา	รองศาสตราจารย์	กัญจนา	บุญเกียรติ
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม	รองศาสตราจารย์	ดร. สมเกียรติ	งามประเสริฐสิทธิ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร. เปี่ยมศักดิ์ เมนะเสวต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร. กัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ กัญจนา บุญเกียรติ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์)

..... กรรมการ
(น.ส. พิสมัย เจนวนิชปัญญากุล)

เรื่องวิทย สว่างแก้ว: การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์-
ฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์ระดับนำร่อง.

(CONTINUOUS PRODUCTION OF BIODIESEL FROM VEGETABLE OILS VIA
TRANSESTERIFICATION IN SUPERCRITICAL METHANOL IN A PILOT SCALE

REACTOR) อ. ที่ปรึกษา :รศ. กัญญา บุญเกียรติ, อ. ที่ปรึกษาร่วม : รศ. ดร. สมเกียรติ
งามประเสริฐสิทธิ์, 136 หน้า. ISBN 974 - 53 - 1271- 1.

การศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว ในเมทานอล
ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลระดับนำร่องที่ช่วงอุณหภูมิ 250 - 350 องศาเซลเซียส
ความดัน 10-15 เมกะพาสคัล โดยใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วมเพื่อลดความหนืดของ
น้ำมันพืช อัตราการไหลของสารป้อนคือ น้ำมันพืช เตตระไฮโดรฟูแรนและเมทานอลเท่ากับ
0.01 - 0.03, 0.06 - 0.10 และ 0.3 - 0.7 โมลต่อนาที ตามลำดับ การหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์และสมบัติทางเชื้อเพลิงใช้วิธีออกแบบการทดลองแบบ 2^{5-1} fractional factorial design
และ central composite design สมการถดถอยกำลังสองที่ได้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์กับอุณหภูมิที่ภาวะเหมาะสมได้ผลิตกันที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 70 ± 5 ที่อุณหภูมิช่วง
330 - 350 องศาเซลเซียส ความดันช่วง 10 - 15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันพืช
ต่อเมทานอลมากกว่า 1 ต่อ 12 ที่อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์สูงสุด 0.03 ± 0.005 โมลต่อนาที
เมื่อเปรียบเทียบภาวะการทดลองงานวิจัยนี้กับภาวะการทดลองในระดับห้องปฏิบัติการที่งานวิจัยนี้นำ
ข้อมูลมาขยายขนาด พบว่าอัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอลเท่ากับ 1 ต่อ 12 เทียบกับ 1 ต่อ 24 และ
เวลาสเปซเท่ากับ 600 วินาที เทียบกับ 400 วินาที ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม ไรก็ตามผลผลิตกันของงานวิจัยนี้มีร้อยละ
ความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ต่ำกว่า ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากการขยายขนาดหรือตัวทำละลายร่วม

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2547.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4572457623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORDS : VEGETABLE OIL; BIODIESEL; TRANSESTERIFICATION; SUPERCRITICAL METHANOL; CONTINUOUS PRODUCTION

RUENGWIT SAWANGKEAW : CONTINUOUS PRODUCTION OF BIODIESEL FROM VEGETABLE OILS VIA TRANSESTERIFICATION IN SUPERCRITICAL METHANOL IN A PILOT SCALE REACTOR. THESIS ADVISOR : ASSOC.PROF.KUNCHANA BUNYAKIAT, THESIS CO-ADVISOR : ASSOC.PROF.SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Ph.D. , 136 pp. ISBN 974 - 53 - 1271- 1.

Transesterification of palm kernel and coconut oil in supercritical methanol was studied in a scale-up plug flow reactor at the temperature range of 250 - 350 °C and pressure range of 10 - 15 MPa, employing THF as co-solvent to reduce vegetable oil viscosity. The reactants and co-solvent flow rates were; vegetable oil, tetrahydrofuran and methanol 0.01-0.03, 0.06-0.10 and 0.3-0.7 mole/min. respectively. Optimization of transesterification process was carried out with respect to methyl ester yield and fuel properties by 2^{5-1} fractional factorial design and central composite design (CCD) method. Quadratic regression models were obtained for correlating methyl ester yield response factor as well as fuel properties with temperature. Methyl ester yield reached $70 \pm 5\%$ at optimum condition at temperature range of 230 - 250 °C, pressure range of 10 - 15 MPa, vegetable oil to methanol molar ratio higher than 1 : 12 and maximum production rate was 0.03 ± 0.005 mole/min. When comparing this work with previous work done in a laboratory scale flow reactor, of which the design data this work had referred to, it was found that; this work employed lower vegetable oil to methanol at 1 : 12 compared to 1:24; and at higher space time at 600 seconds compared to 400 seconds respectively. However, lower methyl ester purity product was obtained in this work, possibly because of scale-up and/or co-solvent effect.

Department.....Chemical Technology... Student's signature.....
 Field of study.....Chemical Technology... Advisor's signature.....
 Academic year.....2004..... Co-advisor's signature.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ กัญจนา บุญเกียรติ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ตลอดจนคณาจารย์ทุกท่าน ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ในการวิจัยมาตลอด

ขอขอบคุณ บริษัท ชุมพรปาล์มอุตสาหกรรม จำกัด และ โรงงานน้ำมันมะพร้าวทับสะแกที่ให้ ความอนุเคราะห์น้ำมันพืชมาใช้ในการทดลอง

ขอขอบคุณ เจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการทุกท่านที่อำนวยความสะดวกในการวิจัยเป็นอย่างดี ช่างเทคนิคประจำตึกวิทยาศาสตร์มหามกุฏและศูนย์พัฒนาเครื่องมือวิจัย คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกท่านที่ให้ความช่วยเหลือและคำปรึกษาในการสร้างเครื่องมือวิจัย รวมถึง เพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ให้การสนับสนุนในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ขอขอบคุณ ภาควิชาเคมีเทคนิค โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิง ภายใต้อโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยี ปิโตรเคมี บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทบวงมหาวิทยาลัย และสำนักงานคณะกรรมการ นโยบายพลังงานแห่งชาติ ที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา-มารดา ญาติพี่น้องที่เป็นกำลังใจเสมอมา จนสำเร็จการศึกษา

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฐ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	3
1.3. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
1.4. ขอบเขตของงานวิจัย.....	4
1.5. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	4
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1. แนวคิดและทฤษฎี.....	5
2.1.1. ลักษณะเฉพาะทางเชื้อเพลิงของน้ำมันดีเซล.....	5
2.1.2. วิธีการวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืช.....	9
2.2. การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงทดแทน.....	10
2.2.1. การใช้น้ำมันพืชโดยตรง.....	10
2.2.2. การใช้น้ำมันพืชโดยปรับปรุงคุณภาพ.....	10
1) การเจือจางน้ำมันพืช.....	15
2) การทำเป็นของผสมไมโครอิมัลชัน.....	15
3) การแตกตัวน้ำมันพืชด้วยความร้อน.....	17
4) การแตกตัวสบู่ของน้ำมันพืชด้วยความร้อน.....	19
2.2.3. การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	21
1) กระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
- ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด.....	22
- ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบส.....	22
- ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์.....	24

2) กระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
2.2.4. การเปรียบเทียบกระบวนการที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	26
2.3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	28
3. วิธีดำเนินการวิจัย	32
3.1. เครื่องมือในการทดลอง.....	32
3.2. สารที่ใช้ในการทดลอง	37
3.3. ขั้นตอนการวิจัย.....	37
3.3.1. วิเคราะห์สมบัติสารตั้งต้น	37
3.3.2. การออกแบบการทดลอง.....	38
3.4. การดำเนินการทดลอง	38
3.5. การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ เมทานอล และเตตระไฮโดรฟูแรน	39
3.6. การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิง.....	39
4. ผลการทดลองและการอภิปรายผล	40
4.1. ผลการวิเคราะห์สมบัติของสารตั้งต้นและน้ำมันดีเซล.....	40
4.1.1. สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชตัวอย่างและน้ำมันดีเซล	40
4.1.2. ชนิดและปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืชตัวอย่าง	41
4.2. ผลของการเติมเตตระไฮโดรฟูแรนเข้าสู่ระบบ	41
4.3. ผลของปัจจัยที่มีต่อการผลิตไบโอดีเซล	44
4.3.1. การเข้ารหัสปัจจัย (Code unit)	44
4.3.2. การวิเคราะห์ความแปรปรวนของการออกแบบการทดลองแบบ 2^{5-1} fractional factorial design	47
4.3.3. การวิเคราะห์ส่วนตกค้าง (Residual) ของการออกแบบการทดลองแบบ 2^{5-1} fractional factorial design	49
4.3.4. ข้อสรุปที่ได้จากการออกแบบการทดลองแบบ 2^{5-1} fractional factorial design.....	51
4.3.5. การเพิ่มการทดลองด้วยวิธีการออกแบบการทดลองแบบ Central composite design.....	51
4.4. การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยที่ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะ เหนือวิกฤต.....	55
4.5. การทดสอบสมการถดถอยและหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล.....	57
4.6. การทดลองใช้สมการถดถอยของน้ำมันเมล็ดในปาล์มทำนายค่าสมบัติของผลิตภัณฑ์ ที่ได้จากน้ำมันมะพร้าว	61

4.7. การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการซึ่งนำข้อมูลมาใช้ในการ
ขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์.....63

5. สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ66

5.1. สรุปผลการทดลอง66

5.1.1. ปัจจัยที่มีต่อผลได้และสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....66

5.1.2. สมการถดถอยสำหรับทำนายผลตอบสนองต่างๆ ของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....66

5.1.3. การหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจาก
น้ำมันเมล็ดในปาล์ม68

5.1.4. สมการถดถอย และภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือ
วิกฤตจากน้ำมันมะพร้าว.....68

5.2. ข้อเสนอแนะ69

5.2.1. การเพิ่มร้อยละความบริสุทธิ์.....69

5.2.2. ผลพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต70

5.2.3. ระบบให้ความร้อน ชุดหล่อเย็นและการวัดอุณหภูมิ.....70

5.2.4. ระบบวัด การควบคุมและความแปรปรวนของความดัน.....71

5.2.5. ระบบวัด การควบคุมและความแปรปรวนของอัตราการไหล.....71

5.2.6. การศึกษาทางด้านเศรษฐศาสตร์71

รายการอ้างอิง.....72

ภาคผนวก.....76

 ภาคผนวก ก77

 ภาคผนวก ข82

 ภาคผนวก ค87

 ภาคผนวก ง.....94

 ภาคผนวก จ101

 ภาคผนวก ฉ108

 ภาคผนวก ช115

 ภาคผนวก ซ.....119

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....123

สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 1.1 ปริมาณการผลิตน้ำมันพืชของประเทศไทย (พื้ันต้น).....	1
ตารางที่ 2.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำมันดีเซล	5
ตารางที่ 2.2 สารมาตรฐานสำหรับเลขซีเทน.....	6
ตารางที่ 2.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของน้ำมันพืช.....	9
ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำมันพืชบางชนิด	11
ตารางที่ 2.5 ชนิดและปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชบางชนิด	14
ตารางที่ 2.6 ตัวอย่างสมบัติของเชื้อเพลิงผสมระหว่างน้ำมันดีเซลและน้ำมันพืช	15
ตารางที่ 2.7 สมบัติทางเชื้อเพลิงของ Shipp nonionic (SNI).....	17
ตารางที่ 2.8 ชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ของการแตกตัวน้ำมันพืชด้วยการให้ความร้อน สำหรับการใช้แก๊สใน โตรเจนและอากาศเป็นแก๊สตัวกลาง	17
ตารางที่ 2.9 ชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ของการแตกตัวน้ำมันพืชด้วยการให้ความร้อน ที่อุณหภูมิต่างๆ	18
ตารางที่ 2.10 สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลส์น้ำมันถั่วเหลือง.....	19
ตารางที่ 2.11 ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลส์สบู่ที่อุณหภูมิต่างๆ	20
ตารางที่ 2.12 ภาวะการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด	22
ตารางที่ 2.13 ภาวะและผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบส	23
ตารางที่ 2.14 ภาวะและผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์.....	25
ตารางที่ 2.15 การเปรียบเทียบกระบวนการที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	26
ตารางที่ 2.16 ค่าสูงสุด-ต่ำสุดสำหรับการทดลองในงานวิจัยนี้.....	27
ตารางที่ 3.1 ภาวะการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์.....	35
ตารางที่ 3.2 ภาวะการวิเคราะห์ปริมาณเมทานอลและเดคระไฮโดรฟูแรน	35
ตารางที่ 3.3 ภาวะการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีประกอบด้วย แมสสเปกโตรมิเตอร์	36
ตารางที่ 3.4 มาตรฐานการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงและค่ามาตรฐาน	39
ตารางที่ 4.1 สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชเทียบกับน้ำมันดีเซล	40
ตารางที่ 4.2 ชนิดและองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืชตัวอย่าง	41
ตารางที่ 4.3 ภาวะในการทดลองของชุดการทดลองชุดที่ 1	45
ตารางที่ 4.4 ภาวะในการทดลองจริงที่มีการเข้ารหัส	46
ตารางที่ 4.5 ผลการทดลองจากชุดการทดลองชุดที่ 1	47
ตารางที่ 4.6 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละการเปลี่ยน	48

ตารางที่ 4.7 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละการเปลี่ยนเมื่อตัดพจน์อันตรกิริยาอันดับสอง
 ออกจากสมการถดถอย48

ตารางที่ 4.8 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของปัจจัยหลักต่อร้อยละการเปลี่ยน49

ตารางที่ 4.9 ภาวะการทดลองเพิ่มสำหรับการออกแบบการทดลองแบบ Central composite design52

ตารางที่ 4.10 ผลการทดลองสำหรับสมการถดถอยกำลังสอง.....53

ตารางที่ 4.11 ค่าสถิติสำหรับสมการถดถอยของผลตอบสนองต่างๆ.....53

ตารางที่ 4.12 ข้อกำหนดสำหรับการหาภาวะที่เหมาะสม57

ตารางที่ 4.13 คำตอบของการหาภาวะที่เหมาะสม58

ตารางที่ 4.14 ภาวะการทดลองสำหรับการยืนยันข้อสรุปของสมการถดถอย59

ตารางที่ 4.15 ผลการทดลองสำหรับการยืนยันข้อสรุปของสมการถดถอย59

ตารางที่ 4.16 ค่าสูงสุดและต่ำสุดของผลตอบสนองที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 9559

ตารางที่ 4.17 ภาวะการทดลองที่ได้จากการสุ่มระดับปัจจัยสำหรับน้ำมันมะพร้าว.....61

ตารางที่ 4.18 ภาวะการทดลองจริงสำหรับน้ำมันมะพร้าว.....61

ตารางที่ 4.19 ผลการทดลองเมื่อใช้น้ำมันมะพร้าวเป็นสารตั้งต้น62

ตารางที่ 4.20 ผลการคำนวณสมบัติของผลิตภัณฑ์จากสมการถดถอยของการผลิตไบโอดีเซล
 ในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้น้ำมันเมล็ดในปาล์มเป็นสารตั้งต้น63

ตารางที่ 4.21 ผลการทดลองเปรียบเทียบกับงานวิจัยระดับห้องปฏิบัติการ.....64

ตารางที่ 4.22 เลขซีเทนของเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดและการเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักกับองค์ประกอบ
 เมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์65

ตาราง ก1 ค่าคงที่อัตราเร็วสำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์ม77

ตาราง ก2 ค่าคงที่อัตราเร็วสำหรับน้ำมันมะพร้าว.....77

ตาราง ก3 ผลการคำนวณปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์สำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์ม80

ตาราง ก4 ผลการคำนวณปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์สำหรับน้ำมันมะพร้าว81

ตาราง ข1 ปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม, น้ำมันมะพร้าวและสารมาตรฐาน 82

ตาราง ข2 ปริมาณสารละลายตัวอย่างและสารมาตรฐานในการหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์83

ตาราง ข3 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดในตัวอย่าง.....85

ตาราง ข3 ตัวอย่างการหาปริมาณเตตระไฮโดรฟูแรนในเมทานอล86

ตาราง ค1 ค่า m และ n สำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว.....87

ตาราง ค2 ข้อมูลสำหรับคำนวณสูตรโมเลกุลของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว.....88

ตาราง ค3 ค่าคงที่ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ในน้ำมันพืช88

ตาราง ค4 ผลการคำนวณสมบัติวิกฤตสำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์ม89

ตาราง ค5 ผลการคำนวณสมบัติวิกฤตสำหรับน้ำมันมะพร้าว.....89

ตาราง ก6 สมบัติวิกฤตของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว90

ตาราง ก7 ผลการคำนวณสมบัติวิกฤตและเวลาสเปซของภาวะการทดลองต่างๆ92

ตาราง ง1 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละการเปลี่ยน94

ตาราง ง2 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละความบริสุทธิ์95

ตาราง ง3 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความหนืด96

ตาราง ง4 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความถ่วงจำเพาะ API97

ตาราง ง5 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับค่าดัชนีซีเทน98

ตาราง ง6 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับจุดวาบไฟ.....99

ตาราง ง7 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับค่าความร้อน.....100

ตาราง ฉ1 ภาวะสำหรับวิเคราะห์ผลของอัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอล108

ตาราง ฉ2 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละการเปลี่ยน109

ตาราง ฉ3 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละความบริสุทธิ์.....110

ตาราง ฉ4 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความหนืด111

ตาราง ฉ5 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความถ่วงจำเพาะ API.....112

ตาราง ฉ6 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับจุดวาบไฟ113

ตาราง ฉ7 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับค่าความร้อน114

สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 การหาพื้นที่ไมโครอิมัลชัน	16
รูปที่ 2.2 ผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการกลั่นน้ำมันพืช, ผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชและการไพโรไลซิส	20
รูปที่ 2.4 แผนผังแสดงการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบส	26
รูปที่ 2.5 แผนผังแสดงการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	27
รูปที่ 3.1 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองผลิตไบโอดีเซลอย่างต่อเนื่อง	32
รูปที่ 4.1 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ผลิตจากกระบวนการที่ไม่มีเตตระไฮโดรฟูแรน ..	42
รูปที่ 4.2 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ผลิตจากกระบวนการที่มีเตตระไฮโดรฟูแรน	43
รูปที่ 4.3 โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ผสม	43
รูปที่ 4.4 โครมาโทแกรมของตัวทำละลายจากผลิตภัณฑ์จากกระบวนการที่มีเตตระไฮโดรฟูแรน	43
รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ Normal % Probability	50
รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Fitted Value)	50
รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ลำดับการเก็บข้อมูล (Run Order).....	50
รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนแปลงและร้อยละความบริสุทธิ์กับอุณหภูมิ	55
รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลและร้อยละความบริสุทธิ์ที่ อุณหภูมิต่างๆ	56
รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาสเปซและร้อยละความบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	57
รูป ข1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมควบคู่กับภาวะในการวิเคราะห์	83
รูป ข2 ตัวอย่าง Calibration Curve ของเมทิลลอเรต	84
รูป ข3 การกระจายตัวของเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดที่ร้อยละความบริสุทธิ์ต่างกัน	85
รูป ข4 แสดงตัวอย่าง Calibration curve สำหรับการหาปริมาณเตตระไฮโดรฟูแรนในเมทานอล	86
รูป ข1 พื้นผิวดตอบสนองของร้อยละการเปลี่ยนแปลง	115
รูป ข2 พื้นผิวดตอบสนองของร้อยละความบริสุทธิ์.....	115
รูป ข3 พื้นผิวดตอบสนองของความหนืด	116
รูป ข4 พื้นผิวดตอบสนองของความถี่จำเพาะ API.....	116
รูป ข6 พื้นผิวดตอบสนองของจุดวาบไฟ	117
รูป ข5 พื้นผิวดตอบสนองของจุดวาบไฟ	117
รูป ข6 พื้นผิวดตอบสนองของค่าความร้อน	118

บทที่ 1

บทนำ

1.1. ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

น้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้อยู่ในปัจจุบันส่วนใหญ่ได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดไป ดังนั้นจึงต้องหาแหล่งเชื้อเพลิงอื่นที่สามารถผลิตขึ้นใหม่ได้ทันกับความต้องการของมนุษย์มาทดแทน น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงทดแทนที่กำลังได้รับความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากมีสมบัติทางเชื้อเพลิงใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และน้ำมันพืชเป็นผลผลิตทางเกษตรกรรมที่สามารถผลิตได้ในหลายประเทศ สำหรับประเทศไทยสามารถผลิตน้ำมันพืชได้หลายชนิดและมีกำลังการผลิตรวมกว่าห้าล้านตันต่อปี แสดงดังตารางที่ 1.1

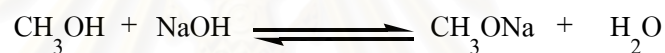
ตารางที่ 1.1 ปริมาณการผลิตน้ำมันพืชของประเทศไทย (พันตัน)

พ.ศ.	ปาล์มน้ำมัน	มะพร้าว	ถั่วเหลือง	ถั่วลิสง	ละหุ่ง	งา	รวม
2538/2539	2,255	1,413	386	147	5.7	33.5	4,240
2539/2540	2,688	1,419	359	147	5.6	34.3	4,653
2540/2541	2,681	1,386	338	126	6.0	35.0	4,572
2541/2542	2,465	1,372	321	135	7.0	36.0	4,336
2542/2543	3,514	1,381	319	138	7.0	37.0	5,396
2544/2545	3,256	1,400	312	132	9.0	39.0	5,148
2545/2546	4,089	1,396	261	107	9.0	39.0	5,901

ที่มา : สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์; <http://www.oae.go.th>

การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงทดแทนโดยตรงจะพบกับปัญหาความหนืดที่สูงกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้เกิดความเสียหายในหัวฉีดและกระบอกสูบของเครื่องยนต์ ดังนั้นจึงต้องลดความหนืดของน้ำมันพืชลงเสียก่อนซึ่งสามารถทำได้โดยวิธีทางกายภาพ เช่น การให้ความร้อน หรือ การผสมน้ำมันพืชกับน้ำมันปิโตรเลียมหรือตัวทำละลายอื่น นอกจากปัญหาความหนืดแล้วน้ำมันพืชสามารถเกิดปฏิกิริยาการเกิดพอลิเมอร์ (polymerization reaction) ที่อุณหภูมิสูงทำให้เกิดยางเหนียวซึ่งเป็นอันตรายต่อเครื่องยนต์เช่นกัน ดังนั้นวิธีแก้ปัญหาคือการเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีของน้ำมันพืชด้วยการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification reaction) กับแอลกอฮอล์โมเลกุลเล็ก เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นแอลคิลเอสเทอร์ (alkyl esters) ซึ่งมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลหมุนช้าที่ใช้ในปัจจุบันและผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอล

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเกิดขึ้นได้ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิตั้งแต่ อุณหภูมิห้องถึงจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้แต่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแรกที่ใช้ คือ กรดแก่ซึ่งจะให้ผลได้ (yield) สูงมากแต่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน ต่อมามีการใช้เบสแก่ทำให้ ใช้เวลาน้อยลงมาก แต่เบสแก่มีสมบัติในการเลือกทำปฏิกิริยา (selectivity) ค่อนข้างต่ำ ประกอบกับ น้ำมันพืชมิได้ประกอบด้วยไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเท่านั้น ยังประกอบด้วยกรดไขมันอิสระและความชื้นเล็กน้อยซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาการเปลี่ยนเป็นสบู่ (saponification reaction) กับเบสแก่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเกลือคาร์บอกซิเลต (carboxylates salt) หรือ สบู่ ซึ่งมีสมบัติเป็นตัวกระทำอิมัลชัน (emulsifier) หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดโดยทั่วไปจะแยกกลีเซอรอลออก โดยการปล่อยให้แยกชั้น และทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยการล้างน้ำแล้วปล่อยให้แยกชั้นเช่นกัน ซึ่งการแยกชั้นทั้งสองขั้นตอนเกิดบนหลักการเดียวกันคือการไม่รวมตัวกันของสารมีขั้วและไม่มีขั้ว ดังนั้นการมีสบู่อยู่ในระบบทำให้เกิดปัญหาการไม่แยกชั้น หรือใช้เวลานานในการแยกชั้นนาน เพื่อขจัด ปัญหาดังกล่าวการทำให้ระบบปราศจากน้ำได้ถูกนำมาใช้ แต่การใช้เบสแก่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาต้องผ่าน ขั้นตอนการละลายเบสในแอลกอฮอล์ที่ใช้ ซึ่งจะเกิดน้ำขึ้นด้วย ดังสมการตัวอย่าง



ทำให้การเกิดสบู่ยังคงอยู่ จึงมีการใช้เบสอ่อนหรือเบสอินทรีย์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแทน ซึ่งสามารถลด การเกิดสบู่ได้แต่ร้อยละผลิตภัณฑ์จะต่ำลง นอกจากนี้การทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา ประเภทกรดหรือเบสโดยทั่วไปจะใช้ปริมาณเท่ากับผลิตภัณฑ์ล้างประมาณ 2 ถึง 3 ครั้ง ทำให้เกิดน้ำ เสียที่มีกรดหรือเบสและไขมันออกจากกระบวนการเป็นจำนวนมาก

ตัวเร่งปฏิกิริยาอีกชนิดหนึ่งคือ เอนไซม์ไลเปสที่รูปแบบสารละลายหรือตรึงไว้บนวัสดุต่างๆ (immobilized lipase) ซึ่งมีสมบัติในการเลือกทำปฏิกิริยาสูงจึงทำให้ไม่มีสบู่เกิดขึ้นและไม่ต้องล้าง ผลิตภัณฑ์ แต่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานมากและเมื่อใช้เอนไซม์เป็นเวลานานจะทำให้ความสามารถ ในการเร่งปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากแอลกอฮอล์ไม่ว่าเมทานอลหรือเอทานอลเป็นสารเคมีที่ทำให้กรด อะมิโนในเอนไซม์เสื่อมสภาพ

แนวทางหนึ่งในการลดปัญหาต่างๆ ที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ว่าจะเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ผลได้ผลิตภัณฑ์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา คือ การทำให้เมทานอลทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืชได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤต (supercritical condition) โดยของไหลที่ภาวะดังกล่าวเรียกว่า ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (supercritical fluid, SCF) ซึ่งจะมีสมบัติอยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลว และ สภาพขั้วลดลง ทำให้ปฏิกิริยาระหว่างสารที่มีสภาพขั้วต่างกันเช่น น้ำมันพืชและเมทานอลเกิดได้ง่ายขึ้น ซึ่งพบผลงานวิจัยที่อาศัยหลักการดังกล่าวทั้งที่ใช้กระบวนการแบบกะ (batch process) และแบบต่อเนื่อง (continuous process) สามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้ผลดี

นอกจากนี้ในขั้นตอนการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ใช้การระเหยเมทานอลที่เหลือจากปฏิกิริยาออกแล้วปล่อยให้เมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลแยกชั้นกัน ซึ่งสามารถนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่และได้กลีเซอรอลความบริสุทธิ์สูงเนื่องจากไม่มีการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียง จึงช่วยลดขั้นตอนการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์และทำให้เกิดของเสียออกจากกระบวนการน้อยกว่าการล้างด้วยน้ำ ประกอบกับได้มีการพัฒนากระบวนการดังกล่าวเป็นแบบต่อเนื่องในระดับห้องทดลอง (lab scale) ในประเทศไทย โดยใช้น้ำมันมะพร้าวและน้ำมันเมล็ดในปาล์มซึ่งเป็นน้ำมันพืชที่มีกำลังการผลิตสูงในประเทศสามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้ผลดี ทำให้ผู้วิจัยมีความสนใจที่จะขยายขนาดเป็นระดับนำร่อง (pilot scale) เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเชิงพาณิชย์

1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1. ผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดนำร่อง
- 1.2.2. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อผลได้ และสมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ขนาดนำร่อง

1.3. ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.3.1. เพิ่มกำลังการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบต่อเนื่อง และทราบถึงปัจจัยที่มีผลกระทบต่อสมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลที่ได้จากการขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์
- 1.3.2. ทราบภาวะที่เหมาะสมของการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบต่อเนื่อง
- 1.3.3. นำวัตถุดิบทางการเกษตรที่ผลิตได้ภายในประเทศมาแปรรูปเป็นเชื้อเพลิง
- 1.3.4. ความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเชิงพาณิชย์

1.4. ขอบเขตของงานวิจัย

- 1.4.1. ออกแบบและสร้างเครื่องปฏิกรณ์ที่มีกำลังการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอล ภาวะเหนือวิกฤต โดยอัตราการไหลของน้ำมันพืชไม่เกิน 50 มิลลิลิตรต่อนาที
- 1.4.2. วิเคราะห์น้ำมันพืชที่ใช้เป็นวัตถุดิบ และ ไบโอดีเซลที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ ขนาดนําร่อง
- 1.4.3. ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อผลได้ และสมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลที่ได้จาก เครื่องปฏิกรณ์ขนาดนําร่อง รวมถึงภาวะที่เหมาะสมโดยกระบวนการทางสถิติ

1.5. ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.5.1. ค้นหาข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.5.2. ออกแบบ และสร้างเครื่องมือสำหรับการทดลอง
- 1.5.3. ทดสอบและแก้ไขเครื่องมือสำหรับการทดลอง ตรวจสอบความเบี่ยงเบนของ เครื่องมือวัดที่ใช้ในการทดลอง และการหาลำเอียด โดยนํานํ้าหนักของ เมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
- 1.5.4. ศึกษาผลของปัจจัยที่มีต่อร้อยละ โดยนํานํ้าหนักของเมทิลเอสเทอร์ ประกอบด้วย
 - ความดันสูงกว่า 8 ไม่เกิน 19 เมกะพาสคัล
 - อุณหภูมิสูงกว่า 200 ไม่เกิน 400 องศาเซลเซียส
 - อัตราการไหลของน้ำมันพืชสูงกว่า 0.02 ไม่เกิน 0.07 โมลต่อนาที
 - อัตราการไหลของเมทานอลสูงกว่า 0.10 ไม่เกิน 3.00 โมลต่อนาที
 - อัตราการไหลของเตตระไฮโดรฟูแรนสูงกว่า 0.05 ไม่เกิน 1.00 โมลต่อ นาที
 ด้วยการออกแบบการทดลองแบบ 2^{5-1} fractional factorial design และ central composite design
- 1.5.5. วิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ที่มีร้อยละของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด
- 1.5.6. สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1. แนวคิดและทฤษฎี

ปัญหาเชื้อเพลิงปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดไปทำให้การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงทดแทนกำลังได้รับความสนใจดังที่กล่าวมาแล้วในบทนำ ซึ่งการใช้้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยไม่ก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์และสิ่งแวดล้อมสามารถทำได้หากน้ำมันพืชมีสมบัติทางเชื้อเพลิงตรงตามมาตรฐานที่กำหนดไว้สำหรับน้ำมันดีเซล ดังนั้นจะขอกล่าวถึงลักษณะเฉพาะทางเชื้อเพลิงของน้ำมันดีเซลก่อน

2.1.1. ลักษณะเฉพาะทางเชื้อเพลิงของน้ำมันดีเซล [1]

ตารางที่ 2.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำมันดีเซล [1]

Property	Symbol	Standard method	Unit
Cetane number	CN	ASTM D613	-
Density	D	ASTM D4052-91	g/mL
Higher heating value	HHV	ASTM D2015-85	MJ/kg
Kinematics viscosity	KV	ASTM D445	mm ² /s at 40 °C
Cloud point	CP	ASTM D2500-91	°C
Pour point	PP	ASTM D97-93	°C
Flash point	FP	ASTM D93-94	°C
Sulfur content	SC	ASTM D5453-93	wt.%
Carbon residue	CR	ASTM D524	wt.%
Ash content	AC	ASTM D482-91	wt.%

จากตารางที่ 2.1 ค่าที่แสดงในตารางมีความหมายและผลกระทบต่อพฤติกรรมเผาไหม้ของเชื้อเพลิง ซึ่งสามารถอธิบายได้พอสังเขปดังนี้ [1]

- เลขซีเทน (Cetane number) คือ ค่าที่บอกถึงคุณภาพของการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงโดยจะใช้อุณหภูมิติดไฟได้เอง (Auto-ignition Temperature, AIT) ของน้ำมันเป็นตัววัด ซึ่งอุณหภูมินี้เป็นอุณหภูมิที่เชื้อเพลิงสามารถลุกไหม้ได้เองในบรรยากาศที่ปราศจากประกายไฟ เนื่องจากเครื่องยนต์ดีเซลใช้หลักการการจุดระเบิดด้วยการอัดอากาศให้มีอุณหภูมิสูงจนเชื้อเพลิงสามารถจุดระเบิดได้เองแทนการจุดระเบิดด้วยหัวเทียน ทำให้ค่านี้มีความสำคัญต่อน้ำมันดีเซล โดยเลขซีเทนจะมีสารอ้างอิงมาตรฐานดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สารมาตรฐานสำหรับเลขซีเทน [1]

Compound	Cetane Number	Auto-ignition Temperature(°C)
n- Hexadecane (Cetane)	100	202
1-methylnaphthalene	0	529
Heptamethylnonane	15	472

สำหรับซีเทน (Cetane) และ 1-เมทิลแนปทาไลน์ (1-methylnaphthalene) เป็นสารมาตรฐานดั้งเดิม ซึ่งเลขซีเทนจะมีค่าเท่ากับร้อยละ โดยปริมาตรของซีเทนที่ละลายในเมทิลแนปทาไลน์ และจะให้สมบัติการเผาไหม้เหมือนกับน้ำมันที่มีเลขซีเทนเท่ากัน แต่เนื่องจากเมทิลแนปทาไลน์บริสุทธิ์สลายตัวง่ายระหว่างการเก็บรักษาเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน จึงได้กำหนดสารมาตรฐานใหม่คือ เฮปตะเมทิลโนเนน (Heptamethylnonane) ซึ่งมีเลขซีเทนเท่ากับ 15 และเลขซีเทน (CN) จะมีค่าตามสมการ

$$CN = \text{vol\% of cetane} + 0.15 (\text{vol\% of Heptamethylnonane})$$

โดยทั่วไปน้ำมันดีเซลจะมีองค์ประกอบเป็นสารไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดผสมกัน ซึ่งอุณหภูมิติดไฟได้เองของสารประกอบต่างๆ จะมีค่าตามลำดับดังนี้ สารประกอบแอโรแมติก < สารประกอบแอลเคนไซกิง < สารประกอบแอลเคนแบบวง < สารประกอบแอลเคนไซตรง โดยลำดับดังกล่าวจะตรงข้ามกับกรณีของเลขซีเทน

สำหรับสารที่มีเลขซีเทนต่ำจะทำให้การจุดระเบิดล่าช้าเนื่องจากเชื้อเพลิงต้องดูดความร้อนในปริมาณมากจนสามารถจุดระเบิดได้เอง ทำให้เชื้อเพลิงบางส่วนไม่ถูกเผาไหม้ ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดการสะสมและจุดระเบิดพร้อมกันทีเดียว ส่งผลให้ความดันภายในกระบอกสูบเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและเครื่องยนต์หยุดชงักเนื่องจากเสียดังหวะ ในทางตรงข้ามน้ำมันดีเซลมีเลขซีเทนสูงมากจะทำให้เครื่องยนต์มีกำลังต่ำเกินไป และยังทำได้ยากอีกด้วย ดังนั้นค่ามาตรฐานของเลขซีเทนจึงมักกำหนดเฉพาะค่าต่ำสุดเท่านั้น ซึ่งจะมีค่าประมาณ 45

เนื่องจากการวัดเลขซีเทนต้องทำการวัดกับเครื่องยนต์จริงจึงทำให้ใช้เวลานานและใช้เชื้อเพลิงในปริมาณมาก ดังนั้นการวัดเลขซีเทนที่ต้องทำการวัดเป็นประจำจึงมักใช้ค่าดัชนีซีเทน (Cetane Index, CI) โดยค่าดังกล่าวจะใช้ความหนาแน่นและความสามารถในการระเหยในการประมาณตามสมการที่ 2.1 และ 2.2

$$\begin{aligned}
 \text{CI} = & 45.2 + 0.0892(T_{10} - 215) + 0.131(T_{50} - 260) + 0.0523(T_{90} - 310) \\
 & + 0.901 \text{ B} (T_{50} - 260) - 0.420 \text{ B} (T_{90} - 310) + 0.0049(T_{10} - 215)^2 \\
 & - 0.0049(T_{90} - 310)^2 + 107.0 \text{ B} + 60.0 \text{ B}^2
 \end{aligned} \tag{2.1}$$

$$\text{โดย } B = e^{[-3.5(D-0.85)]} - 1$$

T_{10} , T_{50} , T_{90} คือ ค่าอุณหภูมิการกลั่นที่ร้อยละ 10, 50, 90 ($^{\circ}\text{C}$) ตามลำดับ

D คือ ความหนาแน่นตามมาตรฐาน ASTM D4052 (กิโลกรัมต่อลิตร ที่ 15°C)

$$\text{CI} = -420.34 + 0.016 G^2 + 0.192 G \log T_{50} + 65.01 (\log T_{50})^2 - 1.809 \times 10^{-4} T_{50}^2 \quad (2.2)$$

โดย T_{50} คือ ค่าอุณหภูมิการกลั่นที่ร้อยละ 50 ($^{\circ}\text{F}$)

G คือ ค่าความถ่วงจำเพาะ API

- ความหนาแน่น (Density) เป็นค่าที่บอกถึงน้ำหนักของเชื้อเพลิงต่อหนึ่งหน่วยปริมาตร ที่อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งจะมีผลต่อประสิทธิภาพของเครื่องยนต์โดยตรง กล่าวคือการฉีดเชื้อเพลิงในแต่ละครั้งเครื่องยนต์จะวัดค่าในรูปของปริมาตร ดังนั้นเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะให้กำลังและควันทันทีมากกว่าเนื่องจะมีมวลของเชื้อเพลิงที่เผาไหม้มากกว่า โดยทั่วไปความหนาแน่นที่ยอมรับได้จะมีค่าระหว่าง $0.80 - 0.86 \text{ g/mL}$ ซึ่งผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมจากกระบวนการต่างๆ จะมีความหนาแน่นโดยประมาณดังนี้

Straight-run distillates	0.805-0.870 g/mL
Hydrocracked gas oil	0.815-0.840 g/mL
Thermally cracked gas oil	0.835-0.875 g/mL
Catalytically cracked gas oil	0.930-0.965 g/mL

นอกจากนี้ความหนาแน่นอาจอยู่ในรูปความถ่วงจำเพาะ API ตามสมการที่ 2.3

$$\text{API Gravity} = \frac{141.5}{\text{Sp.Gr.}_{60/60^{\circ}\text{F}}} - 131.5 \quad (2.3)$$

สำหรับน้ำซึ่งมีความหนาแน่นเท่ากับ 1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรจะมียกศา API เท่ากับ 10.0° ซึ่งจะเห็นว่าหากค่าความถ่วงจำเพาะมีค่าสูงจะทำให้ความถ่วงจำเพาะ API มีค่าต่ำ ทำให้ความถ่วงจำเพาะ API นิยมใช้วัดความหนาแน่นของของเหลวที่เบาหรือน้ำ

- ค่าความร้อนขั้นสูง (Higher heating value) คือ ปริมาณความร้อนที่เชื้อเพลิงปลดปล่อยออกมาเมื่อมีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งค่าความร้อนสูงจะรวมความร้อนจากการควบแน่นไอน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาและความชื้นของเชื้อเพลิงด้วย ค่านี้แสดงถึงพลังงานสูงสุดของเครื่องยนต์ที่สามารถเป็นไปได้ในทางทฤษฎี เนื่องจากในเครื่องยนต์จริงต้องมีการสูญเสียไม่ว่าจากแรงเสียดทาน การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ หรืออื่นๆ โดยทั่วไปค่านี้จะนิยามวัดด้วยมาตรฐาน ASTM D4809 สำหรับน้ำมันดีเซลที่ใช้ในการขนส่งและตามมาตรฐาน ASTM D4868 สำหรับน้ำมันดีเซลที่ใช้กับเครื่องจักรในโรงงาน แต่จะมีค่าประมาณ 13400 Btu/gal ถึง 14800 Btu/gal

- ค่าความหนืด (Viscosity) เป็นค่าแสดงความต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่างเนื่องจากการเคลื่อนที่ของของไหล ซึ่งเกิดจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล ดังนั้นน้ำมันที่มีค่าความหนืดสูงจึงมีความต้านทานการไหลมากกว่าน้ำมันที่มีค่าความหนืดต่ำ ความหนืดจะมีหน่วยเป็นพอยส์ (poise, P) ซึ่งมีค่าเท่ากับแรงที่ใช้เคลื่อนของไหลขนาดพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตรที่อยู่ระหว่างพื้นผิวที่มีของไหลดังกล่าวกันกลางด้วยความเร็วคงที่ 1 เซนติเมตรต่อวินาที สำหรับความหนืดไคเนเมติก (kinematic viscosity) คืออัตราส่วนระหว่างความหนืดต่อความหนาแน่นซึ่งมีหน่วยเป็น สโตก (stoke, St) แต่ค่าความหนืดทั้งสองนิยมรายงานเป็นเซนติพอยส์ (cP) และ เซนติสโตก (cSt) ในหน่วย SI ดังสมการที่ 2.4

$$cP = cSt \times \text{Density of the fluid} \quad (2.4)$$

การวัดค่าความหนืดที่ใช้กันอย่างกว้างขวางตามมาตรฐาน ASTM D445 ซึ่งใช้การจับเวลาที่ของไหลปริมาตรคงที่ค่าหนึ่งใช้ไหลผ่านช่องเล็กๆ (capillary) ด้วยแรงโน้มถ่วง ณ อุณหภูมิคงที่ สำหรับน้ำมันดีเซลความหนืดเป็นสมบัติที่สำคัญเนื่องจากการฉีดน้ำมันที่มีความหนืดสูงจะได้หยดน้ำมันที่มีขนาดใหญ่จนไม่สามารถเผาไหม้ได้หมดในการจุดระเบิดแต่ละครั้ง ซึ่งจะทำให้เกิดคาร์บอนสะสมจนกระบอกสูบเกิดความเสียหายโดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำซึ่งความหนืดจะมีค่าสูง สำหรับค่าความหนืดตามมาตรฐาน ASTM D975-91 สำหรับเครื่องยนต์ดีเซลทั่วไปมีค่า 1.3 – 4.1 cSt และ 5.5 – 24 cSt สำหรับเครื่องยนต์รอบต่ำ

- จุดเกิดหมอก (Cloud point) คืออุณหภูมิที่ไขของน้ำมันดีเซลรวมตัวจนสามารถมองเห็นเป็นกลุ่มคล้ายหมอกได้ ทำได้โดยการใส่น้ำมันดีเซลไว้ในภาชนะใสแล้วลดอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่จนสามารถมองเห็นกลุ่มหมอกได้ซึ่งทำให้มีความคลาดเคลื่อนจากผู้ทดลองสูง โดยทั่วไปจุดเกิดหมอกจะมีค่าประมาณ 10 ถึง -20°C

- จุดเริ่มไหล (Pour point) เป็นค่าที่เกี่ยวข้องกับปริมาณไขของน้ำมันดีเซลเช่นเดียวกับจุดเกิดหมอก แต่จะใช้ความสามารถในการไหลในการวัดแทน ซึ่งตามมาตรฐานกำหนดว่าจุดเริ่มไหลคืออุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันไม่สามารถไหลได้เมื่ออยู่ในลักษณะที่ตั้งฉากกับพื้นนานกว่า 5 วินาที ซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่าต่ำกว่าจุดเกิดหมอกประมาณ $5 - 11^{\circ}\text{C}$ ซึ่งจุดเกิดหมอกและจุดเริ่มไหลเป็นสมบัติทางเชื้อเพลิงที่สำคัญสำหรับน้ำมันดีเซลที่ต้องการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำหรือในประเทศเมืองหนาว

- จุดวาบไฟ (Flash point) คืออุณหภูมิที่น้ำมันดีเซลได้รับความร้อนแล้วสามารถทำให้เกิดของผสมระหว่างอากาศและไอของน้ำมันเหนือของเหลวแล้วติดไฟได้เมื่อมีประกายไฟเพียงเล็กน้อย ซึ่งจุดวาบไฟเป็นค่าที่บอกถึงความปลอดภัยในการเก็บรักษา โดยจะขึ้นกับความสามารถในการระเหยและช่วงจุดเดือดของน้ำมันแต่ไม่มาก ซึ่งโดยมากค่ามาตรฐานจะมีค่าต่ำสุดในช่วง $38 - 52^{\circ}\text{C}$

- ปริมาณกำมะถัน (Sulfur content) โดยมากจะบอกเป็นร้อยละโดยน้ำหนักของกำมะถันในน้ำมันดีเซล ซึ่งปริมาณกำมะถันที่สูงเกินไปจะทำให้ประสิทธิภาพของสารหล่อลื่นลดลง และมีการปล่อยแก๊ส SO_x (SO_2 และ SO_3) มาก ซึ่งแก๊สดังกล่าวนอกจากจะเป็นมลพิษแล้วยังทำให้เกิดการกัดกร่อนและเหนียวน้ำให้เกิดคราบคาร์บอนในกระบอกสูบอีกด้วย ดังนั้นในปัจจุบันปริมาณกำมะถันจึงถูกกำหนดให้มีค่าสูงไม่เกินร้อยละ 0.05

- ปริมาณคาร์บอนคงเหลือและปริมาณเถ้า (Carbon residue and Ash content) เป็นค่าที่บอกถึงสารเหลืออยู่หลังจากการเผาไหม้ในรูปของกากคาร์บอนและสารอนินทรีย์ตามลำดับ ซึ่งเป็นค่าที่ถูกกำหนดไว้เพื่อความสะดวกของน้ำมันดีเซล

2.1.2. วิธีการวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืช

การวิเคราะห์น้ำมันพืชที่นำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงนั้น อาจกระทำได้โดยใช้วิธีเช่นเดียวกับน้ำมันดีเซล (แต่ไม่ทุกรายการ) สมบัติทางเคมีอื่นๆ ของน้ำมันพืชแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของน้ำมันพืช [2]

Property	Symbol	Standard method	Unit
Iodine value	IV	AOCS Cd 1-25	g I_2 /g oil
Saponification value	SV	AOCS Cd 3b-73	mg KOH/g oil
Acid value	AV	AOCS Cd 3-63	mg KOH/g oil

ค่าต่างๆ มีความหมายดังนี้

- ค่าไอโอดีน (Iodine value) หมายถึง จำนวนกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดซึมโดยน้ำมัน 100 กรัม ค่าไอโอดีนจะบอกให้ทราบถึงความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันที่มีในน้ำมันพืช ซึ่งน้ำมันพืชที่มีความไม่อิ่มตัวสูงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ได้ เช่น ปฏิกิริยาการรวมตัว หรือถูกออกซิไดส์ได้จากออกซิเจนในอากาศ ซึ่งเป็นปัญหาในการเก็บรักษาและการใช้เป็นเชื้อเพลิง

- ค่าแซพอนิฟิเคชัน (Saponification value) หมายถึง จำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับน้ำมันหรือไขมัน 1 กรัม เป็นตัวบ่งชี้ให้ทราบถึงขนาดหรือน้ำหนักของโมเลกุลของกรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบอยู่ในโมเลกุลของน้ำมันพืช โดยน้ำมันที่โมเลกุลประกอบด้วยกรดไขมันที่มีขนาดของโมเลกุลเล็กจะมีค่านี้สูง

- ค่าของกรด (Acid value) เป็นจำนวนมิลลิกรัมของ KOH ที่ทำให้กรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในไขมัน 1 กรัม สะเทินพอดี กรดไขมันอิสระที่มีในน้ำมันก็เนื่องมาจากการสลายตัวของกลีเซอไรด์ ซึ่งกรดไขมันจะมีความว่องไวกว่าโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์

2.2. การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงทดแทน [3-11]

น้ำมันพืชดิบนอกจากจะมีองค์ประกอบหลักเป็น ไตรกลีเซอไรด์แล้วยังประกอบด้วยกรดไขมันอิสระ น้ำ สเตอรอยด์ ยาง กลิ่น ฟอสโฟลิปิด และสิ่งปลอมปนอื่น นอกจากนี้ น้ำมันพืชแต่ละชนิดยังมีปริมาณกรดไขมันที่มีความไม่อิ่มตัวต่างกัน โดยสมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำมันพืชบางชนิดได้แสดงไว้ในตารางที่ 2.4 และองค์ประกอบกรดไขมันดังตารางที่ 2.5

2.2.1. การใช้น้ำมันพืชโดยตรง [4-6]

การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงทดแทน โดยตรงเมื่อประมาณ 20 ปีมาแล้วซึ่งข้อได้เปรียบของการใช้โดยตรงมีดังนี้

- เป็นของเหลวโดยธรรมชาติ สามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลได้โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการทำให้เป็นของเหลว
- ผลิตได้จากเกษตรกรรม ซึ่งสามารถเพิ่มกำลังการผลิตได้หากมีปริมาณไม่เพียงพอ
- มีปริมาณกำมะถันและสารอะโรมาติกต่ำ ซึ่งจะมีการปลดปล่อยมลพิษต่ำกว่า และสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ

แต่ว่าการใช้น้ำมันพืชโดยตรงยังมีข้อเสียเครื่องยนต์ดีเซลดังนี้

- ความหนืดที่สูง จะทำให้ระบบหัวฉีดของเครื่องยนต์ทำงานหนักและได้หยดของน้ำมันขนาดใหญ่ไม่สามารถเผาไหม้หมดในการจุดระเบิดแต่ละครั้ง ซึ่งจะเกิดการสะสมจนเป็นคราบเขม่าจนทำให้ลูกสูบเกิดความเสียหายได้
- ความสามารถในการระเหยต่ำ ทำให้การจุดระเบิดต้องใช้อุณหภูมิสูงในตอนเริ่มเดินเครื่อง
- ปฏิกริยาการเกิดพอลิเมอร์ระหว่างพันธะคู่ใน โมเลกุลของน้ำมันพืช ทำให้เกิดเป็นยางเหนียวซึ่งจะทำให้กระบอกสูบและลูกสูบเสียหาย

2.2.2. การใช้น้ำมันพืชโดยปรับปรุงคุณภาพ [3-11]

ปัญหาหลักของการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงคือ ความหนืดซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลประมาณ 10 – 20 เท่า ซึ่งการแก้ปัญหาดังกล่าวอาจทำได้โดยวิธีการดังต่อไปนี้

- การเจือจางน้ำมันพืช
- การทำเป็นของผสมไมโครอิมัลชัน
- การแตกตัวของน้ำมันพืชด้วยความร้อน
- การแตกตัวของสบู่ของน้ำมันพืชด้วยความร้อน

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำมันพืชบางชนิด [2-4]

Vegetable Oil	Kinematic	Cetane Number	Heating Value, MJ/kg	Cloud Point, °C	Pour Point, °C	Flash Point, °C	Density kg/L	Carbon Residue, wt. %	Ash, wt. %	Sulphur, wt. %	Iodine Value	Saponification Number
	Viscosity at 38 °C, mm ² /s											
Almond kernel	34.2	34.5	39.8	-	-	-	-	0.22	0.01	0.01	102.35	197.56
Babassu	30.3	38	-	20	-	150	0.946	-	-	-	-	-
Bay laurel leaf	23.2	33.6	39.3	-	-	-	-	0.2	0.03	0.02	105.15	220.62
Caster	29.7	42.3	37.4	-	-	-	-	0.21	0.01	0.01	88.72	202.71
Corn	34.9	37.6	39.5	-1.1	-40	277	0.9095	0.24	0.01	0.01	113.2	207.71
Corn marrow	35.1	37.5	39.6	-	-	-	-	0.22	0.01	0.01	119.41	194.14
Cotton Seed	33.5 - 33.7	33.7 - 41.8	39.4 - 39.5	1.7	-15	234	0.9148	0.24 - 0.25	0.01 - 0.02	0.01	-	-
Crambe	53.6	44.6	40.5	10	-12.2	274	0.9044	0.23	0.05	0.01	-	-
H.O. Safflower	41.2	49.1	39.5	-12.2	-20.6	293	0.9021	0.24	<0.001	0.02	-	-
Hazelnut kernel	24	52.9	39.8	-	-	-	-	0.21	0.01	0.02	98.62	197.63

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำมันพืชบางชนิด (ต่อ)

Vegetable Oil	Kinematic	Cetane Number	Heating Value, MJ/kg	Cloud Point, °C	Pour Point, °C	Flash Point, °C	Density kg/L	Carbon Residue, wt. %	Ash, wt. %	Sulphur, wt. %	Iodine Value	Saponification Number
	Viscosity at 38 °C, mm ² /s											
Linseed	27.2 - 28.0	27.6 - 34.6	39.3	1.7	-15	241	0.9236	0.22 - 0.24	<0.010	0.01	156.74	188.71
Olive kernel	29.4	49.3	39.7	-	-	-	-	0.23	0.008	0.01	100.16	196.83
Palm	39.6	42	-	31	-	267	0.918	-	-	-	-	-
Peanut	39.6	41.8	39.8	12.8	-6.7	271	0.9026	0.24	0.005	0.01	-	-
Peanut kernel	40	34.6	39.5	-	-	-	-	0.22	0.02	0.01	119.55	199.8
Poppy seed	42.4	36.7	39.6	-	-	-	-	0.25	0.02	0.01	116.83	196.82
Rape seed	37.3	37.5 - 37.6	39.7	-3.9	-31.7	246	0.9115	0.30 - .31	0.054 - 0.006	0.01	108.05	197.07
Safflower seed	31.3 - 31.6	41.3 - 42.0	39.5	18.3	-6.7	260	0.9144	0.25 - 0.26	0.006 - 0.007	0.01	139.83	190.23

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำมันพืชบางชนิด (ต่อ)

Vegetable Oil	Kinematic	Cetane Number	Heating Value, MJ/kg	Cloud Point, °C	Pour Point, °C	Flash Point, °C	Density kg/L	Carbon Residue, wt.%	Ash, wt.%	Sulphur, wt.%	Iodine Value	Saponification Number
	Viscosity at 38 °C, mm ² /s											
Sesame seed	35.5 - 36.6	40.2 - 40.4	39.3 - 39.4	-3.9	-9.4	260	0.9133	0.25	0.002	0.01	91.76	210.34
Soya bean	32.6 - 33.1	37.9 - 38.1	39.6	-3.9	-12.2	254	0.9138	0.24 - 0.27	0.006	0.01	69.82	220.78
Sunflower seed	33.9 - 34.4	36.7 - 37.1	39.6	7.2	-15	274	0.9161	0.23 - 0.28	<0.010	0.01	132.32	191.7
Tallow	-	-	40	-	-	201	-	6.21	-	-	-	-
Walnut kernel	36.8	33.6	39.6	-	-	-	-	0.24	0.02	0.02	135.24	190.82
Wheat grain	32.6	35.2	39.3	-	-	-	-	0.23	0.02	0.02	120.96	205.68

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.5 ชนิดและปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชบางชนิด [2-4]

Sample	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	Other
Almond kernel	6.5	0.5	1.4	70.7	20.0	0	0.9
Bay laurel leaf ^a	25.9	0.3	3.1	10.8	11.3	17.6	31.0
Castor ^b	1.1	0	3.1	4.9	1.3	0	89.6
Coconut	9.7	0.1	3	6.9	2.2	0	65.7
Corn marrow	11.8	0	2	24.8	61.3	0	0.3
Cottonseed	28.7	0	0.9	13	57.4	0	0
Hazelnut kernel	4.9	0.2	2.6	83.6	8.5	0.2	0
Linseed	5.1	0.3	2.5	18.9	18.1	55.1	0
Olive kernel	5	0.3	1.6	74.7	17.6	0	0.8
Palm	42.6	0.3	4.4	40.5	10.1	0.2	1.1
Peanut kernel ^c	11.4	0	2.4	48.3	32.0	0.9	4
Poppy seed	12.6	0.1	4.0	22.3	60.2	0.5	0
Rapeseed	3.5	0	0.9	64.1	22.3	8.2	0
Safflower seed	7.3	0	1.9	13.6	77.2	0	0
Sesame seed	13.1	0	3.9	52.8	30.2	0	0
Soybean	13.9	0.3	2.1	23.3	56.2	4.3	0
Sunflower seed	6.4	0.1	2.9	17.7	72.9	0	0
Tallow	23.3	0.1	19.3	42.4	2.9	0.9	2.9
Walnut kernel	7.2	0.2	1.9	18.5	56	16.2	0
Wheat grain ^d	20.6	1.0	1.1	16.6	56	2.6	1.8

^a Bay laurel oil contains 26.5% of 12:0 and 4.5% of 14:0

^b Castor oil contains 89.6% ricinoleic acid

^c Peanut kernel oil contains about 2.7% of 22:0 and 1.3% of 24:0

^d Wheat grain oil contains 11.4% of 8:0 and 0.4% of 14:0

1) การเจือจางน้ำมันพืช [4-7]

ความหนืดของน้ำมันพืชสามารถลดลงได้เมื่อผสมน้ำมันพืชกับตัวทำละลาย หรือน้ำมันปิโตรเลียม ยกตัวอย่างงานวิจัยที่ทำการเจือจางน้ำมันพืชเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิง ผู้วิจัยได้ทำการผสมเอทานอลร้อยละ 25 ในน้ำมันเมล็ดดอกทานตะวันพบว่า ความหนืดจะมีค่าเท่ากับ 4.88 cSt ที่ 313 K และผสมน้ำมันถั่วเหลืองกับ Stoddard solvent (48% paraffin and 52% naphthene) ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตรทำให้ได้ของผสมความหนืด 5.12 cSt ที่ 38.8 °C และผสมน้ำมันเมล็ดสบู่ดำ (*jatropha curcas*) กับน้ำมันดีเซลซึ่งได้สมบัติต่างๆ ดังตารางที่ 2.6 สำหรับค่าความหนืดมาตรฐานที่อุณหภูมิเดียวกันเท่ากับ 4.01 cSt

อย่างไรก็ตามของผสมดังกล่าวมีสมบัติไม่เหมาะสมกับเครื่องยนต์แบบ Direct injection ซึ่งเป็นเครื่องยนต์ที่ใช้กับรถยนต์ สำหรับการใช้เป็นระยะเวลาาน เนื่องจากจุดเดือดของตัวทำละลายต่ำกว่าน้ำมันพืชมากทำให้มีการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงผสมไม่หมด ทำให้เกิดการสะสมของคราบคาร์บอน ซึ่งเมื่อทดสอบกับเครื่องยนต์พบว่าเชื้อเพลิงชนิดนี้ทำให้เกิดคราบเขม่าที่หัวฉีดและแหวนลูกสูบมาก

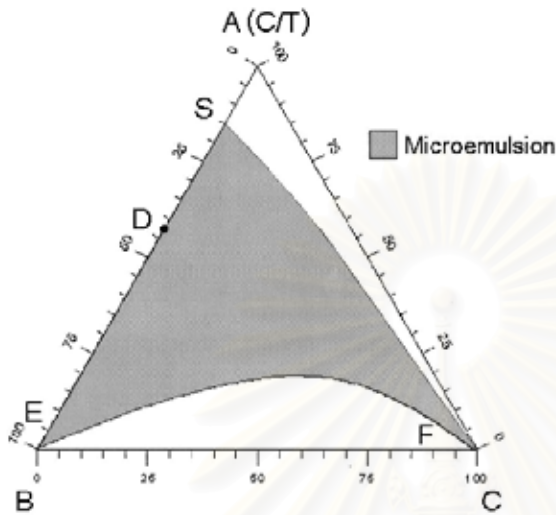
ตารางที่ 2.6 ตัวอย่างสมบัติของเชื้อเพลิงผสมระหว่างน้ำมันดีเซลและน้ำมันพืช [8]

% of <i>J. curcas</i> oil (v/v)	% of diesel fuel (v/v)	Density (g/cc), 30°C	Viscosity (cSt), 30 °C	Viscosity reduction (%)
70	30	0.90	23.447	55.56
60	40	0.89	19.222	62.13
50	50	0.853	17.481	66.86
40	60	0.88	13.953	73.55
30	70	0.871	9.848	81.00
20	80	0.862	6.931	86.86

2) การทำเป็นของผสมไมโครอิมัลชัน[4-8, 12-13]

ของผสมไมโครอิมัลชันเป็นของผสม 3 หรือ 4 องค์ประกอบ มีลักษณะโปร่งแสง และอยู่ตัวไม่แยกชั้นกันเมื่อตั้งทิ้งไว้ ซึ่งกระบวนการดังกล่าวจะเกิดขึ้นเองเมื่อมีองค์ประกอบในของผสมเหมาะสมคือน้ำมันพืชหรือน้ำมันดีเซล น้ำ สารลดแรงตึงผิว (surfactant, T) และสารลดแรงตึงผิวร่วม (cosurfactant, C) โดยจะพิจารณาสารลดแรงตึงผิวและสารลดแรงตึงผิวร่วมในรูปอัตราส่วน (cosurfactant/surfactant ratio, C/T) เพื่อความง่ายในการพิจารณาเป็นระบบ 3 องค์ประกอบ

พื้นที่บน pseudoternary diagram เรียกว่า พื้นที่ไมโครอิมัลชัน (microemulsion area) สามารถหาได้ด้วยการไทเทรต โดยใช้สารละลาย D ซึ่งมีองค์ประกอบตามรูปที่ 2.1 เป็นตัวไทเทรต (titrant) ส่วนของผสมในขั้วรูปผสมพู่เป็นของผสมระหว่างน้ำและน้ำมันสำหรับหาเส้นโค้ง EF และของผสมระหว่างน้ำมันและสารลดแรงตึงผิวสำหรับหาเส้นโค้ง FS



รูปที่ 2.1 การหาพื้นที่ไมโครอิมัลชัน

A = อัตราส่วนสารลดแรงตึงผิวต่อสารลดแรงตึงผิวรวม, B = วัฏภาคน้ำ และ C = วัฏภาคน้ำมัน

สำหรับงานวิจัยที่น่าสนใจ [12] ทำการศึกษาผลขององค์ประกอบในของผสมต่อพื้นที่ไมโครอิมัลชันพบว่า สารลดแรงตึงผิวชื่อการค้าว่า Comperlan SCD (coconut fatty acids diethanol amide, 98%) ซึ่งสามารถละลายในวัฏภาคน้ำมันได้ดีที่สุดจึงเลือกใช้ตลอดการวิจัย โดยการใช้ไอโซเอมิลแอลกอฮอล์ (isoamyl alcohol) เป็นสารลดแรงตึงผิวรวมจะให้พื้นที่ไมโครอิมัลชันสูงสุดเมื่อวัฏภาคน้ำมันมีเพียงน้ำมันดีเซล และอัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวต่อสารลดแรงตึงผิวรวมในช่วง 0.5 ถึง 1.5 ไม่มีผลกับพื้นที่ไมโครอิมัลชันอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อทำการทดลองโดยเติมน้ำมันพืชต่างๆ ลงในวัฏภาคน้ำมันพบว่า การผสมน้ำมันพืชทำให้พื้นที่ไมโครอิมัลชันลดลง และน้ำมันปาล์มมีผลน้อยที่สุดเมื่อถูกผสมในวัฏภาคน้ำมันไม่เกินร้อยละ 40 อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้มิได้แสดงสมบัติทางเชื้อเพลิงของของผสมไมโครอิมัลชันไว้

ตัวอย่างสมบัติทางเชื้อเพลิงของของผสมไมโครอิมัลชันที่มีส่วนผสมของน้ำมันดีเซลหมายเลข 2 ร้อยละ 50, น้ำมันถั่วเหลืองบริสุทธิ์ร้อยละ 25, 190 – Proof เอทานอลร้อยละ 5 และ 1-บิวทานอลร้อยละ 20 ซึ่งเรียกว่า Shipp nonionic (SNI) ซึ่งมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลดังแสดงในตารางที่ 2.7 แต่เมื่อนำเชื้อเพลิงดังกล่าวมาทดสอบกับเครื่องยนต์เป็นเวลา 200 ชั่วโมงกลับพบว่ามีปัญหาการเกิดคราบคาร์บอนสูงมาก เช่นเดียวกับของผสมระหว่างน้ำมันถั่วเหลือง เมทานอล 2-ออกทานอล และสารเพิ่มเลขซีเทนในอัตราส่วน 52.7 : 13.3 : 33.3 : 1.0 ตามลำดับก็พบปัญหาในลักษณะเดียวกัน

ยกตัวอย่างหากเริ่มด้วยของผสมน้ำมันร้อยละ 10 ในน้ำ เมื่อเริ่มการไทเทรตของผสมจะถูกกวาดแต่งของผสมจะไม่รวมเป็นเนื้อเดียว จากนั้นจึงเติมสารละลาย D จนได้ของผสมที่มีลักษณะโปร่งแสง ซึ่งถือเป็นจุดยุติจะได้จุดบนเส้นโค้ง EF ที่อัตราส่วนน้ำมันร้อยละ 10 ในน้ำ ต่อไปทำเช่นเดียวกันที่อัตราส่วนอื่น และในทำนองเดียวกันกับของผสมน้ำมันกับสารลดแรงตึงผิว

ตารางที่ 2.7 สมบัติทางเชื้อเพลิงของ Shipp nonionic (SNI) [8, 13]

Property	Value
Viscosity at 38 °C, mm/s ²	4.03
Stability at 5 °C, hr	>24
Higher heating value, kJ/kg	41263
Flash point, °C	28.3
Ramsbottom carbon residue, % of whole sample	0.14
Cetane number	34.7

3) การแตกตัวน้ำมันพืชด้วยความร้อน[4-8]

การแตกตัวของน้ำมันพืชด้วยความร้อนในที่อับอากาศ หรือเรียกว่า ไพโรไลซิส (pyrolysis) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน กรดคาร์บอนิก และสารประกอบแอโรแมติก ได้ถูกคิดค้นขึ้นมานานกว่า 100 ปีในพื้นที่ที่ขาดแคลนปิโตรเลียม โดยปริมาณและชนิดของผลิตภัณฑ์จะขึ้นกับอุณหภูมิ อัตราการให้ความร้อน และแก๊สตัวกลาง ซึ่งตัวอย่างผลการทดลองแสดงในตารางที่ 2.8 และ 2.9

ตารางที่ 2.8 ชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ของการแตกตัวน้ำมันพืชด้วยการให้ความร้อนสำหรับการใช้แก๊สไนโตรเจนและอากาศเป็นแก๊สตัวกลาง [8]

Compound	High oleic acid sunflower oil		Soybean oil	
	N ₂ sparge	Air	N ₂ sparge	Air
Alkanes	37.5	40.9	31.1	29.9
Alkeanes	22.2	22.0	28.3	24.9
Alkakienes	8.1	13.0	9.4	10.9
Carboxylic acids	11.5	16.1	12.2	9.6
Unresolved unsaturates	9.7	10.1	5.5	5.1
Aromatics	2.3	2.2	2.3	1.9
Unidentified	8.7	12.7	10.9	12.6

ตารางที่ 2.9 ชนิดและปริมาณของผลิตภัณฑ์ของการแตกตัวน้ำมันพืชด้วยการให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ [4, 8]

Product	Selectivity (Molar% of Cracked Carbon)						
	550 °C	600 °C	650 °C	700 °C	750 °C	800 °C	850 °C
C ₁ - C ₄ cut	10.0	18.6	28.2	38.7	35.1	45.1	66.1
C ₅ - C ₉ cut	36.0	19.6	17.6	13.2	17.5	12.6	3.6
C ₁₀ - C ₁₄ cut	3.0	3.5	3.5	2.7	1.7	1.0	0.3
C ₁₅ - C ₁₈ cut	0.9	0.7	0.3	1.1	0.3	0.2	0.3
Aromatic	5.2	2	2.7	3.9	7.2	11.6	8.9
C _{5:1} - C _{8:1} esters	8.5	16.6	10.3	7.2	5.9	4.1	0.9
C _{9:1} - C _{16:1} esters	2.3	3.2	3.4	2.3	0.9	0.5	0.3
Saturate ester	2.0	1.2	1.6	2.4	3.7	3.1	2.6
CO	0.5	1.2	1.2	2.3	2.7	3.8	5.3
CO ₂	0.3	0.6	0.6	1.1	1.5	1.6	2.1
Coke	6.1	3.8	4.2	4.7	2.2	3.1	4.5
Other	25.2	29	25.3	20.4	21.3	13.3	5.1

จากตารางที่ 2.8 จะเห็นว่าได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารไฮโดรคาร์บอนประมาณร้อยละ 60 ต่อน้ำหนักของสารป้อนทั้งการใช้แก๊สไนโตรเจนและอากาศเป็นแก๊สตัวกลาง และพบว่าได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเชื้อเพลิงมากขึ้นที่อุณหภูมิสูงดังแสดงในตารางที่ 2.9

นอกจากนี้การแตกตัวเมื่อดำเนินการด้วยความร้อน[14] และการแตกตัวด้วยความร้อนโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วย (catalytic cracking) เช่น SiO₂/Al₂O₃ ที่อุณหภูมิ 450 °C [15] จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีองค์ประกอบทางเคมีคล้ายกับผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมซึ่งสามารถกลั่นแยกได้น้ำมันเชื้อเพลิงต่างๆ สำหรับสมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลส์น้ำมันถั่วเหลืองแต่ไม่ได้ทำการกลั่นแยกแสดงไว้ดังตารางที่ 2.10 ซึ่งจะเห็นว่าเลขซีเทนและความหนืดยังไม่ได้ตามมาตรฐานของน้ำมันดีเซลหมายเลข 2 เนื่องจากมีผลิตภัณฑ์ที่มีมวลโมเลกุลสูงผสมอยู่บางส่วน ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าต้องกลั่นแยกผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแตกตัวด้วยความร้อนก่อนนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน

ตารางที่ 2.10 สมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลส์น้ำมันถั่วเหลือง [8]

Properties	Cracked soybean oil		Diesel No.2
	a	b	
Cetane number	43.0	43.0	51
Higher heating value, Mj/kg	40.6	40.3	45.6
Pour point, °C	4.4	7.2	-6.4 max
Viscosity @ 37.8 °C, cSt	7.74	10.2	1.9 - 4.1

^a Data from Niehaus et al. (1986).

^b Data from Schwab et al. (1988).

4) การแตกตัวของน้ำมันพืชด้วยความร้อน[3, 16]

การทำน้ำมันพืชให้เป็นสบู่มาก่อนแตกโมเลกุลด้วยความร้อนจะช่วยลดขนาดของโมเลกุลน้ำมันพืชลง ซึ่งส่งผลให้พลังงานที่ใช้ในการแตกตัวน้อยกว่าการแตกตัวของน้ำมันพืชโดยตรง เนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดสบู่สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิและความดันไม่สูงมาก

จากการค้นคว้าพบว่าการแตกตัวของสบู่ 68 กิโลกรัมจะให้ผลิตภัณฑ์เหลวประมาณ 50 ลิตร ซึ่งเมื่อนำไปกลั่นแยกแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์หลัก เป็นน้ำมันดีเซล และน้ำมันก๊าดรวมกับน้ำมันเบนซินอีกเล็กน้อย โดยเครื่องมือที่ใช้ตอนเริ่มแรกเป็นเครื่องปฏิกรณ์เบดนิ่งแบบท่อวางตั้งฉากกับพื้นและให้ความร้อนด้วยเตาไฟฟ้าแบบท่อ ซึ่งกระบวนการเป็นไปตามสมการที่ 2.5 และ 2.6 ตามลำดับ

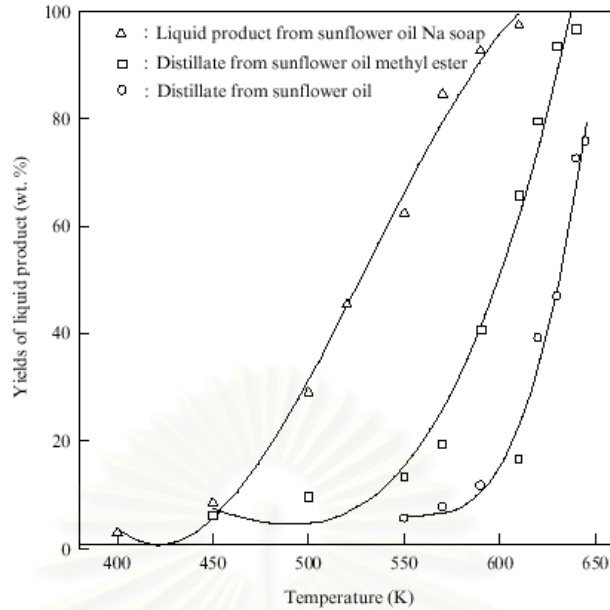
การแซพอนิฟิเคชัน (Saponification)



การแตกตัวของสบู่ (Soap pyrolysis or decarboxylation)



สำหรับผลิตภัณฑ์จากกระบวนการนี้จะสัมพันธ์กับอุณหภูมิและปัจจัยอื่นเช่นเดียวกับการไพโรไลส์น้ำมันพืชโดยตรงดังแสดงในตารางที่ 2.11 แต่จะเห็นว่าร้อยละผลิตภัณฑ์มีค่าใกล้เคียงกันสำหรับน้ำมันพืชแต่ละชนิดเช่นเดียวกับการไพโรไลส์น้ำมันพืชโดยตรง



รูปที่ 2.2 ผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการกลั่นน้ำมันพืช, ผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชและการไพโรไลส์สบู่ [3]

จากรูปที่ 2.2 และตารางที่ 2.11 จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการกลั่นน้ำมันพืช การไพโรไลส์สบู่ และผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชซึ่งจะกล่าวในหัวข้อถัดไป ให้เส้นโค้งการกลั่นแตกต่างกันโดยผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการไพโรไลส์สบู่ มีช่วงจุดเดือดต่ำและกว้างที่สุด แสดงว่ามีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลสูง ต่างจากผลิตภัณฑ์จากน้ำมันพืชที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากจึงไม่สามารถกลั่นได้หมดและมีการกระจายตัวต่ำ

ตารางที่ 2.11 ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลส์สบู่ที่อุณหภูมิต่างๆ [3]

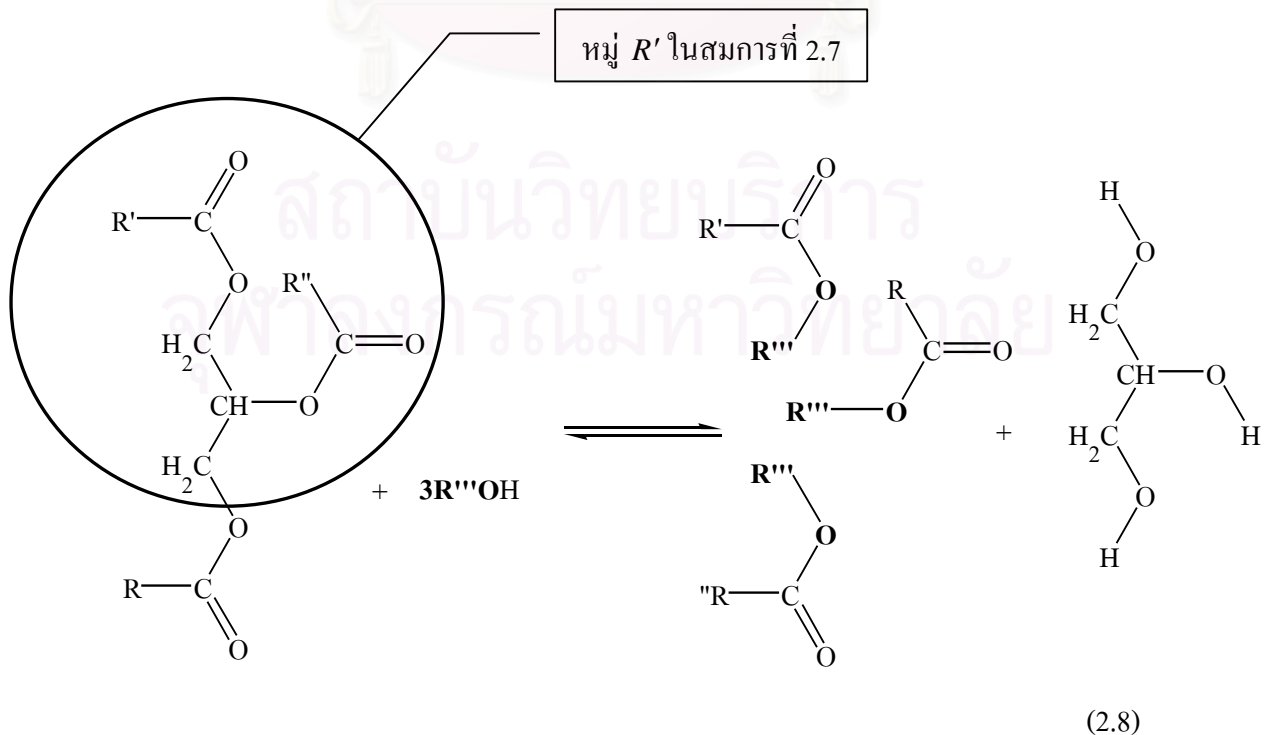
Temperature (K)	Sunflower oil	Corn oil	Cottonseed oil	Soybean oil
400	2.8	2.3	3.1	2.9
450	8.4	8.6	8.5	8.8
500	29	28.5	31.5	32.6
520	45.4	46.2	48	49.2
550	62.4	65.5	67.2	68
570	84.6	84	83.9	85.1
590	92.7	93	93.5	93.4
610	97.5	97.1	97.5	97.8

2.2.3. การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [3-11, 17-19]

จากที่กล่าวมาในขั้นต้นจะเห็นว่าการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงหรือผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยกระบวนการต่างๆ ทำให้เชื้อเพลิงที่ได้มีสมบัติคล้ายกับน้ำมันดีเซลบางส่วน สำหรับวิธีการที่สามารถทำให้ได้เชื้อเพลิงทดแทนจากน้ำมันพืชที่มีสมบัติตรงกับค่าที่กำหนดไว้ในมาตรฐานมากที่สุด คือการนำน้ำมันพืชมาผลิตเป็นไบโอดีเซลโดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวเรียกว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification reaction) มีความหมายในเชิงเคมีคือ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนหมู่แอลกอฮอล์ (alkoxyl group, RO-) ของเอสเทอร์ด้วยแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลเล็กกว่า หรืออาจเรียกว่า ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยแอลกอฮอล์ (alcoholysis reaction) ดังสมการที่ 2.7



ปฏิกิริยานี้จะใช้เตรียมเอสเทอร์ในกรณีที่ไม่สามารถเตรียมได้ด้วยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification reaction) โดยตรงได้ จึงถูกนำมาใช้เตรียมเอสเทอร์ของกรดไขมันของน้ำมันพืชเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนตามสมการที่ 2.8 โดยหมู่ R, R' และ R'' เป็นกรดไขมันในน้ำมันพืชซึ่งแตกต่างกันตามชนิดของน้ำมันพืช สำหรับแอลกอฮอล์ที่สามารถใช้ได้จะมีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 1 ถึง 8 อะตอมแต่ส่วนมากจะเป็นเมทานอลและเอทานอล เมทานอลมีข้อได้เปรียบเรื่องราคาและการทำปฏิกิริยาเนื่องจากมีขนาดเล็กที่สุด ส่วนเอทานอลได้เปรียบที่สามารถผลิตได้จากการเกษตร และย่อยสลายได้ด้วยกระบวนการทางชีวภาพ ประกอบกับมีอันตรายน้อยกว่าเมทานอล



ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดขึ้นได้ดีเมื่อมีแอลกอฮอล์มากเกินไปและสามารถเกิดขึ้นได้ที่มีความดันบรรยากาศและอุณหภูมิไม่สูงกว่าจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ แต่ที่จะนำมากล่าว ณ ที่นี้มีเพียง 3 ชนิดคือ กรด, เบส และเอนไซม์ ซึ่งมีการศึกษากันมาก นอกจากนี้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันยังเกิดขึ้นได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ความดันและอุณหภูมิวิกฤตของแอลกอฮอล์ที่ใช้

1) กระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [4-11, 17-19]

- ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแรกที่มีการศึกษาได้แก่กรด H_2SO_4 ผลการศึกษาพบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่สูงมาก (>99%) ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1 ต่อ 30 สำหรับแอลกอฮอล์ 3 ชนิดข้อมูลแสดงดังตารางที่ 2.12

ตารางที่ 2.12 ภาวะการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด [18]

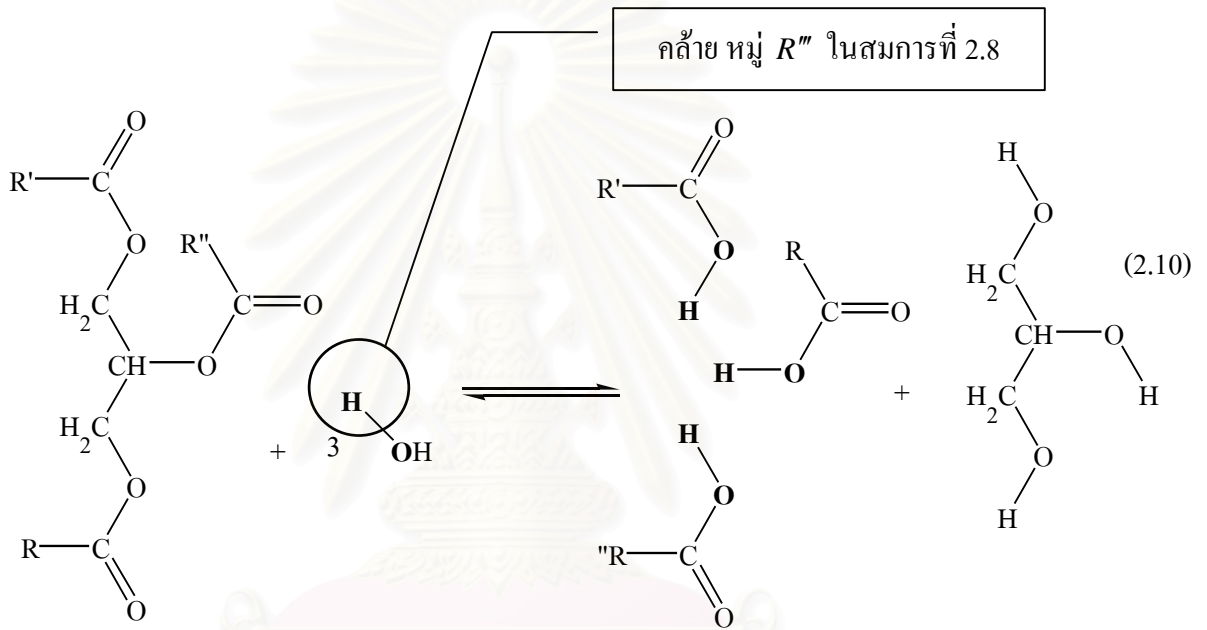
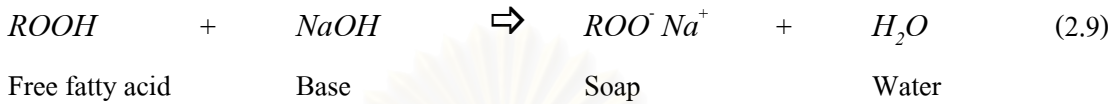
Acidic catalyst	Alcohol	Temperature ($^{\circ}C$)	Reaction Time (hr)
1% H_2SO_4	Methanol	50	50
1% H_2SO_4	Ethanol	78	18
1% H_2SO_4	Butanol	117	3

จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานมาก จึงได้มีการพัฒนาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่นแทน

- ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบส

ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดมาก และได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ต่ำกว่าเพียงเล็กน้อยในตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดแรกดังแสดงในตารางที่ 2.13 คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ ($NaOH$) และ โซเดียมเมทอกไซด์ (CH_3ONa) ซึ่งถือเป็นเบสแก่ และมีความเฉพาะเจาะจงในการทำปฏิกิริยา (selectivity) ต่ำทำให้เกิดปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน (saponification reaction) หรือปฏิกิริยาการเปลี่ยนเป็นสบู่ขึ้น ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาในขั้นตอนการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ เนื่องจากการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกนอมนิยมใช้น้ำล้างซึ่งสบู่จะทำให้การแยกชั้นใช้เวลานาน

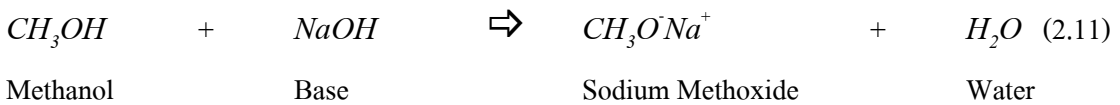
การเปลี่ยนเป็นสบู่สำหรับเบสไฮดรอกไซด์เริ่มจาก ปฏิกิริยาระหว่างเบสและกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชดังสมการที่ 2.9 ทำให้ได้สบู่และน้ำ จากนั้นน้ำจะเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ (hydrolysis reaction) กับน้ำมันพืชดังสมการที่ 2.10 ซึ่งคล้ายกับปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยแอลกอฮอล์ในสมการที่ 2.8 แต่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่าเนื่องจากขนาดโมเลกุลเล็กกว่า ซึ่งทำให้ได้กรดไขมันอิสระกลับมาทำปฏิกิริยากับเบสและเกิดเป็นสบู่อีกครั้ง นอกจากนี้จะเห็นว่าการเปลี่ยนเป็นสบู่ทำให้ความเข้มข้นของเบสลดลงอีกด้วย



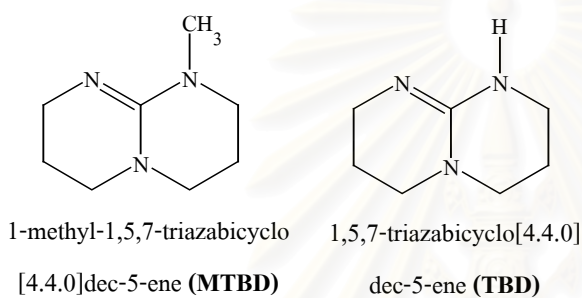
ตารางที่ 2.13 ภาวะและผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบส [18]

Basic catalyst	Alcohol	Oil : Alcohol	Temperature (°C)	Reaction Time (hr)	% Yield
1% NaOH	Methanol	1:3 - 1:6	< 65	0.5 - 1	> 98
	and Ethanol		and < 78		
0.5% CH ₃ ONa	Methanol	1:3 - 1:6	< 65	0.5 - 1	> 98
1 - 3 % K ₂ CO ₃	Methanol	1:3	70	1	84 - 92.4
1 - 3% MTBD	Methanol	1:3	70	1	47
1 - 3% TBD	Methanol	1:3	70	1	89 - 93

นอกจากน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแล้ว น้ำที่ปนเปื้อนมากับน้ำมันพืชและแอลกอฮอล์สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำได้ รวมถึงน้ำที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการละลายเบสในแอลกอฮอล์ก่อนผสมกับน้ำมันพืชดังแสดงในสมการที่ 2.11

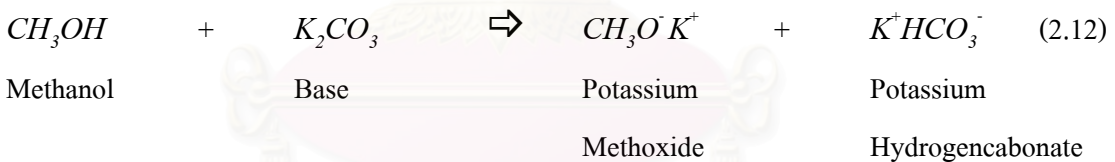


จากที่กล่าวมาทั้งหมดจะเห็นว่าการทำให้ระบบปราศจากน้ำจะช่วยป้องกันการเกิดสบู่ได้ อย่างไรก็ตามการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถหลีกเลี่ยงน้ำที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนการละลายตัวเร่งปฏิกิริยาตามสมการที่ 2.11 [18]



รูปที่ 2.3 ตัวอย่างเบสอินทรีย์อ่อน

การใช้เบสอินทรีย์อ่อน เช่น K_2CO_3 สามารถจัดการเกิดน้ำตามสมการที่ 2.11 ได้โดยการเกิดไฮโดเจนคาร์บอเนต (HCO_3^-) แทน ดังสมการที่ 2.12 แต่จากตารางที่ 2.13 จะเห็นว่าร้อยละผลิตภัณฑ์จะมีค่าต่ำลงมากเมื่อใช้ปริมาณเท่ากับเบสแก่



นอกจากนี้เบสอินทรีย์อ่อน คือ MTBD และ TBD ซึ่งสูตรโครงสร้างแสดงในรูปที่ 2.3 สามารถเร่งปฏิกิริยาได้โดยไม่ทำให้เกิดน้ำขึ้นในระบบเช่นกับเบสอินทรีย์อ่อน แต่สารดังกล่าวมีราคาแพง เนื่องจากสังเคราะห์ยาก และสามารถสลายตัวง่ายที่อุณหภูมิใช้งานจึงไม่เป็นที่นิยม[18]

– ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์ [17-18, 20-22]

เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเฉพาะเจาะจงในการทำปฏิกิริยาสูงถึงแม้มีน้ำอยู่ในสารตั้งต้นปัญหาการเกิดสบู่จะไม่เกิดขึ้น เอนไซม์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันคือเอนไซม์ไลเปส ซึ่งมีหลายชนิดตามสายพันธุ์ของจุลินทรีย์ที่ทำการสกัดเอนไซม์ดังกล่าวมาได้ ดังแสดงในตารางที่ 2.14

ตารางที่ 2.14 ภาวะและผลการทดลองของตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์ [17]

Lipase	Process operation		Methylester Yield %wt	Reaction time (hours)
	Batch	Continuous		
<i>C. antarctica</i> (Novozym435)	✓	✓	87-98	3.5 - 48
<i>C. rugosa</i> , <i>P. Cepcia</i> , <i>P. fluorescense</i>	✓		80-100	80 - 90
<i>R. Oryzae</i> (F-AP15)	✓		80-90	70.0
<i>R. Oryzae</i> (1F04897)	✓		70-90	72.0

จากตารางที่ 2.14 ไลเปสสองชนิดแรกจะตัดพันธะของไตรกลีเซอไรด์ทั้งสามตำแหน่ง ซึ่งเรียกว่า Extracellular lipase สำหรับสองชนิดหลังจะไม่ตัดพันธะตรงกลาง เรียกว่า Intracellular lipase ซึ่งการใช้เอนไซม์เร่งปฏิกิริยาแม้ว่าจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่ากรดและเบสมากแต่ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ยังเป็นที่น่าสนใจเนื่องจากการไม่เกิดสบู่และไม่ต้องแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก ทำให้เกิดของเสียจากกระบวนการน้อยกว่าการใช้กรดหรือเบส อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ต้องการฟื้นฟูสภาพเพื่อให้มีประสิทธิภาพใกล้เคียงค่าเริ่มต้นเมื่อมีการใช้เป็นเวลานาน [20] เนื่องจากแอลกอฮอล์สามารถทำให้โปรตีนในเอนไซม์เสื่อมสภาพ นอกจากนี้ยังพบว่ากลีเซอรอลยังเป็นสารยับยั้งการเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากมีสูตรโครงสร้างคล้ายกับแอลกอฮอล์ซึ่งเป็นสารตั้งต้น [21]

2) กระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [23-30]

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันสามารถเกิดขึ้นได้ในภาวะเหนือวิกฤต (supercritical condition) ของแอลกอฮอล์โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่กลไกการเกิดปฏิกิริยายังไม่เป็นที่เข้าใจอย่างชัดเจน ซึ่งปัจจุบันแอลกอฮอล์ที่มีรายงานว่าสามารถเกิดปฏิกิริยากับน้ำมันพืชได้ คือ เมทานอล (methanol), เอทานอล (ethanol), 1-โพรพานอล (1-propanol), 1-บิวทานอล (1-butanol) และ 1-ออกทานอล (1-octanol) ซึ่งได้ผลสรุปว่าการเพิ่มอุณหภูมิและปริมาณแอลกอฮอล์จะช่วยให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเตอร์ที่สูงขึ้นในเวลาอันสั้น ส่วนปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระไม่มีผลต่อผลได้ ซึ่งแตกต่างจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่กล่าวมาแล้ว นอกจากนี้กลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการนี้จะบริสุทธิ์กว่ากระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับผลการศึกษาก็จะกล่าวโดยละเอียดในหัวข้องานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

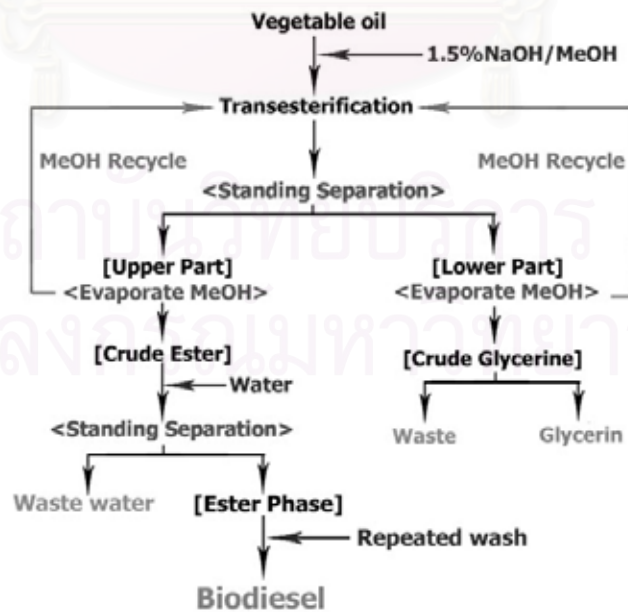
2.2.4. การเปรียบเทียบกระบวนการที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [23]

จากที่กล่าวมาทั้งหมดจะเห็นว่ากระบวนการที่ใช้หรือไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างมีข้อดีและข้อเสียที่ต่างกันซึ่งสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 2.15

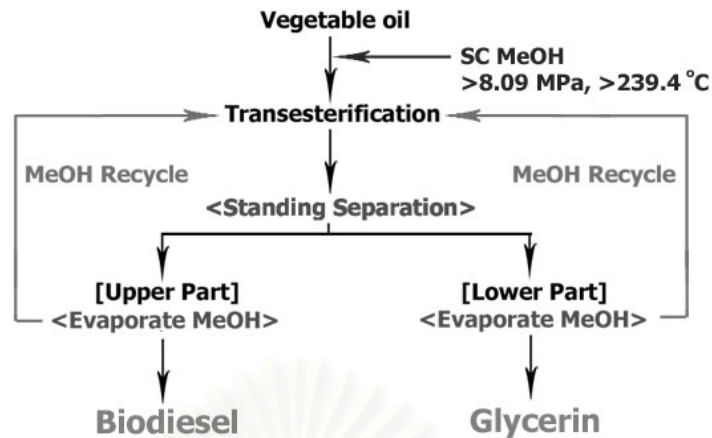
ตารางที่ 2.15 การเปรียบเทียบกระบวนการที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [23]

	Catalytic Process	Non-Catalytic Process
Yield (After Purification)	High	Higher
Reaction Condition	0.1 MPa, 30 - 65 °C	>8.09 MPa, >239.4 °C
Reaction Process	Complicated	Simple
Removal for Purification	MeOH, Catalyst and Sponified Product	MeOH
By-product	Crude Glycerin	Pure Glycerin

แม้ว่ากระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้อุณหภูมิและความดันที่สูงกว่ากระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาก แต่กระบวนการนี้สามารถหลีกเลี่ยงปัญหาจากปฏิกิริยาข้างเคียงได้ซึ่งจะช่วยลดขั้นตอนการทำผลิตภัณฑ์และผลพลอยได้ให้บริสุทธิ์ลงได้มาก และทำให้เกิดของเสียออกจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลน้อยลงเช่นกัน ซึ่งแสดงเปรียบเทียบดังแผนภูมิรูปที่ 2.4 และ 2.5 ตามลำดับ



รูปที่ 2.4 แผนผังแสดงการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบส [23]



รูปที่ 2.5 แผนผังแสดงการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [23]

งานวิจัยนี้ได้ใช้การออกแบบการทดลองที่มีกระบวนการทางสถิติเข้าช่วย ซึ่งจะช่วยให้จำนวนครั้งในการทำการทดลองน้อยลงแต่ยังคงพิจารณาผลของปัจจัยหลักที่มีผลต่อค่าที่สนใจได้ นอกจากนี้ยังสามารถทราบถึงผลของอันตรกิริยาระหว่างตัวแปรหลักต่อค่าที่สนใจได้ด้วย โดยใช้การออกแบบการทดลองแบบ 2^{k-1} fractional factorial design [30-32] สำหรับตรวจสอบปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญและหาสมการถดถอยเชิงเส้นก่อนในช่วงแรก ปัจจัยที่ทำการศึกษาทั้งหมด 5 ปัจจัย โดยมีระดับสูงสุดและต่ำสุดแสดงดังตาราง

ตารางที่ 2.16 ค่าสูงสุด-ต่ำสุดสำหรับการทดลองในงานวิจัยนี้

Factor	A	B	C	D	E
	Pressure	Temp	MeOH Flow rate	THF Flow rate	Oil Flow rate
Unit	MPa	°C	mole/min	mole/min	mole/min
High Level	15	350	0.70	0.10	0.03
Low Level	11	250	0.30	0.06	0.01

โดยภาวะที่จะใช้ทดลองจะได้จากการรวมกันโดยไม่คำนึงถึงลำดับ (combination) ของค่าสูงสุดและต่ำสุดของปัจจัยทั้งหมด นอกจากนี้ได้มีการทำการทดลองที่ค่ากลาง (center run) เพื่อตรวจสอบความเป็นเส้นตรงของสมการถดถอย หากพบส่วนโค้งจะทำการทดลองเพิ่มเพื่อแก้ไขสมการเชิงเส้นให้เป็นสมการกำลังสองได้ ในการพิจารณาผลของปัจจัยจะใช้การวิเคราะห์ความแปรปรวน (Analysis of Variance) [32] โดยเลือกปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญเพื่อสร้างสมการถดถอยสำหรับทำนายค่าผลตอบแทนต่างๆ และหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากสมการถดถอยที่ได้

2.3. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Ulf และคณะ [18] ศึกษาและรวบรวมการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ เพื่อแสดงถึงข้อดีและข้อเสียของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรดแก่ เช่น H_2SO_4 จะให้ร้อยละผลผลิตก้น้ำสูงมากแต่จะใช้เวลานาน ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสอินทรีย์ เช่น CH_3ONa , NaOH , และ KOH ให้ร้อยละผลผลิตก้น้ำที่สูง และเวลาในการทำปฏิกิริยาประมาณ 30 นาที แต่พบกับปัญหาการเกิดสบู่ทำให้ล้างผลผลิตก้น้ำทำได้ยาก นอกจากนี้ยังมีการใช้ Na_2CO_3 หรือ K_2CO_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าให้ร้อยละผลผลิตก้น้ำที่ต่ำลงเล็กน้อย แต่ช่วยลดการเกิดสบู่ได้มากเนื่องจากการเกิดไฮโดรเจนคาร์บอเนต (hydrogencarbonate, HCO_3^-) แทนการเกิดน้ำในขั้นตอนการละลายตัวเร่งปฏิกิริยาในแอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์ไลเปสจะให้ร้อยละผลผลิตก้น้ำที่ต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาอื่นๆ และใช้เวลานานกว่า แต่สามารถดึงไว้บนวัสดุเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์ (heterogeneous catalyst) ทำให้ลดขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลผลิตก้น้ำได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสอินทรีย์ เช่น สารประกอบเอมีน (amines) อนุพันธ์ของพิเพอริดีน ไพริดีน และกัวนิดีน (piperidine, pyridine and guanidine derivatives) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละผลผลิตก้น้ำต่ำกว่าเบสอินทรีย์เล็กน้อยและลดการเกิดสบู่ได้ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ที่ให้ร้อยละผลผลิตก้น้ำที่ดีที่สุดคือ อนุพันธ์ของกัวนิดีน จึงพัฒนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ด้วยการนำพอลิเมอร์อินทรีย์มาปรับปรุงสภาพผิว (surface modification) ด้วยเบสดังกล่าว พบว่ามีการทดลองใช้พอลิสไตรีน (polystyrenes) เป็นโครงสร้างหลักสามารถทำได้ แต่มีกระบวนการสังเคราะห์ยุ่งยากมากและทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง นอกจากนี้ยังมีการละลายตัวได้ง่ายในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาหรือการปรับปรุงสภาพเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ (regeneration)

Saka และคณะ [23] ศึกษาการเตรียมไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล โดยกระบวนการแบบกะ (batch process) งานวิจัยนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตร ทำจากโลหะผสม Inconel-625 โดยทำการทดลองโดยเติมน้ำมันเมล็ดเรป (rapeseed oil) และเมทานอลลงในเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งกำหนดให้อัตราส่วน โมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลคงที่เท่ากับ 1 ต่อ 42 จากนั้นปิดฝาซึ่งติดตั้งอุปกรณ์วัดความดันและอุณหภูมิ เขย่าและจุ่มเครื่องปฏิกรณ์ลงในอ่างจิบก หลอมเหลว (tin bath) ทันทีโดยให้ความร้อนที่ 350 หรือ 400 °C ตามเวลาที่กำหนดในช่วง 10 ถึง 240 วินาที เมื่อได้เวลาตามที่ต้องการแล้ว นำเครื่องปฏิกรณ์จุ่มในอ่างน้ำเย็นทันทีเพื่อหยุดปฏิกิริยา หลังจากทิ้งผลผลิตก้น้ำที่ได้ให้แยกชั้นจะนำผลผลิตก้น้ำทั้งสองชั้นมาระเหยเมทานอลที่เหลือจากปฏิกิริยาออก ซึ่งผลผลิตก้น้ำชั้นบนจะได้เมทิลเอสเทอร์และชั้นล่างจะได้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ ผลการทดลองพบว่า อัตราส่วนโดยโมล 1:42 ที่อุณหภูมิ 350 °C ความดัน 19 MPa เวลา 240 วินาที ได้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ 95 โดยน้ำหนัก

Saka และคณะ[24] ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลโดยกระบวนการแบบกะ ซึ่งศึกษาทั้งภาวะต่ำกว่าวิกฤตและเหนือวิกฤต โดยอุณหภูมิอยู่ในช่วง 200 ถึง 500 °C อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันเมล็ดเรปต่อเมทานอล 1:3.5 ถึง 1:42 เครื่องปฏิกรณ์ทำด้วยโลหะผสมพิเศษ Inconel-625 ขนาด 5 มิลลิลิตร โดยทำงานได้สูงสุดที่ 500 °C และ 200 MPa โดยให้ความร้อนโดยใช้อ่างดีบุกหลอมเหลว (tin bath) ผลการศึกษาพบว่าที่อุณหภูมิต่ำกว่า 300 °C และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพีชต่อเมทานอลต่ำกว่า 1 : 42 ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลจะทำให้ร้อยละผลิตภัณฑ์สูงขึ้นตามระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยภาวะที่เหมาะสมคือที่อุณหภูมิ 350 °C มีความดันในระบบเท่ากับ 19 MPa และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพีชต่อเมทานอลเท่ากับ 1 ต่อ 42 สำหรับการหาค่าคงที่อัตราเร็วได้กำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพีชต่อเมทานอลเป็น 1 ต่อ 42 และ หาค่าคงที่อัตราเร็วโดยติดตามการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบที่ไม่ใช่เมทิลเอสเทอร์ช่วงเวลาต่างๆ พบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยค่าคงที่อัตราเร็วเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ

Demirbas [25] ศึกษาการเตรียมเมทิลเอสเทอร์โดยวิธีทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้น้ำมันพีช 4 ชนิด คือ น้ำมันเมล็ดฝ้าย (cotton seed) น้ำมันเมล็ดในถั่วเฮเซล (hazelnut kernel) น้ำมันเมล็ดดอกคำฝอย (safflower seed) และน้ำมันดอกทานตะวัน (sunflower seed) ในกระบวนการแบบกะด้วยเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 100 มิลลิลิตร และให้ความร้อนด้วยไฟฟ้า ผลการทดลองพบว่า อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันพีชต่อเมทานอลที่เหมาะสมคือ 1 ต่อ 41 อุณหภูมิ 250 °C เวลา 300 วินาที ได้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ 95 โดยน้ำหนัก ซึ่งจะเห็นว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมแตกต่างกับงานวิจัยของ Saka [23]

สุกัญญา และคณะ[26] ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องในระดับห้องปฏิบัติการ ซึ่งใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อโดยป้อนน้ำมันพีชและเมทานอลด้วยปั๊มแรงดันสูงที่ใช้กับเครื่อง HPLC สารทั้งสองจะผ่านอุปกรณ์ให้ความร้อนเบื้องต้นเพื่อให้มีอุณหภูมิใกล้เคียงกับภาวะที่ต้องการ โดยใช้อ่างเกลือหลอมเหลว (Nitrate/Nitrite molten salt bath) เป็นแหล่งความร้อนทางด้านขาออกเครื่องปฏิกรณ์จะติดเครื่องวัดความดัน และตัวควบคุมค่าความดัน (back pressure regulator) เพื่อใช้เพิ่มความดันของระบบให้ได้ตามที่ต้องการ พบว่าสามารถผลิตไบโอดีเซลโดยใช้น้ำมันเมล็ดในปาล์มและมะพร้าวเป็นสารตั้งต้นได้ผลดี โดยได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงใกล้เคียงกับงานวิจัยที่ทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ สำหรับภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันพีชต่อเมทานอลเท่ากับ 1 ต่อ 24 และเวลาสเปซ 400 วินาที (6.67 นาที) โดยได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 90 สำหรับน้ำมันมะพร้าว และร้อยละ 85 สำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์ม และผลิตภัณฑ์มีสมบัติทางเชื้อเพลิงได้ตามที่มาตรฐานกำหนดไว้

Saka และคณะ [27] ศึกษาความว่องไวของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification reaction) กับกรดไขมัน และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันจากเมล็ดเรปที่ภาวะเหนือวิกฤตของแอลกอฮอล์ คือ เมทานอล เอทานอล 1-โพรพานอล 1-บิวทานอล และ 1-ออกทานอล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชุดเดียวกับงานวิจัยในปี 2001 พบว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันว่องไวกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช และไม่ขึ้นกับชนิดของกรดไขมัน เนื่องจากกรดไขมันสามารถละลายในแอลกอฮอล์ได้ดีกว่าน้ำมันพืชจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันความว่องไวจะขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ ซึ่งเมทานอลจะมีความว่องไวสูงสุดและ 1-ออกทานอลจะมีความว่องไวน้อยที่สุด ทั้งนี้อาจเป็นเพราะจุดวิกฤตของแอลกอฮอล์โมเลกุลใหญ่มีค่าสูงกว่าแอลกอฮอล์โมเลกุลเล็ก ซึ่งที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 1-ออกทานอลยังอยู่ในภาวะต่ำกว่าวิกฤต

Kusdiana และคณะ [28] ศึกษาผลของปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต เปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด คือ H_2SO_4 และเบส คือ NaOH พบว่าปริมาณน้ำและกรดไขมันที่สูงขึ้น ไม่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล แต่จะทำให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดลดลง โดยปริมาณน้ำจะมีผลลบต่อตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรดมากกว่า เนื่องจากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของน้ำมันพืชมากขึ้น ส่วนปริมาณกรดไขมันจะมีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสมากกว่าเนื่องจากกรดไขมันจะเกิดปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชันกับเบส เนื่องจากทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถใช้งานได้นอกจากนี้พบว่ากระบวนการภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลที่มีการเพิ่มน้ำลงไปในสารตั้งต้นร้อยละ 5 – 10 จะช่วยให้ผลิตภัณฑ์แยกชั้นเร็วขึ้น

Madras และคณะ [29] ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชในของไหลภาวะเหนือวิกฤต 3 ชนิด คือ เมทานอล เอทานอล และคาร์บอนไดออกไซด์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 8 มิลลิลิตร โดยใช้เตาเผาแบบท่อเป็นแหล่งให้ความร้อน สำหรับเมทานอลและเอทานอล ศึกษาที่อุณหภูมิ 200 – 400 °C อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อแอลกอฮอล์คงที่ 1 ต่อ 40 พบว่าสำหรับแอลกอฮอล์ทั้งสองชนิด ระยะเวลาที่ใช้ในการทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น สำหรับคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมีการใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 7 มิลลิลิตร ที่ความดัน 68 บรรยากาศที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส พบว่าภาวะที่เหมาะสมคือ ปริมาณเอนไซม์ร้อยละ 30 ต่อน้ำหนักของน้ำมันพืช อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 1 ต่อ 5 ที่อุณหภูมิ 45 °C เป็นเวลามากกว่า 6 ชั่วโมง และจะได้ร้อยละการเปลี่ยนประมาณ 23 และ 27 สำหรับเมทานอลและเอทานอล ตามลำดับ

Cao และคณะ [30] ศึกษาการเตรียมไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันถั่วเหลืองในเครื่องปฏิกรณ์แบบกะขนาด 250 มิลลิลิตร โดยใช้สารตั้งต้นเป็นน้ำมันถั่วเหลือง ปริมาตร 50 - 70 มิลลิลิตร เมทานอล ปริมาตร 60 - 80 มิลลิลิตร และโพรเพน (Propane) เป็นตัวทำละลายร่วมเนื่องจากน้ำมันพืชสามารถละลายได้ดีที่ภาวะเหนือวิกฤตของโพรเพน พบว่าการเติมตัวทำละลายร่วมจะทำให้สมบัติวิกฤตของสารผสมในระบบมีค่าลดลง ซึ่งจะช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้น โดยอัตราส่วนโดยโมลของโพรเพนต่อเมทานอลต้องมีค่าสูงกว่า 0.05 จะทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ได้ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลสูงกว่า 1 ต่อ 24 และอุณหภูมิสูงกว่า 280 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่ากระบวนการที่ไม่มีการเติมตัวทำละลายร่วมถึง 70 องศาเซลเซียส จึงส่งผลให้การใช้พลังงานในการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลเหนือวิกฤตลดลง

Antolin และคณะ [31] ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดดอกทานตะวันและเมทานอล โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการออกแบบการทดลองแบบ Taguchi Method ซึ่งทำการทดลองทั้งหมด 20 การทดลองโดยปัจจัยที่ทำการศึกษาประกอบด้วย ร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำหนักของน้ำมันพืชช่วง 0.28 - 0.55 อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันพืชต่อเมทานอลช่วง 1 : 6 ถึง 1 : 9 อุณหภูมิช่วง 60 - 70 องศาเซลเซียส และการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำกลั่นเทียบกับการล้างด้วยสารละลายกรดฟอสฟอริก (H_4PO_3) เข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก พบว่าภาวะที่เหมาะสมคือ ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 0.28 อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1 : 9 อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยสารละลายกรดฟอสฟอริก (H_4PO_3) จะได้เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 96 ซึ่งมีสมบัติทางเชื้อเพลิงตรงตามมาตรฐาน

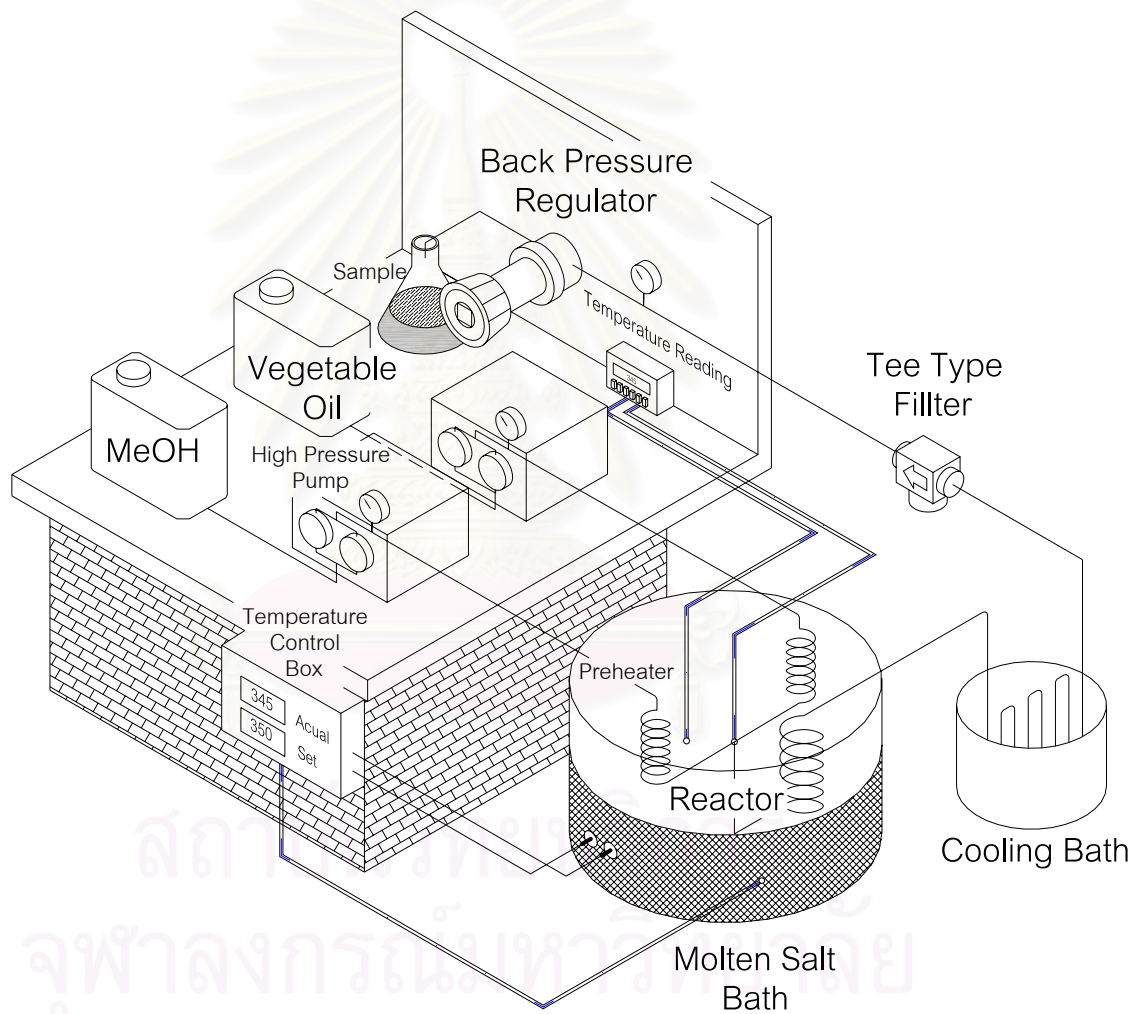
Shieh และคณะ [32] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอลโดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการออกแบบการทดลองแบบ Response surface method และ 5-level-5-factor central composite design ซึ่งทำการทดลองทั้งหมด 32 การทดลอง โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาประกอบด้วย เวลาทำปฏิกิริยาช่วง 2 - 10 ชั่วโมง, อุณหภูมิช่วง 25 - 65 องศาเซลเซียส ปริมาณเอนไซม์ช่วง 0.02 - 0.1 BAUN, อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันพืชต่อเมทานอลช่วง 1 : 1 ถึง 1 : 3 และปริมาณน้ำต่อน้ำหนักของน้ำมันพืชช่วงร้อยละ 0 - 20 พบว่าเวลาทำปฏิกิริยาและอุณหภูมิมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในรูปแบบสมการถดถอยกำลังสอง โดยมีภาวะที่เหมาะสมคือเวลาทำปฏิกิริยาช่วง 6.3 ชั่วโมง, อุณหภูมิ 36.5 องศาเซลเซียส ปริมาณเอนไซม์ช่วง 0.89 BAUN อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันพืชต่อเมทานอลช่วง 1 : 3.4 และมีการเติมน้ำร้อยละ 5.8 ต่อน้ำหนักของน้ำมันพืช ทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 92.2

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1. เครื่องมือในการทดลอง

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองผลิตไบโอดีเซลอย่างต่อเนื่องจากน้ำมันพืชเป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลซึ่งออกแบบและขยายขนาดจากผลงานวิจัยของสุกัญญาและคณะ [26] โดยมีแผนภาพดังแสดงในรูปที่ 3.1



รูปที่ 3.1 แผนภาพอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองผลิตไบโอดีเซลอย่างต่อเนื่อง

3.1.1. ปั๊มแรงดันสูง (High Pressure Pump)

ปั๊มแรงดันสูงจากบริษัท Thar Technology รุ่น P50 และ P200 ซึ่งสามารถทำความดันสูงสุดได้ 600 บรรยากาศ เท่ากัน แต่รุ่น P50 จะสามารถตั้งค่าการป้อนของเหลวได้สูงสุด 50 กรัมนาที ส่วนรุ่น P200 จะสามารถป้อนได้ 200 กรัมต่อนาที อัตราการไหลสูงสุดดังกล่าวเป็นอัตราการไหลของคาร์บอนไดออกไซด์เหลวซึ่งมีความหนืดต่ำกว่าน้ำมันพืชและเมทานอลมาก ดังนั้นก่อนทำการทดลองจึงต้องมีการเทียบมาตรฐาน (calibration) อัตราการไหลของน้ำมันพืชและเมทานอลทุกครั้ง

3.1.2. อ่างเกลือหลอมเหลว (Nitrate/Nitrite Molten Salt Bath)

ถังและฝาปิดทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม เบอร์ 316 หนา 3 มิลลิเมตร โดยถังมีเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 50 เซนติเมตร สูง 60 เซนติเมตร ให้ความร้อนด้วยเครื่องทำความร้อนไฟฟ้าแบบทรงกระบอกหุ้มเซรามิกสูง 10 เซนติเมตร จำนวน 3 ชุด จากภายนอก โดยต่อกับชุดควบคุมอุณหภูมิจากบริษัท Sigma Co., Ltd. รุ่น SF48 และหุ้มฉนวนทำจากเส้นใยเซรามิกหนา 10 เซนติเมตร

ภายในอ่างบรรจุเกลือ 3 ชนิด คือ โซเดียมไนเตรด (NaNO_3) โซเดียมไนไตรต์ (NaNO_2) โพแทสเซียมไนเตรด (KNO_3) ผสมกันด้วยอัตราส่วน 1 : 5 : 6 โดยน้ำหนัก และมีน้ำหนักรวม 150 กิโลกรัม ขณะที่ใช้เกลือหลอมเหลวจะมีการผ่านอากาศเข้าทางด้านล่างเพื่อทำให้เกิดฟองอากาศช่วยทำให้เกลือหลอมเหลวหมุนเวียนส่งผลให้อุณหภูมิภายในถังใกล้เคียงกัน โดยมีเทอร์มอคัปเปิล (thermocouple) จำนวน 2 ชุด วัดอุณหภูมิที่เครื่องทำความร้อนและภายในอ่างเกลือหลอมเหลวตลอดเวลา

3.1.3. ชุดทำให้อุ่นล่วงหน้าและเครื่องปฏิกรณ์ (Preheater and Reactor)

ชุดทำให้อุ่นล่วงหน้าทำจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิม (stainless steel tube) เบอร์ 316 เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก $\frac{1}{8}$ นิ้ว หนา 0.035 นิ้ว ทนแรงดันได้สูงสุด 10,900 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ยาว 2.5 เมตร ซึ่งมีสองชุดสำหรับน้ำมันพืชและเมทานอล

เครื่องปฏิกรณ์ทำจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิม เบอร์ 316 เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก $\frac{3}{8}$ นิ้ว หนา 0.035 นิ้ว ทนแรงดันได้สูงสุด 3,300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว ความยาว 42.45 เมตร มีปริมาตรรวม 2.00 ลิตร ซึ่งแสดงการคำนวณในภาคผนวก ก

ชุดทำให้อุ่นล่วงหน้าและเครื่องปฏิกรณ์จุ่มในอ่างเกลือหลอมเหลว โดยด้านทางเข้าเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งต่อกับชุดทำให้อุ่นล่วงหน้าทั้งสองชุดจะมีเทอร์มอคัปเปิล เพื่อวัดอุณหภูมิของสารป้อนขณะผสมกัน โดยอุปกรณ์ทั้งหมดต่อกันด้วยข้อต่อสี่ทาง (union cross)

3.1.4. อุปกรณ์หล่อเย็น (Cooling Bath)

ทำจากท่อเหล็กกล้าไร้สนิม เบอร์ 316 ขนาด เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก $\frac{3}{8}$ นิ้ว หนา 0.035 นิ้ว ยาว 2.5 เมตร โดยจะแช่อยู่ในอ่างน้ำเย็น เพื่อหยุดปฏิกิริยาและควมแน่นตัวทำละลายไม่ให้กลายเป็นไอเมื่อออกมาที่ความดันบรรยากาศ นอกจากนี้ยังช่วยป้องกันอันตรายที่อาจเกิดกับตัวกรอง ตัวแปรสัญญาณค่าความดันและตัวควบคุมค่าความดัน ซึ่งอยู่ถัดจากอุปกรณ์หล่อเย็นเนื่องจากอุปกรณ์เหล่านี้ไม่สามารถทนอุณหภูมิสูงได้

3.1.5. อุปกรณ์กรองแบบตัวที (Tee Type Filter)

ทำจากเหล็กกล้าไร้สนิม เบอร์ 316 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก $\frac{1}{2}$ นิ้ว ภายในบรรจุไส้กรองความละเอียด 140 ไมโครเมตร เพื่อดักจับของแข็งที่อาจปนมากับผลิตภัณฑ์ป้องกันตัวแปรสัญญาณค่าความดันและตัวควบคุมค่าความดันเกิดความเสียหาย

3.1.6. ตัวแปรสัญญาณค่าความดันและจอภาพ (Pressure Transducer and Monitor)

ตัวแปรสัญญาณค่าความดันจากบริษัท Kyowa Electronic Instruments Co., Ltd. ประเทศญี่ปุ่น รุ่น PGM – 500 KE โดยต่อกับจอภาพจากบริษัท Hengstler Process Indicator Co., Ltd. รุ่น 0735A60000 ซึ่งแสดงผลการวัดความดันออกมาในหน่วย บรรยากาศ

3.1.7. ตัวควบคุมค่าความดัน (Back Pressure Regulator)

ตัวควบคุมค่าความดันจากบริษัท Go-regulator Co., Ltd. รุ่น BP-66 สามารถควบคุมความดันในระบบให้อยู่ในช่วง 1 – 414 บรรยากาศ

3.1.8. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC)

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วัดร้อยละเมทิลเอสเทอร์และปริมาณเตตระไฮโดรฟูแรนในเมทานอลจากบริษัท Shimadzu จำกัด รุ่น GC-14 B SPL ประกอบกับ เครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติ (Auto injector) รุ่น AOC-17 โดยใช้ Capillary column รุ่น ZB – Wax จากบริษัท Phenomenex จำกัด ขนาด 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร ซึ่งใช้ Polyethylene glycol (PEG) หนา 0.25 ไมโครเมตร เป็นวัฏภาคนิ่ง (Stationary phase) ซึ่งสามารถใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิ 20 – 250 องศาเซลเซียส โดยใช้ FID (Flame Ionization Detector) เป็นดีเทคเตอร์ โดยภาวะในการวิเคราะห์จะแสดงดังตารางที่ 3.1 และ 3.2 สำหรับการหาร้อยละเมทิลเอสเทอร์และปริมาณเตตระไฮโดรฟูแรนในเมทานอลตามลำดับ

ตารางที่ 3.1 ภาวะการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

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	300 °C
Spilt Ratio	5 : 10
Injection Temperature	250 °C
Inject Volume	0.2 µL
Column Initial Temperature	130 °C
Temperature Program Rate	15 °C/min hold 3 min, 6 °C/min hold 20 min
Column Final Temperature	190 °C

ตารางที่ 3.2 ภาวะการวิเคราะห์ปริมาณเมทานอลและเตตระไฮโดรฟูแรน

Condition	Value
Carrier Gas (He) Flow rate	0.8 mL/min
Make Up Gas (He) Pressure	80 kPa
Hydrogen and Air Pressure (for FID)	60 and 10 kPa
Detector Temperature	200 °C
Spilt Ratio	5 : 450
Injection Temperature	150 °C
Inject Volume	0.1 µL
Column Initial Temperature	35 °C
Temperature Program Rate	Hold 1 min, 2 °C/min hold 1 min
Column Final Temperature	40 °C

โดยภาวะที่ทำการวิเคราะห์ในตารางที่ 3.1 จะใช้วิเคราะห์เฉพาะเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอน C8:0 ถึง C18:2 เนื่องจากข้อจำกัดในการใช้อุณหภูมิสูงสุดของคอลัมน์ แต่ในกรณีที่เกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นไม่สมบูรณ์ซึ่งทำให้มีน้ำมันพืชตั้งต้นเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ น้ำมันพืชจะไม่กลายเป็นไอและเข้าสู่คอลัมน์เนื่องจากที่ส่วนฉีดตัวอย่าง (injection port) ถูกควบคุมอุณหภูมิให้ต่ำกว่าจุดเดือดของน้ำมันพืช ซึ่งทำให้มีน้ำมันพืชตกค้างอยู่ที่ส่วนฉีดตัวอย่าง โดยสามารถสังเกตได้เมื่อถอดส่วนฉีดตัวอย่างมาทำความสะอาด

3.1.9. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองการกลั่น

(Simulate Distillation Gas Chromatograph, DGC)

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองกลั่นรุ่น 6890N ประกอบด้วยเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติ รุ่น 7683 Series โดยใช้ Capillary column จากบริษัท Analytical Control จำกัด รุ่น Simdis 2887 ขนาด 0.53 มิลลิเมตร ยาว 5 เมตร ซึ่งมี 100% Dimethylpolysiloxane หนา 2.65 ไมโครเมตรเป็นวัสดุภาคนิ่ง ซึ่งสามารถใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิ -60 - 350 องศาเซลเซียสโดยใช้ FID (Flame Ionization Detector) เป็นดีเทคเตอร์ สำหรับภาวะในการวิเคราะห์ตามมาตรฐาน ASTM D2887

3.1.10. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟประกอบด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์

(Gas Chromatograph - Mass spectrometer, GC-MS)

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น GC2010 โดยมีเครื่องแมสสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น GCMS-QP2010 เป็นดีเทคเตอร์ จากบริษัท Shimadzu จำกัด โดยใช้ Capillary column จากบริษัท J&W Scientific จำกัด รุ่น DB-1 ขนาด 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร ซึ่งมี 100% Dimethylpolysiloxane หนา 0.25 ไมโครเมตรเป็นวัสดุภาคนิ่ง ซึ่งสามารถใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิ -60 - 350 องศาเซลเซียส สำหรับภาวะในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ภาวะการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟประกอบด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์

Condition	Value
Carrier Gas (He) Flow rate	1.0 mL/min
Interface Temperature	230 °C
Ion Source Temperature	200 °C
Spilt Ratio	1 : 500
Molecular Weight Scan Range (m/z)	50 – 700
Solvent Cut Time	3 min
Injection Temperature	250 °C
Inject Volume	0.02 µL
Column Initial Temperature	90 °C
Temperature Program Rate	30 °C/min hold 15 min
Column Final Temperature	320 °C

3.2. สารที่ใช้ในการทดลอง

- 3.2.1. น้ำมันดีเซลชนิดหมุนเร็วและหมุนช้า จากบริษัท Shell
- 3.2.2. น้ำมันเมล็ดในปาล์มดิบ (Palm kernel oil) ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท ชุมพรปาล์มอุตสาหกรรม จำกัด จ. ชุมพร
- 3.2.3. น้ำมันมะพร้าวดิบ (Coconut oil) ได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท น้ำมันมะพร้าวทับสะแก จำกัด จ. ประจวบคีรีขันธ์
- 3.2.4. เมทานอล (Methanol, analytical and commercial grade)
- 3.2.5. เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, analytical and commercial grade)
- 3.2.6. สารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ผสม (Standard methyl esters) จากบริษัท Restek ประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ชนิดต่างๆ แสดงในภาคผนวก ข
- 3.2.7. เกลือหลอมเหลว ประกอบด้วย โซเดียมไนเตรต (NaNO_3) โซเดียมไนไตรต์ (NaNO_2) โพแทสเซียมไนเตรต (KNO_3) ด้วยอัตราส่วน 1 : 5 : 6 โดยน้ำหนัก

3.3. ขั้นตอนการวิจัย

- 3.3.1. วิเคราะห์สมบัติสารตั้งต้นประกอบด้วย
 - จุดวาบไฟ (Flash Point) ตามมาตรฐาน ASTM D 93
 - ค่าความหนืด (Kinematics Viscosity) ตามมาตรฐาน ASTM D 445
 - ค่าความร้อน (Heating Value) ตามมาตรฐาน ASTM D 240
 - ความถ่วงจำเพาะ API (API Gravity) ตามมาตรฐาน ASTM D 2052
 - ค่าดัชนีซีเทน (Cetane Index) ตามมาตรฐาน ASTM D 976 ซึ่งใช้ค่าความถ่วงจำเพาะ API และค่าอุณหภูมิการกลั่นตามมาตรฐาน ASTM D 2052 และ D2887 ตามลำดับ
 - ค่ากรด (Acid Value) ตามมาตรฐาน AOCS Cd - 3D - 63
 - ค่าแซพอนิฟิเคชัน (Saponification Value) ตามมาตรฐาน AOCS Cd - 3B - 76
 - ค่าไอโอดีน (Iodine Value) ตามมาตรฐาน AOCS Cd1 - 25

- ชนิดและปริมาณกรดไขมัน (fatty acid composition) ตามมาตรฐาน AOCS Ce - 2 - 66 (ส่งวิเคราะห์ที่ศูนย์บริการทางวิชาการแบบเบ็ดเสร็จ กรมวิชาการเกษตร)

3.3.2. การออกแบบการทดลอง

การออกแบบการทดลองในขั้นแรกออกแบบ 2^{5-1} fractional factorial design with 4 central run โดยมีค่าสูงสุดและต่ำสุดแสดงดังตารางที่ 2.16 โดยการวิเคราะห์ผลการทดลองใช้โปรแกรม MINITAB เวอร์ชัน 13.20 ร่วมกับโปรแกรม Design Expert เวอร์ชัน 6.0.10 เพื่อให้ได้แบบจำลองสำหรับการหาภาวะที่เหมาะสม

3.4. การดำเนินการทดลอง

3.4.1. ผสมน้ำมันพืชและเตตระไฮโดรฟูแรนในอัตราส่วนที่กำหนดในการออกแบบการทดลองและให้ความร้อนกับเกลือหลอมเหลวจนกระทั่งได้อุณหภูมิตามที่ต้องการ โดยดูจากอุณหภูมิภายในอ่างเกลือหลอมเหลวควบคู่กับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล

3.4.2. เมื่ออุณหภูมิได้ตามที่กำหนดจึงทำการป้อนน้ำมันพืชกับเตตระไฮโดรฟูแรนและเมทานอลด้วยอัตราการไหลที่กำหนด

3.4.3. เมื่ออัตราการไหลขาออกใกล้เคียงกับอัตราการไหลขาเข้า หมุนตัวปรับค่าความดันเพื่อเพิ่มความดันของระบบ รอจนความดันของระบบคงที่ (ใช้เวลาประมาณ 1 ชั่วโมงต่อการปรับ 1 ครั้ง) หลังจากนั้นจะเก็บตัวอย่างเพื่อวัดปริมาณเมทิลเอสเทอร์ทุกๆ 30 นาที สำหรับตรวจสอบว่าระบบเข้าสู่สถานะคงตัว (steady state) โดยถ้าปริมาณเมทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกัน 3 จุดจะถือว่าระบบเข้าสู่สถานะคงตัวแล้ว จากนั้นจึงเริ่มจับเวลาเก็บตัวอย่าง จนกระทั่งได้ปริมาณเพียงพอกับการวัดค่าผลตอบสนองต่างๆ

3.4.4. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งหมดไปชั่งน้ำหนักก่อนนำมาระเหยเมทานอลกับเตตระไฮโดรฟูแรนออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ใส่ในกรวยแยกแล้วทิ้งไว้ให้แยกชั้นอย่างน้อย 3 วัน ซึ่งจะได้ของเหลวส่วนบนคือเมทิลเอสเทอร์ และส่วนล่างคือกลีเซอรอล บันทึกน้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ กลีเซอรอลและตัวทำละลายที่เหลือจากปฏิกิริยา เพื่อนำไปเขียนเป็นสมการดุลมวลสาร ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์นำไปหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์และวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงต่อไป สำหรับเมทานอลกับเตตระไฮโดรฟูแรนซึ่งไม่สามารถแยกออกด้วยการกลั่นนำไปวิเคราะห์หาปริมาณด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

3.5. การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ เมทานอล และเตตระไฮโดรฟูแรน

การวิเคราะห์สารทั้งสามชนิดใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟเครื่องเดียวกัน ซึ่งมีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1 เนื่องจากน้ำมันมะพร้าวและน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันโดยเฉลี่ยใกล้เคียงกัน การทำ Calibration curve ของเมทิลเอสเทอร์จึงใช้สารมาตรฐานแบบผสม ซึ่งมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์เทียบเคียงกับปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันทั้งสอง ถ้าต้องการออกมาของเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดสามารถทราบได้จากการนำสารมาตรฐานดังกล่าวไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟประกอบด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) โดยใช้คอลัมน์ชนิดเดียวกัน สำหรับเมทานอลและเตตระไฮโดรฟูแรนทำการผสมเมทานอลและเตตระไฮโดรฟูแรนบริสุทธิ์ (Analytical Grade) ที่อัตราส่วนต่างๆ ซึ่งตัวอย่างการทำ Calibration curve โดยละเอียดแสดงไว้ในภาคผนวก ข

3.6. การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิง

การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงเป็นไปตามมาตรฐานดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 มาตรฐานการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงและค่ามาตรฐาน

Properties	ASTM No.	Value	Unit
Flash point	D93	130.0 min	°C
Kinematics Viscosity, 40 °C	D445	1.9-6.2	mm ² /s
Heating Value	D 240	-	kJ/kg
°API Gravity	D1298	-	-
Cetane index	D976	47 min	-

นำสมบัติทางเชื้อเพลิงของตัวอย่างที่ได้จากภาวะต่างๆ ไปวิเคราะห์ผลร่วมกับร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละความบริสุทธิ์ ทำให้ได้แบบจำลองสำหรับทำนายค่าต่างๆ ทั้งหมดดังนี้

- ร้อยละการเปลี่ยน (% Conversion)
- ร้อยละความบริสุทธิ์ (% Purity)
- จุดวาบไฟ (Flash Point)
- ความหนืด (Kinematic Viscosity)
- ค่าความร้อน (Heating Value)
- ความถ่วงจำเพาะ API (API Gravity)
- ดัชนีซีเทน (Cetane Index)

บทที่ 4

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

4.1. ผลการวิเคราะห์สมบัติของสารตั้งต้นและน้ำมันดีเซล

4.1.1. สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชตัวอย่างและน้ำมันดีเซล

การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชตัวอย่างและน้ำมันดีเซลตามมาตรฐานที่กล่าวไว้ในบทที่ 3 ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชเทียบกับน้ำมันดีเซล

Properties	High speed Diesel	Low Speed Diesel	Palm Kernel Oil (PKO)	Coconut Oil (CCO)
Kinematics Viscosity (cSt)	4.10	5.32	30.88	29.52
$^{\circ}$ API Gravity	33.20	26.11	24.85	24.88
Cetane Index	54.24	46.24	34.55	33.78
Flash Point ($^{\circ}$ C)	75	78	218	210
Heating Value (MJ/kg)	43.7	42.1	34.63	34.55
Acid Value (mg KOH /g oil)	-	-	11.25	20.22
Saponification Value (mg KOH /g oil)	-	-	198.64	203.3
Iodine Value (g I ₂ /100 g oil)	-	-	12.75	7.26

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าน้ำมันพืชตัวอย่างมีสมบัติทางเชื้อเพลิง ทางกายภาพและทางเคมีใกล้เคียงกัน และน้ำมันพืชมีค่ากรดสูงและค่าไอ โอซินต่ำ ซึ่งบ่งบอกถึงความไม่อยู่ตัวเมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชทั้งสองกับน้ำมันดีเซลพบว่า ด้อยกว่าน้ำมันดีเซลเนื่องจากมีดัชนีซีเทนและค่าความร้อนต่ำกว่า ยกเว้นจุดวาบไฟที่มีค่าสูงกว่าซึ่งถือเป็นข้อได้เปรียบในเรื่องความปลอดภัยในการเก็บรักษา อย่างไรก็ตามความหนืดของน้ำมันพืชมีค่าสูงกว่ามาตรฐานแสดงให้เห็นว่าการใช้น้ำมันพืชตัวอย่างทั้งสองเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงจะก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์

4.1.2. ชนิดและปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืชตัวอย่าง

จากการส่งตัวอย่างวิเคราะห์ชนิดและปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืชตัวอย่างทั้งสองตามมาตรฐาน AOCS Ce - 2 - 66 ที่ศูนย์บริการทางวิชาการแบบเบ็ดเสร็จกรมวิชาการเกษตร ได้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ชนิดและองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืชตัวอย่าง

Fatty acid	Carbon Number	Degree of	PKO	CCO
		Unsaturated	wt. %	wt. %
Caprylic	8	0	2.99	6.91
Capric	10	0	3.06	5.75
Lauric	12	0	49.51	49.00
Myristic	14	0	17.91	20.5
Palmitic	16	0	8.64	9.03
Stearic	18	0	4.19	2.24
Oleic	18	1	11.64	5.31
Linoleic	18	2	2.07	1.26
Total			100.00	100.00
Average Molecular weight			694	666

จากตารางที่ 4.2 พบว่าน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีองค์ประกอบกรดไขมันหลักคือ กรดลอริก กรดไมริสติก และกรดโอเลอิกรวมร้อยละ 79.06 ส่วนน้ำมันมะพร้าวจะมีกรดลอริก กรดไมริสติก และกรดปาล์มิติกเป็นองค์ประกอบหลักรวมร้อยละ 78.53 โดยองค์ประกอบกรดไขมันหลักส่วนใหญ่มีความไม่อิ่มตัวสูงซึ่งสอดคล้องกับค่าไอโอดีน ข้อมูลที่ได้จะนำไปคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย การประมาณค่าสมบัติวิกฤต และการคำนวณเวลาสเปซจากภาวะที่ทำการทดลองดังแสดงในภาคผนวก ก

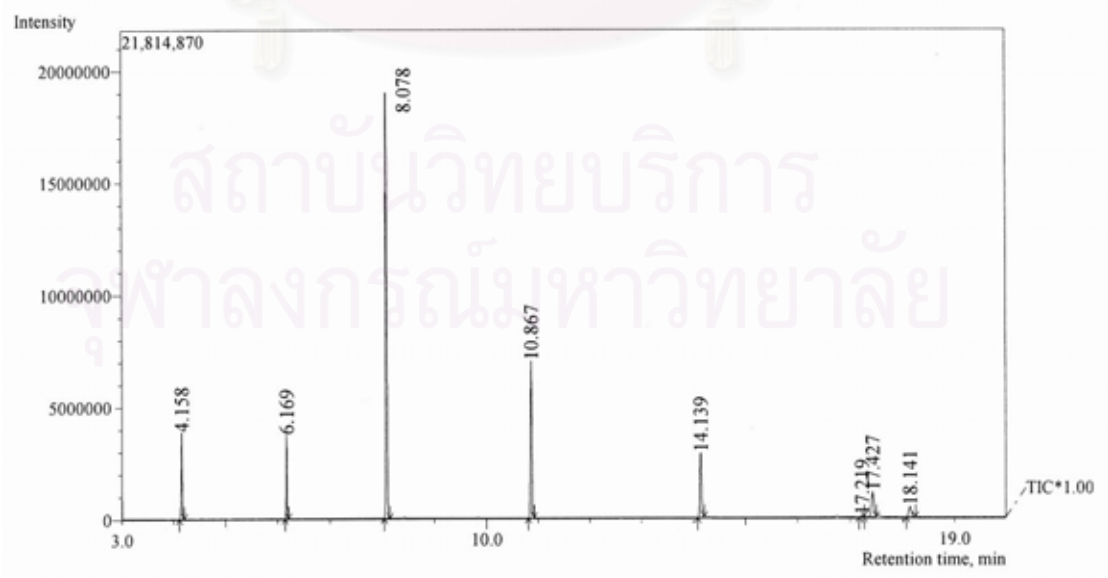
4.2. ผลของการเติมเตตระไฮโดรฟูแรนเข้าสู่ระบบ

โดยทั่วไปกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤตอาศัยสารตั้งต้นเป็นน้ำมันพืชและแอลกอฮอล์ทั้งกระบวนการแบบกะและแบบต่อเนื่องในระดับห้องปฏิบัติการ เนื่องจากงานวิจัยนี้ได้มีการขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์เพื่อเพิ่มอัตราการไหลของสารตั้งต้นทั้งสอง ส่งผลให้การป้อนน้ำมันพืชเข้าสู่ระบบเกิดปัญหาเนื่องจากความหนืดของน้ำมันพืชที่สูงกว่าตัวทำละลายทั่วไป

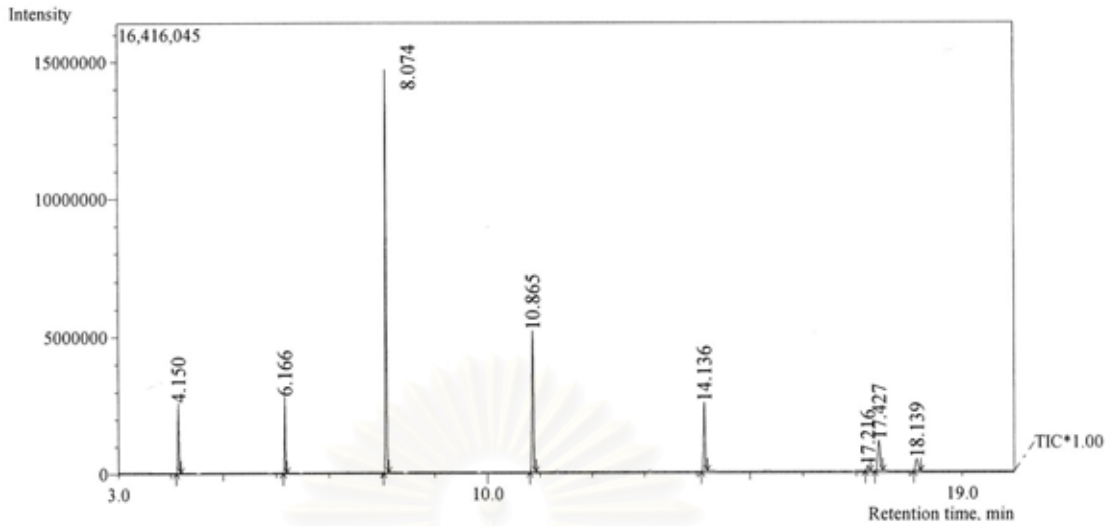
ปัญหาที่เกิดขึ้นคือความดันของปั๊มแรงดันสูงจะแกว่งตามจังหวะการทำงานของลูกสูบ ส่งผลให้ความดันของระบบและอัตราการไหลของน้ำมันพืชไม่คงที่ จึงทำให้ต้องมีการลดความหนืดของน้ำมันพืชลง ซึ่งในช่วงแรกได้ทดลองเพิ่มอุณหภูมิในการป้อนจากเดิมที่อุณหภูมิห้อง เป็นที่อุณหภูมิ 70 - 80 °C พบว่าการแกว่งของความดันลดลงแต่อัตราการไหลยังไม่เป็นที่น่าพอใจ

วิธีการหนึ่งที่สามารถลดความหนืดของน้ำมันพืชได้คือการเติมตัวทำละลาย [8] ซึ่งได้เลือกใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม เนื่องจากมีจุดเดือดที่ใกล้เคียงกับเมทานอลทำให้สามารถกลั่นแยกจากผลิตภัณฑ์พร้อมกับเมทานอลได้ทันที และเตตระไฮโดรฟูแรนช่วยเพิ่มสมบัติการละลายของเมทานอลในน้ำมันพืชได้ทำให้มีโอกาที่จะใช้ปั๊มแรงดันสูงเพียงเครื่องเดียวในการผลิตไบโอดีเซลอย่างต่อเนื่อง นอกจากนี้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นสารที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาจึงน่าจะไม่มีเกิดปฏิกิริยากับน้ำมันพืชและเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งได้มีการทดลองเปรียบเทียบการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่เติมและเติมเตตระไฮโดรฟูแรนในสารตั้งต้น โดยนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีประกอบด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ (GC-MS) และเปรียบเทียบกับสารมาตรฐาน เพื่อตรวจสอบสารอื่นที่อาจเกิดขึ้นที่ภาวะเหนือวิกฤต

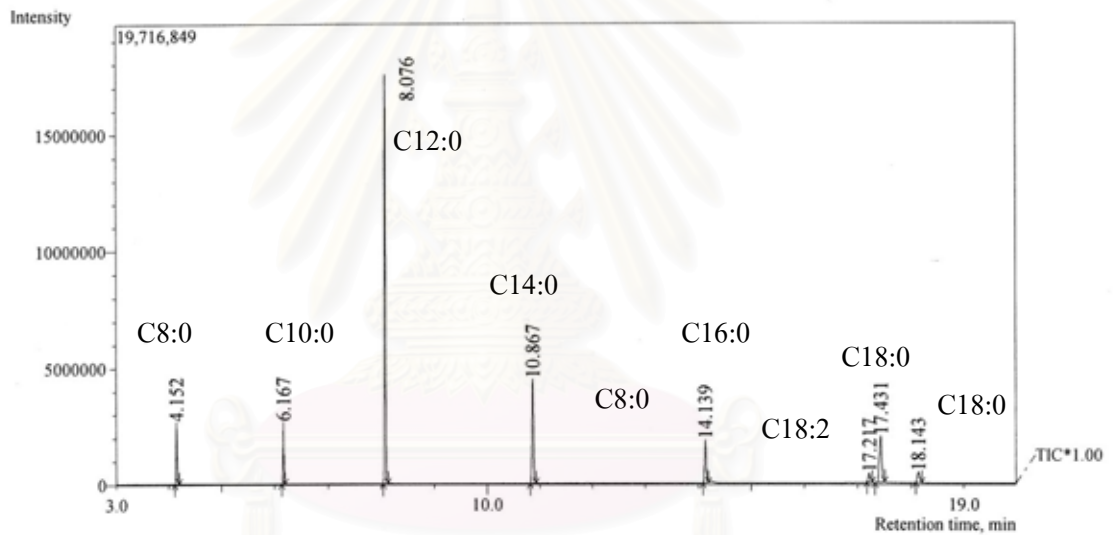
ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์แสดงในรูปที่ 4.1, 4.2 และ 4.3 เมื่อเปรียบเทียบรูปที่ 4.1 และ 4.2 กับรูปที่ 4.3 จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยายังคงเป็นเมทิลเอสเทอร์ และไม่มีสารอื่นเกิดขึ้น สำหรับโครมาโตแกรมของตัวทำละลายที่ได้จากกระบวนการที่เติมเตตระไฮโดรฟูแรนแสดงในรูปที่ 4.4 ซึ่งจะเห็นว่าไม่พบสารอื่นนอกจากเมทานอลและเตตระไฮโดรฟูแรนเช่นกัน และพีคของตัวทำละลายทั้งสองแยกกันอย่างสมบูรณ์



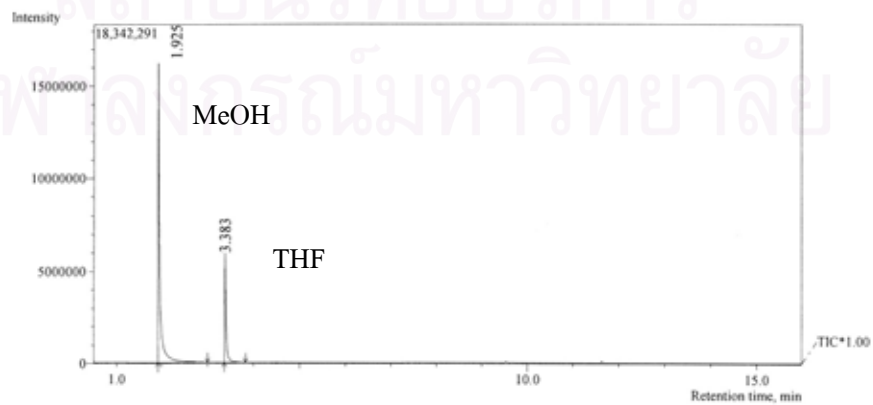
รูปที่ 4.1 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ผลิตจากกระบวนการที่ไม่มีเตตระไฮโดรฟูแรน



รูปที่ 4.2 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ผลิตจากกระบวนการที่มีเตตระไฮโดรฟูแรน



รูปที่ 4.3 โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ผสม



รูปที่ 4.4 โครมาโทแกรมของตัวทำละลายจากผลิตภัณฑ์จากกระบวนการที่มีเตตระไฮโดรฟูแรน

4.3. ผลของปัจจัยที่มีต่อการผลิตไบโอดีเซล

การศึกษาผลของปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละความบริสุทธิ์ และสมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากภาวะต่างๆ ด้วยวิธีการออกแบบการทดลองแบบ 2^{5-1} fractional factorial design ซึ่งแบ่งเป็น 2 ชุด โดยจะเลือกทำการทดลองชุดแรกก่อน ถ้าผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสรุปว่าปัจจัยหลักทั้งหมดมีผลอย่างมีนัยสำคัญจึงจะทำการทดลองในชุดที่สองต่อ และนำข้อมูลจากการทดลองทั้งหมดมารวมกันเพื่อให้ได้ผลของปัจจัยหลักอย่างชัดเจน โดยขั้นตอนการวิเคราะห์ผลการทดลอง เป็นไปตามลำดับดังนี้

4.3.1. การเข้ารหัสปัจจัย (Code unit)

จากตารางที่ 4.3 การปรับค่าของปัจจัยให้เท่ากับระดับของปัจจัยที่กำหนดไว้ในส่วนการออกแบบการทดลองพอดีทำได้ยาก เนื่องจากความแปรปรวนของเครื่องมือวัด และระดับของปัจจัยดังกล่าวได้มีการเข้ารหัสให้มีค่าระหว่าง -1 ถึง 1 ซึ่งตัวอย่างสมการเข้ารหัสสำหรับความดันแสดงดังสมการที่ 4.1

$$P' = \frac{P - \frac{(High + Low)}{2}}{\frac{(High - Low)}{2}} \quad (4.1)$$

เมื่อ P คือ ความดันที่ปรับได้ และ P' คือ ความดันที่มีการเข้ารหัส

การเข้ารหัสดังกล่าวจะช่วยกำจัดผลของขนาด (Magnitude) และหน่วยเติมหน้า (Prefix) ที่ต่างกันของปัจจัยที่อาจทำให้การตีความคลาดเคลื่อน ดังนั้นในการทำการทดลองแต่ละครั้งระดับของปัจจัยที่ได้จากการทดลองจริงจะถูกแก้ไข และเปลี่ยนแปลงค่าในส่วนออกแบบการทดลอง

ตัวอย่างหากความดันที่กำหนดในส่วนออกแบบการทดลองเท่ากับ 11 เมกะพาสคัล แต่เมื่อทำการทดลองความดันที่ปรับได้เท่ากับ 12 เมกะพาสคัล ความดันในส่วนออกแบบ

การทดลองจากเดิมมีค่าเท่ากับ -1 จะเปลี่ยนเป็น $P' = \frac{12 - \frac{(15 + 11)}{2}}{\frac{(15 - 11)}{2}} = -0.5$ โดยค่าของปัจจัยที่มี

การเข้ารหัสของการทดลองทั้งหมดแสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.3 ภาวะในการทดลองของชุดการทดลองชุดที่ 1

Run Order	Pressure (MPa)	Temperature (°C)	MeOH Flow rate (Mole/min)	THF Flow rate (Mole/min)	Oil Flow rate (Mole/min)
1	15	250	0.700	0.050	0.030
2	15	350	0.400	0.050	0.030
3	11	250	0.400	0.050	0.030
4	15	250	0.400	0.050	0.020
5	11	250	0.700	0.050	0.020
6	15	250	0.700	0.060	0.020
7	11	250	0.400	0.060	0.020
8	11	250	0.700	0.060	0.030
9	15	250	0.400	0.060	0.030
10	13	300	0.550	0.055	0.025
11	13	300	0.550	0.055	0.025
12	11	350	0.700	0.050	0.030
13	11	350	0.700	0.060	0.020
14	15	350	0.400	0.060	0.020
15	15	350	0.700	0.060	0.030
16	11	350	0.400	0.060	0.030
17	15	350	0.700	0.050	0.020
18	11	350	0.400	0.050	0.020

ตามทฤษฎีของการออกแบบการทดลองลำดับของการทดลองต้องเป็นแบบสุ่ม แต่หลังจากทำการทดลองที่ 2 แล้วพบว่า เครื่องทำความร้อนจะเกิดความเสียหายหากใช้งานที่ อุณหภูมิสูงทันทีที่ติดตั้ง ดังนั้นจึงไม่สามารถสุ่มลำดับของการออกแบบการทดลองได้ ซึ่งจะเห็นว่า ลำดับการเก็บข้อมูลสำหรับการทดลองชุดนี้จะเรียงตามอุณหภูมิจากน้อยไปมากเริ่มจากการทดลอง ที่ 3 เป็นต้นไป ซึ่งอาจทำให้ข้อมูลที่ได้อาจขึ้นกับลำดับการเก็บข้อมูล อย่างไรก็ตามการพิสูจน์ว่าข้อมูลที่ ได้ไม่ขึ้นกับลำดับของการเก็บข้อมูลจะกล่าวในส่วนการวิเคราะห์ส่วนตกค้าง

ตารางที่ 4.4 ภาวะในการทดลองจริงที่มีการเข้ารหัส

Run Order	Pressure	Temperature	MeOH Flow rate	THF Flow rate	Oil Flow rate
1	1.27	-1.02	0.93	-0.96	1.03
2	1.40	0.91	-1.25	-1.90	0.46
3	-0.85	-1.06	-1.09	-0.92	1.05
4	0.48	-1.02	-0.98	-0.99	-1.00
5	-0.90	-1.06	1.07	-1.10	-1.04
6	0.46	-0.90	1.02	1.04	-0.99
7	-1.91	-0.76	-1.02	1.04	-0.99
8	-1.52	-0.99	-0.01	0.88	0.94
9	0.80	-1.00	0.96	0.88	0.94
10	0.04	0.00	-0.01	-0.06	-0.03
11	0.04	0.00	-0.01	-0.06	-0.03
12	-0.53	1.00	0.95	-3.38	-0.43
13	-1.27	0.90	1.10	1.35	-0.88
14	0.95	0.99	-1.09	1.35	-0.88
15	0.98	0.93	0.17	0.53	0.77
16	-0.23	0.99	-1.09	-1.66	-0.33
17	-0.08	0.91	1.29	-0.58	-0.83
18	-1.07	0.97	-1.08	-0.58	-0.83

จากผลการทดลองที่แสดงดังตารางที่ 4.5 สามารถนำมาวิเคราะห์หาความแปรปรวนของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อรูปแบบของสมการถดถอย โดยในช่วงแรกจะวิเคราะห์หาความแปรปรวนของพจน์ต่างๆ ในสมการถดถอยก่อน ซึ่งประกอบด้วยปัจจัยหลัก (Main effect) อันตรกิริยาอันดับสอง (2-Way interaction) และส่วนโค้ง (Curvature) ดังแสดงในหัวข้อถัดไป

ตารางที่ 4.5 ผลการทดลองจากชุดการทดลองชุดที่ 1

Run Order	% Conversion	% Purity	Viscosity (cSt)	°API Gravity	Cetane index	Flash Point (°C)	Heating Value (MJ/kg)
1	28.43	27.1	11.6	25.21	50.89	126.7	37.01
2	57.93	58.5	4.0	30.12	58.42	108.3	38.79
3	26.97	25.7	12.7	25.55	51.00	129.0	35.59
4	23.68	24.9	12.8	25.40	51.33	118.3	36.23
5	18.58	17.7	15.8	25.62	63.24	136.7	36.53
6	25.61	24.4	12.8	25.37	53.32	139.7	40.27
7	38.13	36.1	8.6	27.17	52.74	116.7	35.99
8	19.20	20.2	12.9	27.17	54.30	112.7	35.63
9	37.93	36.1	15.3	25.35	61.35	112.7	37.57
10	80.03	79.4	3.3	31.33	59.49	102.0	37.27
11	79.88	71.4	3.4	30.96	58.57	99.3	36.21
12	85.51	66.6	3.3	32.43	62.53	111.0	38.87
13	75.95	71.6	3.0	32.14	61.73	114.0	39.16
14	71.87	66.9	3.2	31.37	59.60	106.0	40.52
15	76.76	72.6	3.2	31.82	60.86	110.3	37.59
16	67.70	64.2	3.3	30.83	58.58	93.3	43.25
17	78.90	69.2	3.0	31.23	59.24	111.0	45.00
18	75.73	71.1	3.1	30.71	57.80	116.0	36.12

4.3.2. การวิเคราะห์ความแปรปรวนของการออกแบบการทดลองแบบ 2^{5-1} fractional factorial design

การวิเคราะห์ความแปรปรวนของสัมประสิทธิ์ในสมการถดถอย โดยมีสมมติฐานหลักคือ ค่าสัมประสิทธิ์ทุกตัวเท่ากับศูนย์ ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 ผลการวิเคราะห์สำหรับร้อยละการเปลี่ยนแปลงในตารางที่ 4.6 จะเห็นว่าไม่สามารถปฏิเสธสมมติฐานหลักได้เนื่องจาก ค่า p-value มีค่ามากกว่า 0.05 ซึ่งหมายความว่าสัมประสิทธิ์ของปัจจัยหลัก และอันตรกิริยาอันดับสองเท่ากับศูนย์ หรือปัจจัยหลัก และอันตรกิริยาอันดับสองไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละการเปลี่ยนแปลง

เมื่ออันตรกิริยาระดับสองไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ จึงทำการตัดออกจากสมการถดถอย และวิเคราะห์ความแปรปรวนเฉพาะปัจจัยหลัก ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.7 โดยจะเห็นว่าค่าของปัจจัยหลัก และส่วนโค้งมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อค่าร้อยละการเปลี่ยน

ตารางที่ 4.6 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละการเปลี่ยน

Source	Sum of Square	Degree of Freedom	Adjusted Mean Square	F	p-value
Main Effects	7408.58	5	721.417	9.14	0.102
2-Way interaction	2375.37	10	237.537	3.01	0.275
Residual Error	157.85	2	78.927		
Curvature	155.57	1	155.565	67.94	0.077
Pure Error	2.29	1	2.290		
Total	9941.81	17			

ตารางที่ 4.7 การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละการเปลี่ยนเมื่อตัดพจน์อันตรกิริยาระดับสองออกจากสมการถดถอย

Source	Sum of Square	Degree of Freedom	Adjusted Mean Square	F	p-value
Main Effects	7408.58	5	1481.72	7.02	0.003
Residual Error	2533.23	12	211.1		
Curvature	936.77	1	936.77	6.45	0.027
Lack of Fit	1594.16	10	159.42	69.62	0.093
Pure Error	2.29	1	2.29		
Total	9941.81	17			

สำหรับค่า p-value ของค่า Lack of Fit มีค่าสูงกว่า 0.05 เพียงเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าสมการถดถอยเชิงเส้น (Linear Regression Model) สามารถอธิบายความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละการเปลี่ยนกับปัจจัยหลักได้ไม่ดีเท่าที่ควร ทั้งนี้ น่าจะเป็นผลมาจากค่าของส่วนโค้งที่มีความสำคัญ และเมื่อแยกปัจจัยหลักพิจารณาจะได้ข้อมูลดังตารางที่ 4.8

ตารางที่ 4.8 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของปัจจัยหลักต่อร้อยละการเปลี่ยน

Term	Effect	Regression Coefficients	Coefficients Error	T	p-value
Mean		45.01	3.614	12.45	>0.001
P	-4.468	-2.234	3.802	-0.59	0.568
T	45.465	22.732	4.020	5.65	>0.001
MeOH flow rate	10.274	5.137	3.605	1.42	0.180
THF flow rate	-0.493	-0.246	2.780	-0.09	0.931
PKO flow rate	5.710	2.855	4.746	0.60	0.599

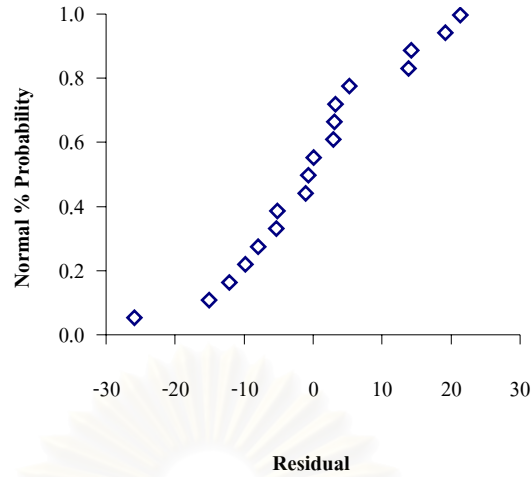
จากตารางที่ 4.8 จะเห็นว่าค่าของอุณหภูมิจะมีผลสูงสุดในทางบวก และความดันมีผลสูงสุดในทางลบ ซึ่งสามารถใช้เป็นสัมประสิทธิ์ในสมการถดถอยเพื่อใช้ทำนายค่าของร้อยละการเปลี่ยนได้ แต่เมื่อพิจารณาจากค่า p-value ที่ช่วงความเชื่อมั่นร้อยละ 95 จะเห็นว่าไม่มีเพียงอุณหภูมิที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละการเปลี่ยน ดังนั้นสมการถดถอยเบื้องต้นจะใช้ค่าของอุณหภูมิเป็นตัวแปรเพียงค่าเดียว ซึ่งเขียนได้ดังสมการที่ 4.2

$$\% Conversion = 45.01 + 22.732T' \quad (4.2)$$

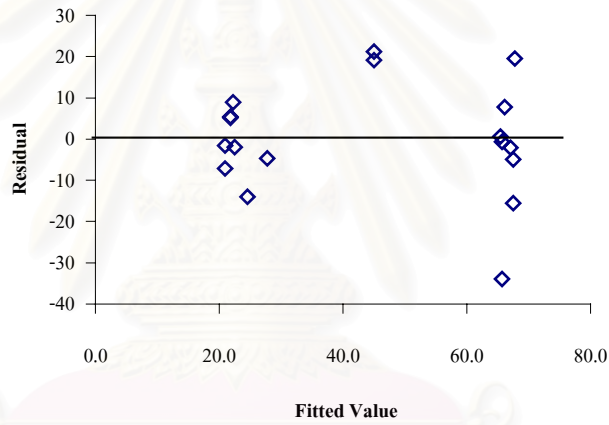
โดย T' เป็นตัวแปรที่มีการเข้ารหัสอยู่ระหว่าง -1 และ 1

4.3.3. การวิเคราะห์ส่วนตกค้าง (Residual) ของการออกแบบการทดลองแบบ 2^{5-1} fractional factorial design

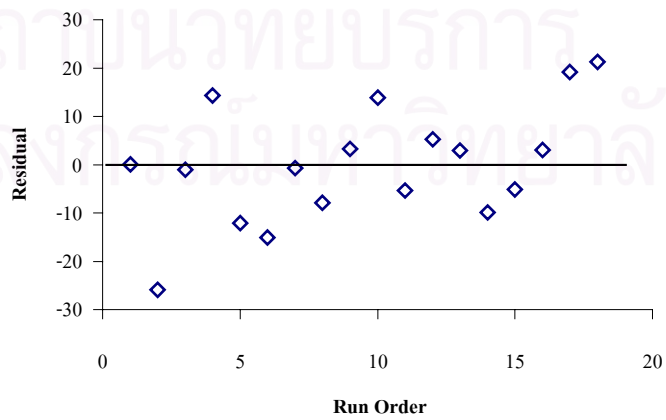
การตรวจสอบความถูกต้องของสมการถดถอยทำได้โดยการวิเคราะห์ส่วนตกค้างที่เหลือจากข้อมูลที่สมการทำนายได้ โดยส่วนตกค้างหาได้จากการนำค่าจริงจากการทดลองลบด้วยค่าจากสมการถดถอย ซึ่งจะเห็นว่าส่วนตกค้างนี้เป็นความคลาดเคลื่อนแบบสุ่ม (Random Error) โดยมีข้อตกลงคือ มีการแจกแจงแบบปกติ (Normal Distribution) ไม่มีแนวโน้มหรือโครงสร้าง (Structureless) มีความแปรปรวนคงที่ (Constant Variation) และไม่ขึ้นกับลำดับการเก็บข้อมูล ซึ่งข้อตกลงทั้งหมดสามารถวิเคราะห์ได้จากการพล็อตส่วนตกค้างกับ Normal % Probability ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Fitted Value) และลำดับการทดลอง (Run Order) ตามลำดับดังแสดงในรูปที่ 4.5 ถึง 4.7



รูปที่ 4.5 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ Normal % Probability



รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Fitted Value)



รูปที่ 4.7 ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ลำดับการเก็บข้อมูล (Run Order)

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่ามีความเป็นเส้นตรงสูงแสดงให้เห็นว่าส่วนตกค้างมีการแจกแจงแบบปกติ สำหรับรูปที่ 4.6 จะเห็นส่วนตกค้างมีความแปรปรวนไม่คงที่ และมีแนวโน้มกล่าวคือมีค่าสูงสุดในช่วงกลางของการทดลอง แสดงให้เห็นว่าสมการถดถอยทำนายค่าได้ไม่ดี และรูปที่ 4.7 ส่วนตกค้างไม่มีแนวโน้มเมื่อเทียบกับลำดับการเก็บข้อมูลแสดงให้เห็นว่าส่วนตกค้างไม่ขึ้นกับลำดับการทดลอง แม้ว่าจะทำการทดลองเรียงจากอุณหภูมิต่ำไปสูงก็ตาม

4.3.4. ข้อสรุปที่ได้จากการออกแบบการทดลองแบบ 2^{5-1} fractional factorial design

การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละความบริสุทธิ์ และสมบัติทางเชื้อเพลิงต่างๆ ให้ผลการวิเคราะห์ใกล้เคียงกับร้อยละการเปลี่ยนแปลง กล่าวคือมีเพียงอุณหภูมิที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ ยกเว้นค่าดัชนีซีเทนซึ่งมีผลของอัตราการใช้ของเมทานอลร่วมด้วย ดังสมการถดถอยในรูปของปัจจัยที่มีการเข้ารหัสดังนี้

$$\%Purity = 55.03 + 22.76T' \quad (4.3)$$

$$Viscosity = 7.45 - 5.01T' \quad (4.4)$$

$$API = 28.91 + 2.86T' \quad (4.5)$$

$$Cetane \text{ index} = 57.61 + 2.83T' + 1.92MeOH' \quad (4.6)$$

$$Flash \text{ Point} = 114.55 - 8.06T' \quad (4.7)$$

$$Heating \text{ Value} = 38.23 + 15.85T' \quad (4.8)$$

ผลการวิเคราะห์ส่วนตกค้างสำหรับร้อยละความบริสุทธิ์ ความหนืด และความถ่วงจำเพาะ API จะคล้ายกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงเช่นกัน กล่าวคือมีการแจกแจงแบบปกติ และไม่ขึ้นกับลำดับการเก็บข้อมูล แต่มีแนวโน้มและความแปรปรวนไม่คงที่ ซึ่งสรุปว่าสมการถดถอยเชิงเส้นไม่สามารถทำนายค่าผลตอบแทนดังกล่าวได้ เนื่องจากความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยและผลตอบแทนไม่เป็นเชิงเส้น สำหรับจุดวาบไฟ ค่าความร้อนและดัชนีซีเทน ผลการวิเคราะห์เป็นไปตามข้อตกลงของความคลาดเคลื่อนแบบสุ่มในการวิเคราะห์ความแปรปรวนดังที่กล่าวในหัวข้อ 4.3.3

4.3.5. การเพิ่มการทดลองด้วยวิธีการออกแบบการทดลองแบบ Central composite design

จากที่กล่าวมาข้างต้น เนื่องจากมีเพียงอุณหภูมิที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นจึงไม่ต้องทำการทดลองชุดที่สองต่อ ประกอบกับสมการถดถอยเชิงเส้นไม่สามารถทำนายค่าได้ และการออกแบบการทดลองแบบ 2^{5-1} fractional factorial design ไม่สามารถใช้หาสมการถดถอยกำลังสองได้ จึงมีการออกแบบการทดลองใหม่เพื่อหาสมการถดถอยกำลังสองทำโดยการเพิ่มชุดการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.9 ทำให้ได้ชุดการทดลองทั้งหมดใหม่ ซึ่งจัดเป็นการออกแบบการทดลองแบบ Central composite design (CCD)

ตารางที่ 4.9 ภาวะการทดลองเพิ่มสำหรับการออกแบบการทดลองแบบ Central composite design

Run Order	Pressure (MPa)	Temperature (°C)	MeOH Flow rate (Mole/min)	THF Flow rate (Mole/min)	Oil Flow rate (Mole/min)
19	13	250	0.55	0.055	0.025
20	11	300	0.55	0.055	0.025
21	15	300	0.55	0.055	0.025
22	13	300	0.55	0.055	0.025
23	13	300	0.55	0.055	0.025
24	13	300	0.40	0.055	0.025
25	13	300	0.70	0.055	0.025
26	13	350	0.55	0.055	0.025
27	13	300	0.55	0.05	0.025
28	13	300	0.55	0.06	0.025
29	13	300	0.55	0.055	0.02
30	13	300	0.55	0.055	0.03

จากผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.10 ซึ่งมีลำดับขั้นตอนการวิเคราะห์ผลการทดลอง เช่นเดียวกับการออกแบบการทดลองแบบ 2^{5-1} fractional factorial design โดยตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนและการวิเคราะห์ส่วนตกค้างแสดงในภาคผนวก ง และ จ ตามลำดับ ซึ่งผลการวิเคราะห์ส่วนตกค้างพบว่า เป็นไปตามข้อตกลงความคลาดเคลื่อนแบบสุ่มในการวิเคราะห์ความแปรปรวน

สมการถดถอยของผลตอบสนองต่างๆ เมื่อเลือกเฉพาะปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ สามารถเขียนได้เป็นสมการที่มีการเข้ารหัสปัจจัยดังต่อไปนี้

$$\begin{aligned} \% \text{ Conversion} = & 65.38 + 22.33T' + 0.86MeOH' - 2.82THF' \\ & - 13.27T'^2 - 10.64MeOH'^2 - 4.31(MeOH')(THF') \end{aligned} \quad (4.9)$$

$$\% \text{ Purity} = 64.48 + 21.67T' - 16.88T'^2 \quad (4.10)$$

$$\log_{10}(\text{Viscosity}) = 0.59 - 0.30T' + 0.22T'^2 \quad (4.11)$$

$$API = 29.54 + 2.89T' - 1.13T'^2 \quad (4.12)$$

$$\text{Cetane Index} = 57.29 + 2.96T' + 1.61MeOH' \quad (4.13)$$

$$\text{Flash Point} = 116.85 - 8.04T' \quad (4.14)$$

$$\text{Heating Value} = 38.36 + 15.48T' \quad (4.15)$$

ตารางที่ 4.10 ผลการทดลองสำหรับสมการถดถอยกำลังสอง

Run Order	% Conversion	% Purity	Viscosity (cSt)	°API Gravity	Cetane index	Flash Point (°C)	Heating Value (MJ/kg)
19	57.84	60.55	3.98	29.16	59.56	118.0	38.36
20	55.56	63.16	3.38	30.11	56.41	112.0	38.19
21	69.65	59.13	3.98	28.49	52.07	98.0	37.36
22	61.47	55.58	5.27	27.29	55.05	118.0	42.26
23	58.56	66.28	3.35	29.25	56.24	108.0	42.33
24	43.06	61.87	7.13	28.58	58.45	123.0	39.95
25	77.82	77.30	3.21	30.85	50.59	120.0	35.87
26	23.04	30.98	11.18	23.63	57.17	135.0	34.90
27	68.56	71.28	3.31	30.34	60.13	120.0	39.31
28	73.37	70.52	3.73	30.20	59.79	126.0	37.97
29	75.56	67.01	3.75	29.98	60.49	135.0	38.97
30	86.81	74.38	3.51	30.89	59.56	125.0	38.56

อย่างไรก็ตามนอกจากการวิเคราะห์ส่วนตกค้างแล้วความสามารถในการทำนายค่าของสมการถดถอยสามารถดูได้จากค่าสถิติของสมการถดถอยนั้นดังแสดงในตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 ค่าสถิติสำหรับสมการถดถอยของผลตอบสนองต่างๆ

Response	Adj. R ²	PRESS	C.V.	Adequate Precision
% Conversion	0.832	3999.94	18.230	16.936
% Purity	0.908	1212.88	10.885	25.055
Viscosity	0.958	0.10	7.601	38.105
API Gravity	0.787	42.84	4.030	20.285
Cetane Index	0.383	289.82	5.110	10.461
Flash Point	0.251	3204.02	8.608	6.386
Heating Value	0.203	155.10	5.696	5.648

โดยค่าสถิติที่แสดงในตารางที่ 4.11 สามารถอธิบายได้พอสังเขปดังนี้

- ค่า Adjusted R-Squared ($Adj. R^2$) แสดงถึงปริมาณข้อมูลจากการทดลองที่สมการถดถอยสามารถอธิบายได้ ซึ่งสมการถดถอยที่ดีจะมีค่านี้เข้าใกล้ 1
- ค่า Coefficient of variation (C.V.) แสดงถึงความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อนแบบสุ่มในชุดข้อมูลที่ได้จากการทดลองในรูปร้อยละต่อค่าเฉลี่ยของผลตอบสนอง
- ค่า Prediction error sum of square (PRESS) แสดงถึงความสามารถในการทำนายค่าในระดับปัจจัยอื่นที่มีได้ทำการทดลองจริง ซึ่งหากมีค่ามากแสดงว่าสมการถดถอยจะทำนายค่าได้ไม่ดี
- ค่า Adequate Precision แสดงถึงอัตราส่วนระหว่างสัญญาณต่อสิ่งรบกวน (Signal to noise ratio) หากมีค่าน้อยกว่า 4 แสดงว่าค่าที่ได้เป็นค่าจากสิ่งรบกวนมากกว่าค่าจริง

จาก ตารางที่ 4.11 จะเห็น ว่าค่า Adjusted R-Squared และ ค่า Adequate Precision ของสมการถดถอยเชิงเส้นสำหรับดัชนีชี้แทน จุควาไฟฟ้า และค่าความร้อนทำนายค่าได้ไม่ดีเท่าที่ควร เนื่องจากมีค่า $Adj. R^2$ ต่ำ และค่า Adequate Precision สูงกว่า 4 เล็กน้อยสำหรับผลตอบสนองอื่น จะเห็นว่าสมการถดถอยสามารถอธิบายค่าได้ดี และสามารถอธิบายผลการทดลองได้โดยอ้างอิงจากร้อยละความบริสุทธิ์สำหรับผลตอบสนองที่มีสมการถดถอยกำลังสองดังนี้

- ร้อยละการเปลี่ยนซึ่งขึ้นกับอัตราการไหลของเมทานอลและเตตระไฮโดรฟูแรน เนื่องจากการคำนวณค่าร้อยละการเปลี่ยนใช้ค่าอัตราการไหลของน้ำมันพืชและผลิตภัณฑ์ซึ่งสัมประสิทธิ์ของอัตราการไหลส่วนใหญ่ในสมการถดถอยมีเครื่องหมายลบ ทำให้ทราบว่าการป้อนตัวทำละลายมากเกินไปทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้อยลงและปริมาณตัวทำละลายที่มากเกินไป ไม่ได้ช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น โดยทราบจากสมการถดถอยของร้อยละความบริสุทธิ์ที่ไม่แสดงสัมประสิทธิ์ของอัตราการไหล

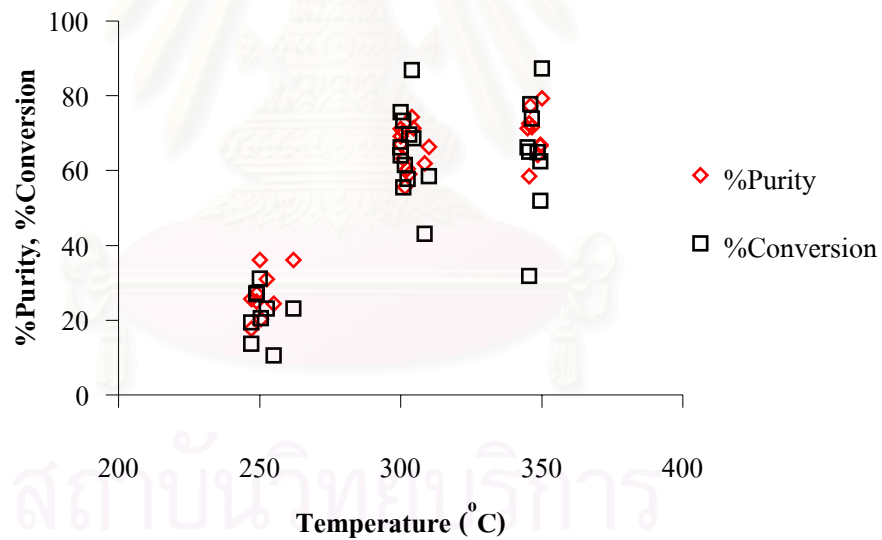
- ความหนืดและความถ่วงจำเพาะ API ซึ่งมีแนวโน้มเช่นเดียวกับร้อยละการเปลี่ยน ทำให้ทราบว่าสมบัติทางเชื้อเพลิงดังกล่าวขึ้นกับความสมบูรณ์ของปฏิกิริยา กล่าวคือ ถ้าปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ผลิตภัณฑ์จะมีค่าความหนืดต่ำและความถ่วงจำเพาะ API สูง

แม้ว่าสมการถดถอยที่ใช้ทำนายดัชนีชี้แทน จุควาไฟฟ้าและค่าความร้อนจะไม่สามารถทำนายค่าได้ดีในช่วงที่ทำการทดลอง ซึ่งคาดว่าสาเหตุจากความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยและผลตอบสนองมีความซับซ้อนมาก [34-37] แต่โดยทั่วไปการผลิตไบโอดีเซลจะไม่กำหนดค่าดังกล่าวไว้แน่นอนซึ่งส่วนใหญ่จะมุ่งประเด็นที่ร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละความบริสุทธิ์เป็นหลัก นอกจากนี้ค่าทั้งหมดไม่แสดงความผิดปกติในแบบที่มีค่าสูงหรือต่ำกว่าค่ากลางมาก (outlier) ดังนั้นจึงสามารถตัดสมการถดถอยออกจากการหาภาวะที่เหมาะสมได้

4.4. การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยที่ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอล ภาวะเหนือวิกฤต

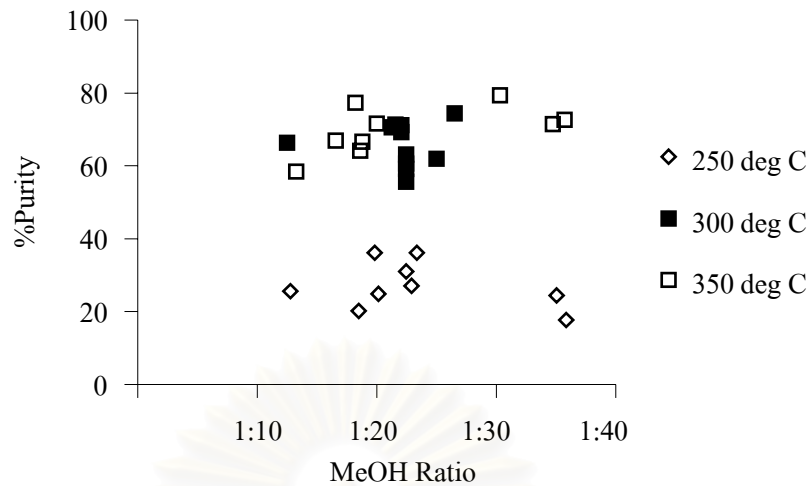
เพื่อเปรียบเทียบผลการทดลองที่ได้กับงานวิจัยอื่น ซึ่งใช้ปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์เป็นอุณหภูมิและอัตราส่วน โดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล สามารถทำได้โดยการคำนวณค่าอัตราการใช้โดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลและเตตระไฮโดรฟูแรนให้อยู่รู้อัตราส่วน ซึ่งจะทำได้ภาวะการทดลองและตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนใหม่แสดงในภาคผนวก จ

ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนจะให้ผลเช่นเดียวกับการใช้อัตราการใช้เป็นปัจจัย กล่าวคือ มีเพียงอุณหภูมิที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ และการป้อนตัวทำละลายมากเกินไปไม่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละความบริสุทธิ์ จากที่กล่าวมาแล้วว่าสมบัติทางเชื้อเพลิงต่างๆ น่าจะขึ้นกับร้อยละความบริสุทธิ์ ในส่วนต่อไปจึงขออธิบายผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอลที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ในรูปแบบภูมิ



รูปที่ 4.8 ความสัมพันธ์ของร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละความบริสุทธิ์กับอุณหภูมิ

จากรูปที่ 4.8 จะเห็นว่าในช่วงอุณหภูมิ 330 และ 350 องศาเซลเซียสผลิตภัณฑ์จะมีร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละความบริสุทธิ์ใกล้เคียงกัน ซึ่งร้อยละการเปลี่ยนจะมีความแปรปรวนสูงกว่าร้อยละความบริสุทธิ์เป็นผลมาจากอัตราการใช้ของตัวทำละลาย ซึ่งมีค่าประมาณร้อยละ 10 และ 5 สำหรับร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละความบริสุทธิ์ ตามลำดับ

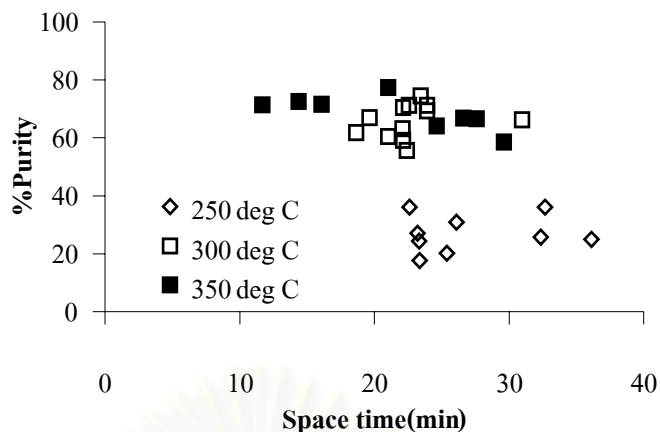


รูปที่ 4.9 ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราส่วน โดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลและร้อยละความบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.9 จะเห็นว่าร้อยละความบริสุทธิ์มีใกล้เคียงกันทั้งหมดเมื่ออัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอลมีค่าสูงกว่า 1 ต่อ 12 ที่อุณหภูมิต่างๆ จึงกล่าวได้ว่าผลของอัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอลไม่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ เนื่องจากเตตระไฮโดรฟูแรนซึ่งถือเป็นตัวทำละลายร่วมทำให้อัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอลที่ทำให้ปฏิกิริยาสมบูรณ์ลดลงและภาวะการทดลองทั้งหมดมีอัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอลมากกว่า 1 ต่อ 12 ทำให้ปัจจัยดังกล่าวไม่แสดงผลอย่างชัดเจนซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับจากงานวิจัยที่ศึกษาในกระบวนการแบบกะที่ใช้โพเพนเป็นตัวทำละลายร่วม [31] ทำให้อัตราส่วนที่ปฏิกิริยาสมบูรณ์จากเดิม 1 ต่อ 40 ลดลงเหลือ 1 ต่อ 24

เมื่อนำภาวะการทดลองไปคำนวณเวลาสเปซดังแสดงในภาคผนวก ก เพื่อตรวจสอบความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละความบริสุทธิ์และระยะเวลาในการ ทำปฏิกิริยาดังรูปที่ 4.10 จะเห็นว่าการเพิ่มเวลาสเปซไม่ได้ช่วยทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น หรืออาจกล่าวได้ว่าระบบได้เข้าสู่สมดุลเคมีตั้งแต่เวลาสเปซประมาณ 10 นาที

จากที่กล่าวมาทั้งหมดสรุปได้ว่า ที่อุณหภูมิช่วง 330 - 350 องศาเซลเซียส ความดันช่วง 10 - 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วน โดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลสูงกว่า 1 ต่อ 12 ถึง 1 ต่อ 40 และอัตราส่วน โดยโมลของน้ำมันพืชต่อเตตระไฮโดรฟูแรนระหว่าง 1 ต่อ 1.5 ถึง 1 ต่อ 3 จะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีร้อยละความบริสุทธิ์เท่ากับ 70 ± 5 ใกล้เคียงกัน เนื่องจากมีเวลาสเปซมากกว่า 10 นาที โดยแสดงพื้นผิวตอบสนอง (Response surface) ของผลตอบสนองต่างๆ ในภาคผนวก ข



รูปที่ 4.10 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาสเปซและร้อยละความบริสุทธิ์ที่อุณหภูมิต่างๆ

4.5. การทดสอบสมการถดถอยและหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล

สมการถดถอยกำลังสองสำหรับค่าร้อยละความบริสุทธิ์จะเห็นว่าร้อยละความบริสุทธิ์ขึ้นกับอุณหภูมิเพียงอย่างเดียวและมีจุดสูงสุดอยู่ระหว่างอุณหภูมิ 330 และ 350 องศาเซลเซียส (รูป ข2) ซึ่งภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลได้โดยข้อกำหนดต่างๆ แสดงดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 ข้อกำหนดสำหรับการหาภาวะที่เหมาะสม

Name	Goal	Lower Limit	Upper Limit	Unit
P	is equal to 11.00	11.00	15.00	MPa
T	within range	250.00	350.00	°C
MeOH	within range	0.40	0.70	Mole/min
THF	within range	0.05	0.06	Mole/min
PKO	is equal to 0.03	0.02	0.03	Mole/min
%Conversion	Maximize	10.51	87.24	%
%Purity	Maximize	17.70	79.36	%
Viscosity	Minimize	3.05	15.78	cSt
Flash Point	None	93.33	139.67	°C
Heating Value	None	34.90	45.00	MJ/kg
API Gravity	within range	23.63	32.43	-
Cetane Index	None	50.59	63.24	-

การเลือกภาวะที่เหมาะสมจะกำหนดความดันให้มีค่าต่ำสุดเพื่อความปลอดภัยและเพิ่มประสิทธิภาพการใช้พลังงานในการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตและไม่กำหนดค่าของอุณหภูมิเนื่องจากผลตอบสนองต่างๆ โดยมากขึ้นกับอุณหภูมิสำหรับอัตราการไหลของสารตั้งต้นได้กำหนดอัตราการไหลของน้ำมันพืชให้มีค่าสูงสุดเพื่อให้ได้กำลังการผลิตสูงที่สุดด้วย

สมบัติของผลิตภัณฑ์จะกำหนดให้มีร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละความบริสุทธิ์มากที่สุด โดยความหนืดต่ำที่สุด ส่วนดัชนีซีเทน จุดวาบไฟและค่าความร้อนจะไม่นำมาพิจารณา เนื่องจากสมการถดถอยไม่สามารถทำนายค่าดังกล่าวได้ดีในช่วงที่ทำการทดลอง ซึ่งขั้นตอนการหาภาวะที่เหมาะสมด้วยกระบวนการทางคณิตศาสตร์จะแสดงในภาคผนวก ซ โดยคำตอบสุดท้ายที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.13

ตารางที่ 4.13 คำตอบของการหาภาวะที่เหมาะสม

Solution No.	P (MPa)	T (°C)	Flow Rate (Mole/min)			% Conversion	% Purity	Viscosity (cSt)	API
			MeOH	THF	PKO				
			1	11.00	335.01				
2	11.00	335.03	0.55	0.05	0.03	75.01	71.37	3.11	31.01

จากตารางที่ 4.12 จะเห็นว่าที่ภาวะที่ได้จากข้อกำหนดที่กล่าวในตารางที่ 4.13 ค่าของอุณหภูมิและอัตราการไหลของสารตั้งต้นมีค่าใกล้เคียงกัน สำหรับการปรับอุณหภูมิให้เท่ากับที่กำหนดในระดับทศนิยม 2 ตำแหน่งไม่สามารถทำได้ ดังนั้นในการทดลองเพื่อยืนยันข้อสรุปที่ได้จากสมการถดถอยจึงเลือกทำการทดลองที่อุณหภูมิเท่ากับ 330 335 และ 340 องศาเซลเซียส โดยค่าอัตราการไหลของสารตั้งต้น ใกล้เคียงกับคำตอบจากการหาภาวะที่เหมาะสมมากที่สุด นอกจากนี้ในตารางที่ 4.14 การทดลองที่ 32 34 และ 36 ได้ทดลองใช้ตัวทำละลายผสมที่กลั่นแยกออกจากผลิตภัณฑ์ในการทดลองช่วงแรกเป็นสารป้อนแทนเมทานอลเพื่อทดสอบการนำมาใช้ใหม่ของตัวทำละลาย เนื่องจากตัวทำละลายดังกล่าวมีเมทานอลประมาณร้อยละ 85 โดยน้ำหนัก

สำหรับภาวะที่ได้จากการทดลองจริงและผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.14 และ 4.15 ตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าเมื่อนำค่าที่ได้มาเทียบกับค่าในตารางที่ 4.16 ซึ่งเป็นตารางแสดงค่าสูงสุดและต่ำสุดที่ยอมรับได้ในระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 พบว่าข้อมูลที่ได้จากการทดลองและค่าที่ได้จากสมการถดถอยมีค่าไม่ต่างกันทางสถิติ ทำให้สรุปได้ว่าสมการถดถอยสามารถทำนายค่าได้ดีในช่วงที่ทำการทดลอง และการนำตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่สามารถทำได้

ตารางที่ 4.14 ภาวะการทดลองสำหรับการยืนยันข้อมูลสรุปของสมการถดถอย

Run Order	Pressure (MPa)	Temperature (°C)	MeOH Flow rate (Mole/min)	THF Flow rate (Mole/min)	PKO Flow rate (Mole/min)
31	14.7	330	0.60	0.050	0.030
32*	11.3	330	0.58	0.050	0.027
33	10.8	335	0.58	0.050	0.030
34*	12.0	335	0.60	0.051	0.030
35	12.8	340	0.59	0.050	0.030
36*	11.5	340	0.51	0.050	0.029

*ใช้เมทานอลที่กลั่นแยกจากผลิตภัณฑ์

ตารางที่ 4.15 ผลการทดลองสำหรับการยืนยันข้อมูลสรุปของสมการถดถอย

Run Order	% Conversion	% Purity	Viscosity (cSt)	Flash Point (°C)	Heating Value (MJ/kg)	°API Gravity	Cetane Index
31	72.84	68.45	3.12	108.5	38.55	30.53	58.12
32	71.55	67.19	3.25	110.0	39.48	30.65	58.55
33	72.28	69.08	3.08	111.5	38.75	31.33	58.62
34	72.65	68.94	2.98	109.0	38.65	31.22	58.88
35	73.58	70.11	2.95	110.5	39.24	31.21	59.33
36	72.23	69.88	3.04	109.5	38.49	30.94	58.94

ตารางที่ 4.16 ค่าสูงสุดและต่ำสุดของผลตอบสนองที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95

Responses	Mean	Low 95%CI	High 95%CI
%Conversion	75.01	69.07	80.95
%Purity	71.38	68.41	74.35
Viscosity	3.11	2.92	3.31
API Gravity	31.01	30.47	31.54

อย่างไรก็ตามจากตารางที่ 4.15 จะเห็นว่าจุดวาบไฟของผลิตภัณฑ์จากทุกการทดลอง มีค่าต่ำกว่ามาตรฐาน ASTM D6751-03 ซึ่งกำหนดจุดวาบไฟต่ำสุดของไบโอดีเซลไว้ที่ 130 องศาเซลเซียส ในขั้นต้นสันนิษฐานว่าน้ำมันพืชแตกตัวเป็นสารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็ก เนื่องจากอุณหภูมิสูง แต่เมื่อพิจารณาโครมาโทแกรมผลิตภัณฑ์ (รูปที่ 4.1 และ 4.2) พบว่าผลิตภัณฑ์หลักมีเพียงเมทิลเอสเทอร์ไม่มีสารอื่น

นอกจากสารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็กที่อาจทำให้จุดวาบไฟของผลิตภัณฑ์มีค่าต่ำกว่ามาตรฐานแล้ว ตัวทำละลายที่ตกค้างผลิตภัณฑ์อาจส่งผลให้จุดวาบไฟมีค่าต่ำลง ประกอบกับในงานวิจัยนี้ใช้เตตระไฮโดรฟูแรนซึ่งสามารถละลายในน้ำมันพืชได้ดีและช่วยเพิ่มสมบัติการละลายของเมทานอลในน้ำมันพืช จึงทำให้โอกาสที่มีตัวทำละลายตกค้างเป็นไปได้สูง อย่างไรก็ตามการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจะไม่สามารถสังเกตเห็นพิกของตัวทำละลายทั้งสองเนื่องจากพิกของเตตระไฮโดรฟูแรนและเมทานอลจะซ้อนทับกับพิกของเฮกเซนซึ่งใช้เป็นตัวทำละลายในการเจือจางตัวอย่างก่อนทำการวิเคราะห์ จึงทำให้ไม่สามารถสรุปสมมติฐานนี้ได้อย่างชัดเจน

เพื่อหาสาเหตุดังกล่าวจึงนำผลิตภัณฑ์บางตัวอย่างมาทดสอบหาปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยวิธีการไทเทรตตามมาตรฐาน ASTM D 5555-95 พบว่ามีปริมาณกรดไขมันอิสระร้อยละ 3 ถึง 5 ซึ่งต่ำกว่าน้ำมันพืชที่ใช้เป็นสารตั้งต้น แต่จากค่าจุดวาบไฟของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว (ตารางที่ 4.1) พบว่ามีค่าเท่ากับ 218 และ 210 องศาเซลเซียสตามลำดับ ดังนั้นการที่จุดวาบไฟของผลิตภัณฑ์ต่ำกว่ามาตรฐานจึงไม่น่าจะมีสาเหตุจากกรดไขมันอิสระที่เจือปนในผลิตภัณฑ์

เนื่องจากมาตรฐาน ASTM D6751-03 ของประเทศสหรัฐอเมริกาใช้น้ำมันถั่วเหลืองเป็นสารตั้งต้น เมื่อพิจารณาองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันถั่วเหลืองจากตารางที่ 2.5 จะเห็นว่ากรดไขมันหลักคือ กรดปาล์มติก (C16:0) กรดโอลิอิก (C18:1) และ กรดลิโนเลอิก (C18:2) ซึ่งมีมวลโมเลกุลสูงกว่ากรดไขมันหลักของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว (ตารางที่ 4.2) ดังนั้นผู้วิจัยจึงคาดว่าสาเหตุหลักที่จุดวาบไฟของผลิตภัณฑ์ต่ำกว่ามาตรฐานน่าจะเป็นเพราะเมทิลเอสเทอร์ที่เป็นองค์ประกอบหลักมีมวลโมเลกุลที่ต่ำกว่าเมทิลเอสเทอร์ของไบโอดีเซลที่ใช้เป็นมาตรฐาน

อย่างไรก็ดีนอกจากมาตรฐาน ASTM D6751-03 ของประเทศสหรัฐอเมริกา มาตรฐานของประเทศอื่น [3, 5] ได้แก่ สหพันธรัฐเยอรมัน (DIN E 51606) ประเทศออสเตรเลีย (ON C1191) และสาธารณรัฐเชค (CSN 65 6507) กำหนดค่าจุดวาบไฟต่ำสุดไว้ที่ 110 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่ามาตรฐาน ASTM D6751-03 และจากงานวิจัยนี้จุดวาบไฟของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าตรงกับค่ามาตรฐานดังกล่าว

4.6. การทดลองใช้สมการถดถอยของน้ำมันเมล็ดในปาล์มทำนายค่าสมบัติของผลิตภัณฑ์ ที่ได้จากน้ำมันมะพร้าว

สำหรับน้ำมันมะพร้าวซึ่งมีสมบัติทางเคมีและองค์ประกอบกรดไขมันใกล้เคียงกับน้ำมันเมล็ดในปาล์ม แต่น้ำมันมะพร้าวมีองค์ประกอบกรดไขมันอิ่มตัวมากกว่า จึงคาดว่าความสัมพันธ์ระหว่างปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละความบริสุทธิ์ และสมบัติทางเชื้อเพลิง น่าจะมีแนวโน้มเดียวกับการใช้น้ำมันเมล็ดในปาล์มเป็นสารตั้งต้น ซึ่งการพิสูจน์สมมติฐานดังกล่าวกระทำโดยการสุ่มระดับของปัจจัยดังตารางที่ 4.17 และทำการทดลองตามระดับปัจจัยดังกล่าว โดยนำมาเปรียบเทียบกันทางสถิติกับค่าที่ได้จากสมการถดถอยของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ซึ่งระดับปัจจัยที่ได้จากการทดลองและผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.18 และ 4.19 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.17 ภาวะการทดลองที่ได้จากการสุ่มระดับปัจจัยสำหรับน้ำมันมะพร้าว

Run Order	Pressure (MPa)	Temperature (°C)	MeOH	THF	CCO
			Flow rate (mole/min)	Flow rate (mole/min)	Flow rate (mole/min)
37	15.44	279.43	0.65	0.05	0.03
38	9.45	344.37	0.38	0.05	0.03
39	15.79	334.56	0.71	0.06	0.01
40	10.49	275.95	0.50	0.04	0.02
41	13.58	280.95	0.56	0.06	0.02

ตารางที่ 4.18 ภาวะการทดลองจริงสำหรับน้ำมันมะพร้าว

Run Order	Pressure (MPa)	Temperature (°C)	MeOH	THF	CCO
			Flow rate (mole/min)	Flow rate (mole/min)	Flow rate (mole/min)
37	15.0	280	0.57	0.058	0.030
38*	10.0	345	0.39	0.051	0.029
39*	16.2	335	0.70	0.036	0.014
40**	11.0	275	0.51	0.069	0.014
41**	14.8	280	0.54	0.042	0.020

* เทียบได้กับภาวะที่เหมาะสมจากสมการถดถอยของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

** ใช้เมทานอลที่กลิ่นแยกจากผลิตภัณฑ์

เมื่อนำค่าที่ได้จากการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.19 มาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากสมการถดถอยของน้ำมันเมล็ดในปาล์มในช่วงความชื้นร้อยละ 95 ในตารางที่ 4.20 พบว่าค่าที่ได้จากการทดลองทั้งหมดมีค่าต่ำกว่าค่าที่ได้จากสมการถดถอยของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ซึ่งอาจมีสาเหตุจากน้ำมันมะพร้าวมีกรดไขมันอิ่มตัวมากกว่าน้ำมันเมล็ดในปาล์ม (ตารางที่ 4.2) ทำให้น้ำมันมะพร้าวเกิดปฏิกิริยาไดยกกว่าน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

แต่จากการทดลองที่ 38 และ 39 ซึ่งอยู่ในช่วงที่เหมาะสมของการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในปาล์มพบว่าค่าผลตอบสนองไม่แตกต่างกัน แสดงว่าสมการถดถอยของการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวมีแนวโน้มเดียวกับน้ำมันเมล็ดในปาล์มแต่มีค่าผลตอบสนองต่างๆ ต่ำกว่า และจากการทดลองที่ 40 และ 41 ซึ่งทดลองใช้ตัวทำละลายผสมที่กลั่นแยกออกจากผลิตภัณฑ์ (เมทานอลร้อยละ 85 โดยน้ำหนัก) พบว่าร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละความบริสุทธิ์ และสมบัติของผลิตภัณฑ์ในตารางที่ 4.19 ไม่แตกต่างกับการทดลองที่ 37 ซึ่งใช้เมทานอลบริสุทธิ์เป็นสารตั้งต้น จึงสรุปว่าสามารถนำตัวทำละลายกลับมาใช้ใหม่ได้เช่นเดียวกับน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

ตารางที่ 4.19 ผลการทดลองเมื่อใช้น้ำมันมะพร้าวเป็นสารตั้งต้น

Run Order	% Conversion	% Purity	Viscosity (cSt)	Flash Point (°C)	Heating Value (MJ/kg)	°API Gravity	Cetane Index
37	50.11	48.22	6.43	120.5	37.42	27.88	43.22
38	76.75	66.75	4.21	109.2	39.11	29.64	45.53
39	79.33	67.31	4.37	111.5	38.95	28.11	52.64
40	48.44	47.45	7.24	122.4	37.21	27.53	43.82
41	49.85	48.14	6.65	118.25	37.95	27.66	43.64

ไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันมะพร้าวมีร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละความบริสุทธิ์ต่ำกว่าไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันเมล็ดในปาล์มรวมถึงสมบัติทางเชื้อเพลิงที่ด้อยกว่าเช่นกัน อย่างไรก็ตามสมบัติทางเชื้อเพลิงของตัวอย่างไบโอดีเซลที่มีร้อยละความบริสุทธิ์สูงสุด (ประมาณร้อยละ 70) จากน้ำมันพืชทั้งสองชนิดมีสมบัติทางเชื้อเพลิงตรงตามมาตรฐาน ASTM D6751-03 ยกเว้นจุดวาบไฟที่มีค่าต่ำกว่า ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากตัวทำละลายหรือเมทิลเอสเทอร์ของไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวมีน้ำหนักโมเลกุลต่ำกว่าไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งใช้เป็นไบโอดีเซลมาตรฐานดังที่กล่าวมาแล้ว ดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้น่าจะสามารถนำไปเป็นเชื้อเพลิงได้โดยตรงหรือผสมกับน้ำมันดีเซล

ตารางที่ 4.20 ผลการคำนวณ สมบัติของผลิตภัณฑ์จากสมการถดถอยของการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้น้ำมันเมล็ดในปาล์มเป็นสารตั้งต้น

Run Order	% Conversion	% Purity	Viscosity (cSt)	Flash Point (°C)	Heating Value (MJ/kg)	°API Gravity	Cetane Index
37	52.22 ±2.90	53.11 ±1.62	5.58 ±0.37	120.1 ±2.1	37.74 ±0.46	28.20 ±0.28	56.32 ±0.61
38	86.32 ±3.75	70.31 ±1.86	3.20 ±0.14	109.6 ±2.84	39.76 ±0.62	31.22 ±0.33	61.57 ±1.14
39	91.80 ±8.11	70.38 ±1.49	3.11 ±0.21	111.22 ±2.49	39.45 ±0.54	31.01 ±0.26	60.97 ±1.06
40	45.25 ±4.84	49.42 ±1.57	6.25 ±0.40	120.87 ±2.23	37.59 ±0.49	27.81 ±0.27	55.38 ±0.68
41	60.80 ±3.91	53.11 ±1.62	5.58 ±0.37	120.1 ±2.1	37.74 ±0.46	28.2 ±0.28	56.00 ±0.62

4.7. การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการซึ่งนำข้อมูลมาใช้ในการขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์

เมื่อนำภาวะที่เหมาะสมของน้ำมันพืชทั้งสองชนิดมาเปรียบเทียบกับงานวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการซึ่งงานวิจัยนี้ นำข้อมูลมาใช้ขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์ดังแสดงในตารางที่ 4.21 พบว่าที่ภาวะที่เหมาะสมของงานวิจัยนี้ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอลและร้อยละความบริสุทธิ์ต่ำกว่างานวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการ ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากตัวทำละลายร่วมหรือการขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์

การเติมตัวทำละลายร่วมมีผลทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง และตัวทำละลายร่วมไม่เกิดปฏิกิริยากับสารตั้งต้นดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.2 ดังนั้นตัวทำละลายร่วมจึงอาจขัดขวางการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชและเมทานอล ซึ่งส่งผลให้ร้อยละความบริสุทธิ์ลดลง สำหรับการขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งทำให้ท่อของเครื่องปฏิกรณ์มีขนาดใหญ่ขึ้นส่งผลให้การถ่ายโอนความร้อนทำได้ไม่ดี แต่เมื่อพิจารณาความสัมพันธ์ระหว่างเวลาสเปซและร้อยละความบริสุทธิ์ตามรูปที่ 4.10 จะเห็นว่าเวลาสเปซมีค่าสูงกว่างานวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการมาก จึงคาดว่าร้อยละความบริสุทธิ์ลดลงเป็นผลจากตัวทำละลายร่วมมากกว่าการขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์

ตารางที่ 4.21 ผลการทดลองเปรียบเทียบเกี่ยวกับงานวิจัยระดับห้องปฏิบัติการ*

Condition					Product properties			
Feed	Pressure (MPa)	Temperature (°C)	Oil : MeOH	Space time (sec)	%Purity	Viscosity (cSt)	Cetane index	Flash Point (°C)
PKO*	19	350	1:24	400	90	3.84	42.00	123.0
PKO*	19	350	1:24	400	96	3.81	42.00	148.0
CCO*	19	350	1:24	400	95	3.81	42.00	120.0
PKO	10 - 15	335 - 350	1:12	600	71.38 ±1.49	3.11 ± 0.3	59.36 ±0.73	111.2 ±2.5
CCO	10 - 15	335 - 350	1:12	600	67.03 ±0.4	4.29 ± 0.1	49.09 ±5.03	110.4 ±1.6

* สุกัญญา มากมี [26]

นอกจากนี้ระบบได้เข้าสู่สมดุลเคมีดังที่กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.4 ดังนั้นถ้าลดเวลาสเปซลงจะช่วยให้ได้อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์มากขึ้น แต่ไม่สามารถทำได้เนื่องจากปั๊มแรงดันสูงไม่สามารถป้อนน้ำมันพืชผสมตัวทำละลายรวมได้ในอัตราการไหลที่สูงกว่า 25 ± 5 กรัมต่ออนาทีได้ ซึ่งจะถือว่าค่าดังกล่าวเป็นอัตราการไหลสูงสุดของผลิตภัณฑ์ ในด้านความหนืดและจุดวาบไฟของผลิตภัณฑ์มีค่าต่ำกว่างานวิจัยในระดับห้องปฏิบัติและมีค่าดัชนีซีเทนที่มีค่าสูงกว่ามาก

เมื่อพิจารณาเลขซีเทน (เทียบกับดัชนีซีเทน) ของเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดจากตารางที่ 4.22 จะเห็นว่าเมทิลเอสเทอร์ที่เป็นองค์ประกอบหลักในไบโอดีเซลที่ได้จากของน้ำมันพืชทั้งสองชนิด คือ เมทิลลอเรต (C12:0) มีเลขซีเทนเท่ากับ 61.4 และการกระจายตัวของเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดในตัวอย่างที่มีร้อยละความบริสุทธิ์ต่างกันดังแสดงในภาคผนวก (รูป ข3)

เมื่อคำนวณเลขซีเทนด้วยการเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักกับปริมาณองค์ประกอบของไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวที่ร้อยละความบริสุทธิ์เท่ากับ 68.03 และ 67.31 ตามลำดับ ดังตารางที่ 4.22 พบว่าเลขซีเทนของไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวเท่ากับ 62.73 และ 62.93 ตามลำดับ ดังนั้นไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันพืชทั้งสองชนิดน่าจะมีดัชนีซีเทนสูงเช่นกัน

ตารางที่ 4.22 เลขซีเทนของเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดและการเฉลี่ยถ่วงน้ำหนักกับองค์ประกอบเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ [35]

Methyl Ester of Fatty acid	Cetane	x_{PKO}	x_{CCO}	CN · x_{PKO}	CN · x_{CCO}
	Number (CN)				
C8:0	33.6	0.044	0.041	1.48	1.36
C10:0	47.6	0.039	0.034	1.85	1.62
C12:0	61.4	0.495	0.505	30.37	31.02
C14:0	66.2	0.164	0.163	10.83	10.79
C16:0	74.5	0.081	0.082	6.05	6.14
C18:0 + C18:1	70.95*	0.162	0.161	11.48	11.43
C18:2	42.2	0.016	0.014	0.68	0.58
* Average Cetane No.		Average		62.73	62.94

ค่าดัชนีซีเทนในงานวิจัยนี้แตกต่างจากงานวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการอาจมีสาเหตุจากงานวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการคำนวณดัชนีซีเทนโดยใช้สมการที่ 2.2 ซึ่งใช้ค่าอุณหภูมิการกลั่นที่ร้อยละ 50 และค่าความถ่วงจำเพาะ API แต่งานวิจัยนี้คำนวณดัชนีซีเทน โดยใช้อุณหภูมิการกลั่นที่ร้อยละ 10, 50 และ 90 และความหนาแน่นตามสมการที่ 2.1 และเปลี่ยนวิธีการกลั่นจากเดิมใช้มาตรฐาน ASTM D86 ซึ่งเป็นการกลั่นโดยวิธีดั้งเดิมมาใช้มาตรฐาน ASTM D2887 มาใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองการกลั่น (Simulation distillation gas chromatograph, DGC) ซึ่งมีความแม่นยำมากกว่า

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชอย่างต่อเนื่องด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ขนาดนำร่อง เพื่อศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อผลได้และสมบัติทางเชื้อเพลิง รวมถึงภาวะที่เหมาะสมได้ข้อสรุปดังนี้

5.1. สรุปผลการทดลอง

5.1.1. ปัจจัยที่มีต่อผลได้และสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนพบว่า ปัจจัยที่ทำการศึกษาประกอบด้วยอุณหภูมิ ความดัน และอัตราการไหลโดยโมลของสารตั้งต้น มีเพียงอุณหภูมิเท่านั้นที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญในทุกผลตอบสนอง โดยเฉพาะร้อยละความบริสุทธิ์ ความหนืด และความถ่วงจำเพาะ API สำหรับร้อยละการเปลี่ยน อัตราการไหลของตัวทำละลายที่สูงทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์น้อยลง เนื่องจากตัวทำละลายที่มากเกินไปไม่มีส่วนช่วยปฏิกิริยา นอกจากนี้พบว่าสมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ขึ้นกับร้อยละความบริสุทธิ์ของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละเมทิลเอสเทอร์) กล่าวคือเมื่อร้อยละความบริสุทธิ์สูงขึ้นทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติทางเชื้อเพลิงดีขึ้น

5.1.2. สมการถดถอยสำหรับทำนายผลตอบสนองต่างๆ ของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

สมการถดถอยที่ได้จากการออกแบบการทดลองสุดท้ายสามารถแบ่งได้เป็น 2 แบบ คือ

- สมการถดถอยกำลังสอง (Quadratic regression model) ซึ่งทำนายค่าผลตอบสนองได้ดี ซึ่งผลตอบสนองดังกล่าวประกอบด้วย ร้อยละการเปลี่ยน ร้อยละความบริสุทธิ์ ความหนืด และความถ่วงจำเพาะ API ตามสมการที่มีการเข้ารหัสปัจจัย ดังแสดง ตามลำดับ

$$\% \text{ Conversion} = 65.38 + 22.33T' + 0.86MeOH' - 2.82THF' - 13.27T'^2 - 10.64MeOH'^2 - 4.31(MeOH')(THF')$$

$$\% \text{ Purity} = 64.48 + 21.67T' - 16.88T'^2$$

$$\log_{10}(\text{Viscosity}) = 0.59 - 0.30T' + 0.22T'^2$$

$$\text{API} = 29.54 + 2.89T' - 1.13T'^2$$

และสมการสำหรับค่าปัจจัยจริง (Actual factor) ดังแสดง ตามลำดับ

$$\% \text{ Conversion} = -835.22 + 3.63T + 841.55MeOH - 2594.43THF \\ - 5.31 \times 10^{-3}T^2 - 472.78MeOH^2 - 5741.24(MeOH)(THF)$$

$$\% \text{ Purity} = -673.221 + 4.485T - 6.752 \times 10^{-3}T^2$$

$$\log_{10}(\text{Viscosity}) = 10.383 - 0.059T + 8.899 \times 10^{-5}T^2$$

$$API = 28.528 + 0.329T - 4.523 \times 10^{-4}T^2$$

- สมการถดถอยเชิงเส้น (Linear regression model) ใช้ทำนายค่าผลตอบแทน
ไม่ดี ซึ่งผลตอบแทนดังกล่าวประกอบด้วย คัดนัชีเทน, จุดวาบไฟ และค่าความร้อน
ดังสมการที่มีการเข้ารหัสปัจจัย ตามลำดับ

$$\text{Cetane Index} = 57.29 + 2.96T' + 1.61MeOH'$$

$$\text{Flash Point} = 116.85 - 8.04T'$$

$$\text{Heating Value} = 38.36 + 15.48T'$$

และสมการสำหรับค่าปัจจัยจริง ตามลำดับ

$$\text{Cetane Index} = 33.604 + 0.059T + 10.758MeOH$$

$$\text{Flash Point} = 165.106 - 0.161T$$

$$\text{Heating Value} = 29.075 + 0.309T'$$

เมื่อ T' และ T คือ ค่าอุณหภูมิที่มีการเข้ารหัส และค่าจริงในหน่วยองศาเซลเซียส
ตามลำดับ

$MeOH'$ และ $MeOH$ คือ อัตราการไหลโดยโมลของเมทานอลที่มีการเข้ารหัสและ
ค่าจริงในหน่วยโมลต่อนาทีตามลำดับ

THF' และ THF คือ อัตราการไหลโดยโมลของเตตระไฮโดรฟูแรนที่มีการเข้า
รหัสและค่าจริงในหน่วยโมลต่อนาทีตามลำดับ

สมการถดถอยกำลังสองที่สามารถทำนายค่าได้ดี ซึ่งมีเพียงอุณหภูมิที่มีผลอย่างมีนัย
สำคัญต่อร้อยละความบริสุทธิ์

แต่สมการถดถอยเชิงเส้นทำนายค่าจากการทดลองได้ไม่ดีซึ่งอาจมีสาเหตุจากความ
สัมพันธ์ระหว่างปัจจัยกับผลตอบแทนมีความซับซ้อนมาก หรือ ไม่มีความสัมพันธ์ที่แท้จริงระหว่าง
ปัจจัยและผลตอบแทนดังกล่าว

5.1.3. การหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

ภาวะที่เหมาะสมได้จากสมการถดถอยกำลังสองมีค่าอนุกรมสูงกว่า 335 องศาเซลเซียส ความดันระหว่าง 10 - 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอลระหว่าง 1 ต่อ 12 ถึง 1 ต่อ 40 และอัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเตตระไฮโดรฟูแรนระหว่าง 1 ต่อ 1.6 ถึง 1 ต่อ 3 ได้ร้อยละการเปลี่ยน 74.51 ± 3.39 และผลิตภัณฑ์มีร้อยละความบริสุทธิ์ 71.38 ± 1.49 มีความหนืดเท่ากับ 3.11 ± 0.20 เซนติสโตก ความถ่วงจำเพาะ API เท่ากับ 31.01 ± 0.26

5.1.4. สมการถดถอย และภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันมะพร้าว

จากการสุ่มระดับปัจจัยของภาวะการทดลองสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันมะพร้าว และนำผลการทดลองมาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากสมการถดถอยของน้ำมันเมล็ดในปาล์มสามารถสรุปได้ว่า สมการถดถอยของน้ำมันพืชทั้งสองน่าจะมีรูปแบบคล้ายกันแต่น้ำมันมะพร้าวจะมีค่าผลตอบสนองต่ำกว่า ซึ่งคาดว่าน่าจะมีสาเหตุจากองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันมะพร้าวมีความอึดตัวมากกว่าน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ส่งผลให้น้ำมันมะพร้าวมีความว่องไวต่อปฏิกิริยาน้อยกว่าน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

จากข้อสรุปดังกล่าวทำให้ทราบว่า การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวจะได้ร้อยละการเปลี่ยนน้อยกว่าการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในปาล์ม รวมถึงร้อยละความบริสุทธิ์ และสมบัติทางเชื้อเพลิงด้อยกว่าเช่นกัน

5.1.5. สมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว

ไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวมีสมบัติทางเชื้อเพลิงได้ตามมาตรฐาน ASTM D6751-03 แต่มีจุดวาบไฟต่ำกว่าค่ามาตรฐานดังกล่าว แต่ใกล้เคียงกับมาตรฐาน DIN E 51606, ON C1191 และ CSN 65 6507 ซึ่งอาจมีสาเหตุหลักมาจากเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวมีมวลโมเลกุลต่ำกว่าเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันถั่วเหลือง ดังที่กล่าวมาแล้วในตอนท้ายของหัวข้อ 4.5 นอกจากนี้จุดวาบไฟที่ต่ำลงอาจมีสาเหตุมาจากตัวทำละลายที่ปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์

การตรวจสอบปริมาณตัวทำละลายอาจทำได้โดยการพิจารณาโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ แต่วิธีการดังกล่าวมีข้อจำกัดคือพีคของเตตระไฮโดรฟูแรนและเมทานอลจะซ้อนทับกับเฮกเซนซึ่งใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับเจือจางตัวอย่างก่อนทำการวิเคราะห์ จึงไม่สามารถสรุปสมมติฐานนี้ได้อย่างชัดเจน ดังนั้นหากต้องการหาปริมาณตัวทำละลายต้องเปลี่ยนภาวะในการวิเคราะห์ใหม่ทั้งหมด โดยใช้ตัวทำละลายที่ที่สภาพไว (Sensitivity) ต่อ ดีเทคเตอร์ FID ต่ำ เช่น คาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS₂) เป็นต้น รวมถึงการลดอุณหภูมิเริ่มต้นในการวิเคราะห์และอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ เพื่อให้สามารถสังเกตเห็นพีคของตัวทำละลายต่างๆ ได้

5.2. ข้อเสนอแนะ

5.2.1. การเพิ่มร้อยละความบริสุทธิ์

เนื่องจากการลดความหนืดของน้ำมันพืชในงานวิจัยนี้ทำโดยการเติมเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วมเพื่อทำให้สามารถป้อนน้ำมันพืชในอัตราการไหลที่สูงขึ้นได้ แต่จากผลการทดลองพบว่าร้อยละความบริสุทธิ์ที่ได้มีค่าต่ำกว่างานวิจัยที่ผ่านมา ซึ่งคาดว่าจะมีผลจากการเติมตัวทำละลายร่วมดังที่กล่าวมาแล้ว ผู้วิจัยจึงมีข้อเสนอแนะการเพิ่มร้อยละความบริสุทธิ์แนวทางหนึ่งแนวทางใดหรือใช้แนวทางหลายๆ แนวทางร่วมกัน ดังนี้

- เปลี่ยนตัวทำละลายร่วมเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน เช่น เฮกเซน ซึ่งใช้ในกระบวนการสกัดน้ำมันพืช และเติมตัวทำละลายร่วมในปริมาณที่น้อยที่สุด เนื่องจากร้อยละความบริสุทธิ์ที่ต่ำกว่างานวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการ ซึ่งคาดว่าเป็นผลมาจากตัวทำละลายร่วมขัดขวางการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชและเมทานอล ประกอบกับงานวิจัยที่ใช้โพรเพนเป็นตัวทำละลายร่วม [30] ในอัตราส่วนโดยโมลน้ำมันพืชต่อโพรเพนเท่ากับ 1 ต่อ 0.05 ไม่มีผลทำให้ร้อยละความบริสุทธิ์ลดลง

- เปลี่ยนปั๊มจากแบบเดิมที่ใช้เป็นแบบลูกสูบคู่ (double syringe or piston pump) เป็นปั๊มชนิดอื่นที่มีกำลังมากกว่า เช่น ปั๊มแบบสกรู (screw pump) ซึ่งใช้กับน้ำมันดิบ และพอลิเมอร์ หลอมที่มีความหนืดสูงกว่าน้ำมันพืชมาก หรือปั๊มแบบอื่น ซึ่งปั๊มใหม่ต้องมีความสามารถในการป้อนสารที่มีความหนืดสูงได้โดยไม่ใช้ตัวทำละลายร่วม

- ออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ใหม่โดยติดตั้งเครื่องควบแน่น (reflux condenser) ที่ด้านขาออกของเครื่องปฏิกรณ์เพื่อบังคับให้สารตั้งต้นที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยาอยู่ภายในเครื่องปฏิกรณ์ เนื่องจากสารตั้งต้นส่วนใหญ่ (โมโนกลีเซอไรด์ ไคกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์) มีจุดเดือดสูงกว่าเมทิลเอสเทอร์และตัวทำละลาย ซึ่งทำให้กระบวนการนี้น่าจะมีการป้อนตัวทำละลายมากขึ้น

5.2.2. ผลพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

เมื่อนำกลีเซอรินที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตมาหา ความบริสุทธิ์ตามมาตรฐาน AOCs Ea-6-94 พบว่ากลีเซอรินที่ได้จากน้ำมันเมล็ดในปาล์มและ น้ำมันมะพร้าวมีความบริสุทธิ์โดยเฉลี่ยร้อยละ 91 และ 87 โดยน้ำหนักตามลำดับ ซึ่งน่าจะสามารถ นำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในอุตสาหกรรมอื่นได้โดยไม่ต้องทำให้บริสุทธิ์ จะทำให้เกิดการเพิ่มคุณค่า และลดต้นทุนการผลิตได้อย่างมาก

5.2.3. ระบบให้ความร้อน ชุดหล่อเย็นและการวัดอุณหภูมิ

1) ในงานวิจัยนี้ใช้อ่างเกลือหลอมเหลวเป็นแหล่งให้ความร้อนโดยใช้เครื่องทำความร้อน แบบไฟฟ้าให้ความร้อนจากด้านนอก ซึ่งเกลือหลอมเหลวมีความสามารถนำไฟฟ้าได้ดี ดังนั้นหากเกลือหลอมเหลวสัมผัสขดลวดทำความร้อนจะเกิดการลัดวงจรทำให้ขดลวดได้รับความเสียหาย การแก้ปัญหาดังกล่าวอาจทำได้โดยเปลี่ยนแหล่งให้ความร้อนเป็นไอน้ำร้อนยวดยิ่ง (superheated steam) ให้ความร้อนกับเครื่องปฏิกรณ์โดยตรง นอกจากนี้เมื่อไม่ได้ทำการทดลองเป็น เวลานาน พบว่าเกลือหลอมเหลวจะแข็งทำให้ต้องใช้ระยะเวลาให้ความร้อนมากกว่า 12 ชั่วโมง จึงจะทำให้เกลือทั้งหมดหลอมเช่นเดิม

2) ระบบหล่อเย็นในงานวิจัยนี้ทำโดยการจุ่มท่อลงในอ่างหล่อเย็น ซึ่งน้ำในอ่างหล่อเย็น ไม่มีการหมุนเวียนในกรณีที่ทำกรผลิตที่อัตราการไหลต่ำน้ำสามารถถ่ายโอนความร้อนให้อากาศ ได้ทัน แต่ถ้าทำการผลิตที่อัตราการไหลสูงควรเปลี่ยนระบบหล่อเย็นเป็นเครื่องแลกเปลี่ยน ความร้อนแบบท่อสองชั้น (double pipe heat exchanger) หรือแบบอื่นที่สามารถหล่อเย็นผลิตภัณฑ์ ในอัตราการไหลที่สูงได้ นอกจากนี้อาจนำความร้อนจากผลิตภัณฑ์ไปใช้อุ่นสารตั้งต้นเพื่อลด การใช้พลังงานในระบบ

3) สำหรับการวัดอุณหภูมิซึ่งใช้เทอร์มอคัปเปิลวัดอุณหภูมิ 3 จุดคือ ที่เครื่องทำความร้อน เพื่อควบคุมอุณหภูมิของเครื่องทำความร้อน ภายในอ่างเกลือหลอมเหลวและภายในท่อที่จุดต่อ ระหว่างชุดทำให้อุ่นล่วงหน้าทั้งสองชุดกับเครื่องปฏิกรณ์เพื่อตรวจสอบอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ผู้วิจัยเสนอว่าควรติดตั้งเทอร์มอคัปเปิลเพิ่มอีก 3 จุดคือที่ผิวของอ่างเกลือหลอมเหลว ทางออกและ เข้าของชุดหล่อเย็น ซึ่งจะทำให้สามารถเขียนสมดุลความร้อนเพื่อตรวจสอบว่าการผลิตไบโอดีเซล ในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตใช้พลังงานมากน้อยเพียงใดได้ โดยเครื่องอ่านค่าอุณหภูมิควรใช้ แบบที่สามารถบันทึกค่าอุณหภูมิที่เวลาต่างๆ อัตโนมัติเนื่องจากการผลิตเป็นแบบต่อเนื่อง

5.2.4. ระบบวัด การควบคุมและความแปรปรวนของความดัน

การวัดความดันในงานวิจัยที่ทำที่ด้านทางเข้าและทางออกของเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งถือว่าเป็นเพียงพอดต่อการศึกษา อย่างไรก็ตามเครื่องอ่านค่าความดันควรใช้แบบบันทึกค่าที่เวลาต่างๆ อัตโนมัติเช่นเดียวกับการวัดอุณหภูมิ เพื่อให้ทราบการเปลี่ยนแปลงของความดันตลอดการทดลอง

สำหรับการควบคุมความดันในระบบทำโดยการใช้ตัวควบคุมค่าความดันที่ถูกรับโดยผู้ทดลอง ทำให้ค่าความดันที่ได้ในการปรับแต่ละครั้งไม่แน่นอน ดังนั้นควบคุมความดันโดยการใช้อุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ หรือคอมพิวเตอร์จะช่วยลดความแปรปรวนของค่าความดันได้

5.2.5. ระบบวัด การควบคุมและความแปรปรวนของอัตราการไหล

ในงานวิจัยนี้วัดอัตราการไหลขาเข้าที่ความดันบรรยากาศและขาออกด้วยการจับเวลาและชั่งน้ำหนัก ซึ่งทำให้อัตราการไหลที่ได้ไม่ใช่ค่าจริงตลอดการทดลอง (real time) เนื่องจากไม่มีอุปกรณ์วัดอัตราการไหลที่แสดงค่าตลอดการทดลอง ซึ่งจากการสังเกตพบว่าการเปลี่ยนแปลงความดันระหว่างการทดลองมีความสัมพันธ์กับอัตราการไหล โดยในขณะที่ระบบมีความดันเพิ่มขึ้นอัตราการไหลของผลิตภัณฑ์จะลดลง และในทางตรงข้ามหากระบบมีความดันลดลงอัตราการไหลของผลิตภัณฑ์จะเพิ่มมากขึ้น

สำหรับอัตราการไหลขาเข้าซึ่งเทียบมาตรฐานด้วยการจับเวลาและชั่งน้ำหนักที่อุณหภูมิห้องและความดันบรรยากาศเทียบกับความดันสูงกว่าบรรยากาศ ค่าที่ได้จะมีค่าใกล้เคียงกันตลอดเวลาที่ป้อนทำงานที่ความเร็วรอบเท่าเดิมและความดันคงที่ จึงอาจสมมติได้ว่าการควบคุมอัตราการไหลขาเข้าทำได้ดี แต่อัตราการไหลขาออกในกรณีที่มีความดันไม่คงที่มีความสัมพันธ์กับความดันดังที่กล่าวมาแล้ว ซึ่งการวัดอัตราไหลด้วยการจับเวลาและชั่งน้ำหนักตลอดเวลาที่ทำการทดลอง มีความยุ่งยากและความคลาดเคลื่อนสูง ดังนั้นการติดตั้งอุปกรณ์วัดอัตราการไหลจะช่วยให้เข้าใจถึงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหลและความดันได้มากขึ้น

5.2.6. การศึกษาทางด้านเศรษฐศาสตร์

เนื่องจากงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาเฉพาะข้อเท็จจริง และความเป็นไปได้ทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์เท่านั้น ซึ่งในทางปฏิบัติจริงข้อมูลอีกด้านที่ต้องนำมาพิจารณาคือข้อมูลทางด้านเศรษฐศาสตร์ โดยอาจทำการศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตเทียบกับกระบวนการที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจำแนกได้เป็น 2 ประเภท ตามกระบวนการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์คือการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยการล้างด้วยน้ำและการกลั่น ซึ่งจะทำให้สามารถทราบถึงความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเชิงพาณิชย์

รายการอ้างอิง

1. Song, C., Chang, S. H., and Isao, M. **Chemistry of Diesel Fuels**. 1 st ed. London: Taylor & Francis, 2000.
2. Formo, M. W., ed. **Bailey Industrial Oil and Fat Products Volume 1**. 1 st ed. New York : John Wiley and son, 1979.
3. Badal, C. S., ed. and Woodward, J., ed. **Fuel and chemical from biomass**, 1 st ed. Washington: ACS Publication Division, 1996.
4. Demirbas, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. **Energy Conversion and Management** 44 (2003): 2093 - 2109.
5. Srivastava, A.; and Pasad, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 4 (2000): 111-133.
6. Ali, Y.; and Hanna, M. A. Alternative diesel fuel from vegetable oils. **Bioresource Technology** 50 (1994): 153 - 163.
7. Barnwal, B. K.; and Sharma, M. P. Prospects of biodiesel production from vegetable oil in India. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 9 (2005): 363 - 378.
8. Ma, F.; and Hanna M. A. Biodiesel production: A review. **Bioresource Technology** 70 (1999): 1 - 15.
9. Korbitz, W. Biodiesel Production in Europe and North America an Encouraging Prospect. **Renewable Energy** 16 (1999): 1078 - 1083.
10. Gerpen, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology** 2005, *In Press, Corrected Proof*.
11. Meher, L. C.; Sagar., D. V.; and Naik., S. N. Technical aspect of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 2004, *In Press, Corrected Proof*.
12. Dantas, T. N. C.; Silva, A. C.; and Neto, A. A. D. New microemulsion system using diesel and vegetable oils. **Fuel** 80 (2001): 75 - 81.
13. Goering, C. E.; and Fry, B. Engine durability screening test of a diesel oil/soy oil/alcohol microemulsion fuel. **JAOCs** 61 (1984): 1627 - 1632.

14. Sensoz, S.; Angin, D.; and Yorgun, S. Influence of particle size on the pyrolysis of rapeseed (*Brassica napus L.*): Fuel properties of bio-oil. **Biomass and Bioenergy** 19 (2000): 271 - 279.
15. Miline, T. A.; Evans, R. J.; and Nagle, N. Catalytic Conversion of Microalgae and Vegetable Oils to Premium Gasoline, with Shape-Selective Zeolites. **Biomass** 21 (1990): 219 - 232.
16. Fortes, I. C. P.; and Baugh, P. J. Study of calcium soap pyrolysis derive from Macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa M.*). Derivatization and analysis by GC/MS and CI-MS. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis** 29 (1994): 153 - 167.
17. Fukada, H.; Kondo, A.; and Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. **Journal of Bioscience and Bioengineering** 92(2001): 405 - 416.
18. Ulf, S.; Sercheli, R.; and Vargas, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: A review. **Journal of Brazilian Chemical Society** 9 (1998): 199 - 210.
19. Ling, X.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N.; Reaney, M. J.; and Hertz, P. B. Preparation and characterization of bio-diesel from various bio-oils. **Bioresource Technology** 80 (2001): 53 - 62.
20. Chen, J.; and Wu, W. Regeneration of Immobilized *Candida Antarctica* Lipase for Transesterification. **Journal of Bioscience and Bioengineering** 5 (2003): 466-469.
21. Didier, V.; Combes, D.; and Marty, A. Continuous enzymatic transesterification of high oleic sunflower oil in packed bed reactor: Influence of the glycerol production. **Enzyme and Microbial Technology** 25 (1999): 194-200.
22. Park, E. V.; and Lara Pizarro, A. V. Lipase-catalyzed production of biodiesel fuel from vegetable oils contained in waste activated bleaching earth. **Process Biochemistry** 38 (2003): 1077 - 1082.
23. Saka, S.; and Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel** 80 (2001): 194 - 200.
24. Saka, S.; and Kusdiana, D. Kinetic of Transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel** 80 (2001): 693 - 698.
25. Demirbas, A. Biodiesel from vegetable oils via Transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management** 43 (2002): 2349 - 2359.

26. สุกัญญา มากมี. การทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบต่อเนื่อง. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเคมีเทคนิค บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545.
27. Warabi, Y.; Kusdiana, D; and Saka, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource Technology** 91 (2004): 283 - 287.
28. Kusdiana, D.; and Saka, S. Effect of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology** 91 (2004): 289 - 295.
29. Madras, G.; Kolluru, C.; and Kumar, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel** 83 (2004): 2028 - 2033.
30. Cao, W.; Han, H.; and Zhang, J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. **Fuel** 84 (2005): 347 - 351.
31. Antolin, G., et al. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. **Bioresource Technology** 83 (2002): 111 - 114.
32. Shieh, C. J.; Liao, H. F.; and Lee, C. C. Optimization of lipase-catalyzed biodiesel by response surface methodology. **Bioresource Technology** 88 (2003): 103 - 106.
33. Montgomery, D. **Design and Analysis of Experiments** 5th ed. New York: John Wiley and son, 2001.
34. Harrington, K. J.; Chemical and Physical Properties of Vegetable Oil Ester and their Effect on Diesel Fuel Performance. **Biomass** 9 (1989): 1 - 17.
35. Knothe, G.; Matheaus, A. C.; and Ryan III, T. W. Cetane numbers of branched and straight-chain fatty esters determined in an ignition quality tester. **Fuel** 82 (2003): 971 - 975.
36. Ail, Y.; and Hanna, M. A. Physical properties of tallow ester and diesel fuel blends. **Bioresource Technology** 47 (1994): 131 - 134.
37. Knothe, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology** 2004, *In Press, Corrected Proof*.
38. Fogler, S. **Elements of Chemical Reaction Engineering** 2nd ed. New Jersey: Prentice-Hall, 1992.
39. Levenspiel, O. **Chemical Reaction Engineering** 3rd ed. New York: John Wiley and son, 1999.

40. Espinosa, S.; Fornari, T.; Bottini, S. B.; and Brignole, E.A. Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model. **Journal of Supercritical Fluids** 23 (2002): 91 - 102.
41. **Handbook of chemical engineering calculation** 2nd ed. New York: McGraw-Hall, 1994.
42. **Perry's Chemical Engineers' Handbook** 7th ed. New York: McGraw-Hill, c1997.
43. ASTM Standard, D86. **Distillation of Petroleum Products : American society for testing and materials.** U.S.A., 1989.
44. ASTM Standard, D93. **Flash Point by Pensky-Martens Closed Tester : American society for testing and materials.** U.S.A., 1989.
45. ASTM Standard, D240. **Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuel By Bomb Calorimeter : American society for testing and materials.** U.S.A., 1989.
46. ASTM Standard, D445. **Kinematics Viscosity of Transparent and Opaque Liquids : American society for testing and materials.** U.S.A., 1989
47. ASTM Standard, D976. **Calculated Cetane Index of Distillate Fuels : American society for testing and materials.** U.S.A., 1989.
48. ASTM Standard, D1298. **API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum products by Hydrometer Method : American society for testing and materials.** U.S.A., 1989.
49. ASTM Standard, D6751-03. **Standard Specification for Biodiesel Fuel (B100) Blend Stock for Distillate Fuel : American society for testing and materials.** U.S.A., 2003.
50. AOCS Official Method, Cd – 3d – 63 **Acid Value: American Oil Chemical Society.** U.S.A., 1997.
51. AOCS Official Method, Cd – 3b – 73 **Saponification Value: American Oil Chemical Society.** U.S.A., 1997.
52. AOCS Official Method, Ce – 2 – 66 **Preparation of Methyl Esters of Fatty Acids: American Oil Chemical Society.** U.S.A., 1997.
53. AOCS Official Method, Ea – 6 – 94 , **Determination of Crude Glycerin by Titrimetric Method: American Oil Chemical Society.** U.S.A., 1997.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การคำนวณสำหรับการขยายขนาดเครื่องปฏิกรณ์

ข้อมูลที่ได้จากงานวิจัยของสุกัญญาและคณะ [26] ประกอบด้วยสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลและข้อมูลทางจลนพลศาสตร์ สามารถนำมาใช้เป็นข้อมูลในการคำนวณขนาดเครื่องปฏิกรณ์แบบเดียวกันเพื่อรองรับอัตราการไหลที่สูงขึ้นได้ โดยกำหนดให้อัตราการไหลใหม่มีค่าสูงกว่าค่าเดิม 5 เท่า หรือประมาณ 50 มิลลิลิตรต่อนาที

จากภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมล 1:24 เวลาสเปซ 400 วินาที โดยได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 85 สำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์มและร้อยละ 90 สำหรับน้ำมันมะพร้าวตามลำดับ และค่าคงที่อัตราเร็วของสมการอัตราเร็วในรูป $r_{ME} = k \cdot C_{TG}$ แสดงดังตาราง ก1 และ ก2 สำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวตามลำดับ

ตาราง ก1 ค่าคงที่อัตราเร็วสำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

Temperature °C	k (s) ⁻¹			
	1:6	1:12	1:24	1:42
270	0.1 x 10 ⁻³	0.3 x 10 ⁻³	0.4 x 10 ⁻³	1.0 x 10 ⁻³
300	0.6x 10 ⁻³	1.0 x 10 ⁻³	2.4 x 10 ⁻³	5.9 x 10 ⁻³
350	0.8 x 10 ⁻³	1.1 x 10 ⁻³	4.1 x 10 ⁻³	8.4 x 10 ⁻³

ตาราง ก2 ค่าคงที่อัตราเร็วสำหรับน้ำมันมะพร้าว

Temperature °C	k (s) ⁻¹			
	1:6	1:12	1:24	1:42
270	0.2 x 10 ⁻³	0.4 x 10 ⁻³	0.7 x 10 ⁻³	1.4 x 10 ⁻³
300	0.8 x 10 ⁻³	1.9 x 10 ⁻³	3.4 x 10 ⁻³	5.4 x 10 ⁻³
350	1.0 x 10 ⁻³	1.8 x 10 ⁻³	4.7 x 10 ⁻³	8.4 x 10 ⁻³

จากสมการการผลิตไบโอดีเซล;



เมื่อ TG = Triglyceride, MeOH = Methanol, ME = Methyl ester, G = Glycerol

สามารถเขียนเป็นรูปอย่างง่ายได้เป็น; $A + 3B \rightarrow 3C + D$

และสมการสำหรับออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล [38-39]

$$V = F_{A0} \int_{X_{in}}^{X_{out}} \frac{dX_A}{-r_A}$$

เมื่อ F_{A0} คือ อัตราการไหลใหม่ของสารป้อนในหน่วย โมลต่อนาที
 $-r_A$ คือ อัตราการหายไปของสารตั้งต้นซึ่งในที่นี้คือไตรกลีเซอไรด์

กำหนดอัตราการหายไปของไตรกลีเซอไรด์มีค่าเท่ากับ $1/3$ ของอัตราการเกิดขึ้นของเมทิลเอสเทอร์ตามสมการการผลิตไบโอดีเซล สมการอัตราเร็วใหม่ดังสมการ

$$r_{ME} = \frac{-r_{TG}}{3} = k \cdot C_{TG} \text{ หรือ } -r_{TG} = 3k \cdot C_{TG}$$

เปลี่ยนความเข้มข้นขาออก (C_{TG}) ให้อยู่ในรูปร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ (X_{TG}) ได้จากสมการ

$$C_{TG} = \frac{F_{TG}}{v} = \frac{F_{TG0}(1 - X_{TG})}{v_0(1 + \varepsilon X)} = \frac{C_{TG0}(1 - X_{TG})}{(1 + \varepsilon X)}$$

เมื่อ v และ v_0 คือ อัตราการไหลโดยปริมาตรทางขาออกและขาเข้า ตามลำดับ

F_{TG} และ F_{TG0} คือ อัตราการไหลโดยโมลทางขาออกและขาเข้า ตามลำดับ
 ε คือ ผลต่างจำนวน โมลของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์

จากสมการการผลิตไบโอดีเซลจะเห็นว่า มีค่า ε เท่ากับ 0 จึงสามารถเขียนความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นขาออกและร้อยละการเปลี่ยนได้เป็น

$$C_{TG} = C_{TG0}(1 - X_{TG})$$

และได้สมการอัตราเร็วในรูปร้อยละการเปลี่ยนดังสมการ

$$-r_{TG} = 3k \cdot C_{TG0}(1 - X_{TG})$$

แทนค่าสมการอัตราเร็วในสมการการออกแบบจะได้

$$\begin{aligned} V &= F_{A0} \int_{X_{in}}^{X_{out}} \frac{dX_{TG}}{-r_{TG}} \\ &= F_{A0} \int_{X_{in}}^{X_{out}} \frac{dX_{TG}}{3k \cdot C_{TG0}(1 - X_{TG})} \end{aligned}$$

กำหนดความเข้มข้นขาเข้า (C_{TG0}) และอุณหภูมิคงที่สามารถจัดสมการได้เป็น

$$V = \frac{F_{A0}}{3k \cdot C_{TG0}} \int_{X_{in}}^{X_{out}} \frac{dX_{TG}}{(1 - X_{TG})}$$

อินทิเกรตพจน์หลังสุด โดยกำหนดค่าร้อยละการเปลี่ยนจาก 0 ถึง 0.99 จะได้

$$\begin{aligned} V &= \frac{F_{A0}}{3k \cdot C_{TG0}} \cdot \ln \left[\frac{1}{1 - X_{TG}} \right]_0^{0.99} \\ &= \frac{F_{A0}}{3k \cdot C_{TG0}} \cdot 4.61 \end{aligned}$$

เมื่อนำภาวะการทดลองทั้งหมดมาคำนวณปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ใหม่ ซึ่งมีอัตราการไหลขาเข้าเท่ากับ 50 กรัมต่อนาที จะได้ข้อมูลดังตารางที่ ก3 และ ก4 สำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวตามลำดับ ซึ่งจะเห็นว่าปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์สำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีปริมาตรมากกว่าน้ำมันมะพร้าวเนื่องจากมีค่าคงที่อัตราเร็วต่ำกว่า ดังนั้นการเลือกขนาดเครื่องปฏิกรณ์จะใช้ขนาดที่ได้จากน้ำมันเมล็ดในปาล์มเป็นเกณฑ์เพื่อให้น้ำมันพืชทั้งสองชนิดเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ โดยเลือกขนาดที่ได้จากภาวะที่ต่ำกว่าภาวะที่เหมาะสมคือที่อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันพืชต่อเมทานอลเท่ากับ 1 ต่อ 12 และอุณหภูมิเท่ากับ 300 องศาเซลเซียส ซึ่งได้เครื่องปฏิกรณ์ปริมาตรประมาณ 2 ลิตร

ท่อที่ใช้ทำเครื่องปฏิกรณ์มีขนาด $\frac{3}{8}$ นิ้ว หนา 0.035 นิ้ว และต้องการปริมาตร 2 ลิตร ดังนั้นความยาวที่ต้องการ (L) เท่ากับ

$$L = \frac{2000}{\frac{\pi}{4} \left(\left(\frac{3}{8} \right) \times 2.54 - 2 \times 0.035 \times 2.54 \right)^2} = 42.45 \text{ m}$$

ตาราง ก3 ผลการคำนวณปริมาณเครื่องปฏิกรณ์สำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

Temperature (°C)	Molar Ratio		$y_{Oil,in}$	$y_{MeOH,in}$	Total Volume (L)	$C_{PKO,in}$ mole/L	$F_{PKO,in}$ mole/min	$F_{PKO,in}$ $C_{PKO,in}$	k s^{-1}	k min^{-1}	$F_{PKO,in}$ $3k \cdot C_{PKO,in}$	Reactor Volume (L)
	Oil	MeOH										
270	1	6	0.143	0.857	1.00	0.997	0.072	0.072	0.0001	0.006	4.02	18.49
300	1	6	0.143	0.857	1.00	0.997	0.072	0.072	0.0006	0.036	0.67	3.08
350	1	6	0.143	0.857	1.00	0.997	0.072	0.072	0.0008	0.048	0.50	2.31
270	1	12	0.077	0.923	1.25	0.802	0.072	0.090	0.0003	0.018	1.66	7.66
300	1	12	0.077	0.923	1.25	0.802	0.072	0.090	0.0010	0.060	0.50	2.30
350	1	12	0.077	0.923	1.25	0.802	0.072	0.090	0.0011	0.066	0.45	2.09
270	1	24	0.040	0.960	1.73	0.577	0.072	0.125	0.0004	0.024	1.73	7.98
300	1	24	0.040	0.960	1.73	0.577	0.072	0.125	0.0024	0.144	0.29	1.33
350	1	24	0.040	0.960	1.73	0.577	0.072	0.125	0.0041	0.246	0.17	0.78
270	1	42	0.023	0.977	2.46	0.406	0.072	0.177	0.0010	0.060	0.99	4.54
300	1	42	0.023	0.977	2.46	0.406	0.072	0.177	0.0059	0.354	0.17	0.77
350	1	42	0.023	0.977	2.46	0.406	0.072	0.177	0.0084	0.504	0.12	0.54

ตาราง ก4 ผลการคำนวณปริมาณเครื่องปฏิกรณ์สำหรับน้ำมันมะพร้าว

Temperature (°C)	Molar Ratio		$y_{Oil,in}$	$y_{MeOH,in}$	Total Volume (mL)	$C_{CCO,in}$ mole/L	$F_{CCO,in}$ mole/min	$\frac{F_{CCO,in}}{C_{CCO,in}}$	k s ⁻¹	k min ⁻¹	$\frac{F_{PKO,in}}{3k \cdot C_{PKO,in}}$	Reactor Volume (L)
	Oil	MeOH										
270	1	6	0.143	0.857	1.00	0.997	0.072	0.07	0.0002	0.012	2.00	6.01
300	1	6	0.143	0.857	1.00	0.997	0.072	0.07	0.0008	0.048	0.50	1.50
350	1	6	0.143	0.857	1.00	0.997	0.072	0.07	0.001	0.06	0.40	1.20
270	1	12	0.077	0.923	1.25	0.802	0.072	0.09	0.0004	0.024	1.00	3.74
300	1	12	0.077	0.923	1.25	0.802	0.072	0.09	0.0019	0.114	0.21	0.79
350	1	12	0.077	0.923	1.25	0.802	0.072	0.09	0.0018	0.108	0.22	0.83
270	1	24	0.040	0.960	1.73	0.577	0.072	0.12	0.0007	0.042	0.57	2.97
300	1	24	0.040	0.960	1.73	0.577	0.072	0.12	0.0034	0.204	0.12	0.61
350	1	24	0.040	0.960	1.73	0.577	0.072	0.12	0.0048	0.288	0.08	0.43
270	1	42	0.023	0.977	2.46	0.406	0.072	0.18	0.0014	0.084	0.29	2.11
300	1	42	0.023	0.977	2.46	0.406	0.072	0.18	0.0054	0.324	0.07	0.55
350	1	42	0.023	0.977	2.46	0.406	0.072	0.18	0.0084	0.504	0.05	0.35

ภาคผนวก ข

การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ เมทานอล และเตตระไฮโดรฟูแรน

1. การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

จากที่กล่าวมาในส่วนวิธีการทดลอง ปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันโดยเฉลี่ยของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวมีค่าใกล้เคียงกัน จึงสามารถใช้สามมาตรฐานแบบผสมซึ่งมีองค์ประกอบแสดงดังตาราง ข1

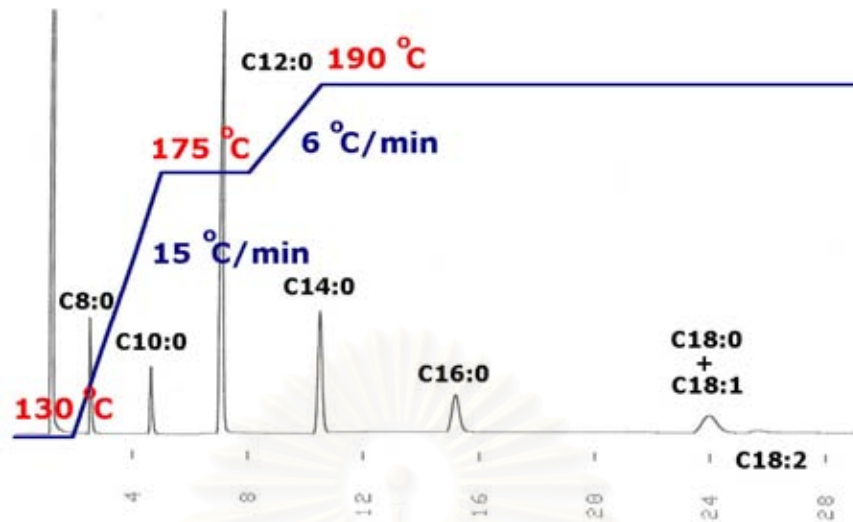
ตาราง ข1 ปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม, น้ำมันมะพร้าวและสามมาตรฐาน

Fatty Acid	Percentage		
	Palm Kernel Oil	Coconut Oil	Standard*
Caprylic acid (8:0)	2.99	6.91	6.97
Capric acid (10:0)	3.06	5.75	4.97
Lauric acid (12:0)	49.51	49.00	47.86
Myristic acid (14:0)	17.91	20.5	14.94
Palmitic acid (16:0)	8.64	9.03	6.97
Stearic acid (18:0)	4.19	2.24	2.99
Oleic acid (18:1)	11.64	5.31	11.94
Linoleic acid (18:2)	2.07	1.26	2.99

*คำนวณจากร้อยละโดยน้ำหนักและร้อยละความบริสุทธิ์ในใบรับรองของสามมาตรฐาน

จากใบรับรองของสามมาตรฐานซึ่งวิเคราะห์ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟีโดยใช้คอลัมน์ชนิดเดียวกับที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ลำดับการชะออก (Elution order) ของสารจะเรียงลำดับตามตาราง ก1 จากบนลงล่าง ดังภาพ ก1

อย่างไรก็ตามผู้วิจัยได้ปรับสภาวะของการวิเคราะห์ใหม่เพื่อลดระยะเวลาที่ใช้ในการวิเคราะห์ ส่วนลำดับการชะออกยังคงเหมือนเดิมเนื่องจากเป็นคอลัมน์ชนิดเดียวกัน แต่พีคของเมทิลสเตียเรตและเมทิลโอเลอิตจะขึ้นที่ตำแหน่งเดียวกันดังแสดงในโครมาโทแกรมตัวอย่าง ซึ่งทราบจากการนำสามมาตรฐานบริสุทธิ์มาวิเคราะห์ที่สภาวะเดียวกัน ดังนั้นการคำนวณความเข้มข้นของสารทั้งสองจะคิดเป็นความเข้มข้นรวม



รูป ข1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมควบคู่กับภาวะในการวิเคราะห์

การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์จะใช้เทคนิค Standard addition method ซึ่งช่วยลดผลของสารปนเปื้อนในสารตัวอย่างและความเบี่ยงเบนของเครื่องมือวิเคราะห์ได้ โดยมีขั้นตอนดังนี้

- เตรียมสารละลายตัวอย่างความเข้มข้น 10 mg/mL ในขวดวัดปริมาตรขนาด 5 mL
- เตรียมสารละลายมาตรฐานความเข้มข้น 0.35 mg/mL ในขวดวัดปริมาตรขนาด 20 mL
- เตรียมสารละลายผสมระหว่างสารละลายตัวอย่างและสารมาตรฐานในขวดวัดปริมาตรขนาด 5 mL ซึ่งมีอัตราส่วนดังตาราง ข2

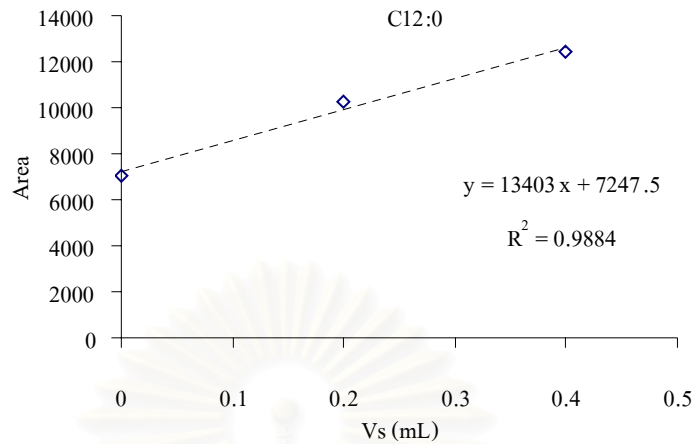
ตาราง ข2 ปริมาณสารละลายตัวอย่างและสารมาตรฐานในการหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

ขวดที่	สารละลายตัวอย่าง	สารละลายมาตรฐาน
1	2.50	0.00
2	2.50	1.00
3	2.50	2.00

- ปรับปริมาตรให้ได้ 5 mL และนำสารละลายฉีดเข้าเครื่อง GC ตัวอย่างละ 3 ครั้ง

จากขั้นตอนทั้งหมดจะได้ Calibration Curve สำหรับเอสเทอร์ 8 ชนิด ดังภาพ ก2 ถ้าความเข้มข้นของเอสเทอร์รวมที่มาจากสารมาตรฐานและตัวอย่างแปรผันตรงกับพื้นที่ใต้พีคจะสามารถเขียนสมการได้เป็น

$$Area = \frac{kV_s c_s}{V_t} + \frac{kV_x c_x}{V_t} \quad \text{เมื่อ } k = \text{ค่าคงที่}$$



รูป ข2 ตัวอย่าง Calibration Curve ของเมทิลลอเรต

เมื่อ V_s แทนปริมาตรของสารมาตรฐานที่เติมเข้าไป c_s แทนความเข้มข้นของสารมาตรฐาน

V_x แทนปริมาตรของสารตัวอย่าง c_x แทนความเข้มข้นของสารตัวอย่าง

และเมื่อสร้างกราฟระหว่างพื้นที่ที่ได้พีคและ V_s จะได้กราฟเส้นตรงดังสมการ

$$Area = mV_s + b \quad \text{เมื่อ } m = \text{ความชัน} \text{ และ } b = \text{จุดตัดแกนตั้ง}$$

$$\text{จึงกล่าวได้ว่า} \quad m = \frac{kc_s}{V_t} \text{ และ } b = \frac{kV_x c_x}{V_t}$$

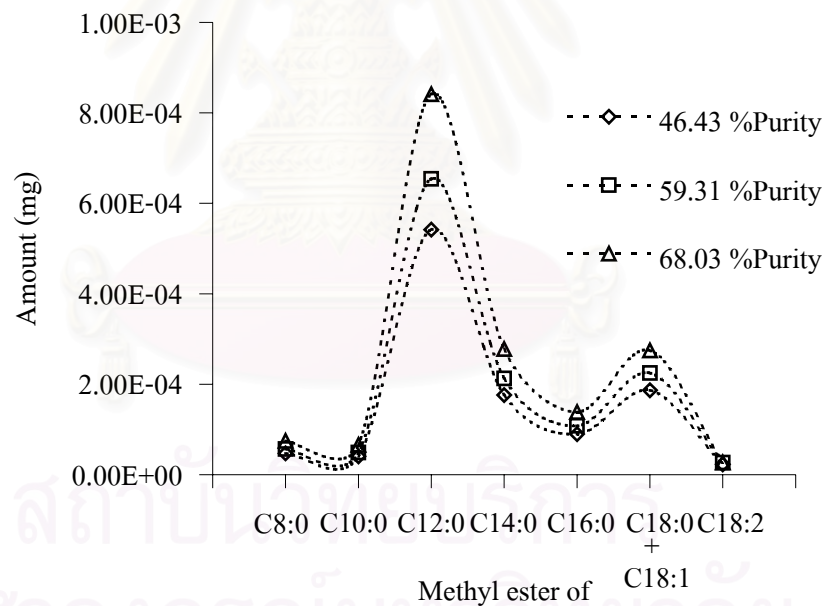
$$\text{ดังนั้น} \quad \frac{b}{m} = \frac{kV_x c_x / V_t}{kc_s / V_t} = \frac{V_x c_x}{c_s} \quad \text{หรือ} \quad c_x = \frac{bc_s}{mV_x}$$

จากสมการสุดท้ายสามารถหาความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิด (c_x) และคำนวณเป็นปริมาณเอสเทอร์ทั้งหมด เมื่อนำมาเทียบกับความเข้มข้นของสารละลายตัวอย่างจะสามารถหาร้อยละโดยน้ำหนักเมทิลเอสเทอร์หรือร้อยละความบริสุทธิ์ (% Purity) ของตัวอย่างได้ดังแสดงใน

ตาราง ข3

ตาราง ข3 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดในตัวอย่าง

Methyl ester of	Carbon No.	No. 1	No. 2	No. 3
Caprylic acid	8:00	4.72E-05	5.70E-05	7.49E-05
Capric acid	10:00	4.06E-05	4.90E-05	6.60E-05
Laric acid	12:00	5.42E-04	6.54E-04	8.41E-04
Myristic acid	14:00	1.76E-04	2.13E-04	2.78E-04
Palmitic acid	16:00	8.99E-05	1.08E-04	1.38E-04
Stearic and Oleic acid	18:0 + 18:1	1.87E-04	2.25E-04	2.75E-04
Linleic acid	18:02	2.29E-05	2.67E-05	2.72E-05
Total ester weight		1.11E-03	1.33E-03	1.70E-03
Total sample weight		2.38E-03	2.25E-03	2.50E-03
%Purity		46.43	59.31	68.03



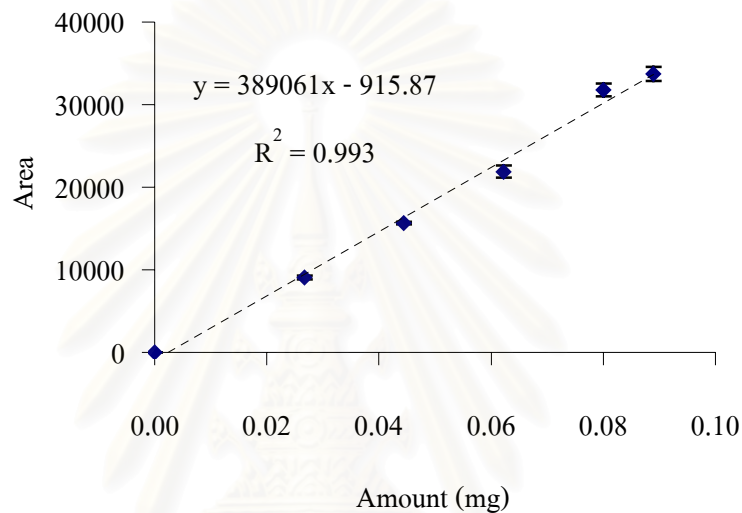
รูป ข3 การกระจายตัวของเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดที่ร้อยละความบริสุทธิ์ต่างกัน

จากร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ อัตราการไหลของน้ำมันพืชและ อัตราการไหลของผลิตภัณฑ์ จะสามารถคำนวณร้อยละการเปลี่ยน (% Conversion) จากดังสมการ

$$\% \text{ Conversion} = \frac{\text{Product Flow Rate} \times \% \text{ Methyl Ester}}{\text{Oil Flow Rate}} \times 100$$

2. การหาปริมาณเมทานอลและเตตระไฮโดรฟูแรนที่เหลือจากปฏิกิริยา

สำหรับการหาปริมาณตัวทำละลายที่เหลือจากปฏิกิริยาจะทำการเตรียมสารละลายผสมเตตระไฮโดรฟูแรนต่อเมทานอลในอัตราส่วน 0:100, 10:90, 30:70, 50:50, 70:30, 100:0 โดยปริมาตรและถือเอาเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นสารที่สนใจ เนื่องจากในสารตัวอย่างมีเมทานอลมาก ซึ่งจะทำให้การนิตสารมาตรฐานทุกวันที่มีการวิเคราะห์ อัตราส่วนละ 5 ครั้งทำให้ได้ Calibration curve ดังแสดงในภาพ ข4



รูป ข4 แสดงตัวอย่าง Calibration curve สำหรับการหาปริมาณเตตระไฮโดรฟูแรนในเมทานอล

อย่างตัวทำละลายจะทำการนิตตัวอย่างละ 5 ครั้ง และใช้พื้นที่ได้พีคในการหาปริมาณของเตตระไฮโดรฟูแรนและคำนวณร้อยละ โดยนำพื้นที่จากพื้นที่รวมได้ดังตัวอย่างในตาราง ข3

ตาราง ข3 ตัวอย่างการหาปริมาณเตตระไฮโดรฟูแรนในเมทานอล

Replicate	Area	Amount (mg)	%w/w
1	5231	0.0158	17.58
2	5122	0.0155	17.52
3	5100	0.0155	17.57
4	5111	0.0155	17.60
5	5025	0.0153	17.39
		Average	17.53

ภาคผนวก ค

การคำนวณสมบัติวิกฤตของน้ำมันพืช และเวลาสเปซ

1. การประมาณค่าสมบัติวิกฤตของน้ำมันพืช

การคำนวณปริมาณของของผสมระหว่างน้ำมันพืชและเมทานอลจำเป็นต้องใช้สมบัติวิกฤตของสารทั้งสอง แต่เนื่องจากน้ำมันพืชเป็นสารที่ระเหยยาก มีความอยู่ตัวทางความร้อนสูง และมีสูตรโมเลกุลไม่แน่นอนทำให้การทดลองหาสมบัติวิกฤตของน้ำมันพืชทำได้ยาก

วิธีการหนึ่งที่สามารถใช้แก้ปัญหานี้ คือการประมาณสูตรโมเลกุลของน้ำมันพืชโดยให้มีค่าน้ำหนักโมเลกุลและความไม่อิ่มตัวค่าเดียว (Single pseudo-component) และประมาณค่าสมบัติวิกฤตจากหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ในโมเลกุลโดยใช้วิธี Group Contribution method [40-42]

ก. การประมาณสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืช [40]

โดยทั่วไปน้ำมันพืชจะเป็นโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งประกอบด้วยกรดไขมัน 3 โมเลกุล และกลีเซอรอล 1 โมเลกุล แต่กรดไขมันในโมเลกุลน้ำมันพืชสามารถเปลี่ยนแปลงชนิดและตำแหน่งบนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ได้อย่างอิสระ ทำให้ต้องมีการประมาณสูตรโมเลกุลโดยใช้ปริมาณของกรดไขมันแต่ละชนิด ซึ่งจะเขียนสูตรโมเลกุลใหม่เป็น



โดย ค่า m จะเป็นตัวบอกความไม่อิ่มตัวของน้ำมันพืชแต่ละชนิด และ ค่า n จะบอกถึงน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืช ซึ่งค่าทั้งสองจะได้จากสมการด้านล่าง

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

โดย x_i คือสัดส่วนโมลของกรดไขมันแต่ละชนิด ทำให้ได้ค่า m และ ค่า n ดังตาราง ค1 ซึ่งข้อมูลสำหรับคำนวณสูตรโมเลกุลของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวได้ดังตาราง ค2

ตาราง ค1 ค่า m และ n สำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว

Palm Kernel Oil		Coconut Oil	
n	m	n	m
33.8472	0.4734	32.2554	0.2349
34	0	32	0

เมื่อได้สูตรโมเลกุลโดยเฉลี่ยแล้วจะทำการประมาณค่าสมบัติวิกฤตตามหมู่ฟังก์ชันต่อไป

ตาราง ค2 ข้อมูลสำหรับคำนวณสูตรโมเลกุลของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว

Fatty Acid Name	n_i	m_i	PKO	CCO
			x_i	x_i
Caprylic acid (8:0)	18	0	0.0299	0.0691
Capric acid (10:0)	24	0	0.0306	0.0575
Lauric acid (12:0)	30	0	0.4951	0.49
Myristic acid (14:0)	36	0	0.1791	0.205
Palmitic acid (16:0)	42	0	0.0864	0.0903
Stearic acid (18:0)	48	0	0.0419	0.0224
Oleic acid (16:1)	48	3	0.1164	0.0531
Linoleic acid (16:2)	48	6	0.0207	0.0126

ข. การประมาณค่าสมบัติวิกฤตตามหมู่ฟังก์ชัน [41-42]

จากสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืชจะทำให้ทราบว่า มีหมู่ฟังก์ชันใดเป็นองค์ประกอบ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิดจะมีค่าคงที่สำหรับคำนวณสมบัติวิกฤตดังแสดงในตาราง ค3

ตาราง ค3 ค่าคงที่ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ในน้ำมันพืช

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

จากนั้นจะประมาณค่าสมบัติวิกฤตจากจำนวนหมู่ฟังก์ชันดังตารางการคำนวณ ค4 และ ค5 ในหน้าถัดไป

ตาราง ค4 ผลการคำนวณสมบัติวิกฤตสำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

Group Type	N	ΔT	ΔP	ΔV	$N\Delta T$	$N\Delta P$	$N\Delta V$
(-CH ₃ -)	3	0.02	0.227	55	0.06	0.681	165
(-CH ₂ -)	36	0.02	0.227	55	0.72	8.172	1980
(-CH-)	1	0.012	0.21	51	0.01	0.210	51
(=CH)	0	0.018	0.198	45	0.00	0.000	0
(-COO-) (ester)	3	0.02	0.227	55	0.06	0.681	165
Total					0.93	10.473	2436

ตาราง ค5 ผลการคำนวณสมบัติวิกฤตสำหรับน้ำมันมะพร้าว

Group Type	N	ΔT	ΔP	ΔV	$N\Delta T$	$N\Delta P$	$N\Delta V$
(-CH ₃ -)	3	0.02	0.227	55	0.06	0.681	165
(-CH ₂ -)	34	0.02	0.227	55	0.68	7.718	1870
(-CH-)	1	0.012	0.21	51	0.01	0.210	51
(=CH)	0	0.018	0.198	45	0.00	0.000	0
(-COO-) (ester)	3	0.047	0.47	80	0.14	1.410	240
Total					0.89	10.019	2326

จากสมการด้านล่างจะได้ค่าสมบัติวิกฤตของน้ำมันพืชทั้งสองชนิดดังตาราง ค5

$$T_c = T_b \left\{ 0.567 + \sum N\Delta T - \left[\sum N\Delta T \right]^2 \right\}^{-1}$$

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

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

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

เมื่อ T_b คือ จุดเดือดของน้ำมันพืช ในหน่วย เคลวิน ซึ่งจุดเดือดของน้ำมันพืชไม่สามารถหาข้อมูลได้จึงประมาณจากจุดเดือดของ Tripalmitin โดยมีค่าเท่ากับ 583 เคลวิน

MW คือ มวลโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืช ซึ่งได้จากหัวข้อ ก

ตาราง ค6 สมบัติวิกฤตของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว

Critical Properties	Vegetable Oil		Unit
	PKO	CCO	
T_c	653.12	606.93	$^{\circ}\text{C}$
P_c	5.936	6.21	atm
V_c	2.476	2.366	L/gmole

ค. การคำนวณปริมาตรต่อโมลของของผสมที่ภาวะเหนือวิกฤต [41-42]

การคำนวณปริมาตรต่อโมลของผสมระหว่างน้ำมันพืช เมทานอลและเตตระไฮโดรฟูเรน ที่ภาวะเหนือวิกฤตจะคำนวณตามสมการของ Redlich-Kwong ซึ่งมีรูปทั่วไปดังสมการ

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

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

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

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij} \quad P_{cm} = \frac{z_{cm}RT_{cm}}{V_{cm}}$$

โดยเลือก Lorentz-Berthelot-type combining rule ตามสมการ

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci}T_{cj}} \quad z_{cij} = 0.5(z_{ci} + z_{cj})$$

$$P_{cij} = \frac{1}{V_{cij}} \sqrt{P_{ci}P_{cj}V_{ci}V_{cj}} \quad V_{cij}^{1/3} = \frac{1}{2} \left(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3} \right)$$

หลังจากได้สมบัติวิกฤตของสารผสมแล้ว จะสามารถหาค่าคงที่ a และ b ได้ซึ่งค่าที่ได้จะถือเป็นค่าคงที่ของสารผสม สุดท้ายจะสามารถคำนวณปริมาตรของสารผสมได้ตามสมการ

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

ซึ่งจะได้คำตอบของสมการ 3 ค่า โดยเป็นจำนวนจริงเพียงค่าเดียว ซึ่งคือปริมาตรต่อโมลของสารผสม ที่อัตราส่วนโดยโมล, อุณหภูมิ และอัตราการไหลที่ต้องการ

ง. การคำนวณเวลาสเปซ [38-39]

จากนิยามของเวลาสเปซ ตามสมการ

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

เมื่อ τ คือ เวลาสเปซ ในหน่วย นาที

V คือ ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ ในหน่วย มิลลิลิตร

\dot{V}_{total} คือ อัตราการไหลเชิงปริมาตรรวม ในหน่วย มิลลิลิตรต่อนาที

ซึ่งอัตราการไหลเชิงปริมาตรรวมสามารถคำนวณจากอัตราการไหลโดยมวลของสารทั้งสามชนิดที่ทราบจากส่วนออกแบบการทดลอง และปริมาตรต่อโมลของสารผสมโดยเขียนเป็นสมการใหม่ได้ดังนี้

$$\tau = \frac{V}{m_{total} \times V}$$

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

$$\dot{m}_{total} = \frac{\dot{w}_{Oil}}{MW_{Oil}} + \frac{\dot{w}_{MeOH}}{MW_{MeOH}} + \frac{\dot{w}_{THF}}{MW_{THF}}$$

เมื่อ \dot{w} คือ อัตราการไหลเชิงมวลในหน่วย กรัมต่อนาที

MW คือ มวลโมเลกุลในหน่วย กรัมต่อโมล

โดยผลการคำนวณเวลาสเปซของการทดลองที่ภาวะต่างๆ แสดงดังตาราง ค6

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ก7 ผลการคำนวณสมบัติวิกฤตและเวลาสเปซของภาวะการทดลองต่างๆ

Run No.	P (MPa)	T (°C)	Mole Fraction			Critical properties of Mixture				Molar Volume (mL/mole)	Space time (min)	%Purity
			MeOH	THF	PKO	P _c	T _c	V _c	z _c			
1	15.54	249.0	0.90	0.07	0.04	5.95	309.0	178.42	0.22	110.89	23.19	27.07
2	15.79	345.5	0.83	0.10	0.06	5.14	337.4	217.06	0.23	153.72	29.62	58.46
3	11.30	247.0	0.83	0.11	0.06	5.08	339.5	220.3	0.23	130.94	32.35	25.69
4	13.97	249.0	0.85	0.11	0.04	5.74	313.3	187.19	0.23	115.7	36.13	24.92
5	11.20	247.0	0.91	0.06	0.03	6.46	289.0	158.87	0.23	108.67	23.38	17.70
6	13.92	255.0	0.90	0.08	0.03	6.41	289.5	160.51	0.23	108.28	23.33	24.39
7	9.18	262.0	0.83	0.13	0.04	5.71	313.0	188.96	0.23	126.82	32.67	36.12
8	9.97	250.5	0.86	0.09	0.05	5.64	318.7	192.04	0.23	122.34	25.37	20.21
9	14.61	250.0	0.89	0.08	0.04	5.96	307.4	177.82	0.23	111.80	22.62	36.12
10	13.08	300.0	0.87	0.09	0.04	5.88	309.7	181.38	0.23	131.77	23.93	69.24
11	13.08	300.0	0.87	0.09	0.04	5.88	309.7	181.38	0.23	131.77	23.93	71.12
12	11.94	350.0	0.92	0.05	0.03	6.31	296.4	164.41	0.22	177.94	14.75	79.36
13	10.46	345.0	0.90	0.08	0.03	6.4	289.8	160.85	0.23	212.75	11.67	71.39
14	14.90	349.5	0.82	0.13	0.04	5.63	315.5	192.32	0.23	152.94	27.61	66.61
15	14.95	346.5	0.90	0.07	0.03	6.09	302.9	172.56	0.23	148.45	16.06	71.56
16	12.53	349.5	0.85	0.10	0.05	5.48	324.3	199.69	0.23	162.86	26.62	66.88
17	12.83	345.5	0.91	0.06	0.03	6.46	289.2	159.05	0.23	168.40	14.39	72.64
18	10.86	348.5	0.84	0.11	0.05	5.63	317.1	192.24	0.23	174.25	24.65	64.17
19	9.87	302.5	0.88	0.09	0.04	5.90	308.9	180.4	0.23	142.95	21.04	60.55
20	11.50	301.0	0.88	0.09	0.04	5.90	308.9	180.4	0.23	136.22	22.08	63.16
21	11.94	303.0	0.88	0.09	0.04	5.90	308.9	180.4	0.23	135.92	22.13	59.13
22	12.34	301.5	0.88	0.09	0.04	5.90	308.9	180.4	0.23	134.08	22.43	55.58
23	12.88	310.0	0.80	0.14	0.06	5.05	338.4	222.47	0.23	148.85	30.96	66.28

ตาราง ค7 ผลการคำนวณสมบัติวิกฤตและเวลาสเปซของภาวะการทดลองต่างๆ (ต่อ)

Run No.	P (MPa)	T (°C)	Mole Fraction			Critical properties of Mixture				Molar Volume (mL/mole)	Space time (min)	%Purity
			MeOH	THF	PKO	P _c	T _c	V _c	z _c			
24	12.14	308.5	0.89	0.08	0.04	6.04	304.0	174.49	0.23	137.35	18.65	61.87
25	12.53	346.0	0.85	0.10	0.05	5.61	318.9	193.19	0.23	160.38	21.03	77.30
26	12.88	252.5	0.88	0.09	0.04	5.90	308.9	180.4	0.23	115.23	26.1	30.98
27	12.14	304.5	0.89	0.07	0.04	5.99	306.5	176.7	0.23	135.28	22.56	71.28
28	11.65	301.0	0.87	0.09	0.04	5.96	306.5	178.12	0.23	135.55	22.15	70.52
29	11.20	300.0	0.93	0.06	0.01	7.17	261.2	136.31	0.23	163.18	19.66	67.01
30	12.14	304.0	0.91	0.06	0.03	6.26	297.7	166.23	0.22	133.75	23.43	74.38

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ง

ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนของการออกแบบการทดลองแบบ CCD

ตาราง ง1 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละการเปลี่ยน

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P-Value
Model	15044.30	20	752.22	16.81	< 0.0001
P	135.32	1	135.32	3.02	0.1160
T	2625.20	1	2625.20	58.68	< 0.0001
MeOH	146.78	1	146.78	3.28	0.1035*
THF	53.46	1	53.46	1.20	0.3027*
PKO	42.16	1	42.16	0.94	0.3571
P ²	35.59	1	35.59	0.80	0.3957
T²	303.48	1	303.48	6.78	0.0285
MeOH²	660.66	1	660.66	14.77	0.0039
THF ²	42.69	1	42.69	0.95	0.3542
PKO²	258.73	1	258.73	5.78	0.0396**
(P)(T)	216.05	1	216.05	4.83	0.0556
(P)(MeOH)	17.91	1	17.91	0.40	0.5427
(P)(THF)	58.53	1	58.53	1.31	0.2822
(P)(PKO)	65.62	1	65.62	1.47	0.2567
(T)(MeOH)	301.01	1	301.01	6.73	0.0290**
(T)(THF)	110.65	1	110.65	2.47	0.1502
(T)(PKO)	161.10	1	161.10	3.60	0.0902
(MeOH)(THF)	260.12	1	260.12	5.81	0.0392
(MeOH)(PKO)	110.31	1	110.31	2.47	0.1508
(THF)(PKO)	173.57	1	173.57	3.88	0.0804
Residual	402.66	9	44.74		
Lack of Fit	400.38	8	50.05	21.96	0.1636
Pure Error	2.28	1	2.28		
Total	15446.96	29			

* required to support hierarchy principle

** not significant when reduce model

ตาราง ง2 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละความบริสุทธิ์

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P-Value
Model	11165.45	20	558.27	16.93	< 0.0001
P	37.40	1	37.40	1.13	0.3146
T	2802.17	1	2802.17	84.96	< 0.0001
MeOH	31.56	1	31.56	0.96	0.3535
THF	40.32	1	40.32	1.22	0.2976
PKO	1.82	1	1.82	0.06	0.8198
P ²	1.82	1	1.82	0.06	0.8194
T²	577.64	1	577.64	17.51	0.0024
MeOH ²	73.59	1	73.59	2.23	0.1695
THF ²	27.67	1	27.67	0.84	0.3836
PKO ²	47.68	1	47.68	1.45	0.2599
(P)(T)	11.65	1	11.65	0.35	0.5670
(P)(MeOH)	3.24	1	3.24	0.10	0.7610
(P)(THF)	11.92	1	11.92	0.36	0.5625
(P)(PKO)	83.83	1	83.83	2.54	0.1453
(T)(MeOH)	117.67	1	117.67	3.57	0.0915
(T)(THF)	0.56	1	0.56	0.02	0.8995
(T)(PKO)	54.79	1	54.79	1.66	0.2296
(MeOH)(THF)	11.64	1	11.64	0.35	0.5671
(MeOH)(PKO)	19.28	1	19.28	0.58	0.4641
(THF)(PKO)	15.84	1	15.84	0.48	0.5058
Residual	296.85	9	32.98		
Lack of Fit	295.09	8	36.89	21.03	0.1672
Pure Error	1.75	1	1.75		
Total	11462.29	29			

ตาราง ง3 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความหนืด*

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P-Value
Model	1.9810	20	0.0990	25.92	< 0.0001
P	0.0021	1	0.0021	0.54	0.4803
T	0.6143	1	0.6143	160.78	< 0.0001
MeOH	0.0083	1	0.0083	2.17	0.1750
THF	0.0013	1	0.0013	0.34	0.5744
PKO	0.0022	1	0.0022	0.58	0.4663
P ²	0.0001	1	0.0001	0.04	0.8554
T²	0.1325	1	0.1325	34.68	0.0002
MeOH ²	0.0109	1	0.0109	2.85	0.1254
THF ²	0.0004	1	0.0004	0.11	0.7474
PKO ²	0.0004	1	0.0004	0.09	0.7667
(P)(T)	0.0017	1	0.0017	0.44	0.5243
(P)(MeOH)	0.0012	1	0.0012	0.31	0.5930
(P)(THF)	0.0001	1	0.0001	0.02	0.8820
(P)(PKO)	0.0008	1	0.0008	0.21	0.6567
(T)(MeOH)	0.0044	1	0.0044	1.16	0.3102
(T)(THF)	0.0016	1	0.0016	0.41	0.5360
(T)(PKO)	0.0041	1	0.0041	1.07	0.3271
(MeOH)(THF)	0.0077	1	0.0077	2.02	0.1894
(MeOH)(PKO)	0.0041	1	0.0041	1.08	0.3249
(THF)(PKO)	0.0000	1	0.0000	0.01	0.9208
Residual	0.0344	9	0.0038		
Lack of Fit	0.0344	8	0.0043	139.62	0.0654
Pure Error	3.08E-05	1	3.08E-05		
Total	2.0153	29			

* Analyze using \log_{10} transformation Data

ตาราง ง4 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความถ่วงจำเพาะ API

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P-Value
Model	165.3020	20	8.2651	3.67	0.0249
P	0.6154	1	0.6154	0.27	0.6136
T	58.7916	1	58.7916	26.13	0.0006
MeOH	0.0141	1	0.0141	0.01	0.9386
THF	0.0048	1	0.0048	0.00	0.9641
PKO	1.2138	1	1.2138	0.54	0.4814
P ²	1.0117	1	1.0117	0.45	0.5194
T²	2.9206	1	2.9206	1.30	0.2840*
MeOH ²	1.3289	1	1.3289	0.59	0.4619
THF ²	0.0759	1	0.0759	0.03	0.8584
PKO ²	0.6915	1	0.6915	0.31	0.5928
(P)(T)	0.0879	1	0.0879	0.04	0.8477
(P)(MeOH)	0.2411	1	0.2411	0.11	0.7509
(P)(THF)	0.0482	1	0.0482	0.02	0.8868
(P)(PKO)	0.0034	1	0.0034	0.00	0.9696
(T)(MeOH)	0.9305	1	0.9305	0.41	0.5362
(T)(THF)	0.3478	1	0.3478	0.15	0.7033
(T)(PKO)	1.0812	1	1.0812	0.48	0.5057
(MeOH)(THF)	0.2065	1	0.2065	0.09	0.7688
(MeOH)(PKO)	0.8181	1	0.8181	0.36	0.5614
(THF)(PKO)	0.2839	1	0.2839	0.13	0.7306
Residual	20.2517	9	2.2502		
Lack of Fit	20.1832	8	2.5229	36.83	0.1268
Pure Error	0.0685	1	0.0685		
Total	185.5537	29			

* Significant when ignore 2-way interaction form regression model

ตาราง ง5 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับค่าดัชนีชี้แทน

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P-Value
Model	298.90	20	14.94	1.30	0.3550
P	0.34	1	0.34	0.03	0.8666
T	15.56	1	15.56	1.35	0.2748*
MeOH	3.75	1	3.75	0.33	0.5820*
THF	7.12	1	7.12	0.62	0.4518
PKO	0.73	1	0.73	0.06	0.8073
P ²	7.48	1	7.48	0.65	0.4408
T ²	0.05	1	0.05	0.00	0.9505
MeOH ²	0.04	1	0.04	0.00	0.9519
THF ²	0.41	1	0.41	0.04	0.8550
PKO ²	24.52	1	24.52	2.13	0.1783
(P)(T)	2.30	1	2.30	0.20	0.6656
(P)(MeOH)	19.37	1	19.37	1.68	0.2267
(P)(THF)	29.20	1	29.20	2.54	0.1456
(P)(PKO)	25.90	1	25.90	2.25	0.1677
(T)(MeOH)	0.90	1	0.90	0.08	0.7860
(T)(THF)	0.13	1	0.13	0.01	0.9187
(T)(PKO)	3.97	1	3.97	0.34	0.5714
(MeOH)(THF)	2.76	1	2.76	0.24	0.6358
(MeOH)(PKO)	2.65	1	2.65	0.23	0.6426
(THF)(PKO)	12.00	1	12.00	1.04	0.3339
Residual	103.56	9	11.51		
Lack of Fit	103.13	8	12.89	29.87	0.1406
Pure Error	0.43	1	0.43		
Total	402.46	29			

* Significant when ignore 2-way interaction form regression model

ตาราง ง6 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับจุดวาบไฟ

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P-Value
Model	2788.47	20	139.42	1.12	0.4527
P	46.41	1	46.41	0.37	0.5569
T	196.25	1	196.25	1.57	0.2413*
MeOH	135.79	1	135.79	1.09	0.3240
THF	2.65	1	2.65	0.02	0.8873
PKO	23.90	1	23.90	0.19	0.6719
P ²	43.41	1	43.41	0.35	0.5697
T ²	63.75	1	63.75	0.51	0.4928
MeOH ²	4.21	1	4.21	0.03	0.8583
THF ²	441.25	1	441.25	3.54	0.0927
PKO ²	140.85	1	140.85	1.13	0.3156
(P)(T)	6.46	1	6.46	0.05	0.8250
(P)(MeOH)	15.75	1	15.75	0.13	0.7305
(P)(THF)	3.76	1	3.76	0.03	0.8660
(P)(PKO)	14.20	1	14.20	0.11	0.7436
(T)(MeOH)	65.59	1	65.59	0.53	0.4867
(T)(THF)	189.44	1	189.44	1.52	0.2490
(T)(PKO)	214.29	1	214.29	1.72	0.2224
(MeOH)(THF)	10.47	1	10.47	0.08	0.7786
(MeOH)(PKO)	9.86	1	9.86	0.08	0.7849
(THF)(PKO)	130.62	1	130.62	1.05	0.3328
Residual	1122.44	9	124.72		
Lack of Fit	1118.88	8	139.86	39.34	0.1227
Pure Error	3.56	1	3.56		
Total	3910.91	29			

* Significant when ignore 2-way interaction form regression model

ตาราง ง7 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับค่าความร้อน

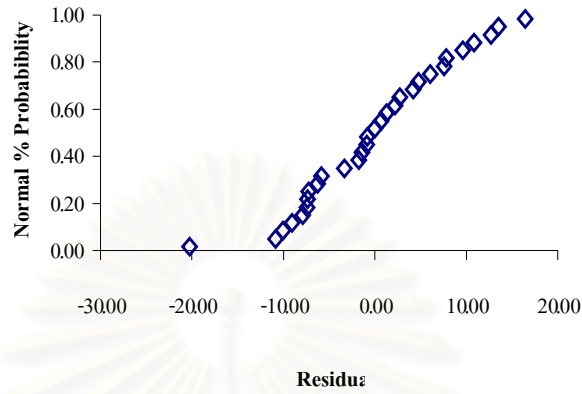
Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P-Value
Model	125.53	20	6.28	1.16	0.4252
P	2.13	1	2.13	0.40	0.5447
T	17.16	1	17.16	3.18	0.1081*
MeOH	12.86	1	12.86	2.39	0.1568
THF	0.28	1	0.28	0.05	0.8249
PKO	3.37	1	3.37	0.62	0.4497
P ²	0.07	1	0.07	0.01	0.9137
T ²	26.91	1	26.91	4.99	0.0523
MeOH ²	35.27	1	35.27	6.54	0.0308
THF ²	0.73	1	0.73	0.14	0.7206
PKO ²	0.02	1	0.02	0.00	0.9483
(P)(T)	2.44	1	2.44	0.45	0.5175
(P)(MeOH)	4.11	1	4.11	0.76	0.4053
(P)(THF)	0.36	1	0.36	0.07	0.8025
(P)(PKO)	7.97	1	7.97	1.48	0.2548
(T)(MeOH)	0.36	1	0.36	0.07	0.8025
(T)(THF)	0.24	1	0.24	0.04	0.8377
(T)(PKO)	0.74	1	0.74	0.14	0.7189
(MeOH)(THF)	0.53	1	0.53	0.10	0.7615
(MeOH)(PKO)	0.00	1	0.00	0.00	0.9882
(THF)(PKO)	0.65	1	0.65	0.12	0.7362
Residual	48.50	9	5.39		
Lack of Fit	47.94	8	5.99	10.76	0.2318
Pure Error	0.56	1	0.56		
Total	174.03	29			

* Significant when ignore 2-way interaction form regression model

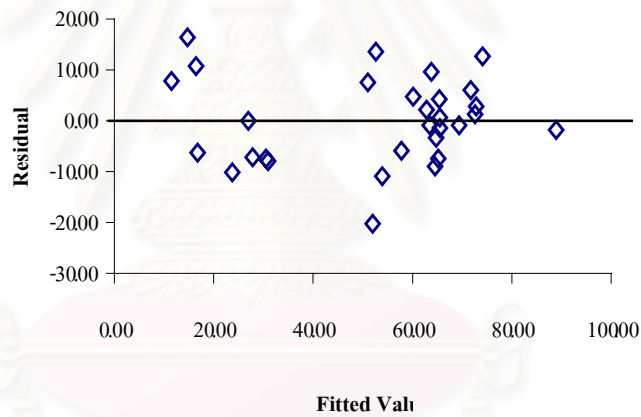
ภาคผนวก จ

การวิเคราะห์ส่วนตกค้างของการออกแบบการทดลองแบบ CCD

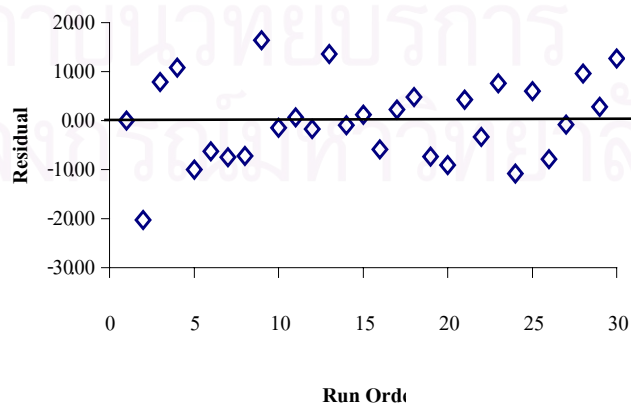
การวิเคราะห์ส่วนตกค้างของสมการถดถอยสำหรับร้อยละการเปลี่ยน



ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ Normal % Probability

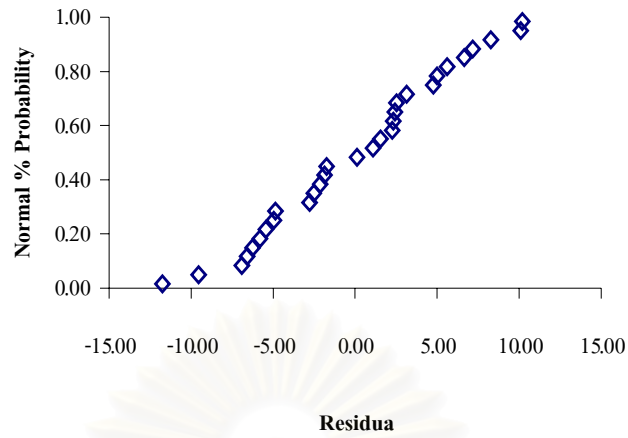


ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Fitted Value)

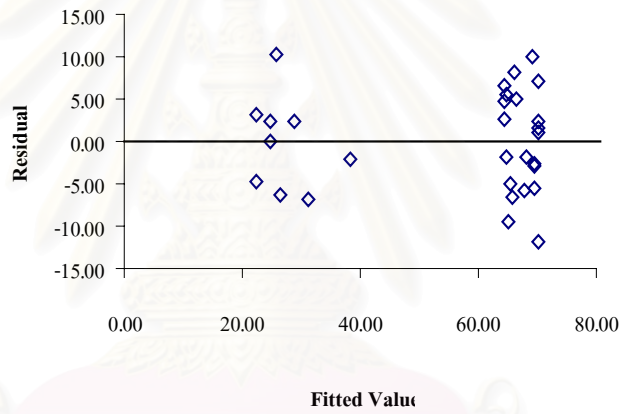


ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ลำดับการเก็บข้อมูล (Run Order)

การวิเคราะห์ส่วนตกค้างของสมการถดถอยสำหรับร้อยละความบริสุทธิ์



ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ Normal % Probability

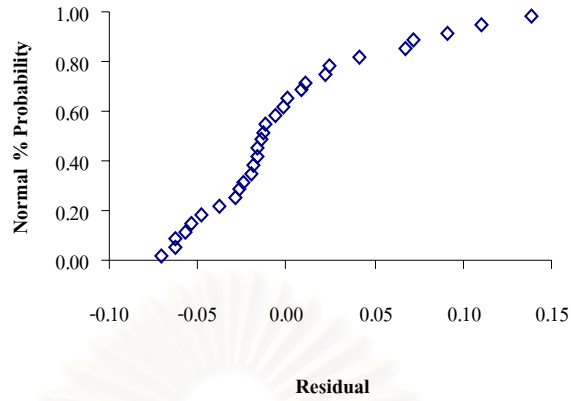


ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Fitted Value)

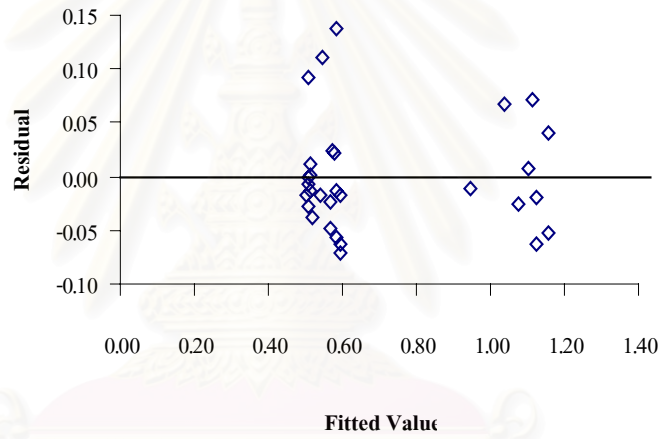


ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ลำดับการเก็บข้อมูล (Run Order)

การวิเคราะห์ส่วนตกค้างของสมการถดถอยสำหรับความหนืด



ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ Normal % Probability

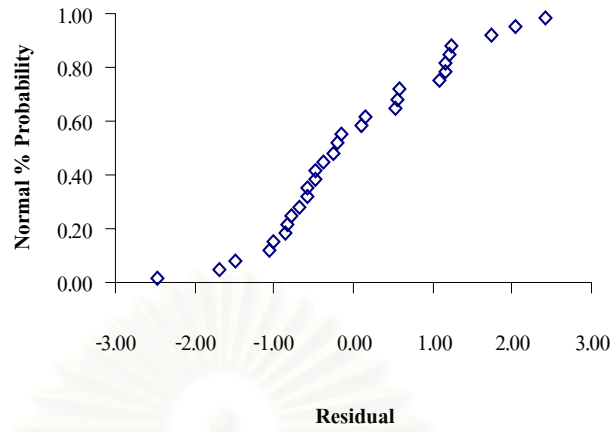


ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Fitted Value)

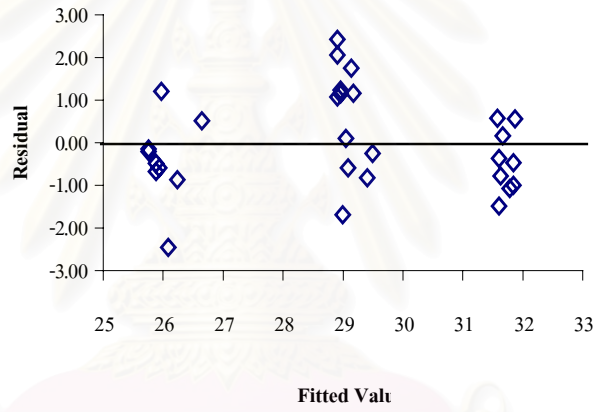


ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ลำดับการเก็บข้อมูล (Run Order)

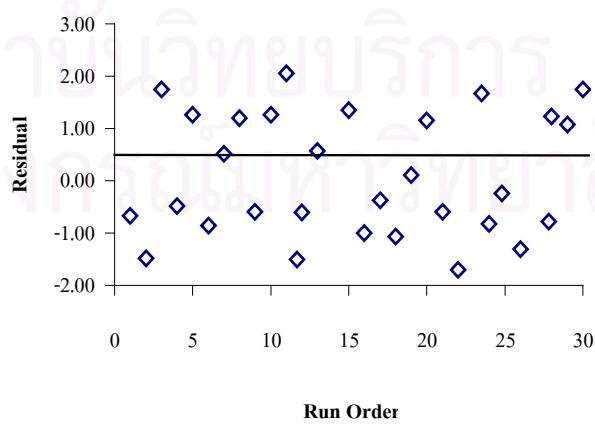
การวิเคราะห์ส่วนตกค้างของสมการถดถอยสำหรับความถ่วงจำเพาะ API



ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ Normal % Probability

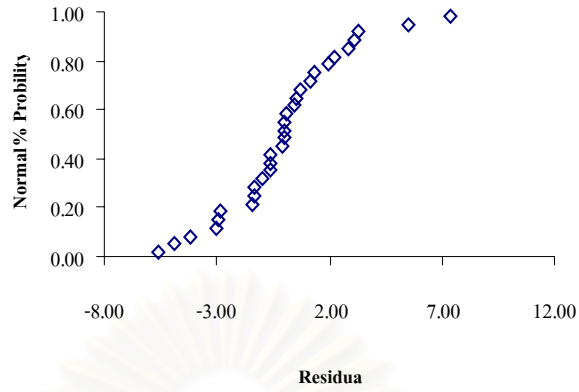


ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Fitted Value)

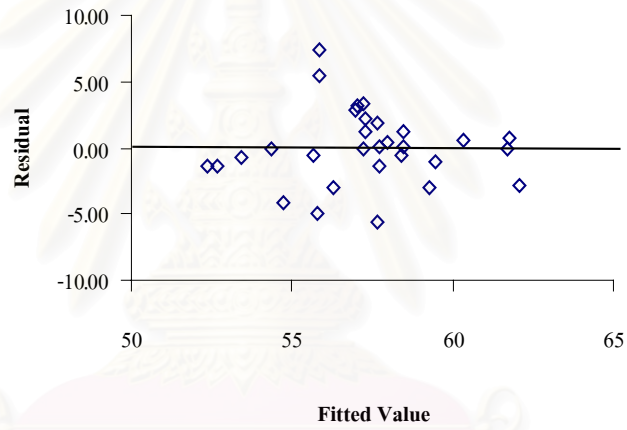


ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ลำดับการเก็บข้อมูล (Run Order)

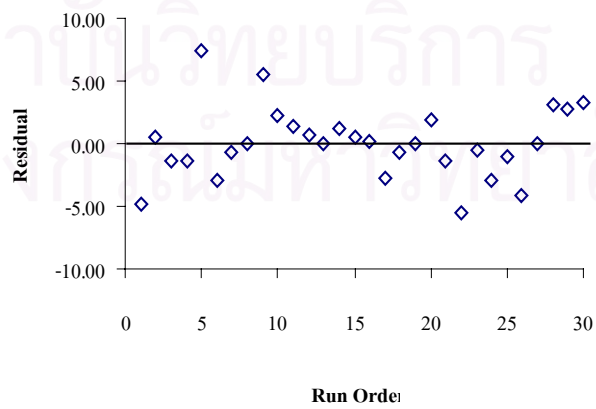
การวิเคราะห์ส่วนตกค้างของสมการถดถอยสำหรับค่าดัชนีชี้แทน



ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ Normal % Probability

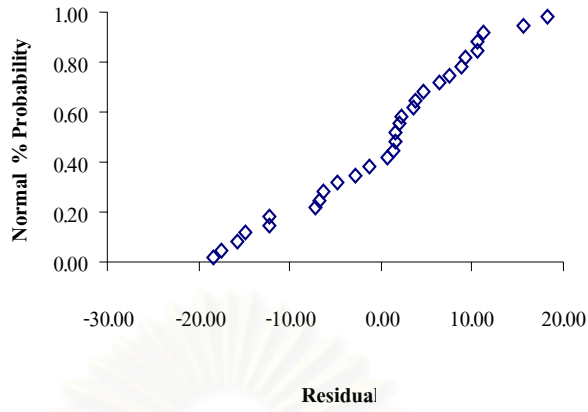


ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Fitted Value)

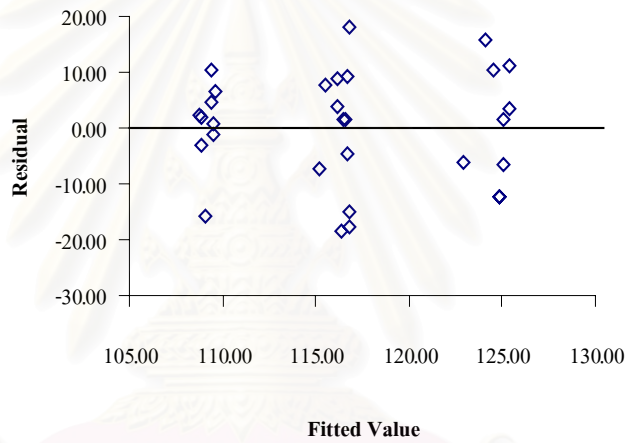


ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ลำดับการเก็บข้อมูล (Run Order)

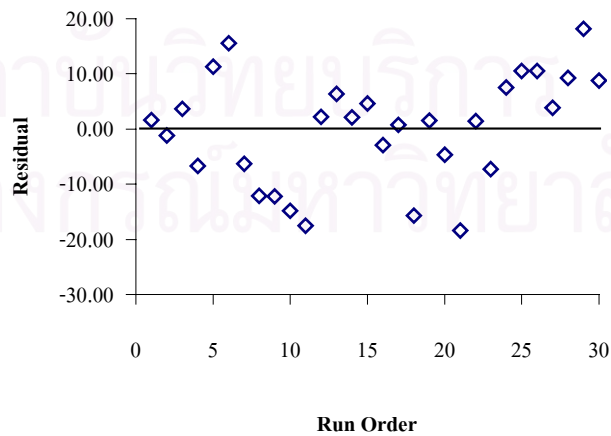
การวิเคราะห์ส่วนตกค้างของสมการถดถอยสำหรับจุดควบไฟ



ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ Normal % Probability

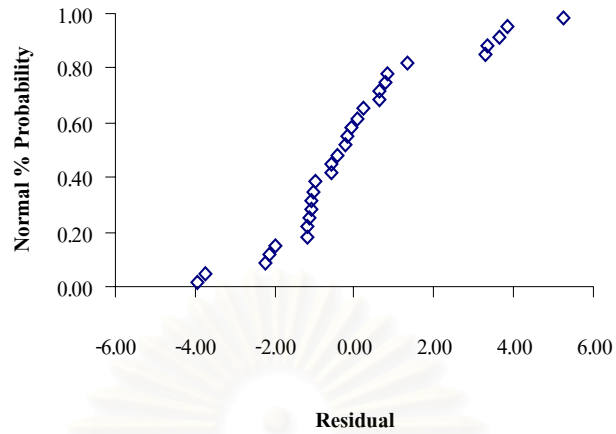


ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Fitted Value)

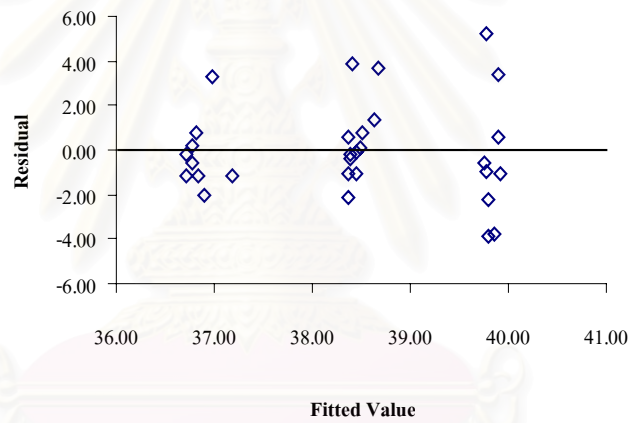


ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ลำดับการเก็บข้อมูล (Run Order)

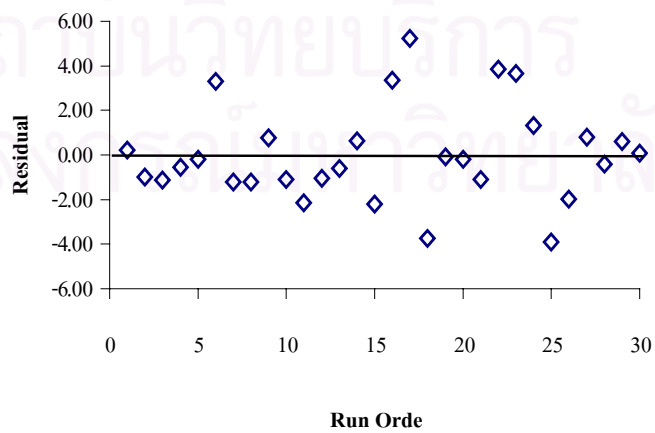
การวิเคราะห์ส่วนตกค้างของสมการถดถอยสำหรับค่าความร้อน



ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ Normal % Probability



ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ค่าที่ได้จากสมการถดถอย (Fitted Value)



ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้าง กับ ลำดับการเก็บข้อมูล (Run Order)

ภาคผนวก ฉ

การวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับอัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอล

ตาราง ฉ1 ภาวะสำหรับวิเคราะห์ผลของอัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอล

Run Order	Pressure (MPa)	Temperature (°C)	Oil : MeOH Ratio	Oil : THF Ratio
1	15.54	249.00	22.88	1.67
2	15.79	345.50	13.26	1.67
3	11.30	247.00	12.78	1.67
4	13.96	249.00	20.16	2.50
5	11.20	247.00	35.87	2.50
6	13.92	255.00	35.06	3.00
7	9.18	262.00	19.81	3.00
8	9.97	250.50	18.48	2.00
9	14.61	250.00	23.36	2.00
10	13.08	300.00	22.05	2.20
11	13.08	300.00	22.05	2.20
12	11.94	350.00	30.33	1.67
13	10.46	345.00	34.75	3.00
14	14.90	349.50	18.78	3.00
15	14.95	346.50	19.98	2.00
16	12.53	349.50	16.55	2.00
17	12.83	345.50	35.70	2.50
18	10.86	348.50	18.61	2.50
19	9.87	302.50	22.44	2.20
20	11.50	301.00	22.44	2.20
21	11.94	303.00	22.44	2.20
22	12.34	301.50	22.44	2.20
23	12.88	310.00	12.48	2.20
24	12.14	308.50	25.02	2.20
25	12.53	346.00	18.23	2.20

ตาราง ท1 ภาวะสำหรับวิเคราะห์ผลของอัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอล (ต่อ)

Run Order	Pressure (MPa)	Temperature (°C)	Oil : MeOH Ratio	Oil : THF Ratio
26	12.88	252.50	22.44	30.98
27	12.14	304.50	21.58	2.20
28	11.65	301.00	21.27	2.00
29	11.20	300.00	28.33	2.40
30	12.14	304.00	26.50	5.95

ตาราง ท2 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละการเปลี่ยน

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P - Value
Model	13518.96	14	965.64	7.51	0.0002
P	48.06	1	48.06	0.37	0.5500
T	678.24	1	678.24	5.28	0.0364
MeOH Ratio	111.66	1	111.66	0.87	0.3661
THF Ratio	159.28	1	159.28	1.24	0.2831
P ²	326.87	1	326.87	2.54	0.1316
T ²	760.10	1	760.10	5.91	0.0280
(MeOH Ratio) ²	128.15	1	128.15	1.00	0.3339
(THF Ratio) ²	191.60	1	191.60	1.49	0.2410
(P)(T)	3.11	1	3.11	0.02	0.8784
(P)(MeOH Ratio)	4.80	1	4.80	0.04	0.8494
(P)(THF Ratio)	10.41	1	10.41	0.08	0.7799
(T)(MeOH Ratio)	48.08	1	48.08	0.37	0.5500
(T)(THF Ratio)	65.52	1	65.52	0.51	0.4862
(MeOH Ratio)(THF Ratio)	212.23	1	212.23	1.65	0.2183
Residual	1928.00	15	128.53		
Lack of Fit	1925.72	14	137.55	60.36	0.1006
Pure Error	2.28	1	2.28		
Total	15446.96	29			

ตาราง ท3 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละความบริสุทธิ์

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P - Value
Model	10954.81	14	782.49	23.13	< 0.0001
P	7.48	1	7.48	0.22	0.6449
T	713.73	1	713.73	21.10	0.0004
MeOH Ratio	14.92	1	14.92	0.44	0.5167
THF Ratio	13.59	1	13.59	0.40	0.5358
P ²	113.23	1	113.23	3.35	0.0873
T²	1058.49	1	1058.49	31.29	< 0.0001
(MeOH Ratio) ²	0.42	1	0.42	0.01	0.9128
(THF Ratio) ²	95.65	1	95.65	2.83	0.1134
(P)(T)	0.24	1	0.24	0.01	0.9337
(P)(MeOH Ratio)	3.04	1	3.04	0.09	0.7686
(P)(THF Ratio)	35.41	1	35.41	1.05	0.3225
(T)(MeOH Ratio)	34.17	1	34.17	1.01	0.3308
(T)(THF Ratio)	5.70	1	5.70	0.17	0.6874
(MeOH Ratio)(THF Ratio)	35.55	1	35.55	1.05	0.3216
Residual	507.48	15	33.83		
Lack of Fit	505.73	14	36.12	20.60	0.1712
Pure Error	1.75	1	1.75		
Total	11462.29	29			

ตาราง ท4 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความหนืด*

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P - Value
Model	1.955080	14	0.13965	34.761	< 0.0001
P	0.001870	1	0.00187	0.465	0.5055
T	0.086463	1	0.08646	21.522	0.0003
MeOH Ratio	0.002189	1	0.00219	0.545	0.4718
THF Ratio	0.002647	1	0.00265	0.659	0.4296
P ²	0.003279	1	0.00328	0.816	0.3806
T ²	0.165429	1	0.16543	41.179	< 0.0001
(MeOH Ratio) ²	0.000002	1	0.00000	0.001	0.9810
(THF Ratio) ²	0.002812	1	0.00281	0.700	0.4159
(P)(T)	0.000023	1	0.00002	0.006	0.9406
(P)(MeOH Ratio)	0.000209	1	0.00021	0.052	0.8228
(P)(THF Ratio)	0.001342	1	0.00134	0.334	0.5719
(T)(MeOH Ratio)	0.002246	1	0.00225	0.559	0.4662
(T)(THF Ratio)	0.000985	1	0.00098	0.245	0.6277
(MeOH Ratio)(THF Ratio)	0.001787	1	0.00179	0.445	0.5150
Residual	0.060260	15	0.00402		
Lack of Fit	0.060229	14	0.00430	139.871	0.0662
Pure Error	0.000031	1	0.00003		
Total	2.01534	29			

* Analyze using \log_{10} transformation Data

ตาราง ท5 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับความถ่วงจำเพาะ API

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P - Value
Model	161.9330	14	11.567	7.345	0.0002
P	0.0030	1	0.003	0.002	0.9660
T	8.6036	1	8.604	5.464	0.0337
MeOH Ratio	0.0019	1	0.002	0.001	0.9730
THF Ratio	0.6442	1	0.644	0.409	0.5321
P ²	0.0073	1	0.007	0.005	0.9465
T²	4.9053	1	4.905	3.115	0.0979*
(MeOH Ratio) ²	0.0600	1	0.060	0.038	0.8479
(THF Ratio) ²	0.7692	1	0.769	0.488	0.4953
(P)(T)	0.7623	1	0.762	0.484	0.4972
(P)(MeOH Ratio)	0.0087	1	0.009	0.006	0.9416
(P)(THF Ratio)	0.0587	1	0.059	0.037	0.8495
(T)(MeOH Ratio)	0.4508	1	0.451	0.286	0.6005
(T)(THF Ratio)	0.0884	1	0.088	0.056	0.8159
(MeOH Ratio)(THF Ratio)	0.1378	1	0.138	0.088	0.7714
Residual	23.6206	15	1.575		
Lack of Fit	23.5521	14	1.682	24.558	0.1570
Pure Error	0.0685	1	0.069		
Total	185.5537	29			

* Significant when ignore 2-way interaction form regression model

ตาราง ท6 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับจุดวาบไฟ

Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P - Value
Model	2248.86	14	160.63	1.45	0.2419
P	14.72	1	14.72	0.13	0.7206
T	30.30	1	30.30	0.27	0.6087*
MeOH Ratio	136.54	1	136.54	1.23	0.2845
THF Ratio	333.24	1	333.24	3.01	0.1034
P ²	158.47	1	158.47	1.43	0.2503
T ²	10.25	1	10.25	0.09	0.7652
(MeOH Ratio) ²	52.92	1	52.92	0.48	0.5001
(THF Ratio) ²	332.34	1	332.34	3.00	0.1038
(P)(T)	65.23	1	65.23	0.59	0.4548
(P)(MeOH Ratio)	10.30	1	10.30	0.09	0.7647
(P)(THF Ratio)	0.94	1	0.94	0.01	0.9278
(T)(MeOH Ratio)	94.51	1	94.51	0.85	0.3703
(T)(THF Ratio)	3.27	1	3.27	0.03	0.8660
(MeOH Ratio)(THF Ratio)	74.58	1	74.58	0.67	0.4248
Residual	1662.05	15	110.80		
Lack of Fit	1658.49	14	118.46	33.32	0.1351
Pure Error	3.56	1	3.56		
Total	3910.91	29			

* Significant when ignore 2-way interaction form regression model

ตาราง ๗7 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับค่าความร้อน

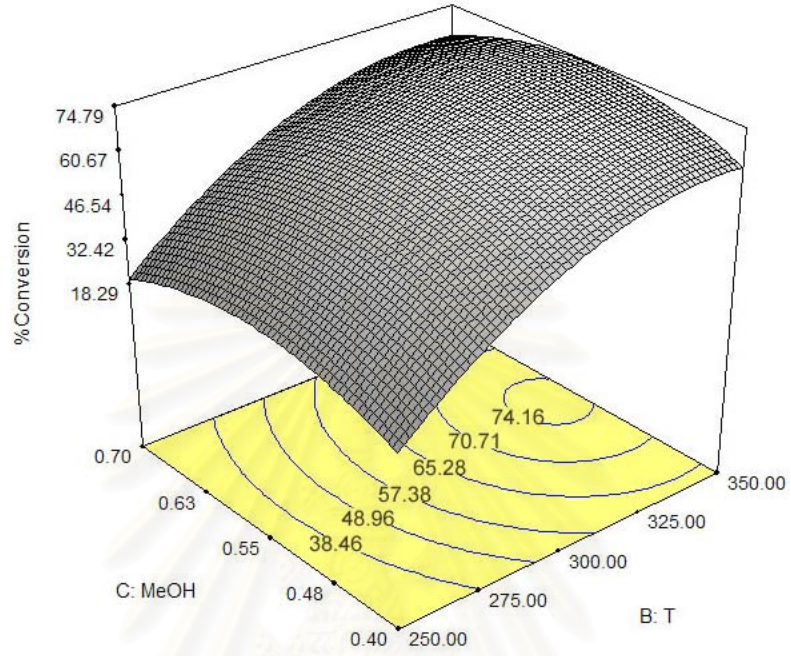
Source	Sum of Squares	Degree of Freedom	Mean Square	F Value	P - Value
Model	101.46	14	7.25	1.50	0.2232
P	3.70	1	3.70	0.76	0.3957
T	1.76	1	1.76	0.36	0.5552*
MeOH Ratio	0.69	1	0.69	0.14	0.7100
THF Ratio	0.02	1	0.02	0.00	0.9510
P ²	0.76	1	0.76	0.16	0.6982
T ²	22.16	1	22.16	4.58	0.0492**
(MeOH Ratio) ²	23.71	1	23.71	4.90	0.0427**
(THF Ratio) ²	0.07	1	0.07	0.01	0.9080
(P)(T)	0.54	1	0.54	0.11	0.7434
(P)(MeOH Ratio)	4.99	1	4.99	1.03	0.3259
(P)(THF Ratio)	0.56	1	0.56	0.12	0.7374
(T)(MeOH Ratio)	0.81	1	0.81	0.17	0.6886
(T)(THF Ratio)	0.00	1	0.00	0.00	0.9900
(MeOH Ratio)(THF Ratio)	2.05	1	2.05	0.42	0.5247
Residual	72.56	15	4.84		
Lack of Fit	72.01	14	5.14	9.23	0.2531
Pure Error	0.56	1	0.56		
Total	174.03	29			

* Significant when ignore 2-way interaction form regression model

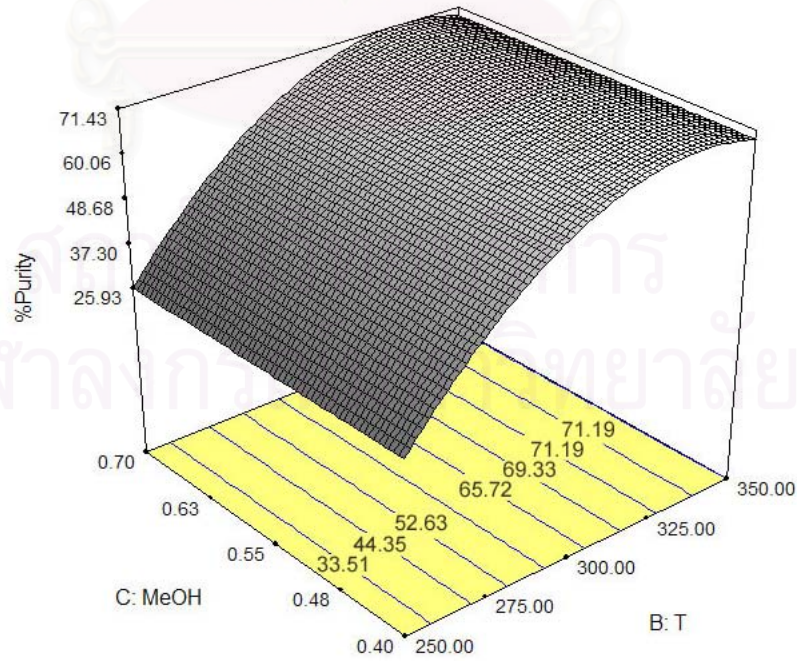
** Not significant when ignore 2-way interaction form regression model

ภาคผนวก ข

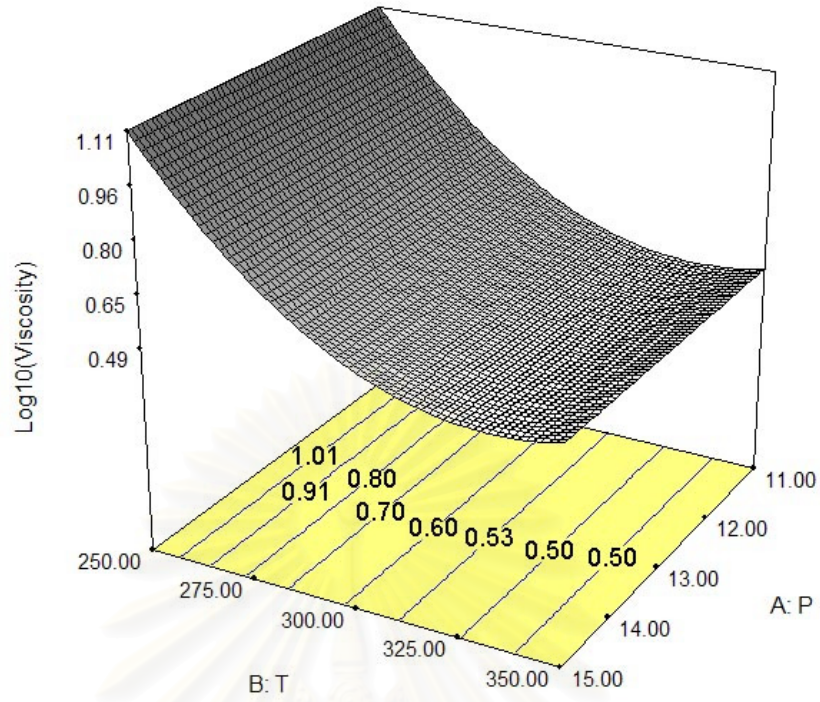
พื้นผิวตอบสนองของค่าผลตอบสนองต่างๆ



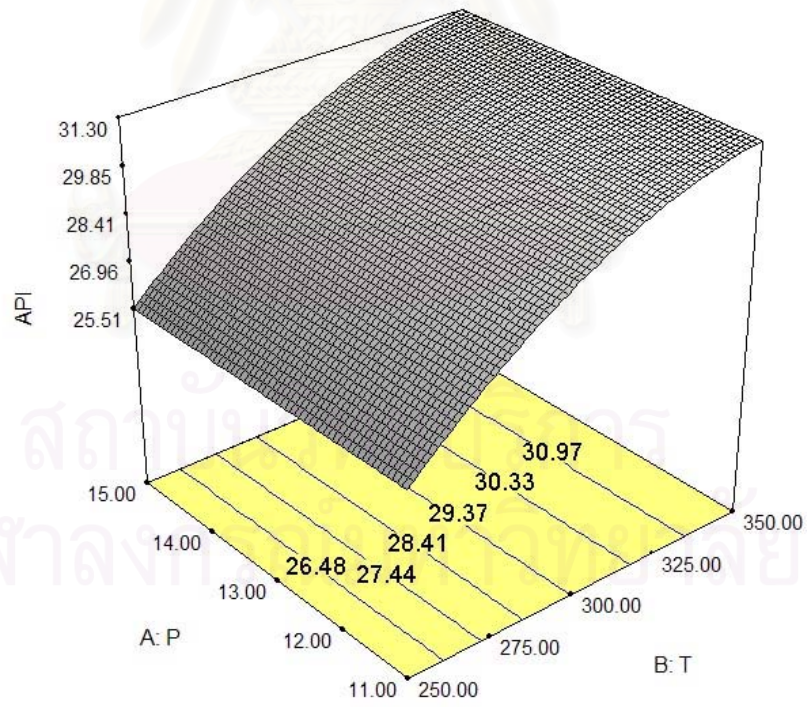
รูป ข1 พื้นผิวตอบสนองของร้อยละการเปลี่ยน



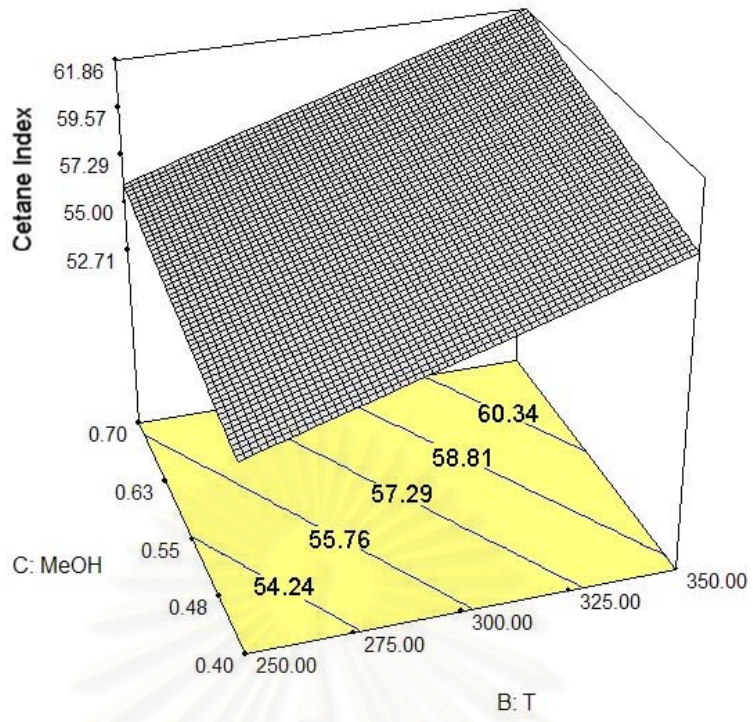
รูป ข2 พื้นผิวตอบสนองของร้อยละความบริสุทธิ์



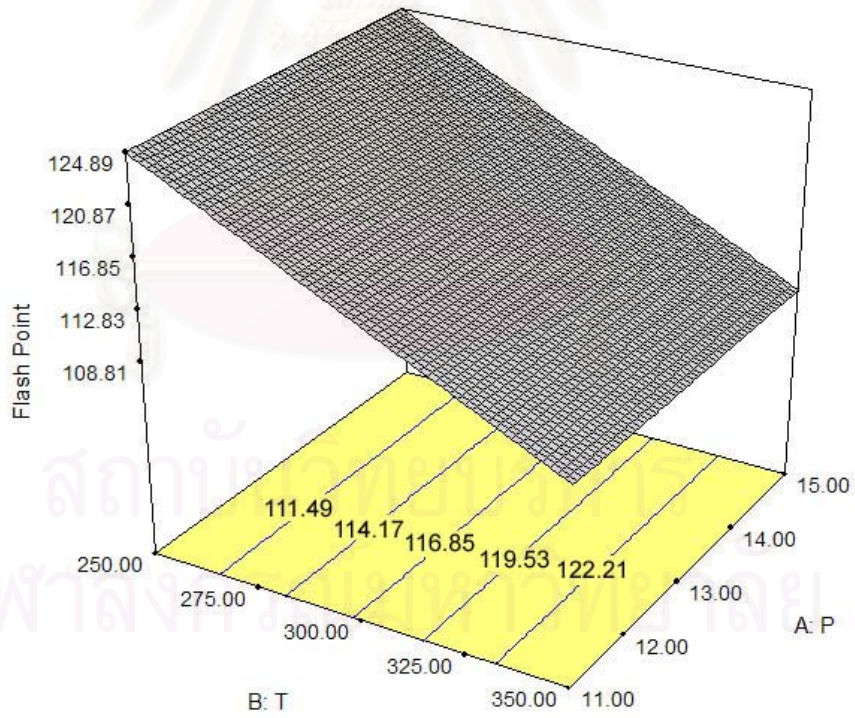
รูป ช3 พื้นผิวตอบสนองของความหนืด



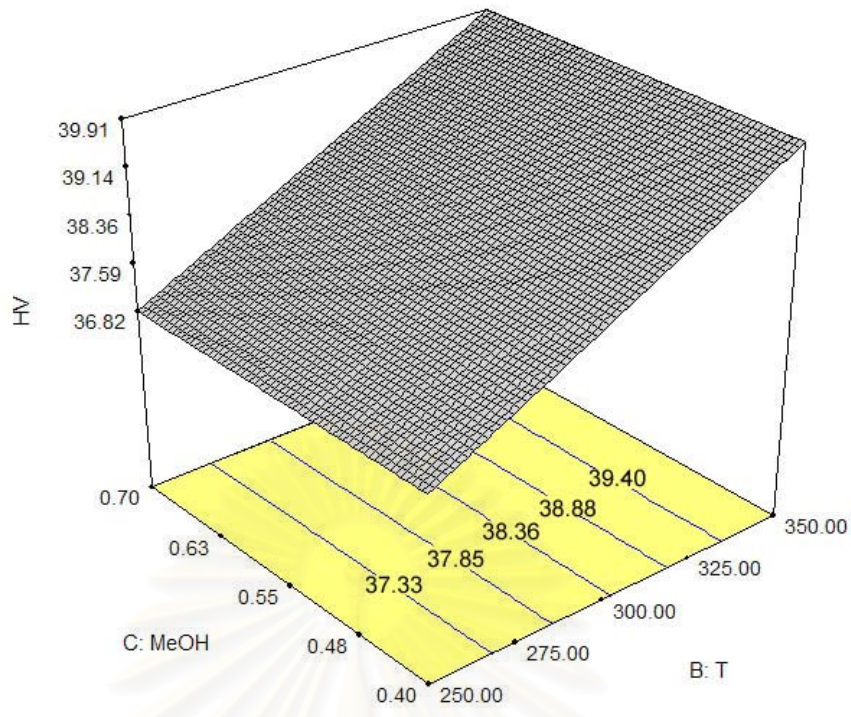
รูป ช4 พื้นผิวตอบสนองของความถ่วงจำเพาะ API



รูป ช6 พื้นผิวตอบสนองของจุดวาบไฟ



รูป ช5 พื้นผิวตอบสนองของจุดวาบไฟ



รูป ช6 พื้นผิวตอบสนองของค่าความร้อน

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การหาภาวะที่เหมาะสมของการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

จากข้อกำหนดของการหาภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในปาล์มดังแสดงในตารางที่ 4.12 จะสามารถเขียนฟังก์ชันวัตถุประสงค์ (Objective function) และหาภาวะที่เหมาะสมด้วยกระบวนการทางคณิตศาสตร์ได้โดยมีขั้นตอนดังนี้ [33]

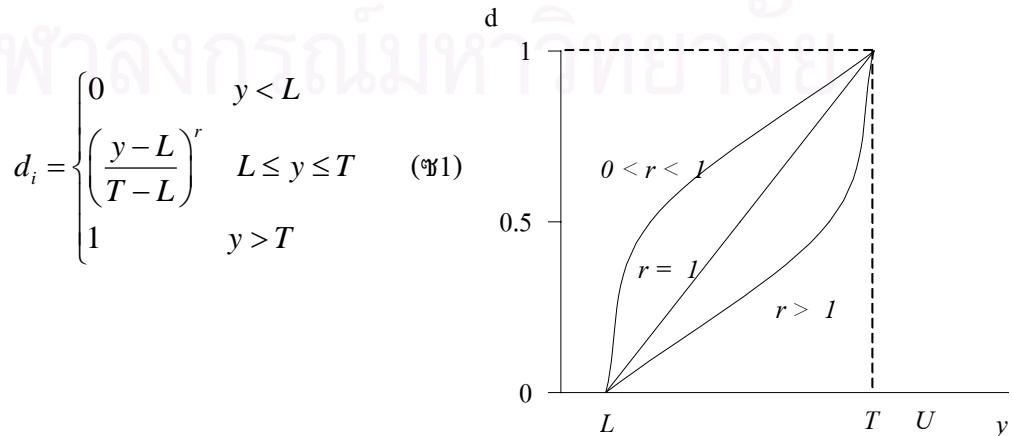
1. แปลงค่าผลตอบแทนจากสมการถดถอยให้อยู่ในรูป Desirability function ย่อย

การหาภาวะที่เหมาะสมของค่าผลตอบแทนหลายๆ ค่าพร้อมกันสามารถทำได้หลายวิธี แต่วิธีหนึ่งที่เป็นที่นิยมคือ การแปลงค่าผลตอบแทนจากสมการถดถอยให้อยู่ในรูป Desirability function ย่อย (d_i) โดยค่า Desirability function จะถูกกำหนดให้มีค่าระหว่าง 0 ถึง 1 ในกรณีที่ค่าผลตอบแทนมีค่าตามที่ต้องการค่า Desirability function จะเท่ากับ 1 แต่ถ้าค่าผลตอบแทนมีค่าไม่อยู่ในช่วงที่ต้องการค่า Desirability function จะมีค่าเท่ากับ 0

การแปลงค่าผลตอบแทนให้อยู่ในรูป Desirability function จะขึ้นอยู่กับเป้าประสงค์ (Goal) ของการหาภาวะที่เหมาะสมซึ่งแบ่งได้เป็น 4 กรณีดังนี้

- เป้าประสงค์คือค่าสูงสุด (Goal is maximum value)

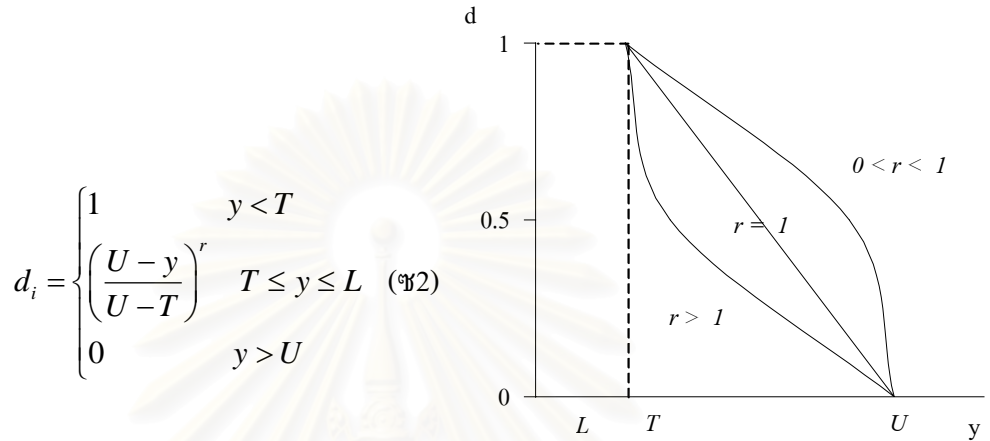
ในกรณีนี้ค่า Desirability function (d) จะเริ่มเพิ่มขึ้นจากค่าขอบเขตต่ำสุด (L) ตามค่าผลตอบแทน (y) ที่เพิ่มขึ้นดังรูป ข1 โดยอัตราการเพิ่มจะขึ้นกับค่าน้ำหนักความสำคัญ (Weight of important, r) ซึ่งมีค่าอยู่ระหว่าง 0.1 ถึง 10 ถ้าค่าผลตอบแทนจำเป็นต้องมีค่ามากที่สุดน้ำหนักความสำคัญจะทำให้ความชันของกราฟระหว่าง y และ d มีค่ามากขึ้นเมื่อค่า Desirability function มีค่าเข้าใกล้ 1 แต่ค่าสูงสุดมักจะไม่เกินค่าขอบเขตสูงสุด (U)



รูป ข1 ค่า Desirability function ของ maximum value

- เป้าประสงค์คือค่าต่ำสุด (Goal is minimum value)

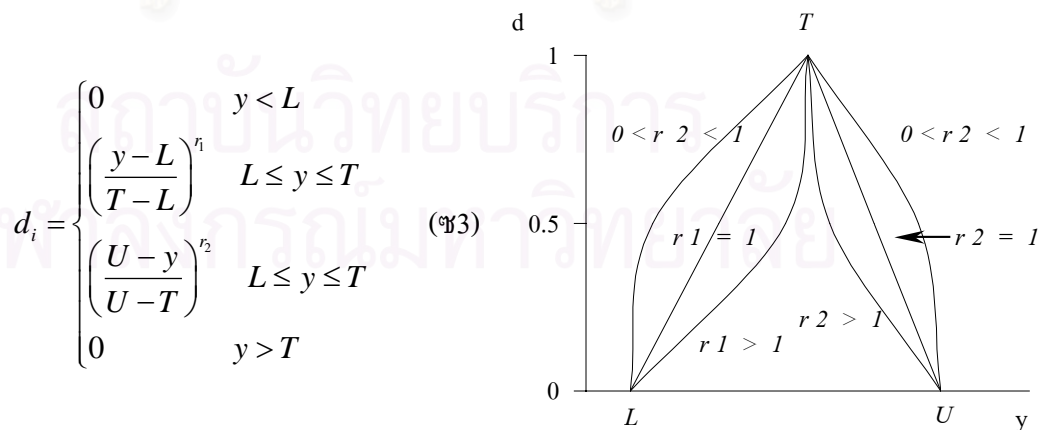
ในกรณีนี้จะตรงข้ามกับกรณีแรกกล่าวคือค่า Desirability function เริ่มเพิ่มขึ้นจากค่าขอบเขตสูงสุด (U) ตามค่าผลตอบแทนที่ลดลงดังรูป ช2 แต่มีการอัตราการลดลงด้วยค่าน้ำหนักความสำคัญเช่นเดียวกัน



รูป ช2 ค่า Desirability function ของ minimum value

- เป้าประสงค์คือค่าเป้าหมาย (Goal is target value)

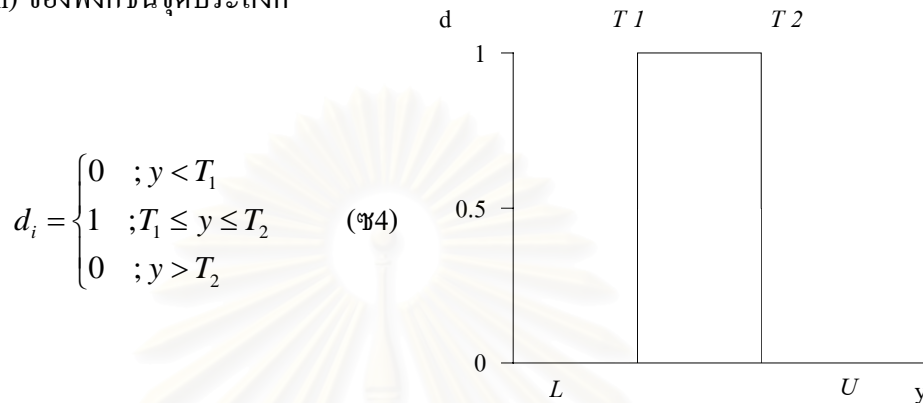
ในกรณีนี้ค่า Desirability function จะมีค่าเข้าใกล้ 1 เมื่อค่าผลตอบแทนมีค่าเข้าใกล้ค่าเป้าหมาย โดยค่า Desirability function จะสามารถเคลื่อนที่เข้าหาเป้าหมายจากขอบเขตสูงสุดหรือต่ำสุดดังรูป ช3 และมีค่าน้ำหนักความสำคัญ 2 ค่า



รูป ช3 ค่า Desirability function ของ Target value

- เป้าประสงค์คือค่าในช่วงที่ต้องการ (Goal is within range value)

ในกรณีนี้ค่า Desirability function จะมีค่าเท่ากับ 1 หรือ 0 เท่านั้น โดยเมื่อค่าผลตอบแทนอยู่ในช่วงที่ต้องการค่า Desirability function จะมีค่าเท่ากับ 1 แต่ถ้าออกนอกช่วงที่ต้องการค่า Desirability function จะมีค่าเท่ากับ 0 ดังรูป ซ4 โดยเป้าประสงค์ชนิดนี้จะถือเป็นเงื่อนไขบังคับ (Constrain) ของฟังก์ชันจุดประสงค์



รูป ซ4 ค่า Desirability function ของ within range value

ยกตัวอย่างการแปลงค่าผลตอบแทนของร้อยละความบริสุทธิ์เป็นค่า Desirability function จากตารางที่ 4.12 เป้าประสงค์ของร้อยละความบริสุทธิ์คือค่าสูงสุด หรืออาจได้กล่าวว่าเป็นเป้าหมาย (T) ในสมการ ซ1 คือ ค่าขอบเขตสูงสุด (U) เมื่อแทนค่าผลตอบแทน (y) ค่าขอบเขตต่ำสุด (L) ลงในสมการ ซ1 จะได้

$$d_2 = \left(\frac{y_2 - 17.71}{79.36 - 17.71} \right) = \frac{64.48 + 21.67T' - 16.81T'^2 - 17.71}{61.65} = 0.77 + 0.35T' - 0.27T'^2 \quad (ซ5)$$

สำหรับการแปลงค่าผลตอบแทนอื่นจะทำในทำนองเดียวกัน ยกเว้นค่าความถ่วงจำเพาะ API ซึ่งจะถือเป็นเงื่อนไขบังคับของการหาภาวะที่เหมาะสม

2. รวม Desirability function ย่อยให้เป็น Overall desirability function

เมื่อแปลงผลตอบแทนให้เป็น desirability function ของแต่ละผลตอบแทนแล้ว จะรวม desirability function ด้วยการหาค่าเฉลี่ยเรขาคณิต (Geometric mean) ของ desirability function ทั้งหมด และเรียกเป็น Overall desirability function (D) ตามสมการ ซ5

$$D = (d_1 \cdot d_2 \cdot \dots \cdot d_n)^{1/n} = \left(\prod_{i=1}^n d_i \right)^{1/n} \quad (ซ5)$$

โดยค่า Overall desirability function จะถือเป็นฟังก์ชันวัตถุประสงค์ สำหรับเงื่อนไขบังคับของฟังก์ชันวัตถุประสงค์ คือ ระดับของปัจจัยและผลตอบสนองที่ต้องมีค่าอยู่ในช่วงที่กำหนด (Within Range) และมีค่าเท่ากับค่าที่กำหนด (is equal to) ดังแสดงไว้ในตารางที่ 4.12

3. หาค่าสูงสุดของ Overall desirability function

จากที่กล่าวมาแล้วว่าค่า desirability function จะมีค่าเข้าใกล้ 1 เมื่อค่าผลตอบสนองได้ตามเป้าหมายประสงค์ ดังนั้นขั้นตอนนี้จะหาค่าสูงสุดของ Overall desirability function เพื่อให้ผลตอบสนองทุกค่าได้ตามเป้าหมายประสงค์ที่ตั้งไว้ โดยฟังก์ชันวัตถุประสงค์สามารถเขียนได้ดังสมการ ซ6

$$D = \left[\begin{array}{l} \left(\begin{array}{l} 0.72 + 0.30T' + 0.01MeOH' - 0.04THF' - 0.17T'^2 \\ -0.14MeOH'^2 - 0.06(MeOH')(THF') \end{array} \right) \times \\ \left(0.76 + 0.35T' - 0.27T'^2 \right) \times \left(-0.15 - 0.42T' + 0.31T'^2 \right) \times \\ d_4 \times d_p \times d_{PKO} \end{array} \right]^{1/3} \quad (ซ6)$$

เมื่อ T' , $MeOH'$ และ THF' คือ ค่าอุณหภูมิ อัตราการไหลโดยโมลของเมทานอล และอัตราการไหลโดยโมลของเตตระไฮโดรฟูแรนที่มีการเข้ารหัส ตามลำดับ

และ ค่า d_4 , d_p และ d_{PKO} คือ ค่า desirability function ของความถ่วงจำเพาะ API ความดัน และ อัตราการไหลของน้ำมันพืชตามลำดับ โดยค่าเหล่านี้จะถือเป็นเงื่อนไขบังคับ ซึ่งมีรูปแบบตามสมการ ซ4

การแก้สมการของฟังก์ชันจุดประสงค์จะใช้วิธีทำซ้ำ (iteration) โดยการทดลองแทนค่าปัจจัยต่างลงในฟังก์ชันจุดประสงค์ เพื่อให้ได้ค่าสูงสุดของฟังก์ชัน วิธีทำซ้ำอาจใช้การคำนวณจากโปรแกรมคอมพิวเตอร์ ซึ่งงานวิจัยนี้ใช้โปรแกรม Design Expert 6.0 ในการคำนวณ ทำให้ได้คำตอบของการหาภาวะที่เหมาะสมดังแสดงในตารางที่ 4.13

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายเรืองวิทย์ สว่างแก้ว เกิดเมื่อวันที่ 24 มกราคม พ.ศ. 2524 ที่จังหวัดลพบุรี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ในปีการศึกษา 2544 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2545



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย