

การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มโดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์สถานะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์  
แบบเบดนิ่ง



นางสาวสิริโสภา แดงสนั่น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

BIOFUEL PRODUCTION FROM PALM OIL USING SUPERCRITICAL ETHYL ACETATE IN  
FIXED BED REACTOR

Miss Sirisopa Daengsanun



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CHULALONGKORN UNIVERSITY

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2013

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มโดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์ เพื่อลดภาวะเรือนกระจกในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง
โดย	นางสาวสิริโสภา แดงสนั่น
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร. เรืองวิทย์ สว่างแก้ว

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง  
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ ทารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. เกียรติ พงษ์พานิช)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ดร. เรืองวิทย์ สว่างแก้ว)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. อนุรักษ์ วินิตสร)

สิริโสภา แดงสนั่น : การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มโดยใช้เอทิลแอซีเตตภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง. (BIOFUEL PRODUCTION FROM PALM OIL USING SUPERCRITICAL ETHYL ACETATE IN FIXED BED REACTOR) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ. ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร. เรืองวิทย์ สว่างแก้ว, , 81 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มโดยใช้เอทิลแอซีเตตภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 350 - 400 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลเอทิลแอซีเตตต่อน้ำมันปาล์ม 10:1 ถึง 40:1 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งซึ่งบรรจุอะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมแล้วจึงเปลี่ยนอะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตรเป็นขนาด 2 มิลลิเมตร เพื่อศึกษาผลของขนาดอะลูมินาบอล การเพิ่มอุณหภูมิมีผลโดยตรงต่อการเปลี่ยนวัฏภาคของสารในเอทิลแอซีเตตภาวะเหนือวิกฤตและทำให้ปริมาณเอสเทอร์สูงขึ้น แม้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณเอสเทอร์สูงขึ้น อุณหภูมิที่สูงเกินไปทำให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ลดลงจากการสลายตัวเนื่องจากความร้อนที่อุณหภูมิสูง การบรรจุอะลูมินาบอลมีผลทำให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงขึ้น เนื่องจากการผสมของสารตั้งต้นเกิดได้ดี ซึ่งภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพคือ ที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัลและ อัตราส่วนโดยโมลเอทิลแอซีเตตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งซึ่งบรรจุขนาดอะลูมินาบอล 6 มิลลิเมตร และน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้เหมาะกับเครื่องยนต์ดีเซลหมุนช้ามากที่สุด

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาควิชา เคมีเทคนิค

สาขาวิชา เคมีเทคนิค

ปีการศึกษา 2556

ลายมือชื่อนิสิต .....

ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก .....

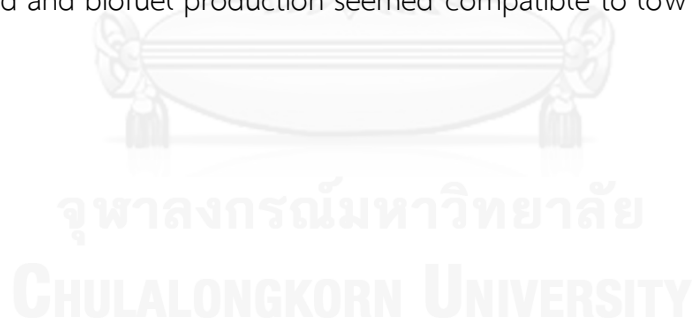
ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม .....

# # 5572143823 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: BIODIESEL / TRIACETIN / TRANESTERIFICATION / INTERESTERIFICATION

SIRISOPA DAENGSAUNUN: BIOFUEL PRODUCTION FROM PALM OIL USING SUPERCRITICAL ETHYL ACETATE IN FIXED BED REACTOR. ADVISOR: ASSOC. PROF. SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Ph.D., CO-ADVISOR: RUENGWIT SAWANGKEAW, Ph.D., 81 pp.

In this work, we studied the production of biofuel from palm oil using supercritical ethyl acetate (SCEA) at temperature of 350-400 °C, pressure of 20 MPa, molar ratio of ethyl acetate:palm oil of 10:1-40:1 in a fixed-bed reactor containing 6-mm alumina ball. After the optimal condition found, 6-mm alumina ball would be replaced with 2-mm alumina ball to investigate the effects of size of alumina ball. The temperature directly influences the phase behavior of SCEA and ester content was enhanced. Even though the high temperature leads to rapid reaction rate and higher ester content, the exceed temperature reduces the ester content in resultant biofuel because of thermal decomposition at high temperature. The packed alumina ball resulted in the higher conversion as a result of the packed alumina ball provided a well-mixing of reactants. The optimal condition of biofuel production was temperature of 380°C, pressure of 20 MPa, molar ratio of ethyl acetate : palm oil of 30 : 1 in the 6-mm alumina ball packed bed and biofuel production seemed compatible to low speed diesel oil.



Department: Chemical Technology

Student's Signature .....

Field of Study: Chemical Technology

Advisor's Signature .....

Academic Year: 2013

Co-Advisor's Signature .....

## กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยฉบับนี้สำเร็จลุล่วงได้ดีด้วยความช่วยเหลือที่ดีของรองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุสีห์ ซึ่งเป็นอาจารย์ที่ปรึกษาหลัก ซึ่งให้คำแนะนำและแนะแนวทางการวิจัยมา โดยตลอด

ขอขอบคุณดร.เรืองวิทย์ สว่างแก้วอาจารย์ที่ปรึกษาร่วมที่ให้คำปรึกษาการวางแผนการทำงานวิจัย ให้ความรู้ แนะนำแนวทาง ตลอดจนการเขียนเล่มวิทยานิพนธ์จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณรองศาสตราจารย์ ดร.เก็จลี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย และดร.อนุรักษ์ วินิตสร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์

ขอขอบคุณนายวาริศ สุขสถิตย์และนายอาณัติ แซ่อ้วง นิสิตปริญญาตรี และนายปุณณวิทย์ หาญไพบูลย์และนายวัชรระ ดาบเงิน นิสิตปริญญาโท และดร.ศศิธร สรรพพ้อคำ นักวิจัยหลังปริญญาเอก ที่ให้ความช่วยเหลือตลอดการทดลองในงานวิจัยนี้

ขอขอบพระคุณเจ้าหน้าที่บริการวิทยาศาสตร์ของภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่อำนวยความสะดวกด้านอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง สารเคมีต่างๆ ตลอดจนอำนวยความสะดวกด้านสถานที่ทำการทดลอง

ขอขอบคุณรุ่นพี่และเพื่อนในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้คำปรึกษา คำแนะนำ ความช่วยเหลือ และให้กำลังใจตลอดการทำวิจัย

สุดท้ายนี้ขอขอบพระคุณคุณพ่อคุณแม่ผู้อบรมสั่งสอน ให้กำลังใจช่วยเหลือและให้โอกาสทางการศึกษาที่ดีที่สุดมา

## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย .....	จ
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ .....	จ
กิตติกรรมประกาศ .....	ฉ
สารบัญ .....	ช
สารบัญรูป .....	ญ
สารบัญตาราง .....	ฐ
บทที่ 1 บทนำ .....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา .....	1
1.2 วัตถุประสงค์ .....	2
1.3 ขอบเขตงานวิจัย .....	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ .....	2
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย .....	2
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง .....	4
2.1 ทฤษฎี .....	4
2.2 ไบโอดีเซล .....	4
2.2.1 น้ำมันพืช .....	4
2.2.2 ไบโอดีเซลแบบลูกผสม .....	4
2.2.3 ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ .....	5
2.3 ปฏิกริยาที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ .....	5
2.3.1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification reaction) .....	5
2.3.2 ปฏิกริยาอินเทอ์เอสเทอริฟิเคชัน (Interesterification reaction) .....	6
2.4 วัตถุดิบในการผลิต .....	7
2.4.1 ปาล์มน้ำมัน .....	7
2.4.2 เอทิลแอซีเตต (Ethyl acetate) .....	7
2.5 อะลูมินาบอลล (Alumina ball) .....	8
2.6 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤต .....	9
2.6.1 อุณหภูมิ .....	9

2.6.2 อัตราส่วนโดยโมล.....	9
2.6.3 เวลาในการทำปฏิกิริยา.....	10
2.6.4 ความแรงการผสมของสารตั้งต้น.....	10
2.7 เครื่องปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล.....	10
2.7.1 กระบวนการผลิตแบบไม่ต่อเนื่อง.....	10
2.7.2 กระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง.....	10
2.8 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	11
2.9 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	13
2.9.1 แบบขั้นตอนเดียว (Single step supercritical fluid processes for non-catalytic biodiesel synthesis).....	13
2.9.2 แบบสองขั้นตอน (Two-step supercritical fluid process for non-catalytic biodiesel synthesis).....	15
2.9.3 ข้อดีของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤตแบบไม่ใช้แอลกอฮอล์.....	17
2.10 ไตรแอซีติน (Triacetin).....	20
2.11 การวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์ของการผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤต.....	21
2.11.1 กระบวนการผลิต.....	21
2.11.2 มูลค่าของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์.....	24
2.12 มาตรฐานไบโอดีเซล.....	25
2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	30
บทที่ 3 อุปกรณ์และวิธีการทดลอง.....	34
3.1 สารที่ใช้ในการทดลอง.....	34
3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	34
3.3 เครื่องมือวิเคราะห์.....	35
3.4 วิธีดำเนินการทดลอง.....	41
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	42
4.1 ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอซีเตตต่อน้ำมันปาล์มในการเกิดผลิตภัณฑ์.....	42
4.2 ผลของการบรรจุอะลูมินาบอลลงในเครื่องปฏิกิริยา.....	44
4.3 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	46



4.4 ผลของขนาดอะลูมินาบอลที่บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง.....	48
4.5 การวิเคราะห์ปริมาณไดแอซีตินและไตรแอซีติน .....	50
4.6 ตุลมวลในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ .....	52
4.7 สมบัติทางเชื้อเพลิง .....	52
บทที่ 5 สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ .....	56
5.1 สรุปผลการดำเนินงาน .....	56
5.2 ข้อเสนอแนะ .....	57
รายการอ้างอิง .....	58
ภาคผนวก ก ตัวอย่างการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ .....	63
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์หาค่าประกอบของผลิตภัณฑ์ .....	67
ภาคผนวก ค สมบัติวิกฤตของสารตั้งต้นและน้ำมันปาล์ม .....	71
ภาคผนวก ง การคำนวณหาเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Residence time, $T$ ) .....	72
ภาคผนวก จ ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิ, อัตราส่วนโดยโมล ของเอทิลแอซีเทตต่อน้ำมันปาล์มและขนาดอะลูมินาบอล .....	73
ภาคผนวก ฉ ตัวอย่างโครมาโทแกรมจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี .....	76
ภาคผนวก ช การศึกษาการสลายตัวของเอทิลแอซีเทตที่อุณหภูมิต่างๆ .....	78
ภาคผนวก ซ ข้อมูลอื่นๆ .....	79
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ .....	81

## สารบัญรูป

หน้า

รูปที่ 2.1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน .....	5
รูปที่ 2.2 ปฏิกริยาอินเทอร์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	6
รูปที่ 2.3 ไดอะแกรมแสดงภาวะของสารที่ความดันและอุณหภูมิต่างกัน.....	12
รูปที่ 2.4 การผลิตไบโอดีเซลในไดเมทิลคาร์บอเนตภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical dimethyl carbonate ).....	14
รูปที่ 2.5 การผลิตไบโอดีเซลในคาร์บอกซีเลตเอสเทอร์ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Carboxylate Esters) .....	15
รูปที่ 2.6 การผลิตไบโอดีเซลภาวะเหนือวิกฤตแบบสองขั้นตอนโดยวิธี Saka-Dadan .....	16
รูปที่ 2.7 การผลิตไบโอดีเซลภาวะเหนือวิกฤตแบบสองขั้นตอนโดยใช้กรดแอสซิติค .....	17
รูปที่ 2.8 ไดอะแกรมกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (SCM).....	22
รูปที่ 2.9 ไดอะแกรมกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทิลแอสซิติทภาวะเหนือวิกฤต (SCMA).....	23
รูปที่ 2.10 ไดอะแกรมกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในไดเมทิลคาร์บอเนตภาวะเหนือวิกฤต (SCDMC) .....	23
รูปที่ 3.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas chromatograph).....	36
รูปที่ 3.2 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองลักษณะการกลั่น .....	36
รูปที่ 3.3 เครื่องโครมาโทกราฟของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatograph : HPLC) .....	37
รูปที่ 3.4 เครื่องวัดค่าความร้อน (Heating value) .....	38
รูปที่ 3.5 เครื่องวัดจุดวาบไฟ (Flash point) แบบระบบปิด.....	39
รูปที่ 3.6 เครื่องวิเคราะห์ความถ่วงจำเพาะของน้ำมัน .....	39
รูปที่ 3.7 เครื่องวัดความหนืด (Viscometer) ของ Ostwald Viscometer .....	40
รูปที่ 3.8 แผนภาพระบบการศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบเบดนิ่งในภาวะเหนือวิกฤต .....	40

รูปที่ 4.1 ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์มต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในเอทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤต ภาวะการทดลอง ความดัน 20 เมกะพาสคัล บรรจุอะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร อัตราการไหลรวมของเอทิลแอสีเทตกับน้ำมันปาล์ม 1.5 มิลลิลิตรต่อนาที .....	42
รูปที่ 4.2 ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์มต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในเอทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤต ภาวะการทดลอง ความดัน 20 เมกะพาสคัล บรรจุอะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร อัตราการไหลรวมของเอทิลแอสีเทตกับน้ำมันปาล์ม 1.5 มิลลิลิตรต่อนาที .....	43
รูปที่ 4.3 ผลของการเปรียบเทียบการบรรจุอะลูมินาบอลในเครื่องปฏิกรณ์กับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อธรรมดาต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในเอทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤต .....	44
รูปที่ 4.4 ผลของการเปรียบเทียบการบรรจุอะลูมินาบอลในเครื่องปฏิกรณ์กับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อธรรมดาต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในเอทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤต .....	45
รูปที่ 4.5 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในเอทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤต ที่ภาวะอุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 .....	46
รูปที่ 4.6 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในเอทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤต ที่ภาวะอุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และ อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 .....	47
รูปที่ 4.7 ผลของขนาดอะลูมินาบอลต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในเอทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤต ที่ภาวะความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 และ เวลา 60 นาที .....	48
รูปที่ 4.8 ผลของขนาดอะลูมินาบอลต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในเอทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤตที่ภาวะความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 และ เวลา 60 นาที .....	48
รูปที่ 4.9 โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานไดเอซิติลและไตรเอซิติลที่ได้จากเครื่องโครมาโทกราฟของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC) .....	51
รูปที่ ข.1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมในการวิเคราะห์ชนิดของเอทิลเอสเทอร์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพในเอทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤต .....	67
รูปที่ ข.2 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารมาตรฐานเอทิลโอเลต .....	68
รูปที่ ข.3 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารมาตรฐานเอทิลปาล์มมีเทต .....	68
รูปที่ ข.4 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารมาตรฐานกรดปาล์มมีติก .....	69

รูปที่ จ.1 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับอัตราส่วนโดยโมลเอทิลแอสซีเทตต่อน้ำมัน  
ปาล์ม 10:1 ถึง 40:1 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุอะลูมินาบอลขนาด  
2 มิลลิเมตร.....73

รูปที่ จ.2 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับอัตราส่วนโดยโมลเอทิลแอสซีเทตต่อน้ำมัน  
ปาล์ม 10:1 ถึง 40:1 ที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุอะลูมินาบอลขนาด  
2 และ 6 มิลลิเมตร .....73

รูปที่ จ.3 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 350  
องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลเอทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 ในเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุ  
อะลูมินาบอลขนาด 2 มิลลิเมตร ..... 74

รูปที่ จ.4 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 380  
องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลเอทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 ในเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุ  
อะลูมินาบอลขนาด 2 มิลลิเมตร ..... 74

รูปที่ จ.5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 380  
องศาเซลเซียสและอัตราส่วนโดยโมลเอทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 ในเครื่องปฏิกรณ์  
แบบท่อเปล่า ..... 75

รูปที่ ฉ.1 โครมาโทแกรมของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตในเอทิลแอสซีเทตภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 380  
องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลเอทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 อะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร  
.....76

รูปที่ ฉ.2 โครมาโทแกรมของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตในเอทิลแอสซีเทตภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 380  
องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสซีเทตต่อเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30:20:1 และ  
อะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร ..... 76

รูปที่ ฉ.3 โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานไดแอสีติน ..... 77

รูปที่ ฉ.4 โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานไตรแอสีติน ..... 77

รูปที่ ช.1 ภาพถ่ายเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตในเอทิลแอสซีเทตภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ อัตราส่วน  
โดยโมลเอทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 อะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร.....79

รูปที่ ช.2 ภาพถ่ายเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตในเอทิลแอสซีเทตภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ อัตราส่วน  
โดยโมลเอทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 อะลูมินาบอลขนาด 2 มิลลิเมตร.....79

## สารบัญตาราง

หน้า

ตารางที่ 2. 1 สมบัติเบื้องต้นของเอทิลแอสีเทต .....	8
ตารางที่ 2. 2 สมบัติเบื้องต้นของอะลูมินาบอล .....	9
ตารางที่ 2. 3 สมบัติทางกายภาพของของไหลที่สถานะต่างๆ .....	12
ตารางที่ 2. 4 จุดวิกฤตของสารชนิดต่างๆ .....	13
ตารางที่ 2. 5 ภาวะที่เหมาะสมและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในการผลิตไบโอดีเซลในขั้นตอนเดียว .....	18
ตารางที่ 2. 6 ภาวะที่เหมาะสมและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในการผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอน .....	19
ตารางที่ 2. 7 สมบัติเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลจำลอง .....	21
ตารางที่ 2. 8 มูลค่าของวัตถุดิบแต่ละชนิด .....	24
ตารางที่ 2. 9 มูลค่าของผลพลอยได้แต่ละชนิดที่ได้จากแต่ละกระบวนการในการผลิตไบโอดีเซลภาวะ เหนือวิกฤต .....	24
ตารางที่ 3. 1 ภาวะในการวิเคราะห์หาร้อยละผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี .....	35
ตารางที่ 3. 2 ภาวะในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง .....	37
ตารางที่ 4. 1 จุดเดือดของไดแอสีตินและไตรแอสีติน .....	50
ตารางที่ 4. 2 คุณสมบัติของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ภาวะที่เหมาะสม .....	52
ตารางที่ 4. 3 มาตรฐานสมบัติเชื้อเพลิงของน้ำมันดีเซล ไบโอดีเซล และสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ ผลิตได้ .....	53
ตารางที่ ค. 1 สมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์มและเอทิลแอสีเทต .....	71
ตารางที่ ช. 1 การสลายตัวของเอทิลแอสีเทตที่อุณหภูมิต่างๆ .....	78
ตารางที่ ช. 1 ผลิตภัณฑ์จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองลักษณะการกลั่น .....	80

## บทที่ 1

### บทนำ

#### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันการใช้พลังงานเพิ่มขึ้นพร้อมกับการเติบโตของภาคอุตสาหกรรม จึงทำให้มลพิษเพิ่มสูงขึ้น ส่งผลให้สภาวะอากาศของโลกเกิดการเปลี่ยนแปลงโดยเฉพาะ “สภาวะเรือนกระจก” ที่เป็นปัญหาในปัจจุบัน เนื่องจากเชื้อเพลิงที่นำมาใช้ทำให้เกิดคาร์บอนไดออกไซด์จำนวนมากสู่บรรยากาศ และทำให้เกิดมลพิษตามมา เพื่อบรรเทาปัญหาที่เกิดขึ้น รวมทั้งการแสวงหาแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่ที่สามารถนำมาปรับใช้ให้เข้ากับภาวะในยุคปัจจุบันที่มีความต้องการในการใช้พลังงานอย่างมาก เชื้อเพลิงชีวภาพจึงเป็นพลังงานทางเลือกที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นพลังงานที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ย่อยสลายเองได้ตามธรรมชาติ ลดการเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ และสามารถใช้น้ำมันดีเซลที่มาจากฟอสซิลได้ [1]

ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกที่สำคัญในอนาคต เป็นเชื้อเพลิงที่ได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันเมล็ดเรพ น้ำมันทานตะวัน เป็นต้น โดยผ่านกระบวนการทางเคมี คือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification reaction) เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างโมเลกุลให้อยู่ในรูปแอลคิลเอสเทอร์ (Alkyl ester) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจเป็น กรด เบส หรือ เอนไซม์ เป็นต้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ต้องมีการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ที่มีกระบวนการซับซ้อน ทำให้มีค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นและร้อยละผลได้ (Yield) ลดลงอีกด้วย [2, 3] การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะเหนือวิกฤตของแอลกอฮอล์ ที่อุณหภูมิและความดันสูง [4] ช่วยลดขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยา ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น รวมถึงทำให้ร้อยละเอสเทอร์สูง เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่มีการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา แต่เนื่องจากการผลิตไบโอดีเซลมีกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ซึ่งในปัจจุบันกำลังมีภาวะล้นตลาด จึงมีการพัฒนาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพภายใต้ภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ เพื่อให้เกิดผลพลอยได้แทนกลีเซอรอล คือ ไตรแอสิติน ซึ่งเป็นสารเติมแต่งในน้ำมันดีเซลช่วยทำให้สมบัติของเชื้อเพลิงดีขึ้น เช่น การไหลที่อุณหภูมิต่ำ มีจุดไหลเทต่ำลง เป็นต้น [5-8]

งานวิจัยส่วนใหญ่ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพภายใต้ภาวะเหนือวิกฤตของเมทิลแอสิตेट แต่งานวิจัยนี้สนใจที่จะศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพภายใต้ภาวะเหนือวิกฤตของน้ำมันปาล์มในเอทิลแอสิตेटแบบต่อเนื่อง เนื่องจากเอทิลแอสิตेटเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้จากเอทานอล ซึ่งมีการผลิตมากในประเทศ เช่นเดียวกับน้ำมันปาล์มที่มีการปลูกมากในประเทศไทยทำให้สามารถหาแหล่งวัตถุดิบได้ง่าย

จุดประสงค์ของงานวิจัยนี้ คือ หาภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ให้อัตราผลได้สูงสุด และศึกษาผลของอะลูมินาบอลที่บรรจุในเบตของเครื่องปฏิกรณ์เพื่อเปรียบเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อธรรมดา ซึ่งคาดว่าเบตนี้จะช่วยทำให้การไหลของของไหลมีความปั่นป่วนมากขึ้น จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มและเอทิลแอสีเตทภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง
2. ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆต่อผลได้ของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง

## 1.3 ขอบเขตงานวิจัย

ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทิลแอสีเตทภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเตทต่อน้ำมันปาล์ม 10:1-40:1 ความดัน 20 เมกะพาสคัล และขนาดของอะลูมินาบอลที่ใช้ในเครื่องปฏิกรณ์

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มและเอทิลแอสีเตทภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง และเชื้อเพลิงที่ได้มีสมบัติทางเชื้อเพลิงที่เหมาะสม

## 1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มในเอทิลแอสีเตทภาวะเหนือวิกฤต
2. ศึกษาวิธีการทดลองการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง และจัดหาสารเคมี ได้แก่
  - น้ำมันปาล์มโอเลอิน
  - เอทิลแอสีเตท (Ethyl acetate)
  - อะลูมินาบอล (Alumina ball)
3. ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆต่อการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทิลแอสีเตทภาวะเหนือวิกฤต ได้แก่
  - อุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส
  - อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเตทต่อน้ำมันปาล์ม 10:1-40:1
  - ขนาดอะลูมินาบอลในการบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์เบตนิ่งแบบต่อเนื่อง
4. วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทิลแอสีเตทภาวะเหนือวิกฤต
  - วิเคราะห์หาค่าองค์ประกอบของเชื้อเพลิงชีวภาพ โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph: GC)

5. ศึกษาสมบัติทางเชิงเปลืองของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้ เช่น

- ความหนืด วิธีทดสอบ ASTM D445
- ความหนาแน่น วิธีทดสอบ ASTM D1298
- อุณหภูมิการกลั่น วิธีทดสอบ ASTM D6751
- ดัชนีซีเทน วิธีทดสอบ ASTM D613
- จุดไหลเท วิธีทดสอบ ASTM D6751
- จุดวาบไฟ วิธีทดสอบ ASTM D93
- ปริมาณซัลเฟอร์ วิธีทดสอบ ASTM D543
- ค่ากากถ่าน วิธีทดสอบ ASTM D4530
- ค่าซีเทน วิธีทดสอบ ASTM D6890
- ค่าเถ้าซัลเฟต ASTM D874
- ปริมาณน้ำ วิธีทดสอบ ASTM D6304 A
- ปริมาณสารปนเปื้อนทั้งหมด วิธีทดสอบ EN 12662
- ค่าการกัดกร่อน วิธีทดสอบ ASTM D130
- ค่ากรด วิธีทดสอบ ASTM D664
- ค่าไอโอดีน วิธีทดสอบ EN 14111
- จุดขุ่น วิธีทดสอบ ASTM D5771
- จุดจุดตันไส้กรองที่อุณหภูมิต่ำ วิธีทดสอบ D3671
- ปริมาณเมทานอล วิธีทดสอบ EN14110
- เสถียรภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน วิธีทดสอบ EN15751

6. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการวิจัย และเขียนวิทยานิพนธ์



## บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.1 ทฤษฎี

ในปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานภายในประเทศเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องจึงต้องมีการนำเข้าเชื้อเพลิงปิโตรเลียมจากต่างประเทศเป็นจำนวนมาก ดังนั้นเพื่อบรรเทาปัญหาที่เกิดขึ้นการพัฒนาพลังงานทดแทนที่ผลิตได้ภายในประเทศจึงเป็นทางออกที่ดีในการช่วยลดการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงจากต่างประเทศ ซึ่งปัจจุบันการส่งเสริมและสนับสนุนการพัฒนาพลังงานทดแทนโดยใช้ผลผลิตทางการเกษตรในการผลิตเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพกำลังเป็นที่สนใจ เนื่องจากเป็นแหล่งวัตถุดิบที่มีอยู่มากในประเทศ อีกทั้งสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพยังมีความใกล้เคียงกับน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ในปัจจุบันจึงทำให้สามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์โดยไม่ต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์มากนัก

### 2.2 ไบโอดีเซล [9,10]

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่ได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันเมล็ดเรพ น้ำมันทานตะวัน เป็นต้น มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ทำให้เกิดความเสียหายต่อเครื่องยนต์และให้การเผาไหม้ที่สมบูรณ์ ไบโอดีเซลสามารถแบ่งได้ตามประเภทของน้ำมันที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตแบ่งออกเป็น 3 ประเภทดังนี้

#### 2.2.1 น้ำมันพืช

น้ำมันพืช เช่น น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง เป็นต้น สามารถนำมาใช้กับเครื่องยนต์ได้โดยตรงโดยไม่ต้องผสมสารเคมีอื่นๆ ข้อดีของน้ำมันประเภทนี้คือ มีราคาถูก แต่ข้อเสียคืออาจส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเครื่องยนต์ เช่น ปัญหาเครื่องสะดุดเนื่องจากความหนืดที่สูงกว่าน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากเชื้อเพลิงฟอสซิล เป็นต้น

#### 2.2.2 ไบโอดีเซลแบบลูกผสม

จากปัญหาความหนืดที่สูงของไบโอดีเซลประเภทแรกทำให้มีการพัฒนาไบโอดีเซลลูกผสมโดยการปรับปรุงสมบัติของน้ำมันให้มีความใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากขึ้น โดยการผสมน้ำมันก๊าดหรือน้ำมันดีเซลกับน้ำมันพืชซึ่งทำให้น้ำมันประเภทนี้มีความหนืดต่ำกว่าน้ำมันประเภทแรก แต่ข้อเสียของน้ำมันประเภทนี้คือ เมื่อนำไปใช้กับเครื่องยนต์ในกรณีอากาศเย็นอาจส่งผลให้เครื่องยนต์สตาร์ทติดยาก

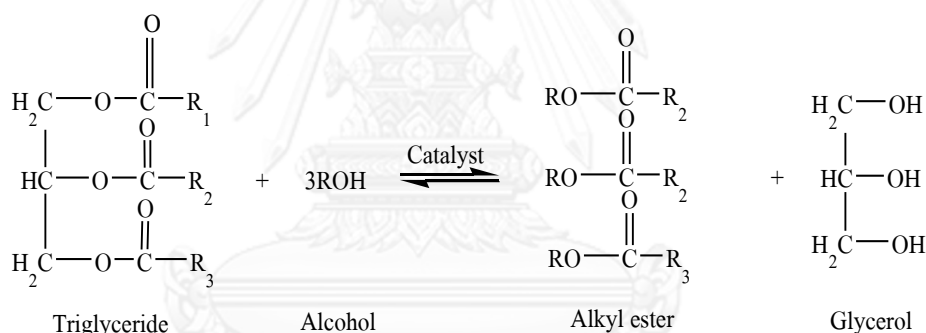
### 2.2.3 ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์

เป็นไบโอดีเซลที่ผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification reaction) โดยทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ซึ่งอาจมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดหรือเบสร่วมด้วย ข้อดีของน้ำมันประเภทนี้ คือ เป็นเชื้อเพลิงที่มีคุณสมบัติเหมือนกับน้ำมันดีเซลมากที่สุดทำให้ไม่มีปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์ สามารถนำไปเติมในเครื่องยนต์ดีเซลได้ทุกชนิดแต่ข้อเสียคือราคาน้ำมันค่อนข้างแพงเนื่องจากต้นทุนที่สูงในการผลิต

## 2.3 ปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์

### 2.3.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification reaction)

เป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์เพื่อเปลี่ยนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมันหรือไขมันสัตว์ให้อยู่ในรูปโมเลกุลแอลคิลเอสเทอร์ (Alkyl ester) และกลีเซอรอล แสดงดังรูปที่ 2.1



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบ่งออกเป็น 2 วิธี คือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

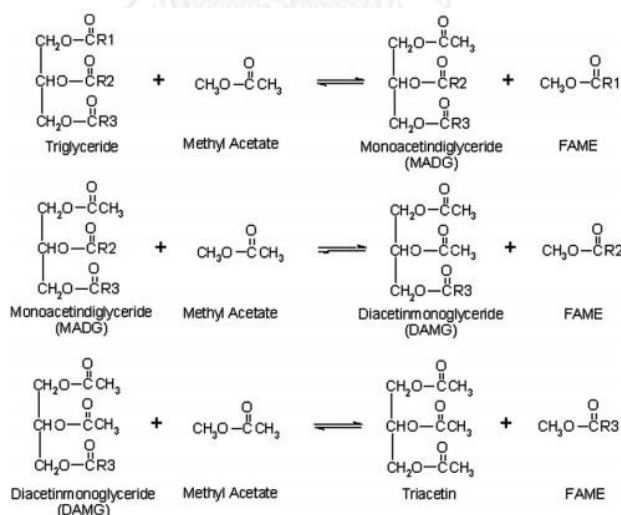
กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 ประเภท ประเภทแรกคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้นมีทั้งชนิดที่เป็นกรดและเบส เช่น กรดซัลฟิวริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ เป็นต้น ข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นและปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดีเนื่องจากเป็นวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น แต่ข้อเสียคือต้องมีการล้างในขั้นตอนสุดท้ายทำให้กระบวนการมีความยุ่งยากและสูญเสียผลิตภัณฑ์เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มีความยุ่งยากในการแยกผลิตภัณฑ์ ดังนั้นจึงได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่สองคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ คือสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจาก

ผลิตภัณฑ์ได้ง่ายและสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้อีกครั้ง ประเภทสุดท้ายคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์ ตัวเร่งประเภทนี้ได้มาจากจุลินทรีย์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ ข้อดีของการผลิตไบโอดีเซลจากตัวเร่งประเภทนี้คือ เป็นกระบวนการที่ใช้สารเคมีน้อย ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิห้องและง่ายต่อการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ แต่ข้อจำกัดคือการใช้เอนไซม์ใช้ต้นทุนในการผลิตสูง

นอกจากการผลิตที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังมีการผลิตอีกวิธีหนึ่งคือ การผลิตโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งทำในของไหลภาวะเหนือวิกฤต ปฏิกิริยาเกิดที่อุณหภูมิและความดันสูงกว่าจุดวิกฤตของสารผสม วิธีดังกล่าวสามารถแก้ปัญหาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ดี เนื่องจากไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย ขั้นตอนในกระบวนการผลิตไม่ยุ่งยาก อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงและระยะเวลาในการผลิตสั้นกว่าเมื่อเทียบกับวิธีทั่วไป

### 2.3.2 ปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชัน (Interesterification reaction)

เป็นปฏิกิริยาแลกเปลี่ยนหมู่เอสเทอร์ระหว่างหมู่เอสเทอร์ในไตรกลีเซอไรด์กับคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์เพื่อให้ได้หมู่เอสเทอร์ใหม่ ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือไบโอดีเซลและผลพลอยได้คือ ไตรแอซีทิลกลีเซอรอล หรือไตรแอซีติน แสดงดังรูปที่ 2.2 ซึ่งไตรแอซีตินสามารถเป็นสารเติมแต่งในน้ำมันดีเซล ช่วยทำให้สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของเชื้อเพลิงชีวภาพดีขึ้น [11]



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชัน

ตัวอย่างของปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชันที่มีการใช้อย่างแพร่หลาย คือการทำปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทิลแอซีเตต แต่เมทิลแอซีเตตไม่เสถียรที่อุณหภูมิสูงสามารถสลายตัวกลายเป็นเมทานอลและกรดแอซีติกได้ เมทานอลที่เกิดขึ้นสามารถทำปฏิกิริยากับไตรแอซีติน ไดแอซีติน และโมโนแอซีตินผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้แสดงดังสมการที่



ดังนั้นการนำเมทิลเอซีเทตมาใช้ในกระบวนการผลิตจึงควรควบคุมอุณหภูมิให้เหมาะสมเพื่อลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นได้

## 2.4 วัตถุดิบในการผลิต [12]

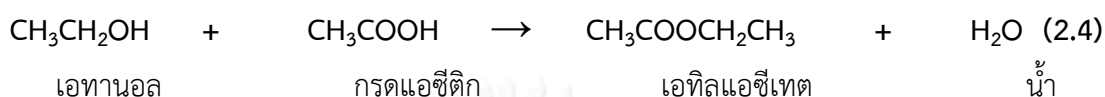
### 2.4.1 ปาล์มน้ำมัน

ปาล์มน้ำมันมีการปลูกมากในหลายประเทศและปลูกมากในพื้นที่ภาคใต้ของประเทศไทย โดยเฉพาะจังหวัดชุมพร กระบี่ ตรัง สงขลา สุราษฎร์ธานี เป็นต้น ปาล์มน้ำมันเป็นพืชยืนต้นขนาดใหญ่ให้น้ำมันได้มากกว่าน้ำมันชนิดอื่นและมีต้นทุนการผลิตที่ต่ำกว่าโดยสามารถให้น้ำมันได้ 2 ชนิดคือ น้ำมันในเมล็ดปาล์ม และน้ำมันปาล์ม ในการผลิตน้ำมันปาล์มต้องผ่านกระบวนการหลายกระบวนการเพื่อให้น้ำมันที่ได้มีความบริสุทธิ์ซึ่งน้ำมันปาล์มที่ได้จะนำมาเป็นวัตถุดิบที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมทั้งในด้านอุปโภคบริโภคสำหรับการนำน้ำมันปาล์มมาผลิตเป็นไบโอดีเซลนั้น เป็นที่นิยมมากในปัจจุบันเนื่องจากแหล่งวัตถุดิบที่มีอยู่มากและเชื้อเพลิงที่ได้จากการผลิตเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดเหมาะสมสำหรับเครื่องยนต์ดีเซล จึงสามารถผสมกับน้ำมันดีเซลได้ถึงร้อยละ 20 (B20) โดยไม่ก่อปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์ นอกจากนี้ผลผลิตของปาล์มยังเก็บได้ง่ายเนื่องจากผลจะสุกพร้อมกันจึงสามารถเก็บได้ทีละทั้งทะลาย และข้อดีของต้นปาล์มคือมีอายุถึง 25 ปี โดยเริ่มให้ผลผลิตตั้งแต่ปีที่ 4 จนเรื่อยไปสูงสุดจนถึงปีที่ 11 จากนั้นก็ลดลงมา จึงทำให้ปาล์มเป็นวัตถุดิบที่น่าสนใจและเป็นแหล่งวัตถุดิบที่ไม่ขาดแคลนในประเทศไทย

### 2.4.2 เอทิลเอซีเทต (Ethyl acetate)

เพื่อลดปัญหาแก๊สเซอร์โวลที่เพิ่มขึ้น ปัจจุบันจึงมีการพัฒนาการใช้คาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ เช่น เมทิลเอซีเทต เอทิลเอซีเทต เป็นต้น แทนการใช้แอลกอฮอล์โดยผลิตผ่านกระบวนการอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชัน ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้คือไบโอดีเซลและผลพลอยได้คือไตรเอซีตินแทนที่แก๊สเซอร์โวล ไตรเอซีตินมีสมบัติเป็นสารเติมแต่งในน้ำมันไบโอดีเซลให้มีคุณภาพดีขึ้น เช่น จุดไหลเท จุดขุ่น เป็นต้น

เอทิลแอสีเทตเป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทเอสเทอร์ที่มีสูตรเคมีเป็น  $\text{CH}_3\text{-COO-CH}_2\text{-CH}_3$  สังเคราะห์ได้จากเอทานอลและกรดแอสีติกผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิห้อง โดยมีกรดซัลฟิวริก ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.4 เอทิลแอสีเทตมีลักษณะเป็นของเหลวใสไม่มีสี มีกลิ่นไม่รุนแรง และมีความเป็นพิษต่ำ ในอุตสาหกรรมนิยมนำมาผลิตน้ำยาล้างเล็บและใช้เป็นตัวทำละลาย สำหรับสมบัติทั่วไปของเอทิลแอสีเทตแสดงดังตารางที่ 2.1



ตารางที่ 2.1 สมบัติเบื้องต้นของเอทิลแอสีเทต

สมบัติ	สมบัติ
สูตรโครงสร้างทางเคมี	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$
น้ำหนักโมเลกุล (kg/kmol)	88.11
จุดเดือด ( $^{\circ}\text{C}$ )	77.1
จุดหลอมเหลว ( $^{\circ}\text{C}$ )	-83.6
อุณหภูมิวิกฤต ( $^{\circ}\text{C}$ )	250
ความดันวิกฤต (MPa)	3.9
ความหนาแน่นของของเหลว ( $\text{g/cm}^3$ )	0.897
เอนทาลปีในการละลาย (kJ/kmol)	10.48
เอนทาลปีในการระเหย (kJ/kmol)	31.94

## 2.5 อะลูมินาบอล (Alumina ball)

อะลูมินาบอลส่วนใหญ่นิยมนำมาใช้ในงานในอุตสาหกรรมเซรามิค วัสดุทนความร้อน ตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาและยังถูกนำมาใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมปิโตรเลียม อุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมเคมี และการผลิตแก๊สธรรมชาติ เป็นต้น เนื่องจากสมบัติของอะลูมินาบอลสามารถทนกรด ต่าง และตัวทำละลายอินทรีย์ได้ดี รวมทั้งสามารถทนความร้อนและความดันได้สูง อีกทั้งยังช่วยให้การกระจายตัวของของเหลวและแก๊สมีการกระจายตัวที่ดีขึ้นเช่นกัน

ตารางที่ 2. 2 สมบัติเบื้องต้นของอะลูมินาบอล

สมบัติ	
ความหนาแน่นรวม ( $\text{g/cm}^3$ )	1350
ความต้านทานกรด (%)	>98
ความต้านทานด่าง (%)	>80
ความต้านทานอุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )	>250
ค่าการนำความร้อน ( $\text{w/m}^2 \cdot \text{k}$ )	0.9-1.0
ค่าการขยายตัวเนื่องจากความร้อน @ $500^{\circ}\text{C}$ (%)	0.2
ค่าความร้อนจำเพาะ ( $\text{j/kg}$ )	628-837
อุณหภูมิสูงสุดในการใช้งาน ( $^{\circ}\text{C}$ )	1050
ความหนาแน่นจำเพาะ ( $\text{kg/m}^3$ )	2300

## 2.6 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤต

### 2.6.1 อุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิให้สูงกว่าจุดวิกฤตของสารผสมส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาอย่างมาก เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิจะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นส่งผลให้ร้อยละผลได้เพิ่มสูงขึ้น แต่อุณหภูมิที่สูงเกินไปอาจทำให้เกิดการสลายตัวของความร้อนของกรดไขมันไม่อิ่มตัวในน้ำมันขณะทำปฏิกิริยาได้ส่งผลให้ร้อยละผลได้ลดลง

### 2.6.2 อัตราส่วนโดยโมล

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างตัวทำละลายและน้ำมันตามปริมาณสารสัมพันธ์ (Stoichiometry) คือ 3:1 ดังนั้นการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างตัวทำละลายและน้ำมันให้มากเกินไปจะส่งผลให้ร้อยละผลได้เพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสของสารผสมทั้งสองชนิด ทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเดินหน้าไปทางผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น โดยโมเลกุลของตัวทำละลายจะล้อมรอบโมเลกุลของน้ำมันได้มากขึ้น ทำให้การเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันและตัวทำละลายเกิดได้ดีขึ้น

### 2.6.3 เวลาในการทำปฏิกิริยา

จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่า การเพิ่มช่วงระยะเวลาจะส่งผลให้สารผสมทั้งสองชนิดเกิดการสัมผัสกันได้นานขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์และทำให้ร้อยละผลได้เพิ่มสูงขึ้นและจะเริ่มคงที่เมื่อเข้าใกล้จุดสมดุล จากงานวิจัยของ Tan และคณะ [13] ได้ทำการศึกษาผลของเวลาในช่วงเวลาการทำปฏิกิริยาที่ 15-75 นาที ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของเมทิลแอซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 15 นาที ถึง 60 นาที ร้อยละผลได้เพิ่มสูงขึ้น อย่างไรก็ตามการใช้เวลาที่นานเกินไปที่อุณหภูมิสูงอาจส่งผลให้ร้อยละผลได้ลดลงได้เนื่องจากการสลายตัวของผลิตภัณฑ์

### 2.6.4 ความแรงการผสมของสารตั้งต้น

ความแรงการผสมของสารตั้งต้นเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญ การกวนผสมที่ดีจะช่วยให้การสัมผัสกันระหว่างสารผสมนั้นเกิดได้ดีขึ้นและช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้นโดยส่วนใหญ่การกวนผสมของสารอาจทำได้โดยการเขย่าหรือใช้ใบกวนในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ และการใส่เครื่องกวนในท่อ (Static mixer) หรือ การใส่ตัวสุบรจลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อซึ่งช่วยเพิ่มความแรงในการผสมของสารผสมให้สูงขึ้น

## 2.7 เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล [14]

เครื่องปฏิกรณ์ในกระบวนการผลิตสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ แบบต่อเนื่องและแบบไม่ต่อเนื่อง ซึ่งในแต่ละกระบวนการมีลักษณะเฉพาะตัวที่ต่างกันออกไปดังนี้

### 2.7.1 กระบวนการผลิตแบบไม่ต่อเนื่อง

เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (Batch reactor) เป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่สารตั้งต้นทั้งหมดจะถูกนำไปใส่เครื่องปฏิกรณ์ในขั้นตอนแรก และดำเนินการผลิตในระบบปิดจนกระทั่งปฏิกิริยาเสร็จสิ้น เครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ให้ร้อยละการเปลี่ยนที่สูง เหมาะสำหรับการผลิตในปริมาณน้อย ถ้าต้องการผลิตในปริมาณมากอาจไม่เหมาะสมเนื่องจากหลังจากการใช้งานต้องมีการปิด-เปิดเครื่องปฏิกรณ์และทำความสะอาดซึ่งสิ้นเปลืองเวลาและค่าใช้จ่าย

### 2.7.2 กระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง

#### 2.7.2.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Plug flow reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรม มีทั้งเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลเดี่ยวและเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลขนานหลายท่อต่อกัน ซึ่งโครงสร้างของเครื่องปฏิกรณ์จะ

ลักษณะคล้ายกับเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน โดยทั่วไปเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหลถูกใช้มากสำหรับการเกิดปฏิกิริยาแบบแก๊สเฟส โดยสารตั้งต้นป้อนทางขาเข้าของเครื่องปฏิกรณ์อย่างต่อเนื่อง และผลิตภัณฑ์ที่ได้จะไหลออกมาทางขาออก ภายในเครื่องปฏิกรณ์ความเข้มข้นของสารทำปฏิกิริยาจะเปลี่ยนแปลงอย่างต่อเนื่อง ทำให้ยากต่อการควบคุมอุณหภูมิภายในท่อให้เท่ากันตลอดแนวยาว จึงมักเกิดการกระจายอุณหภูมิตามแนวยาว แต่ข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์ประเภทนี้คือใช้งานง่ายและให้ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ต้องการเป็นจำนวนมาก

#### 2.7.2.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (Fixed bed reactor)

เป็นเครื่องปฏิกรณ์สำหรับเกิดปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous reaction) ซึ่งปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับน้ำหนักรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา การไหลในเครื่องปฏิกรณ์เป็นแบบท่อไหลสามารถให้ร้อยละการเปลี่ยนสูงและระยะเวลาการสัมผัสกันระหว่างของไหลสามารถเปลี่ยนแปลงได้จึงเหมาะกับปฏิกิริยาที่ช้าจนถึงเร็ว ซึ่งเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งสามารถแยกตามการถ่ายเทความร้อนออกเป็น แบบแอดเดียแบติก (Adiabatic) แบบแลกเปลี่ยนความร้อนภายในตัวและแบบแลกเปลี่ยนความร้อนภายนอก

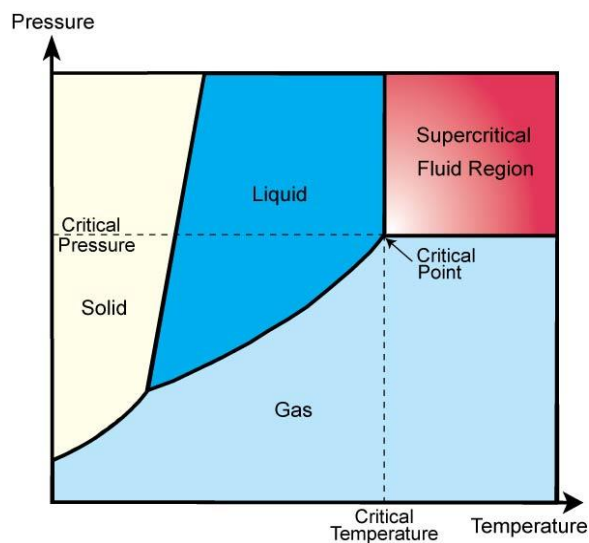
#### 2.7.2.3 เครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบถังกวน (Continuous stirred reactor)

เครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนที่นิยมใช้มากในอุตสาหกรรมมีสองชนิดคือเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนต่อเนื่องและแบบถังกวนหลายชั้น ซึ่งภายในเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองชนิดจะมีใบกวนช่วยให้ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีอุณหภูมิและความเข้มข้นเท่ากันตลอด การถ่ายเทความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ทำได้โดยการติดตั้งแจ็กเก็ตบริเวณรอบถังหรือใช้คอยล์ติดตั้งภายในถัง แล้วทำการส่งไอน้ำหรือน้ำหล่อเย็นเป็นตัวกลางถ่ายเทความร้อนภายในแจ็กเก็ตหรือคอยล์ ข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์นี้คือง่ายต่อการควบคุมอุณหภูมิ แต่ข้อเสียคือค่าการเปลี่ยนของสารตั้งต้นต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์จะมีค่าน้อยสุดเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาไหลต่อเนื่อง

## 2.8 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต

ของไหลภาวะเหนือวิกฤตคือของไหลที่ภาวะความดันและอุณหภูมิเกินจุดวิกฤต (Critical point) ของสาร ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติอยู่ระหว่างของเหลวและแก๊ส เช่น มีความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลว แต่ความหนืดใกล้เคียงกับแก๊สเป็นต้น





รูปที่ 2.3 ไดอะแกรมแสดงภาวะของสารที่ความดันและอุณหภูมิต่างกัน [48]

ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของของไหลที่สถานะต่างๆ

สมบัติทางกายภาพ	ความหนาแน่น (g/ml)	ความหนืด (g/cm.s)	สัมประสิทธิ์การแพร่ (cm <sup>2</sup> /s)
แก๊ส	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-1</sup>
ของเหลว	1	10 <sup>-2</sup>	10 <sup>-6</sup>
ของไหลเหนือวิกฤต	0.2-0.9	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-3</sup>

สารแต่ละชนิดมีจุดวิกฤต (Critical point) ที่แตกต่างกัน เช่น จุดวิกฤตของน้ำอยู่ที่ 374.15 องศาเซลเซียสและ 22.12 เมกะพาสคัล ในขณะที่จุดวิกฤตของเอทิลแอลกอฮอล์เท่ากับ 350.3 องศาเซลเซียสและ 3.9 เมกะพาสคัล ซึ่งในการนำไปใช้งานในกระบวนการต่างๆ ควรพิจารณาถึงสมบัติของสารแต่ละชนิดเพื่อความเหมาะสมในการนำไปใช้งาน ตัวอย่างจุดวิกฤตของสารเคมีบางชนิดแสดงดังตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2. 4 จุดวิกฤตของสารชนิดต่างๆ [15]

สารเคมี	$T_c$ ( $^{\circ}\text{C}$ )	$P_c$ (MPa)
มีเทน (Methane)	-82.6	4.6
อีเทน (Ethane)	32.3	4.88
คาร์บอนไดออกไซด์ (Carbon dioxide)	31.3	7.29
เมทานอล (Methanol)	239.6	8.09
เอทานอล (Ethanol)	240.9	6.14
แอซีโตน (Acetone)	235.1	4.7
น้ำ (Water)	374.3	22.12
เอทิลแอซีเทต (Ethyl acetate)	350.3	3.9

จากตารางที่ 2.4 แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตของเอทิลแอซีเทตเท่ากับ 350.3 องศาเซลเซียส และ 3.9 เมกะพาสคัล ดังนั้นการนำไปใช้ในปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชันที่ภาวะเหนือวิกฤตอุณหภูมิที่ใช้จึงควรมีอุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตเพื่อให้การทำปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชันในเอทิลแอซีเทตภาวะเหนือวิกฤตเกิดได้ดี ซึ่งข้อดีของการทำปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤตนั้นคือ ขอบเสียจากกระบวนการมีน้อย และผลิตภัณฑ์เกิดได้สูงขึ้น แต่ข้อเสียของกระบวนการนี้คือ เครื่องมือที่ใช้ในการผลิตมีราคาแพงและการใช้อุณหภูมิและความดันสูงต้องมีการควบคุมอย่างรัดกุมเพื่อความปลอดภัย

## 2.9 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในของไหลภาวะเหนือวิกฤต [4]

แบ่งได้ 2 แบบ คือ แบบขั้นตอนเดียว (Single step) และ แบบสองขั้นตอน (Two-step)

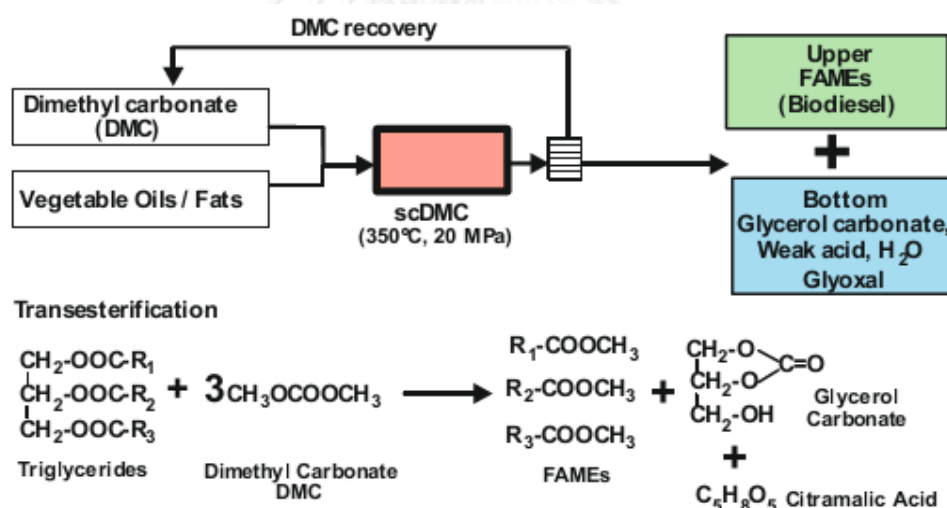
### 2.9.1 แบบขั้นตอนเดียว (Single step supercritical fluid processes for non-catalytic biodiesel synthesis)

#### 2.9.1.1 แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Alcohols)

การผลิตไบโอดีเซลโดยแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตเป็นวิธีเริ่มแรกที่ใช้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตในการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากการทำปฏิกิริยาไม่ซับซ้อน [16] มีงานวิจัยมากมายที่ศึกษาถึงปัจจัยที่มีผลต่อการทำปฏิกิริยาในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต [17] พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงเกินจุดวิกฤตจะส่งผลต่อค่าคงที่ไดอิเล็กตริกลดลงทำให้การรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันของน้ำมันพืชและแอลกอฮอล์เกิดได้ดีขึ้น ส่งผลให้อัตราเกิดปฏิกิริยาและร้อยละของผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้น [18] ซึ่งแอลกอฮอล์ที่นำมาใช้ส่วนใหญ่ คือ เมทานอลและเอทานอล

### 2.9.1.2 ไดมethylคาร์บอเนตภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical dimethyl carbonate)

งานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตให้ร้อยละเอสเทอร์ที่สูงแต่ข้อเสียคือกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตมีจำนวนมาก ดังนั้นจึงทำให้มีการพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลในไดเมทิลคาร์บอเนตภาวะเหนือวิกฤต (Dimethyl carbonate) โดยจุดวิกฤตของไดเมทิลคาร์บอเนตคือ อุณหภูมิ 274.9 องศาเซลเซียสและความดัน 4.6 เมกะพาสคัล [1, 19, 20] จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าวิธีดังกล่าวจะทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับไดเมทิลคาร์บอเนตให้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซลและกลีเซอรอลคาร์บอกซีเลต (Glycerol carboxylate) และกรดซิตรามาลิก (Citramalic acid) เป็นผลพลอยได้ ซึ่งกลีเซอรอลคาร์บอกซีเลตเป็นสารที่สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้มากกว่ากลีเซอรอล [21] อีกทั้งเชื้อเพลิงที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการนี้มีสมบัติทางเชื้อเพลิงตรงตามค่ามาตรฐานยกเว้นค่าความคงตัวการออกซิไดซ์ (Oxidation stability) ซึ่งปัญหาดังกล่าวสามารถแก้ไขได้โดยการเติมสารต้านการออกซิเดชันได้ (Antioxidant)

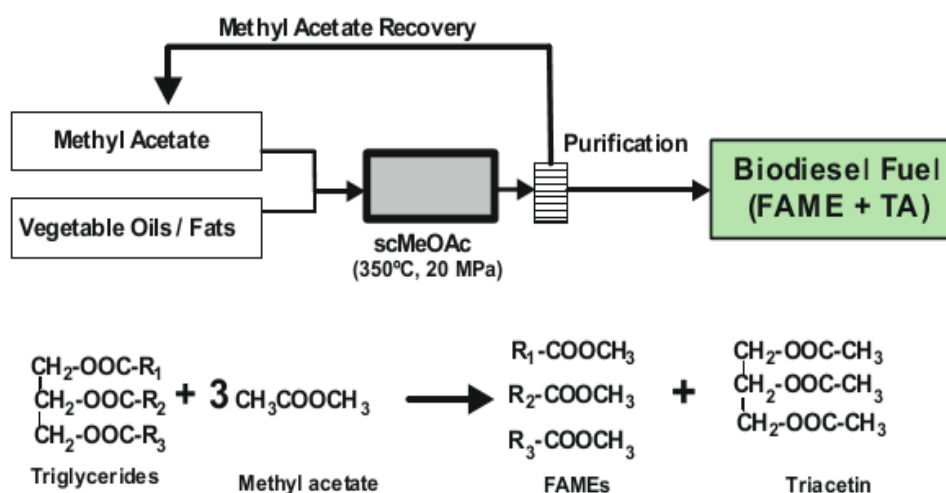


รูปที่ 2.4 การผลิตไบโอดีเซลในไดเมทิลคาร์บอเนตภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical dimethyl carbonate) [41]

### 2.9.1.3 คาร์บอกซีเลตเอสเทอร์ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical carboxylate esters)

เพื่อลดการเกิดกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นจากการใช้แอลกอฮอล์ในการผลิตไบโอดีเซล จึงทำให้มีการพัฒนากระบวนการใหม่โดยการใช้คาร์บอกซีเลตเอสเทอร์ภาวะเหนือวิกฤต [22] ซึ่งผลพลอยได้คือ ไตรแอซิดแทนที่กลีเซอรอล ซึ่งไตรแอซิดนี้มีสมบัติเป็นสารเติมแต่งไบโอดีเซลช่วยปรับปรุงจุดขุ่นและจุดไหลเทของไบโอดีเซล ซึ่งจากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ากระบวนการนี้ไม่เพียงแต่ช่วยปรับปรุงสมบัติเชื้อเพลิงให้ดีขึ้นแต่ยังสามารถลดกระบวนการแยกและกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ได้อีกด้วย จากงานวิจัยของ Saka และคณะ [11] ทำการศึกษาการทำปฏิกิริยาของคาร์บอกซีเลตเอสเทอร์ภาวะ

เหนือวิกฤตแต่ละชนิด คือ เมทิลแอซีเตต เอทิลแอซีเตต โพรพิลแอซีเตต บิวทิลแอซีเตต กับน้ำมัน เมล็ดเรพพบว่าการใช้คาร์บอกซีเลตเอสเทอร์ที่มีสายโซ่สั้นจะให้ร้อยละเอสเทอร์ที่สูงกว่า คาร์บอกซีเลตเอสเทอร์สายโซ่ยาว เนื่องจากคาร์บอกซีเลตเอสเทอร์สายโซ่สั้นการเข้าทำปฏิกิริยาจะ เกิดได้รวดเร็วกว่าทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ดี ส่งผลให้ร้อยละเอสเทอร์สูงขึ้น



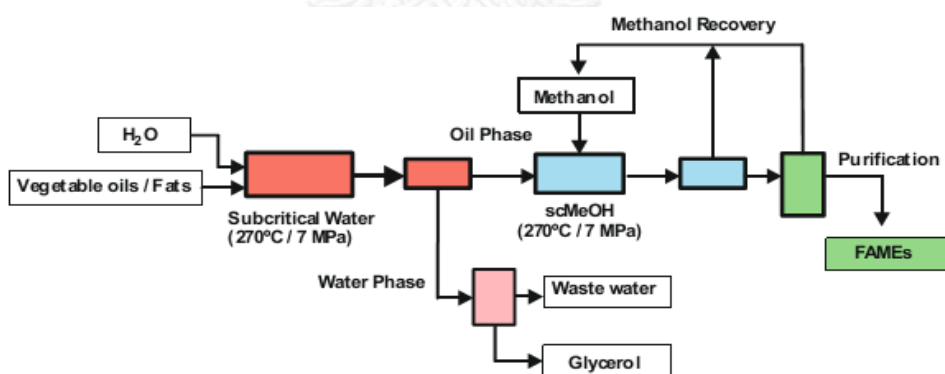
รูปที่ 2.5 การผลิตไบโอดีเซลในคาร์บอกซีเลตเอสเทอร์ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical Carboxylate Esters) [22]

### 2.9.2 แบบสองขั้นตอน (Two-step supercritical fluid process for non-catalytic biodiesel synthesis)

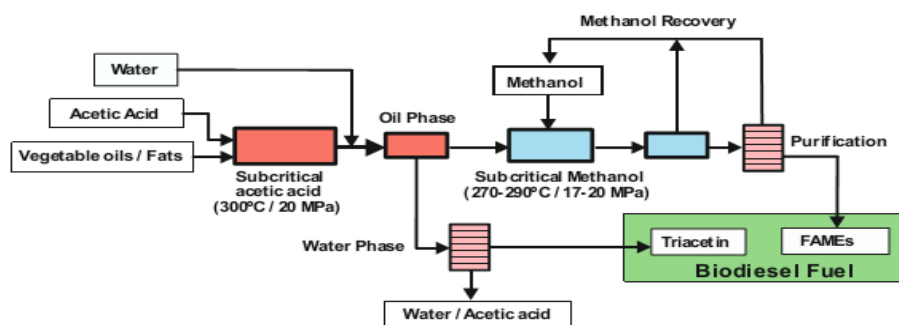
กระบวนการผลิตแบบสองขั้นตอนเป็นการพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลภาวะเหนือวิกฤตโดยการทำปฏิกิริยาที่ภาวะไม่รุนแรง ซึ่งสามารถแบ่งการทำปฏิกิริยาออกเป็นสองขั้นตอนคือ ขั้นตอนแรกเป็นขั้นตอนการไฮโดรไลซ์ (Hydrolysis) ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับน้ำซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้คือกรดไขมัน โดยกรดไขมันทั้งหมดถูกทำปฏิกิริยาต่อในขั้นตอนที่สองคือ ขั้นตอนเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) ของกรดไขมันทำให้ได้ไบโอดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ากระบวนการของ Saka-Dadan เป็นวิธีการเริ่มแรกในการผลิตไบโอดีเซลภาวะเหนือวิกฤตแบบสองขั้นตอน วิธีการนี้เริ่มแรกจะทำการศึกษาถึงสมบัติของน้ำภาวะใต้วิกฤต (Sub-critical condition) จากการทดลองพบว่าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของน้ำจะลดลงจาก 80 เป็น 31 ที่อุณหภูมิ 225 องศาเซลเซียสความดัน 10 เมกะพาสคัล และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลงเหลือ 6 ที่อุณหภูมิวิกฤตของน้ำ 374.15 องศาเซลเซียส และความดันวิกฤตของน้ำ 22.1 เมกะพาสคัล [23] จากการทดลองแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มอุณหภูมิและความดันจะส่งผลต่อการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก ซึ่งการลดลงของค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะช่วยให้การเข้าผสมกันระหว่างน้ำมันและน้ำเกิดปฏิกิริยาได้ดี หลังจาก

นั้นไตรกลีเซอไรด์กับน้ำจะทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะแยกชั้นเป็นสองส่วนโดยส่วนด้านบนจะเป็นกรดไขมันและส่วนด้านล่างเป็นน้ำและกลีเซอรอล ซึ่งกรดไขมันที่ได้จะถูกนำมาทำปฏิกิริยาต่อในขั้นตอนต่อมาคือ การทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันในกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขั้นตอนนี้คือไบโอดีเซล

นอกจากนี้ มีงานวิจัยที่เสนอกระบวนการแบบสองขั้นตอนสำหรับการผลิตไบโอดีเซล โดยการใช้กรดแอสติก (Acetic acid) เป็นสารตั้งต้น [20] โดยจุดวิกฤตของกรดแอสติกคือที่อุณหภูมิ 317 องศาเซลเซียส และความดัน 5.80 เมกะพาสคัล ในขั้นตอนแรกเป็นขั้นตอนการไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ที่ภาวะใต้วิกฤตของกรดแอสติกโดยไตรกลีเซอไรด์ถูกไฮโดรไลซ์เป็นกรดไขมันที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียสและความดัน 20 เมกะพาสคัล ซึ่งจะได้กรดไขมันร้อยละ 91 และไตรเอซิดินร้อยละ 85 หลังจากทำปฏิกิริยา 30 นาที ดังแสดงในสมการที่ 2.5 หลังจากนั้นกรดไขมันจะทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 17 เมกะพาสคัล สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ปริมาณเอสเทอร์ร้อยละ 97 หลังจากทำปฏิกิริยา 15 นาที แสดงในสมการที่ 2.6



รูปที่ 2.6 การผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤตแบบสองขั้นตอนโดยวิธี Saka-Dadan [42]



รูปที่ 2.7 การผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤตแบบสองขั้นตอนโดยการใช้กรดอะซีติก [43]

### 2.9.3 ข้อดีของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤตแบบไม่ใช้แอลกอฮอล์ [24]

จากบทความที่กล่าวมาการพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤตโดยไม่ใช้แอลกอฮอล์ เช่น คาร์บอกซิลเอสเทอร์ภาวะเหนือวิกฤตและไดเมทิลคาร์บอเนตภาวะเหนือวิกฤต สามารถลดการเกิดกลีเซอรอลได้ อีกทั้งยังให้ผลพลอยได้คือไตรแอซิดินและกลีเซอรอลคาร์บอเนต ซึ่งข้อดีของกระบวนการดังกล่าวสามารถวิเคราะห์ได้จากพลังงานทั้งหมดที่ใช้ในกระบวนการ และประโยชน์ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในการนำไปใช้งาน โดยตารางที่ 2.5 และตารางที่ 2.6 แสดงถึงภาวะที่เหมาะสมและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในการผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤตแบบขั้นตอนเดียวและแบบสองขั้นตอน ตามลำดับ

ตารางที่ 2. 5 ภาวะที่เหมาะสมและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในการผลิตไบโอดีเซลในขั้นตอนเดียว

น้ำมันตั้ง ต้น/ตัวทำ ละลาย	T (°C)	P (MPa)	อัตราส่วน โดยโมล	เวลาใน การทำ ปฏิกิริยา (นาที)	เครื่อง ปฏิกรณ์	ร้อยละ การ เปลี่ยน สูงสุด	ผลิตภัณฑ์
น้ำมันเมล็ด เรพ/ไดเมทิล คาร์บอนेट	350	20	42	15	แบบ แบตช์	94	เมทิลเอสเทอร์ของ กรดไขมัน, กลีเซอรอล คาร์บอนेट และ กรดซิตรามาลิก
น้ำมัน ปาล์ม/ ไดเมทิล คาร์บอนेट	380	-	29	30	แบบ แบตช์	91	เมทิลเอสเทอร์ของ กรดไขมันและ กลีเซอรอลคาร์บอนेट
น้ำมัน เมล็ดเรพ/ เมทิลเอซี เทต	350	20	42	45	แบบ แบตช์	97	เมทิลเอสเทอร์ของ กรดไขมันและ ไตรเอซีติน
น้ำมัน ปาล์ม/ เมทิลเอซี เทต	390	-	30	59	แบบ แบตช์	97.6	เมทิลเอสเทอร์ของ กรดไขมันและ ไตรเอซีติน
น้ำมันมา คาบา/ เมทิลเอซี เทต	325	20	50	45	ต่อเนื่อง	83	เมทิลเอสเทอร์ของ กรดไขมันและ ไตรเอซีติน

ตารางที่ 2.6 ภาวะที่เหมาะสมและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในการผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอน

งานวิจัย	Saka และคณะ [43]	Saka และ Isayama [38]
วัตถุดิบ	น้ำมันเมล็ดเรพ	น้ำมันสบู่ดำ
สารที่ใช้ทำปฏิกิริยาในภาวะไต่วิกฤต	กรดแอสติค	น้ำ
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	300	270
ความดัน (เมกะพาสคัล)	20	27
เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	30	25
ผลิตภัณฑ์	กรดไขมันอิสระและไตรแอสติค	กรดไขมันอิสระและกลีเซอรอล
สารที่ใช้ทำปฏิกิริยาในภาวะเหนือวิกฤต	เมทานอล	ไดเมทิลคาร์บอเนต
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	270	300
ความดัน (เมกะพาสคัล)	17	9
เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	15	15
ผลิตภัณฑ์	เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันร้อยละ 97 และไตรแอสติค ร้อยละ 20	เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันร้อยละ 97 และกลีออกซอล

ในกระบวนการแบบขั้นตอนเดียว ไตรแอสติค (Triacetin) เป็นผลพลอยได้ที่มากจากการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ภาวะเหนือวิกฤตและกลีเซอรอลคาร์บอเนต (Glycerol carbonate) เป็นผลพลอยได้จากการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในไดเมทิลคาร์บอเนตภาวะเหนือวิกฤต ข้อดีของผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิดนี้คือสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้มาก โดยไตรแอสติคสามารถเป็นสารเติมแต่งในอุตสาหกรรมอาหาร และเป็นสารเติมแต่งในไบโอดีเซล ส่วนกลีเซอรอลคาร์บอเนต จะถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี เช่น เอทิลีนคาร์บอเนตหรือ พอลิเอทิลีนคาร์บอเนต ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์ เช่น พอลิเอสเทอร์ พอลิคาร์บอเนต พอลิยูรีเทน สารลดแรงตึงผิว และ น้ำมันหล่อลื่น [25] นอกจากนี้กลีเซอรอลคาร์บอเนตยังถูกนำมาใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบกลีไซด์อล (Glycidol) ซึ่งถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมพลาสติกและเครื่องสำอางอีกด้วย [26]

เมื่อพิจารณากระบวนการแบบสองขั้นตอนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้คือ ไตรแอสติคและกลีออกซอล (Glyoxal) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่ได้มากจากการทำปฏิกิริยาของกรดแอสติคภาวะไต่วิกฤตและน้ำภาวะไต่วิกฤต กลีออกซอลโดยทั่วไปสามารถนำมาใช้งานได้ทันทีเนื่องจากอยู่ในรูปสารละลาย



พร้อมใช้งาน สามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation) ของเอทีลีนไกลคอลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเงินหรือทองแดง กลีออกซอลสามารถใช้เป็นสารที่ทำให้เกิดการเชื่อมขวาง (Crosslinking agent) ในสิ่งทอเพื่อให้ผ้าที่ได้นุ่มขึ้นและยับน้อยลงนอกจากนี้ยังสามารถนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางได้เช่นกัน

เมื่อนำผลพลอยได้ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการมาเปรียบเทียบมูลค่า (ไตรแอซีติน กลีเซอรอล คาร์บอนเนต กลีออกซอล และกลีเซอรอล) พบว่ามูลค่าของไตรแอซีตินและกลีเซอรอลคาร์บอนเนตมีมูลค่าสูงกว่ากลีเซอรอลมาก เนื่องจากสามารถนำไปใช้งานได้กว้างขวางในอุตสาหกรรม ซึ่งข้อดีดังกล่าวทำให้การเลือกใช้กระบวนการผลิตที่ภาวะเหนือวิกฤตที่ไม่ใช่แอลกอฮอล์จึงเป็นทางเลือกที่น่าสนใจเนื่องจากสามารถให้มูลค่าของผลพลอยได้ที่สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้แอลกอฮอล์

## 2.10 ไตรแอซีติน (Triacetin)

ไตรแอซีตินเป็นสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นสารปรุงแต่งในการเติมแต่งอาหารและทำหน้าที่เป็นตัวทำละลายนอกจากนี้ยังถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมยาได้เช่นกัน ปัจจุบันไตรแอซีตินถูกนำมาใช้เป็นสารเติมแต่งในไบโอดีเซลเนื่องจากสามารถปรับปรุงสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำได้ดี [5,27] จากงานวิจัยของ Casas และคณะ [5] ได้ทำการศึกษาผลของการเติมไตรแอซีตินในเมทิลโอเลเอต หรือไบโอดีเซลจำลอง (Model biodiesel) พบว่าการเติมไตรแอซีตินจะช่วยให้จุดไหลเทสามารถลดลง 2 องศาเซลเซียสและเมื่อทำการศึกษาถึงความแตกต่างของน้ำมันในการผสมกับไตรแอซีตินที่ร้อยละ 20 พบว่าจุดไหลเทของไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันเมล็ดเรพลดลงถึง 9 องศาเซลเซียส และจุดไหลเทของไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มลดลง 3 องศาเซลเซียส ดังแสดงในตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 สมบัติเชิงกลของไบโอดีเซลจำลอง [5, 38]

สมบัติ	หน่วย	ASTM	EN14214	ไบโอดีเซล จำลอง	ร้อยละการเติมไตรแอส ซีตินสูงสุด
ความหนาแน่น (15 °C)	kg/m <sup>3</sup>		0.86- 0.90	0.914- 0.921	≤ร้อยละ10โดย น้ำหนัก
ความหนืด (40 °C)	mm <sup>2</sup> /s	1.9-6	3.5-5	4.2-4.6	≤ร้อยละ20โดย น้ำหนัก
จุดไหลเท	°C			10, -21 (พาล์ม, เมล์ดีเรพ)	
จุดวาบไฟ	°C	≥130	≥101	158-160	≤ร้อยละ20โดย น้ำหนัก
จุดจุดตันไส้กรองที่อุณหภูมิ ต่ำ	°C		≥-10, ≥0 (ฤดู หนาว, ฤดูร้อน)	11, -8 (พาล์ม, เมล์ดีเรพ)	≤ร้อยละ20โดย น้ำหนัก
ค่าซีเทน		≥47	≥51	48-53	≤ร้อยละ10โดย น้ำหนัก

## 2.11 การวิเคราะห์เชิงเศรษฐศาสตร์ของการผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤต

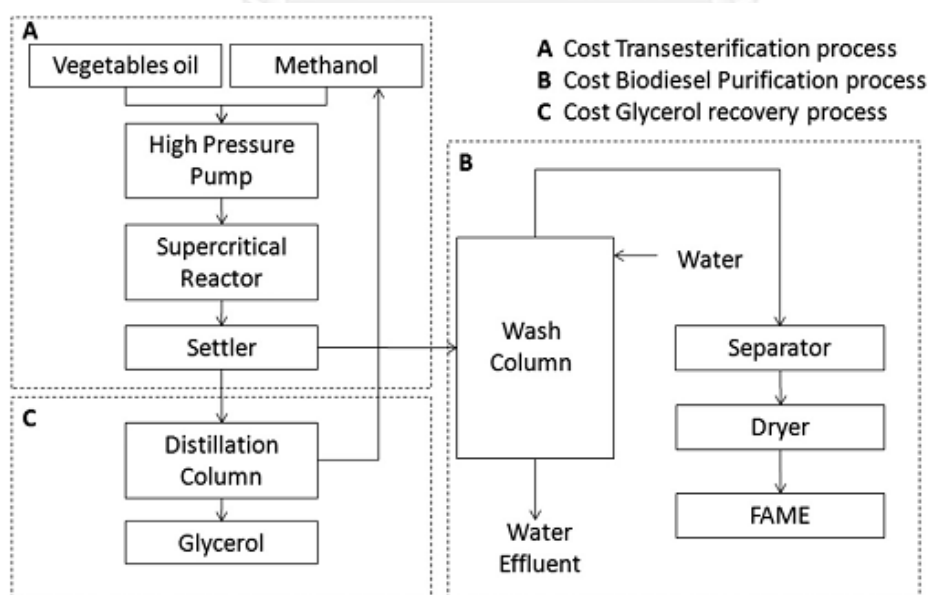
เป็นการวิเคราะห์เปรียบเทียบระหว่างกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้แอลกอฮอล์ เช่น เมทิลแอสซีเตตภาวะเหนือวิกฤต เป็นต้น เปรียบเทียบกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งการวิเคราะห์จะพิจารณาจากกระบวนการผลิต วัตถุดิบ และมูลค่าของผลพลอยได้

### 2.11.1 กระบวนการผลิต

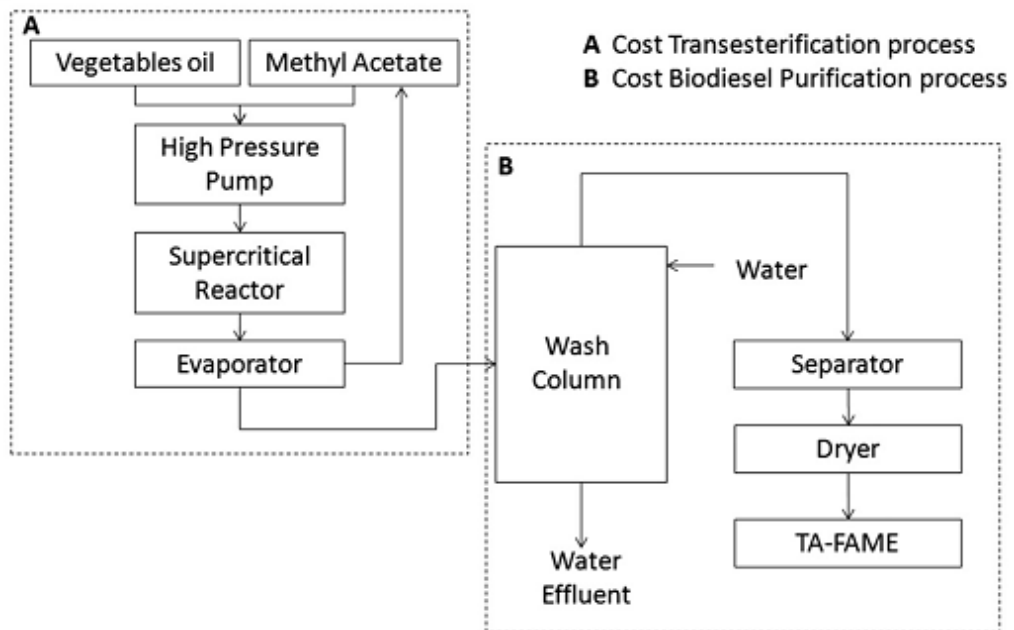
ในกระบวนการผลิตสำหรับการผลิตโดยเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (SCM) การผลิตแยกเป็นสามขั้นตอนคือ ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ขั้นตอนการทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์และขั้นตอนกระบวนการนำกลับกลีเซอรอล แสดงดังรูป 2.8 จะเห็นได้ว่าการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตต้องมีหน่วยแยกสารผสมและหอกลิ้น โดยหน่วยแยกสารผสมจะทำหน้าที่แยกสารผสมระหว่างเมทานอลและกลีเซอรอลกับเมทิลเอสเตอร์ของกรดไขมัน (FAME) ออกจากกัน ในขณะที่หอกลิ้นจะทำหน้าที่กลั่นแยกเมทานอลเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ [28, 29] แต่สำหรับการผลิตในเมทิลแอสซีเตตภาวะเหนือวิกฤต (SCMA) และการผลิตในไดเมทิลคาร์บอเนตภาวะเหนือวิกฤต

(SCDMC) จะไม่มีกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ โดยทั้งสองกระบวนการนี้ไม่จำเป็นต้องมีหน่วยแยกสารผสมเนื่องจากสารตั้งต้นที่เป็นเมทิลเอซีเตตและไดเมทิลคาร์บอเนตที่ปนในผลิตภัณฑ์สามารถแยกออกได้โดยให้ความร้อนในการระเหยสารออกเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้โดยแผนผังการผลิตแสดงดังรูป 2.9 – 2.10

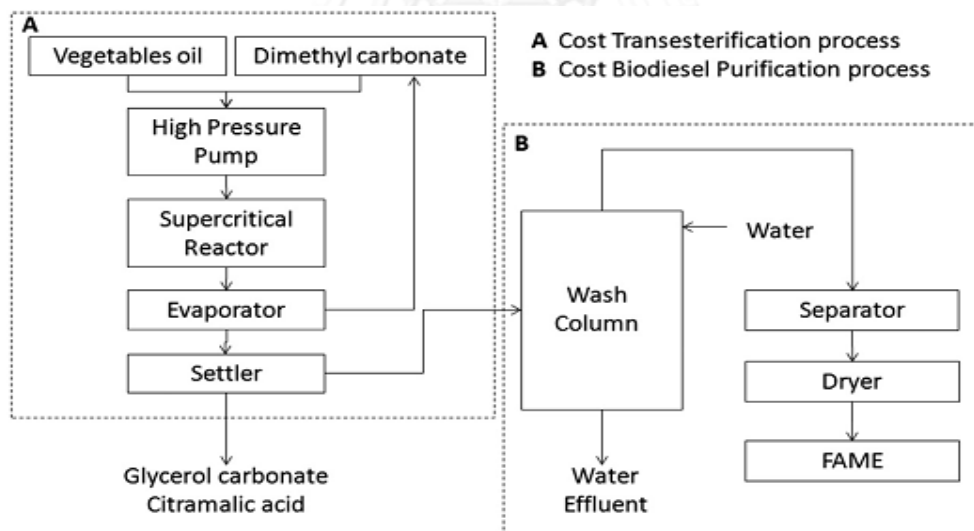
การผลิตในเมทิลเอซีเตตภาวะเหนือวิกฤตจะให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นไตรเอซีตินผสมกับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน จากการทดลองพบว่าไตรเอซีตินร้อยละ 20 ที่ปนมาในเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันจะช่วยปรับปรุงคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงได้ดีจึงทำให้ในกระบวนการนี้ไม่จำเป็นต้องมีการแยกผลพลอยได้ของผลิตภัณฑ์ ดังนั้นกระบวนการนี้จึงสามารถลดพลังงานในขั้นตอนการแยกผลพลอยได้ออกจากผลิตภัณฑ์ได้ และเมื่อทำการศึกษาถึงกระบวนการผลิตโดยใช้ไดเมทิลคาร์บอเนตภาวะเหนือวิกฤตผลพลอยได้ของกระบวนการนี้คือกลีเซอรอลคาร์บอเนตและกรดซิทรามาลิกซึ่งปนมากับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พบว่าหลังจากการระเหยไดเมทิลคาร์บอเนตแล้ว การแยกกลีเซอรอลคาร์บอเนตสามารถทำได้ง่าย เนื่องจากกลีเซอรอลคาร์บอเนตไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันกับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเพียงทิ้งไว้ก็จะเกิดการแยกตัวออกจากกันโดยไม่ต้องใช้พลังงานเพิ่มเติม ยิ่งไปกว่านั้นการไม่มีหอกลับในกระบวนการผลิตสามารถประหยัดค่าใช้จ่ายและการใช้พลังงานในกระบวนการได้เป็นจำนวนมาก จึงสรุปได้ว่ากระบวนการผลิตเมทิลเอซีเตตภาวะเหนือวิกฤต (SCMA) และกระบวนการผลิตไดเมทิลคาร์บอเนตภาวะเหนือวิกฤต (SCDMC) สามารถประหยัดค่าใช้จ่ายและพลังงานที่ใช้ในกระบวนการผลิตได้มากกว่าเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (SCM) เนื่องจากขั้นตอนในกระบวนการผลิตที่น้อยกว่าอย่างเห็นได้ชัด



รูปที่ 2.8 โดอะแกรมกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (SCM) [28, 29]



รูปที่ 2.9 ไตอะแกรมกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทิลแอซีเทตภาวะเหนือวิกฤต (SCMA) [24]



รูปที่ 2.10 ไตอะแกรมกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในไดเมทิลคาร์บอนเนตภาวะเหนือวิกฤต (SCDMC) [24]

### 2.11.2 มูลค่าของวัตถุดิบและผลิตภัณฑ์

ในการเพิ่มศักยภาพการผลิตในเชิงเศรษฐกิจของไบโอดีเซลจำเป็นต้องศึกษามูลค่าของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จากตารางที่ 2.8 และ 2.9 แสดงมูลค่าของวัตถุดิบและมูลค่าของผลพลอยได้แต่ละชนิด จากแต่ละกระบวนการในการผลิตไบโอดีเซลจะเห็นได้ว่าราคาของกลีเซอรอลมีราคาต่ำที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์ประเภทอื่นๆ [30] และเมื่อพิจารณาไกลีเซอรอลคาร์บอเนต (Glycerol carbonate) และไตรแอซีติน (Triacetin) พบว่าเป็นผลพลอยได้ที่ให้ราคาขายสูงสุด เนื่องจากสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้อย่างกว้างขวาง ดังนั้นไกลีเซอรอลคาร์บอเนตและไตรแอซีตินจึงเป็นผลพลอยได้ที่ให้ประโยชน์ต่อผู้ผลิตไบโอดีเซลในการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลต่อไปได้ในอนาคต

ตารางที่ 2.8 มูลค่าของวัตถุดิบแต่ละชนิด

สารเคมี	ราคา (USD/liter)	ผู้ผลิต
เมทานอลร้อยละ 99	0.38	NG tech
เอทิลแอซีเททร้อยละ 99	2.95	Zen point
ไดเมทิลคาร์บอเนตร้อยละ 99	110.35	Sigma aldrich

ตารางที่ 2.9 มูลค่าของผลพลอยได้แต่ละชนิดที่ได้จากแต่ละกระบวนการในการผลิตไบโอดีเซลภาวะเหนือวิกฤต [24]

สารเคมี	ราคา (USD/liter)	ผู้ผลิต
ผลพลอยได้		
กลีเซอรอลร้อยละ 99	46.75	Acros
กลีออกซอล ร้อยละ 40 โดยน้ำหนักในน้ำ	60.6	Acros
กลีเซอรอลคาร์บอเนต	1036	TCI America
ไตรแอซีตินร้อยละ 99	68	Acros

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยกระบวนการที่ไม่ใช้แอลกอฮอล์ที่ภาวะเหนือวิกฤตกำลังได้รับความสนใจอย่างมาก เนื่องจากสามารถลดการเกิดกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นจนล้นตลาดในปัจจุบัน ซึ่งข้อมูลดังกล่าวมานั้นกระบวนการดังกล่าวสามารถเพิ่มผลกำไรได้มากกว่าผลพลอยได้ที่เป็นกลีเซอรอล ทำให้อัตรากำไรขั้นต้นสูงขึ้น (Gross profit margin) จึงทำให้กระบวนการนี้เป็นที่น่าจับตามองในการนำไปพัฒนาต่อไปในอนาคต ซึ่งในการพัฒนากระบวนการดังกล่าวยังมีหัวข้อที่ควรพิจารณาอีกหลายประการ เช่น พลังงานที่ใช้ในกระบวนการผลิตมูลค่าทางการตลาดของผลพลอยได้ เป็นต้น

## 2.12 มาตรฐานไบโอดีเซล [31]

คุณภาพของไบโอดีเซลโดยทั่วไปจะบ่งบอกถึงลักษณะเฉพาะทางเชื้อเพลิงที่มีความเหมาะสมสำหรับการนำไปใช้งานเพื่อไม่ก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์และสิ่งแวดล้อม สำหรับประเทศไทยได้กำหนดข้อลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลโดยกรมธุรกิจพลังงาน ซึ่งสามารถอธิบายพอสังเขปได้ดังนี้

### 2.12.1 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์

ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ แสดงถึงความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซล และการเกิดปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลที่สมบูรณ์มาตรฐานกำหนดให้มีปริมาณมากกว่าร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก เมื่อปริมาณเอสเทอร์น้อยกว่าค่าที่กำหนดซึ่งบอกถึงยังมีโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ หรือไตรกลีเซอไรด์อยู่ในไบโอดีเซลในปริมาณสูงกว่าค่าที่กำหนด ส่งผลให้ความหนืดของไบโอดีเซลมีค่าสูงและเกี่ยวเนื่องกับการอุดตันในหัวฉีดหรือกระบอกสูบของเครื่องยนต์

### 2.12.2 ความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่นเป็นค่าที่ระบุคุณสมบัติเบื้องต้นทางกายภาพของไบโอดีเซลเป็นตัวแปรที่สำคัญในการออกแบบระบบหัวฉีดจ่ายน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซล ค่าความหนาแน่นเป็นตัวบ่งบอกถึงปริมาณของพลังงานเชื้อเพลิงเมื่อความหนาแน่นมีค่ามากก็จะให้พลังงานความร้อนมากขึ้นตามไปด้วยเมื่อเทียบกับปริมาณน้ำมันเชื้อเพลิงในปริมาตรเท่ากัน ซึ่งความหนาแน่นของไบโอดีเซลจะมีค่าความหนาแน่นที่แตกต่างกันออกไปตามชนิดของวัตถุดิบที่นำมาผลิต

### 2.12.3 ความหนืด (Kinematic viscosity)

ความหนืดมีความสำคัญมากในการใช้งานเครื่องยนต์ ความหนืดเกี่ยวข้องกับการไหลการฉีดเป็นฝอยของหัวฉีดในห้องเผาไหม้โดยมีผลต่อการเผาไหม้เชื้อเพลิงโดยตรง ความหนืดที่สูงจะทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ เกิดเขม่ามาก ซึ่งความหนืดของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันที่เป็นวัตถุดิบแต่ละชนิด

### 2.12.4 จุดวาบไฟ (Flash point)

จุดวาบไฟเป็นค่าอุณหภูมิต่ำสุดเมื่อเปลวไฟผ่านเหนือไอของน้ำมันแล้วทำให้น้ำมันติดไฟมาตรฐานกำหนดให้มีค่าจุดวาบไฟมากกว่า 120 องศาเซลเซียส ซึ่งจุดวาบไฟเป็นดัชนีที่บ่งบอกถึงความปลอดภัยในการเก็บรักษาและมีผลต่อการขนส่งเคลื่อนย้ายของไบโอดีเซล

### 2.12.5 จำนวนซีเทน (Cetane Number)

แสดงคุณภาพการจุดติดไฟ (Ignition Quality) นับตั้งแต่ น้ำมันเริ่มถูกฉีดเข้าสู่ห้องเผาไหม้ จนกระทั่งน้ำมันเกิดติดไฟขึ้นช่วงระยะเวลาที่เรียกว่าความล่าช้าในการจุดติดไฟ (Ignition Lag) เมื่อจำนวนซีเทนสูงช่วงเวลาในการจุดติดไฟจะสั้นซึ่งจำนวนซีเทนที่สูงช่วยให้การสตาร์ทเครื่องยนต์ได้ง่าย อีกทั้งยังช่วยลดควันขาวที่เกิดขึ้นด้วย

### 2.12.6 จุดขุ่น (Cloud point)

อุณหภูมิที่เกิดผลึกที่มองเห็นได้ผลึกแรกภายในตัวอย่างเชื้อเพลิงเมื่อทำให้เย็นลงเป็นเกณฑ์คุณภาพที่สำคัญชนิดหนึ่งสำหรับการประเมินสมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลในอุณหภูมิต่ำ

### 2.12.7 จุดไหลเท (Pour Point)

อุณหภูมิ ณ จุดที่น้ำมันแข็งตัวและไม่สามารถไหลได้สะดวกซึ่งถ้าอุณหภูมิของน้ำมันต่ำกว่าจุดไหลเท น้ำมันก็จะเป็นไขแข็งไหลไม่ได้ ซึ่งจุดไหลเทเป็นสมบัติทางเชื้อเพลิงที่สำคัญสำหรับน้ำมันดีเซลที่ต้องการใช้ที่อุณหภูมิต่ำ

### 2.12.8 กำมะถัน (Sulfur)

กำมะถันมีความจำเป็นอย่างมากในการตรวจวัดเนื่องจากกำมะถันก่อให้เกิดการกัดกร่อนของชิ้นส่วนภายในเครื่องยนต์ทำให้เครื่องยนต์เสื่อมสภาพ อีกทั้งกำมะถันที่อยู่ในเชื้อเพลิงเมื่อถูกเผาไหม้อาจเกิดเป็นแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งอาจเป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตได้

#### 2.12.9 กากถ่าน (Carbon residue)

กากที่เหลือจากการเผาไหม้เป็นสิ่งไม่พึงประสงค์ในเชื้อเพลิง เพราะกากที่เหลือจากการเผาไหม้มีผลต่อการสะสมตัวของสิ่งสกปรกในหัวฉีดเกิดเขม่าตกค้างและไอเสียที่มีควันดำมากขึ้น ซึ่งค่าที่ได้ไม่ควรสูงกว่าร้อยละ 0.30 โดยน้ำหนัก

#### 2.12.10 เถ้าซัลเฟต (Sulfate ash)

การหาเถ้าซัลเฟตเป็นการทดสอบเพื่อหาค่าตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของอัลคาไลน์ในไบโอดีเซล และเถ้าของสารประกอบอื่นๆที่อาจทำให้เกิดการอุดตันในระบบจ่ายน้ำมันเข้าสู่ห้องเผาไหม้ได้ หากมีเถ้าซัลเฟตปริมาณมากเกินไปอาจส่งผลให้เกิดการสึกหรอของเครื่องยนต์ซึ่งค่าที่ได้ไม่ควรสูงกว่าร้อยละ 0.02 โดยน้ำหนัก

#### 2.12.11 น้ำ (Water)

การตรวจหาปริมาณน้ำเป็นการตรวจสอบว่ามีปริมาณสูงหรือไม่ หากมีปริมาณน้ำสูงเกินไปจะทำให้เกิดการออกซิเดชันได้ง่าย อีกทั้งยังส่งผลต่อเครื่องยนต์ในการใช้งาน เนื่องจากการเกิดสนิมและตะกรันตกค้างของเครื่องยนต์ ซึ่งค่าที่ได้ไม่ควรเกินร้อยละ 0.050 โดยน้ำหนัก

#### 2.12.12 สิ่งปนเปื้อน (Total contaminate)

เป็นปริมาณสารแขวนลอยที่ปนเปื้อนทั้งหมดในไบโอดีเซล ถ้ามีมากเกินไปจะส่งผลกระทบต่อระบบฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งอาจก่อให้เกิดการอุดตันในระบบได้ ซึ่งค่าที่ได้ไม่ควรเกินร้อยละ 0.00024 โดยน้ำหนัก

#### 2.12.13 การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper strip corrosion)

เป็นการวัดการกัดกร่อนของไบโอดีเซล เนื่องจากหากในน้ำมันมีสารใดๆที่สามารถทำให้เกิดการกัดกร่อนได้จะส่งผลกระทบต่อความเสียหายของชิ้นส่วนในเครื่องจักร เครื่องยนต์ ซึ่งผลที่ได้ต้องมีค่าไม่เกินหมายเลข 1 ตามวิธีทดสอบมาตรฐาน

#### 2.12.14 เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน (Oxidation stability)

เป็นค่าที่บอกถึงความเสื่อมสภาพของไบโอดีเซล โดยดูแนวโน้มการรวมตัวกับออกซิเจนว่าสามารถเกิดได้ช้าหรือเร็วหากเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนได้เร็วจะส่งผลให้คุณสมบัติและค่าเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลเปลี่ยนไป ทำให้คุณภาพของน้ำมันเสื่อมลง ซึ่งค่าการทดสอบควรมีค่าไม่ต่ำกว่า 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิทดสอบ 110 องศาเซลเซียส



#### 2.12.15 ค่าความเป็นกรด (Acid value)

เป็นค่าที่บอกถึงกรดไขมันอิสระที่ทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์หรือกรณีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดที่อาจมีข้อผิดพลาดในขั้นตอนการล้าง การมีค่าความเป็นกรดที่สูงอาจส่งผลกระทบต่อการใช้งานของเครื่องยนต์สันหลัง ซึ่งในการทดสอบค่าที่ได้ไม่ควรสูงกว่า 0.05 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม

#### 2.12.16 ค่าไอโอดีน (Iodine value)

เป็นค่าที่บอกถึงเสถียรภาพทางเคมีของไบโอดีเซล หากมีเกินกว่ามาตรฐาน ไบโอดีเซลมีแนวโน้มที่จะเปลี่ยนแปลงสมบัติได้ง่าย ซึ่งค่าที่ได้จากการทดสอบไม่ควรเกิน 120 กรัมไอโอดีนต่อ 100 กรัม น้ำมัน

#### 2.12.17 กรดลิโนลินิกเอสเทอร์ (Linolenic acid ester content)

เป็นการทดสอบหาปริมาณกรดลิโนลินิกเอสเทอร์ ซึ่งตรวจวัดโดยเทคนิคโครมาโทกราฟี ซึ่งค่าที่ได้ไม่ควรสูงกว่าร้อยละ 12.0 โดยน้ำหนัก

#### 2.12.18 เมทานอล (Methanol)

หากมีปริมาณเมทานอลในไบโอดีเซลจะส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนของเครื่องยนต์ได้ ซึ่งการทดสอบปริมาณเมทานอลในไบโอดีเซลค่าที่ได้ไม่ควรสูงกว่าร้อยละ 0.20 โดยน้ำหนัก

#### 2.12.19 โมโนกลีเซอไรด์ (Monoglycerides)

ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์หากมีมากในไบโอดีเซลจะส่งผลให้ไบโอดีเซลมีความหนืดสูง การทดสอบปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ในไบโอดีเซลค่าที่ได้ไม่ควรสูงกว่าร้อยละ 0.70 โดยน้ำหนัก

#### 2.12.20 ไดกลีเซอไรด์ (Diglycerides)

ปริมาณไดกลีเซอไรด์หากมีในไบโอดีเซลจะส่งผลให้ไบโอดีเซลมีความหนืดสูง การทดสอบปริมาณไดกลีเซอไรด์ในไบโอดีเซลค่าที่ได้ไม่ควรสูงกว่าร้อยละ 0.20 โดยน้ำหนัก

#### 2.12.21 ไตรกลีเซอไรด์ (Triglycerides)

ปริมาณไตรกลีเซอไรด์หากมีในไบโอดีเซลจะส่งผลให้ไบโอดีเซลมีความหนืดสูง การทดสอบปริมาณไตรกลีเซอไรด์ในไบโอดีเซลค่าที่ได้ไม่ควรสูงกว่าร้อยละ 0.20 โดยน้ำหนัก

#### 2.12.22 กลีเซอรินอิสระ (Free glycerin)

การทดสอบปริมาณกลีเซอรินอิสระในไบโอดีเซลหากมีปริมาณมากอาจส่งผลให้เกิดการตกตะกอนแยกชั้นและทำให้หัวฉีดอุดตัน ซึ่งปริมาณกลีเซอรินอิสระจากการทดสอบค่าที่ได้ไม่ควรสูงกว่าร้อยละ 0.02 โดยน้ำหนัก

#### 2.12.23 กลีเซอรินทั้งหมด (Total glycerin)

ปริมาณกลีเซอรินทั้งหมดหากมีปริมาณมากเมื่อนำไปใช้งานที่อุณหภูมิต่ำอาจทำให้เกิดการตกตะกอนและทำให้เกิดสิ่งสกปรกที่หัวฉีดได้ จากการทดสอบค่าที่ได้ไม่ควรสูงกว่าร้อยละ 0.25 โดยน้ำหนัก

#### 2.12.24 โลหะกลุ่ม 1 (Group 1 Metal)

หากมีปริมาณโลหะอยู่ในน้ำมันเมื่อนำไปใช้งานจะส่งผลให้เกิดเถ้าตกค้างในเครื่องยนต์และทำให้ไปอุดตันไส้กรองได้ ซึ่งในการทดสอบโลหะกลุ่ม 1 ค่าได้จากการทดสอบไม่ควรสูงกว่า 5.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

#### 2.12.25 โลหะกลุ่ม 2 (Group 2 Metal)

หากมีปริมาณโลหะอยู่ในน้ำมันเมื่อนำไปใช้งานจะส่งผลให้เกิดเถ้าตกค้างในเครื่องยนต์ ทำให้ขี้ผึ้งหัวฉีดติดขัด ซึ่งในการทดสอบโลหะกลุ่ม 2 ค่าได้จากการทดสอบไม่ควรสูงกว่า 5.0 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม

#### 2.12.26 ฟอสฟอรัส (Phosphorus)

การมีปริมาณฟอสฟอรัสในน้ำมันเป็นสิ่งไม่พึงประสงค์เนื่องจากเมื่อนำมาใช้งานกับเครื่องยนต์อาจส่งผลต่อเครื่องฟอกไอเสียเชิงเร่งปฏิกิริยา (Catalytic converter) ให้เสื่อมสภาพได้ ซึ่งค่าที่ได้ไม่ควรสูงเกินร้อยละ 0.0010 โดยน้ำหนัก

## 2.13 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Dona และคณะ [32] ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันมาคาบาในเมทิลแอสซีเทตภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์เบตนิ่ง ที่อุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลเมทิลแอสซีเทตต่อน้ำมัน 20:1-60:1 ที่เวลา 18-45 นาที พบว่า น้ำมันถั่วเหลืองให้ร้อยละผลได้ 44 ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทิลแอสซีเทตต่อน้ำมัน 60:1 ที่เวลา 45 นาที และเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันมาคาบา พบว่าให้ร้อยละผลได้ 83 ที่ภาวะการทดลองเช่นเดียวกันกับ น้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งความแตกต่างของร้อยละผลได้ของน้ำมันทั้งสองที่แตกต่างกันนั้น เนื่องจากน้ำมัน มาคาบามีกรดไขมันอิสระมากเมื่อทำปฏิกิริยากับเมทิลแอสซีเทตผ่านกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดแอสติก ซึ่งงานวิจัยที่ผ่านมาเกี่ยวกับกรดแอสติกพบว่าการเติมกรดแอสติกเป็นเสมือนตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่ง ซึ่งจะส่งผลให้การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดได้ดีขึ้นและ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ

Tan และคณะ [13] ศึกษากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทิลแอสซีเทต ภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ ที่อุณหภูมิ 340-420 องศาเซลเซียส อัตราส่วน โดยโมลเมทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 20:1-60:1 ที่เวลา 15-75 นาที พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิ จาก 340-420 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้เพิ่มขึ้นจนถึงอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งการเพิ่ม อุณหภูมิมีผลทำให้ปฏิกิริยาระหว่างเมทิลแอสซีเทตและไตรกลีเซอไรด์เกิดได้เร็วขึ้น ร้อยละผลได้จึงเพิ่ม มากขึ้นด้วย และเมื่อพิจารณาถึงองค์ประกอบของจำนวนกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม พบว่ามีจำนวน กรดไขมันอิ่มตัวมากกว่าจำนวนกรดไขมันไม่อิ่มตัว เนื่องจากกรดไขมันอิ่มตัวจะมีเสถียรภาพทาง ความร้อน (Thermal stability) สูง ดังนั้นเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิและเวลาสูงขึ้น จำนวนกรดไขมัน อิ่มตัวที่มีอยู่มากในน้ำมันปาล์ม ทำให้กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพสามารถทำปฏิกิริยาได้ที่ อุณหภูมิสูง จากงานวิจัยสรุปได้ว่าภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 22 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเมทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 และเวลา 60 นาที ให้ร้อยละผลได้สูงถึง 99

Goembira และคณะ [33] ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมัน เมล็ดเรพในเมทิลแอสซีเทตภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ ที่อุณหภูมิ 300-380 องศาเซลเซียส ความดัน 50-30 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลเมทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันเมล็ดเรพ 3.5:1-54:1 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างเมทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันเมล็ดเรพ และความดัน ทำให้ ร้อยละผลได้เพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อพิจารณาถึงอุณหภูมิพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 350 องศาเซลเซียส ให้ ค่าร้อยละผลได้สูงที่สุดและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 380 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้กลับลดลง เนื่องจาก เกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูง โดยน้ำมันเมล็ดเรพมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวมาก ทำให้มีเสถียรภาพทาง ความร้อนต่ำ เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการสลายตัว (กรดไขมันไม่อิ่มตัว มีเสถียรภาพทาง

ความร้อนในช่วง 300-350 องศาเซลเซียส) จากงานวิจัยนี้สรุปได้ว่าภาวะในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเมทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันเมล็ดเรพ 42:1 ทำให้ได้ร้อยละผลได้ถึง 96.7

Niza และคณะ [34] ศึกษาพฤติกรรมการสลายตัวของเมทิลโอเลเอต (C18:1) และเมทิลลิโนเลเอต (C18:2) ในเมทิลแอสซีเทตภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันสบู่ดำโดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 330–420 องศาเซลเซียส เวลา 0-60 นาที จากการทดลองพบว่าเมทิลลิโนเลเอต (C18:2) หลังทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิจาก 330–420 องศาเซลเซียส ร้อยละการนำกลับ (Recovery) มีค่าลดลงเนื่องจากเสถียรภาพทางความร้อนของกรดไขมันไม่อิ่มตัวของเมทิลลิโนเลเอตอยู่ในช่วง 330-360 องศาเซลเซียส เมื่อทำปฏิกิริยาที่สูงกว่าจึงส่งผลให้เกิดการสลายตัวของกรดไขมันไม่อิ่มตัวของเมทิลลิโนเลเอตได้ ขณะเดียวกันการสลายตัวของกรดไขมันไม่อิ่มตัวของเมทิลโอเลเอต (C18:1) จะเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 390 องศาเซลเซียส เนื่องจากมีจำนวนพันธะคู่ต่ำกว่า ซึ่งจากการทดลองสรุปได้ว่าเมทิลโอเลเอตมีเสถียรภาพทางความร้อนสูงกว่าเมทิลลิโนเลเอต

Saka และคณะ [11] ศึกษาผลของกลุ่มคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ จากน้ำมันเมล็ดเรพในคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ภาวะเหนือวิกฤตในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 17.8 เมกะพาสคัล เวลา 15-45 นาที โดยผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่าปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ ซึ่งปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนโครงสร้างไตรกลีเซอไรด์และเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ส่งผลให้คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ที่ได้เปลี่ยนแปลงไป ซึ่งคาร์บอกซิเลตที่นำมาศึกษางานวิจัยนี้คือเมทิลคาร์บอกซิเลต เอทิลคาร์บอกซิเลต โพรพิลคาร์บอกซิเลต และบิวทิลคาร์บอกซิเลต เพื่อเปรียบเทียบผลที่เกิดขึ้นจากงานวิจัยนี้พบว่าเมทิลคาร์บอกซิเลตภาวะเหนือวิกฤต ให้ร้อยละผลได้สูงสุด 97.9 เนื่องจากความยาวสายโซ่ของหมู่คาร์บอกซิลมีผลต่อร้อยละผลได้ที่เกิดขึ้น การเข้าทำปฏิกิริยาของสายโซ่สั้นจะทำปฏิกิริยาได้รวดเร็วกว่าสายโซ่ยาวจึงทำให้เมทิลคาร์บอกซิเลตให้ร้อยละผลได้สูงกว่า

Fadjar และคณะ [39] ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันเมล็ดเรพในเมทิลแอสซีเทตภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ที่อุณหภูมิ 300-380 องศาเซลเซียส ความดัน 10-40 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลเมทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันเมล็ดเรพ 10:1-50:1 เวลา 15-60 นาทีพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างเมทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันเมล็ดเรพ ความดัน และเวลาในการทำปฏิกิริยา ทำให้ร้อยละผลได้เพิ่มมากขึ้น เมื่อพิจารณาถึงอุณหภูมิพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 300-350 องศาเซลเซียส ให้ค่าร้อยละผลได้เพิ่มสูงขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิถึง 380 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้กลับลดลง เนื่องจากเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิสูง จากงานวิจัยนี้สรุปได้ว่าภาวะในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมคืออุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดย

โมลของเมทิลแอสีเทตต่อน้ำมันเมล็ดเรพ 42:1 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 45 นาที ทำให้ได้ร้อยละผลได้สูงที่สุด

Pasqual และคณะ [40] ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันใช้แล้ว น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันเมล็ดทานตะวัน และน้ำมันสบู่ดำในเมทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ที่อุณหภูมิ 300-345 องศาเซลเซียส ความดัน 10-30 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเมทิลแอสีเทตต่อน้ำมัน 25:1-59:1 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนระหว่างเมทิลแอสีเทตต่อน้ำมัน ความดัน และอุณหภูมิทำให้ร้อยละผลได้เพิ่มขึ้นจากน้ำมันทุกชนิดเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิจะช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นส่งผลให้ร้อยละผลได้มีค่าเพิ่มมากขึ้น และเมื่อพิจารณาผลของความดันพบว่า การเพิ่มความดันจะช่วยให้ความหนาแน่นภายในระบบเพิ่มสูงขึ้นส่งผลให้เพิ่มโอกาสในการสัมผัสกันระหว่างสารผสมในการทำปฏิกิริยาจึงทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้น จากงานวิจัยนี้สรุปได้ว่าภาวะในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมคืออุณหภูมิ 345 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเมทิลแอสีเทตต่อน้ำมัน 42:1 ซึ่งน้ำมันทุกชนิดที่ใช้ในการทดลองให้ผลผลิตที่ใกล้เคียงกัน โดยสามารถให้ร้อยละผลได้ถึง 100

Abraham และคณะ [5] ศึกษาผลของการเติมไตรแอสีตินต่อคุณภาพของไบโอดีเซล โดยทำการศึกษสมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลเมื่อทำการผสมไตรแอสีตินที่ร้อยละความเข้มข้นของไตรแอสีตินตั้งแต่ 0-20 จากการทดลองพบว่าเมื่อทำการเติมไตรแอสีตินที่ร้อยละความเข้มข้นไม่เกิน 10 จะช่วยให้สมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลมีสมบัติที่ดีขึ้น คือ จุดขุ่นและจุดไหลเทมีค่าลดลง แต่เมื่อทำการศึกษาผลของความหนาแน่น ความหนืด พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากไตรแอสีตินมีความหนาแน่นและความหนืดสูงกว่าไบโอดีเซลทั่วไปจึงทำให้เมื่อผสมในไบโอดีเซลส่งผลให้ค่าความหนาแน่นและความหนืดที่ได้มีค่าเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งร้อยละความเข้มข้นของไตรแอสีตินที่เหมาะสมต่อคุณภาพของไบโอดีเซลคือที่ร้อยละความเข้มข้นของไตรแอสีตินมีค่าไม่เกิน 10 ในการผสมกับไบโอดีเซลที่ทำให้สมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลมีค่าอยู่ในช่วงตามมาตรฐานที่กำหนด

Yohei และคณะ [38] ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันเมล็ดเรพในเมทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ที่อุณหภูมิ 200-380 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเมทิลแอสีเทตต่อน้ำมัน 42:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 10-120 นาทีพบว่าเมื่ออุณหภูมิถึง 350 องศาเซลเซียสทำให้ร้อยละผลได้เพิ่มมากขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิจะช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นส่งผลให้ร้อยละผลได้มีค่าเพิ่มมากขึ้น แต่การเพิ่มอุณหภูมิสูงถึง 380 องศาเซลเซียสส่งผลให้ร้อยละผลได้ลดลงเนื่องจากการสลายตัวของความร้อน และเมื่อพิจารณาผลของเวลาพบว่า การเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจะช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นส่งผลให้ร้อยละผลได้เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งภาวะในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเมทิลแอสีเทตต่อน้ำมันเมล็ดเรพ

42:1 ทำให้ได้ร้อยละผลได้ 105 นอกจากนี้เมื่อทำการทดลองการผสมไตรแอสิตินกับเมทิลโอลิเอต (ไบโอดีเซลจำลอง) พบว่าไตรแอสิตินสามารถปรับปรุงสมบัติเชื้อเพลิงคือจุดไหลเทให้มีสมบัติที่ดีขึ้นอีกด้วย

Gaik และคณะ [24] ศึกษาการพัฒนาเทคโนโลยีของไหลภาวะเหนือวิกฤตในการผลิตไบโอดีเซลผ่านกระบวนการอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชันด้วยการเปลี่ยนตัวทำละลายจากแอลกอฮอล์เป็นตัวทำละลายชนิดอื่น เช่น คาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ ไตรเมทิลคาร์บอเนต เป็นต้น เพื่อเพิ่มมูลค่าของผลพลอยได้จากกลีเซอรอลเป็นสารประเภทอื่น เช่น ไตรแอสิติน หรือ กลีเซอรอลคาร์บอเนต เป็นต้น เนื่องจากสารเหล่านี้ มีมูลค่าทางเศรษฐกิจสูงสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมได้อย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ผลพลอยได้บางชนิด เช่น ไตรแอสิตินสามารถเป็นสารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงสมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลให้มีคุณสมบัติที่ดีขึ้น อย่างไรก็ตามการพัฒนาระบบการดังกล่าวยังมีหัวข้อที่ควรพิจารณาอีกหลายประการ เช่น พลังงานที่ใช้ในกระบวนการผลิต มูลค่าทางการตลาดของผลพลอยได้ เป็นต้น

### บทที่ 3

## อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในเอทิลแอซีเตต ภาวะเหนือวิกฤต ศึกษาตัวแปรต่างๆและสมบัติทางเชื้อเพลิงที่เหมาะสม

#### 3.1 สารที่ใช้ในการทดลอง

1. น้ำมันปาล์มโอเลอินเกรดบริโภาค (Food grade palm olein oil)
2. เอทิลแอซีเตต (Commercial grade ethyl acetate 100%) จากบริษัท Zen point
3. เกลือหลอมเหลว (Molten salt) ประกอบด้วย โซเดียมไนไตรต์ ( $\text{NaNO}_2$ ), โซเดียมไนเตรต ( $\text{NaNO}_3$ ), โพแทสเซียมไนเตรต ( $\text{KNO}_3$ ) ที่อัตราส่วน 5:1:6
4. สารมาตรฐานเอทิลเอสเทอร์ ได้แก่ เอทิลปาล์มมิเตต (Ethyl palmitate), เอทิลโอเลอิก (Ethyl oleic), เอทิลสเตียริก (Ethyl stearic) จากบริษัท Sigma
5. กลีเซอเรียลไตรแอซีเตต (Glycerol triacetate) จากบริษัท Applichem
6. กลีเซอรอลไดแอซีเตต (Glycerol diacetate) จากบริษัท Sigma Aldrich
7. อะลูมินาบออลขนาด 2 มิลลิเมตรและ 6 มิลลิเมตร

#### 3.2 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. อ่างเกลือหลอมเหลว (Molten salt bath)  
อ่างให้ความร้อนเบื้องต้นทำจากสแตนเลสหุ้มด้วยฉนวนเส้นใยเซรามิก หนา 5 เซนติเมตร ภายในบรรจุเกลือ 3 ชนิด คือ โพแทสเซียมไนเตรต ( $\text{KNO}_3$ ) โซเดียมไนไตรต์ ( $\text{NaNO}_2$ ) โซเดียมไนเตรต ( $\text{NaNO}_3$ ) ผสมกันด้วยอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 6:5:1 มีเทอร์โมคัปเปิลวัดอุณหภูมิในอ่างตลอดการทดลอง
2. เตาเผาให้ความร้อน (Tubular furnace)  
เตาเผาให้ความร้อน จากบริษัท Lenton เป็นอุปกรณ์ที่สามารถให้ความร้อนปรับอุณหภูมิสูงได้ถึง 3 ช่วง โดยช่วงกลางสามารถปรับได้ถึง 1,200 องศาเซลเซียส ช่วงบนและช่วงล่างสามารถปรับอุณหภูมิได้ถึง 200 องศาเซลเซียส
3. เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิดท่อ (Continuous tubular reactor)  
เครื่องปฏิกรณ์ทำจากท่อสแตนเลส เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 2.5 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 2.1 เซนติเมตร และความยาว 54 เซนติเมตร
4. ปั๊มแรงดันสูง (High performance liquid chromatography pump)  
ปั๊มแรงดันสูงจากบริษัท Jasco รุ่น PU 1580 ทำความดันได้ถึง 50 เมกะพาสคัล

อัตราการป้อนของเหลวสูงสุด 10 มิลลิลิตรต่อนาที

5. อุปกรณ์ควบคุมความดัน (Back pressure valve)  
อุปกรณ์ควบคุมความดันจากบริษัท Swagelok สามารถควบคุมความดันตั้งแต่ 0-27.58 เมกะพาสคัล
6. อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน (Heat exchanger)  
อุปกรณ์แลกเปลี่ยนความร้อน หน้าที่ของอุปกรณ์นี้คือจะหล่อเย็นโดยให้น้ำไหลสวนทางกับสารที่ผ่านภายในท่อชั้นใน เพื่อหยุดปฏิกิริยาและควบแน่นตัวทำละลายไม่ให้กลายเป็นไอที่ความดันบรรยากาศ
7. เครื่องชั่งสาร (Analytical balance) จากบริษัท Metlor ความละเอียดในการชั่ง 2 ตำแหน่ง
8. เครื่องระเหย (Rotary evaporator) จากบริษัท Heidolph ปรับอุณหภูมิในอ่างน้ำร้อน 10-100 องศาเซลเซียส และปรับความดันได้ในช่วง 0-0.0999 เมกะพาสคัล
9. ขวดเก็บตัวอย่าง
10. ขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask)
11. ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 500 และ 1000 มิลลิลิตร

### 3.3 เครื่องมือวิเคราะห์

1. การวิเคราะห์หาปริมาณเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์สามารถวิเคราะห์ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) จากบริษัท Agilent technology รุ่น 7890A ประกอบด้วยเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติ Capillary column รุ่น MTX-65TG ความยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางของคอลัมน์ 0.25 มิลลิเมตร ภายในบรรจุ Crossbond® เป็นวัสดุภาคคงที่และใช้ดีเทคเตอร์เป็น FID (Flame ionization detector) ซึ่งภาวะในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะในการวิเคราะห์หาร้อยละผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

Condition	Value
Carrier gas (He) flow rate	1 mL/min
Heating rate	10 °C/min
Detector temperature (FID)	380 °C
Split ratio	1:10
Injection part temperature	330 °C
Inject volume	1 $\mu$ L
Column initial temperature	50 °C
Column temperature	370 °C





รูปที่ 3.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas chromatograph) ของบริษัท Agilent technology รุ่น 7890A

2. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองลักษณะการกลั่น (Simulated distillation gas chromatograph)

เป็นเครื่องวิเคราะห์หาช่วงจุดเดือดของน้ำมันเชื้อเพลิง (Boiling range distribution) โดยการแยกด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ จากบริษัท Agilent รุ่น 7890a ตามมาตรฐานของ ASTM 2887 ที่อุณหภูมิไม่เกิน 538 °C แสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองลักษณะการกลั่น

### 3. เครื่องโครมาโทกราฟของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatograph : HPLC)

เป็นการแยกองค์ประกอบของสารตัวอย่างด้วยเครื่องโครมาโทกราฟของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatograph : HPLC) จากบริษัท Shimadzu รุ่น LC-10ADvp ประกอบด้วย UV Detector รุ่น 200 ด้วย column รุ่น Pinnacle II C18 จากบริษัท Restek ขนาด 4.6 มิลลิเมตร ยาว 250 มิลลิเมตร ชนิดตัวพา คือ เมทานอล ซึ่งภาวะในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3. 2 ภาวะในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟของเหลวสมรรถนะสูง

Condition	Value
flow rate	1 mL/min
Oven temperature	40 °C
Mobile phase	methanol
Detector	UV
Time	60 min



รูปที่ 3.3 เครื่องโครมาโทกราฟของเหลวสมรรถนะสูง (High Performance Liquid Chromatograph : HPLC) จากบริษัท Shimadzu รุ่น LC-10 ADvp

#### 4. เครื่องวัดค่าความร้อน (Heating value)

การวัดค่าความร้อนจะทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องบอมบ์แคลอรีมิเตอร์ (Bomb calorimeter) ตามมาตรฐาน ASTM D 2015 โดยวัดปริมาณความร้อนจากการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ของสารตัวอย่าง ซึ่งเป็นการวัดในระบบปิดและไม่มีการสูญเสียความร้อน (Adiabatic) บอมบ์แคลอรีมิเตอร์ทำงานได้ โดยการเผาสารประกอบไฮโดรคาร์บอนกับออกซิเจนที่ความดันสูงภายในภาชนะสแตนเลสที่ปริมาตรคงที่ ภาชนะสแตนเลสจะถูกล้อมรอบไว้ด้วยน้ำและความร้อนที่เกิดขึ้นจะถูกดูดซับไว้ด้วยน้ำที่ล้อมรอบอยู่ การวัดอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงของน้ำจะทำให้คำนวณหา  $q_v$  (ค่าความร้อนในสภาวะที่ปริมาตรคงที่) ได้ ในบอมบ์แคลอรีมิเตอร์นั้นค่าความร้อนที่วัดได้จากการเผาไหม้ตัวอย่าง (Sample) ก็คือค่าการเปลี่ยนแปลงพลังงานภายในจากสถานะเริ่มต้น (Initial state) ถึงสถานะสุดท้าย (Final state) [47]



รูปที่ 3.4 เครื่องวัดค่าความร้อน (Heating value)

#### 5. เครื่องวัดจุดวาบไฟ (Flash point)

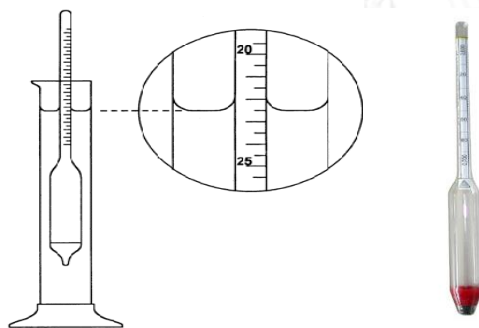
การวัดจุดวาบไฟแบบระบบปิดฝา (Pensky martens closed tester) จากบริษัท Petro test ทำงานโดยให้ความร้อนแก่เชื้อเพลิงและวัดอุณหภูมิต่ำสุดของเชื้อเพลิงที่ระเหยที่มีจำนวนเพียงพอที่สามารถถูกติดไฟได้วูบหนึ่ง ซึ่งอุณหภูมิต่ำสุดของเชื้อเพลิงที่ทำให้เกิดผสมระหว่างไอน้ำมันกับอากาศติดไฟ เรียกว่า จุดวาบไฟ (Flash point) โดยข้อดีของจุดวาบไฟนั้นสามารถบอกถึงดัชนีความปลอดภัยของผลิตภัณฑ์ในการเก็บรักษา โดยการทดสอบทำตามวิธีทดสอบ ASTM D93



รูปที่ 3.5 เครื่องวัดจุดวาบไฟ (Flash point) แบบระบบปิด

#### 6. การวิเคราะห์ความถ่วงจำเพาะของน้ำมัน (API gravity)

เป็นวิธีการวิเคราะห์ความถ่วงจำเพาะของน้ำมันเป็นค่าที่แสดงความหนักเบาของน้ำมันโดยวิธีทดสอบ ASTM 1298



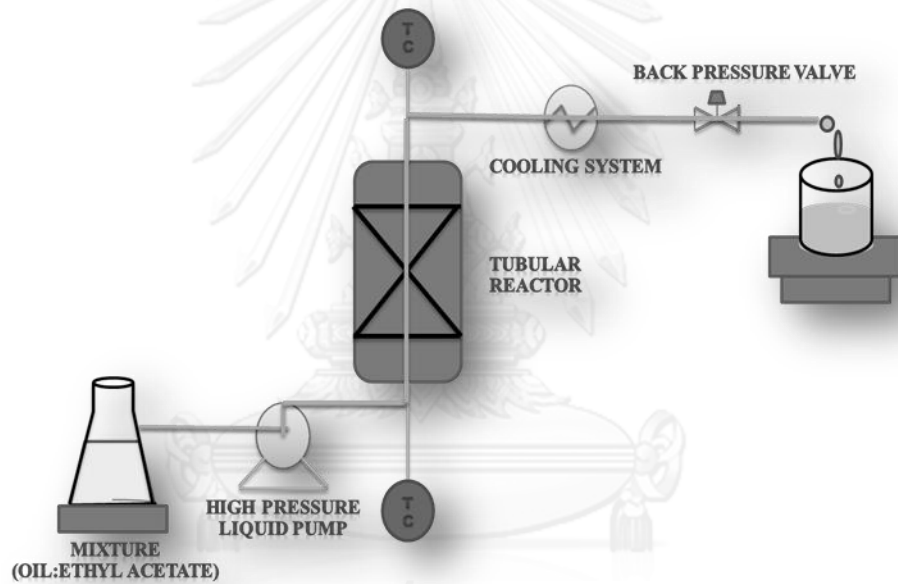
รูปที่ 3.6 เครื่องวิเคราะห์ความถ่วงจำเพาะของน้ำมัน

#### 7. เครื่องวัดความหนืด (Viscometer)

เป็นเครื่องมือที่บอกถึงความสามารถในการต้านทานการไหล เครื่องมือวัดความหนืดที่ใช้ คือ Ostwald Viscometer มีการควบคุมอุณหภูมิการทดลองที่ 40 องศาเซลเซียส ทำการทดสอบโดยนำน้ำมันตัวอย่างใส่ใน Ostwald Viscometer หลังจากนั้นวางไว้ในอ่างอุณหภูมิคงที่ (Constant temperature bath) เมื่อทำให้มีอุณหภูมิเท่ากับน้ำมันตัวอย่างแล้ว วัดเวลาที่น้ำมันตัวอย่างที่มีปริมาตรค่าหนึ่งไหลผ่านหลอดแคปิลลารี (Capillary) นำระยะเวลาการไหลนี้มาคูณกับค่าคงที่ของ Viscometer ที่ทราบค่าอยู่แล้วจะได้เป็นค่าความหนืดของน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งค่าความหนืดนี้จะทำการทดสอบโดยวิธีทดสอบ ASTM D445



รูปที่ 3.7 เครื่องวัดความหนืด (Viscometer) ของ Ostwald Viscometer



รูปที่ 3.8 แผนภาพระบบการศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบเบดนิ่ง  
ในภาวะเหนือวิกฤต

จากรูปที่ 3.8 แสดงถึงแผนภาพการทดลองโดยทำในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง มีการวัดอุณหภูมิทั้งในขาเข้าและขาออกของเครื่องปฏิกรณ์โดยเทอร์โมคัปเปิล ในส่วนของความดันจะมีการควบคุมความดันโดยอุปกรณ์ควบคุมความดัน ในขั้นตอนแรกจะทำการผสมน้ำมันปาล์มกับเอทิลแอซีเตตที่อัตราส่วนตั้งแต่ 10:1 ถึง 40:1 โดยสารจะเข้าสู่ตัวเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องชนิดท่อ โดยผ่านปั๊มแรงดันสูง เมื่อสารเข้าสู่ตัวเครื่องปฏิกรณ์จะมีการให้ความร้อนโดยเตาเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่  $350 \pm 5$  ถึง  $400 \pm 5$  องศาเซลเซียส ที่ความดัน 20 เมกะพาสคัล เมื่อปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์สารที่ได้จะถูกเก็บด้วยขวดเก็บตัวอย่างและนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบและปริมาณที่เกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ของเหลว โดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี และศึกษาสมบัติทางเชื้อเพลิงอื่นๆต่อไป

### 3.4 วิธีดำเนินการทดลอง

1. คำนวณปริมาณเอทิลแอซีเตตและน้ำมันเพื่อผสมให้ได้อัตราส่วนโดยโมลตั้งแต่ 10:1 ถึง 40:1
2. นำสารทั้งสองชนิดผสมกันตามปริมาณที่คำนวณจากข้อ 3.4.1 ใส่ในขวดรูปชมพู่ (Erlenmeyer flask) พร้อมทั้งให้ความร้อนกับอ่างเกลือหลอมเหลวที่อุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ในระบบปิด
3. ป้อนสารผสมเข้าสู่ตัวเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ โดยปั๊มแรงดันสูง
4. เมื่ออัตราการไหลเข้าและไหลออกของสารคงที่ (ทราบจากน้ำหนักที่อ่านได้จากตาชั่งด้านขาเข้าและขาออก) ทำการเพิ่มความดันโดยหมุนวาล์วเพิ่มความดันให้กับระบบที่ความดัน 20 เมกะพาสคัล จนความดันเริ่มคงที่
5. เพิ่มอุณหภูมิในเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งให้ความร้อนโดยเตาเผา และควบคุมอุณหภูมิทั้งขาเข้าและขาออกในช่วงอุณหภูมิ  $350 \pm 5$  ถึง  $400 \pm 5$  องศาเซลเซียส ที่เวลา 60 นาทีเพื่อให้สถานะคงตัว
6. เก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้และชั่งน้ำหนัก
7. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไประเหยเอทิลแอซีเตตออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน
8. นำตัวอย่างเชื้อเพลิงชีวภาพไปวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์และสมบัติเชื้อเพลิงต่อไป

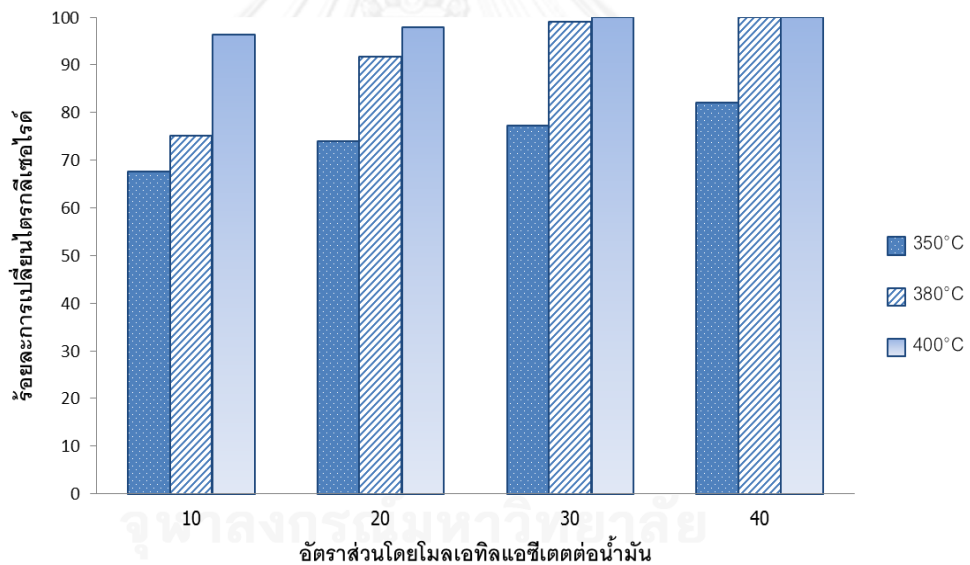
## บทที่ 4

### ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มอย่างต่อเนื่องในเอทิลแอลกอฮอล์สถานะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 10:1-40:1 และศึกษาผลของอะลูมินาบอลที่บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์และวิเคราะห์ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

#### 4.1 ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มในการเกิดผลิตภัณฑ์

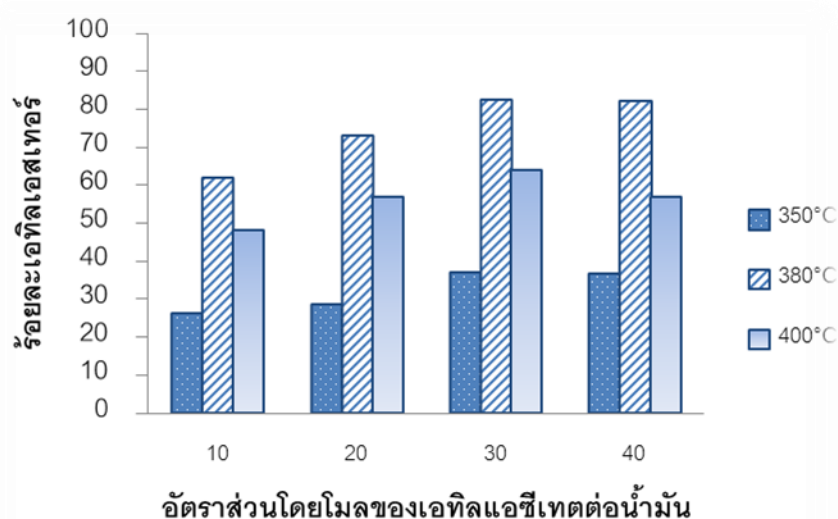
การศึกษาผลของอุณหภูมิต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 10:1 ถึง 40:1 ความดัน 20 เมกะพาสคัล บรรจุอะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.1



**รูปที่ 4.1** ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในเอทิลแอลกอฮอล์สถานะเหนือวิกฤต ภาวะการทดลอง ความดัน 20 เมกะพาสคัล บรรจุอะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร และอัตราการไหลรวมของเอทิลแอลกอฮอล์กับน้ำมันปาล์ม 1.5 มิลลิลิตรต่อนาที

จากรูปที่ 4.1 พบว่าร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 350 ถึง 400 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มเพิ่มจาก 10:1 ถึง 40:1 เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เพิ่มขึ้น ในขณะที่เดียวกันการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มส่งผลให้

ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เกิดได้ดีเช่นเดียวกัน เนื่องจากอัตราส่วนที่มากเกินพอของเอทิลแอสเททจะทำให้โมเลกุลของเอทิลแอสเททล้อมรอบโมเลกุลของน้ำมันปาล์มมากขึ้นส่งผลต่อการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างน้ำมันและเอทิลแอสเทท



**รูปที่ 4.2** ผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสเทตต่อน้ำมันปาล์มต่อร้อยละเอทิลแอสเททในเอทิลแอสเททภาวะเหนือวิกฤต ภาวะการทดลอง ความดัน 20 เมกะพาสคัล บรรจุอะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร และอัตราการไหลรวมของเอทิลแอสเทตกับน้ำมันปาล์ม 1.5 มิลลิตรต่อนาที

รูปที่ 4.2 แสดงผลของอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสเทตต่อน้ำมันปาล์มต่อร้อยละเอทิลแอสเทท ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 350 ถึง 400 องศาเซลเซียส พบว่าเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 350 ถึง 380 องศาเซลเซียส ร้อยละเอทิลแอสเททเพิ่มขึ้นอย่างชัดเจน เนื่องจากที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิวิกฤตของเอทิลแอสเทตเมื่อเพิ่มอุณหภูมิให้สูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดได้เร็วขึ้นซึ่งส่งผลต่อร้อยละเอทิลแอสเทท ในขณะที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส พบว่าร้อยละเอทิลแอสเททลดลงเนื่องจากเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Saka และคณะ [33] ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 300–380 องศาเซลเซียสความดัน 20 เมกะพาสคัล โดยใช้ไขมันเมล็ดเรพ ที่อัตราส่วนโดยโมลเอทิลแอสเทตต่อน้ำมัน 3:1-54:1 พบว่าการใช้อุณหภูมิที่สูงเกิน 380 องศาเซลเซียส ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัว (Decomposition reaction) ทางความร้อนดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทดลองนี้คือ 380 องศาเซลเซียส

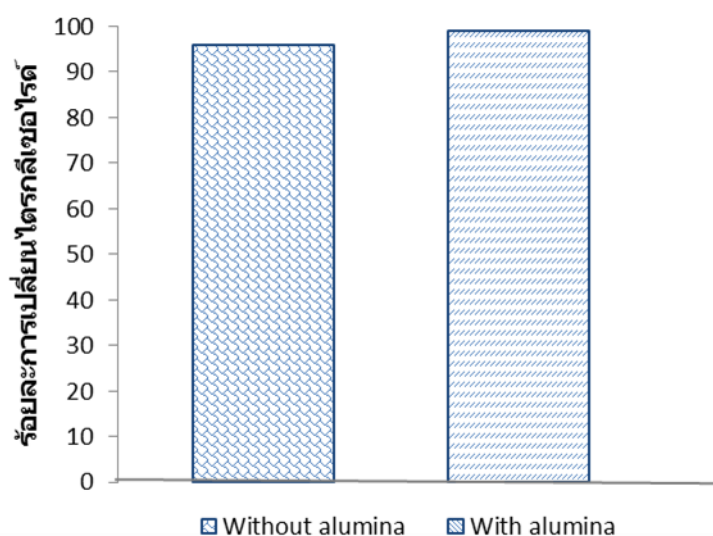
จากการทดลองอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสเทตต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 10:1 ถึง 40:1 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสเทตต่อน้ำมันปาล์ม ส่งผลให้เกิดเป็นผลิตภัณฑ์มากขึ้น



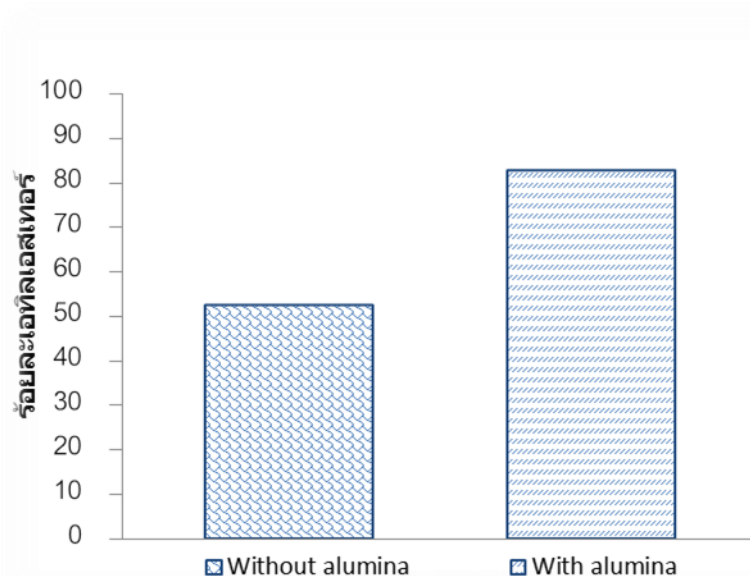
เนื่องจากอัตราส่วนที่เพิ่มขึ้นทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเดินหน้าไปทางผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น จากการทดลองพบว่า เมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันเพิ่มขึ้นจาก 10:1 ถึง 30:1 ร้อยละเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แต่ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ลดต่ำลงเล็กน้อย เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันสูงกว่า 30:1 เนื่องจากการใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันที่สูงเกินไปส่งผลให้สารผสมมีปริมาตรต่อโมล (Molar volume) ที่ภาวะเหนือวิกฤตสูงตามไปด้วยเมื่อทำการทดลองที่อัตราการไหลเท่ากัน สารผสมที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันสูงจึงมีระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (Residence time) สั้นกว่า สารผสมที่มีอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันต่ำจากการทดลองสรุปได้ว่าอัตราส่วนของสารผสมที่เหมาะสมคืออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1

#### 4.2 ผลของการบรรจุอะลูมินาบอลลงในเครื่องปฏิกรณ์

งานวิจัยนี้ทำการศึกษเปรียบเทียบการบรรจุอะลูมินาบอลลงในเครื่องปฏิกรณ์กับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อธรรมดา โดยเลือกภาวะที่เหมาะสม คืออุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 อะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร และเวลา 60 นาที ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.3 และ 4.4



รูปที่ 4.3 ผลของการเปรียบเทียบการบรรจุอะลูมินาบอลลงในเครื่องปฏิกรณ์กับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อธรรมดาต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในเอทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤต



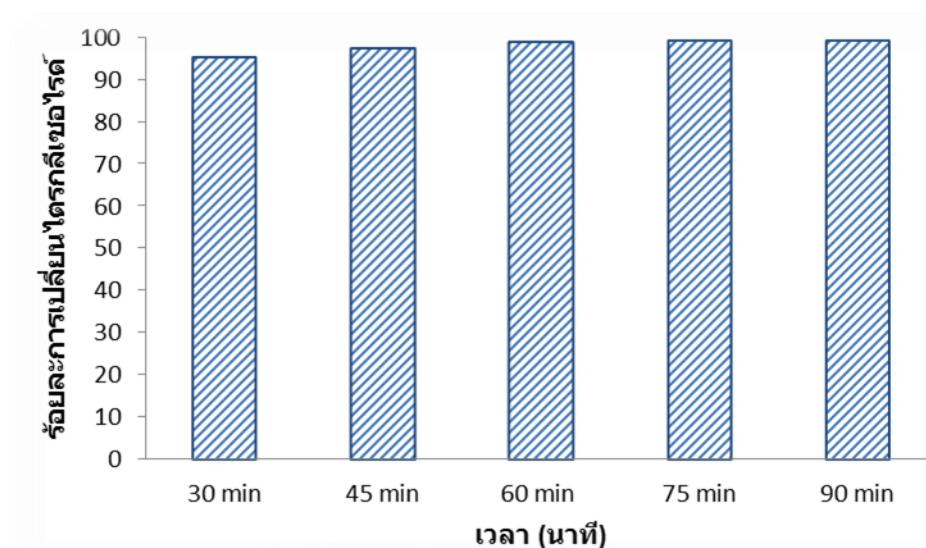
**รูปที่ 4.4** ผลของการเปรียบเทียบการบรรจุอะลูมินาบอลในเครื่องปฏิกรณ์กับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อธรรมดาต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในเอทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤต

จากรูปที่ 4.3 พบว่าเมื่อบรรจุอะลูมินาบอล (ขนาด 6 มิลลิเมตร) ลงในเครื่องปฏิกรณ์ ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์มีค่าเพิ่มสูงขึ้น เนื่องจากการบรรจุอะลูมินาบอลช่วยให้ปริมาตรช่องว่างภายในเครื่องปฏิกรณ์น้อยลง พื้นที่สัมผัสของน้ำมันและเอทิลแอสีเทตเพิ่มมากขึ้น ทำให้การทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันและเอทิลแอสีเทตเกิดได้ดีขึ้น ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ให้มีความสูงขึ้นตามลำดับ

และเมื่อพิจารณารูปที่ 4.4 พบว่าร้อยละเอทิลเอสเทอร์จากการบรรจุอะลูมินาบอลลงในเครื่องปฏิกรณ์พบว่ามีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากการบรรจุอะลูมินาบอลช่วยให้การไหลของสารผสมภายในเครื่องปฏิกรณ์เกิดการไหลที่ไม่แน่นอน มีความปั่นป่วนเพิ่มขึ้น เพิ่มพื้นที่การสัมผัสของน้ำมันและเอทิลแอสีเทตทำให้การทำปฏิกิริยาของสารทั้งสองชนิดเกิดได้ดีขึ้น [46] อีกทั้งการบรรจุอะลูมินาบอลภายในเครื่องปฏิกรณ์ช่วยให้มีการถ่ายโอนความร้อนจากผนังท่อไปยังตอนกลางท่อเกิดได้ดีขึ้น ส่งผลให้สารผสมภายในเครื่องปฏิกรณ์ได้รับความร้อนอย่างสม่ำเสมอมากขึ้น

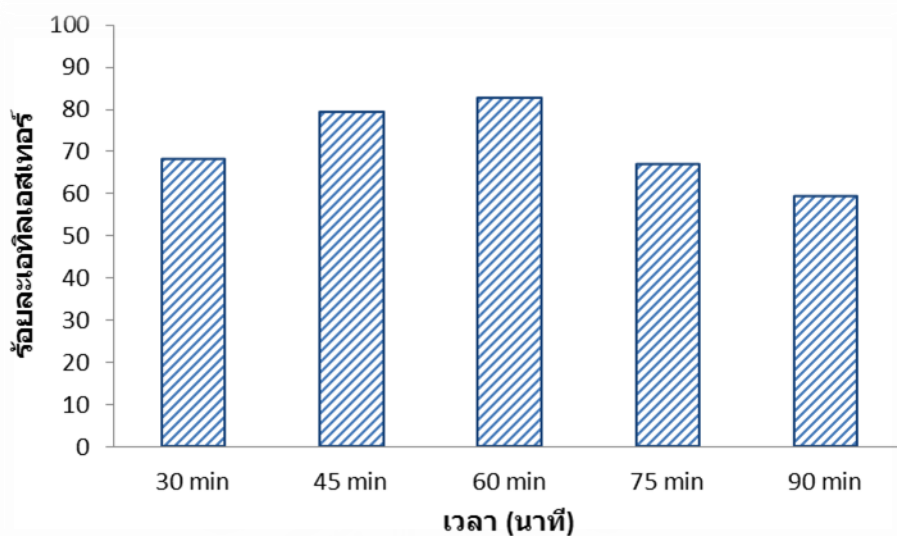
### 4.3 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เวลา 30 ถึง 90 นาที โดยเลือกภาวะที่เหมาะสม คือ อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอะลูมินาบอลลขนาด 6 มิลลิเมตร ผลการทดลองแสดงดังรูป 4.5 และ 4.6



**รูปที่ 4.5** ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในเอทิลแอซีเทตภาวะเหนือวิกฤต ที่ภาวะอุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1

จากรูปที่ 4.5 แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์พบว่าเมื่อทำการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 30 นาที ถึง 90 นาที ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาทำให้เวลาในการสัมผัสกันระหว่างน้ำมันกับเอทิลแอซีเทตเพิ่มมากขึ้น สารผสมทำปฏิกิริยากันได้สมบูรณ์ ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์มีค่าเพิ่มขึ้นตามลำดับ

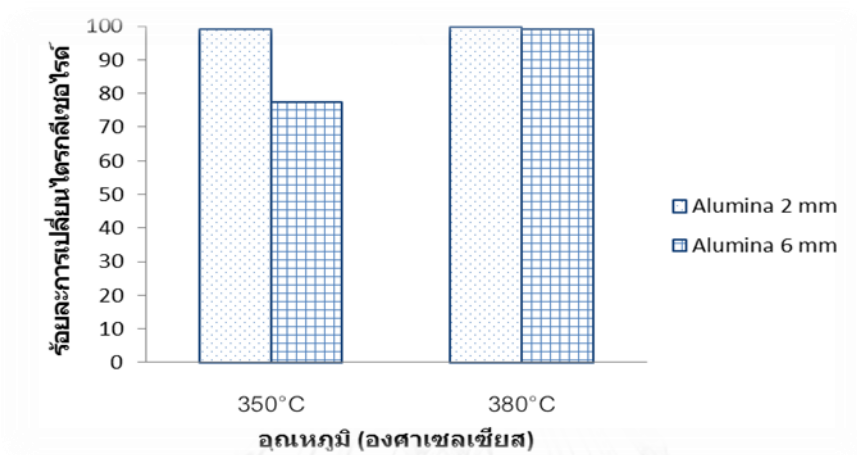


**รูปที่ 4.6** ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในเอทิลแอสีเทตภาวะเหนือวิกฤตที่ภาวะอุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1

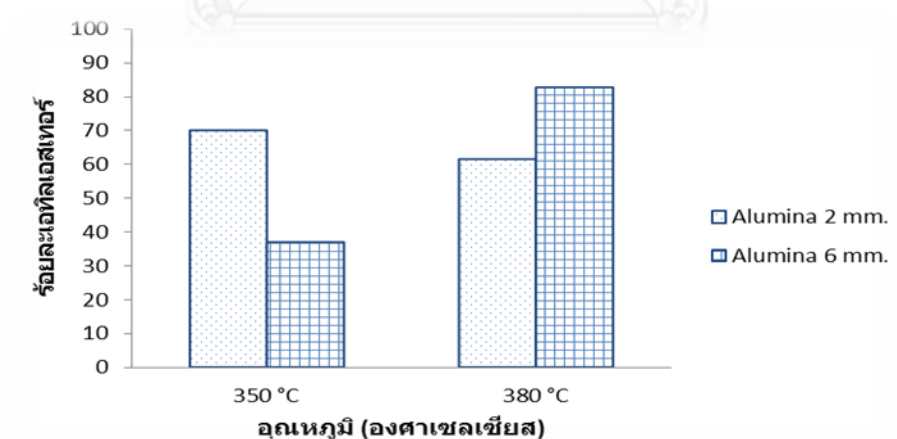
จากรูปที่ 4.6 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยา พบว่าการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 30 นาที ถึง 60 นาทีทำให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดเนื่องจากการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจะทำให้สารเข้าทำปฏิกิริยากันได้นานขึ้นและปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ส่งผลให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 60 นาที ถึง 90 นาที พบว่าร้อยละเอทิลเอสเทอร์ลดลงเนื่องจากการสลายตัวของความร้อนของกรดไขมันไม่อิ่มตัว เนื่องจากกรดไขมันไม่อิ่มตัวมีเสถียรภาพทางความร้อนต่ำ [33] (กรดไขมันไม่อิ่มตัวมีเสถียรภาพทางความร้อนในช่วง 300-350 องศาเซลเซียส) เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้เกิดการสลายตัวของความร้อน ส่งผลให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ลดลง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Tan และคณะ [13] พบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นจาก 15 นาที ถึง 60 นาที ร้อยละเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 60 นาที เป็น 75 นาที พบว่าร้อยละเอทิลเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากการสลายตัวของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) ที่อุณหภูมิสูง ซึ่งภาวะที่เหมาะสมของงานวิจัยของ Tan และคณะคืออัตราส่วนโดยโมลของเมทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 22 เมกะพาสคัล และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที สามารถให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์เท่ากับ 99

#### 4.4 ผลของขนาดอะลูมินาบอลที่บรรจุในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของขนาดอะลูมินาบอลต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ภาวะอุณหภูมิ 350 และ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที และอะลูมินาบอลขนาด 2 และ 6 มิลลิเมตร แสดงดังรูปที่ 4.7 และ 4.8



รูปที่ 4.7 ผลของขนาดอะลูมินาบอลต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในเอทิลแอซีเทตภาวะเหนือวิกฤต ที่ภาวะความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 และ เวลา 60 นาที



รูปที่ 4.8 ผลของขนาดอะลูมินาบอลต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในเอทิลแอซีเทตภาวะเหนือวิกฤตที่ภาวะความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 และ เวลา 60 นาที

รูปที่ 4.7 และ 4.8 แสดงให้เห็นว่าร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุอะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร มีค่าเพิ่มสูงขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 350 องศาเซลเซียส ถึง 380 องศาเซลเซียส เนื่องจากการบรรจุอะลูมินาบอลภายในเครื่องปฏิกรณ์ ทำให้เพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสภายในเครื่องปฏิกรณ์ การถ่ายโอนความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์มีความสม่ำเสมอมากขึ้นและช่วยให้สารผสมทำปฏิกิริยากันได้ดี ประกอบกับการเพิ่มอุณหภูมิช่วยให้การเกิดปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น

และเมื่อพิจารณาร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุอะลูมินาบอลขนาด 2 มิลลิเมตรพบว่ามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 350 องศาเซลเซียส เป็น 380 องศาเซลเซียส เนื่องจากการบรรจุอะลูมินาบอลขนาดเล็ก ปริมาตรช่องว่างภายในเครื่องปฏิกรณ์ลดลง พื้นที่สัมผัสในการทำปฏิกิริยาระหว่างเอทิลแอสซีเตตกับน้ำมันมีมากขึ้น ประกอบกับการใช้อะลูมินาบอลขนาดเล็กมีการถ่ายโอนความร้อนสูงเนื่องจากอะลูมินาบอลอยู่ชิดกันมาก จึงส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ทำให้ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เพิ่มสูงขึ้นตามลำดับ

ในทางกลับกันเมื่อพิจารณาร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จากเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุอะลูมินาบอลขนาด 2 มิลลิเมตรกลับมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 350 องศาเซลเซียส เป็น 380 องศาเซลเซียส เนื่องจากอะลูมินาบอลขนาด 2 มิลลิเมตรมีขนาดเล็กกว่าเส้นผ่านศูนย์กลางของเครื่องปฏิกรณ์ (25 มิลลิเมตร) มาก เมื่อบรรจุอะลูมินาบอลขนาด 2 มิลลิเมตรลงในเครื่องปฏิกรณ์อะลูมินาบอลอยู่ชิดกันทำให้ปริมาตรช่องว่าง (Void) ภายในเครื่องปฏิกรณ์น้อย ส่งผลให้พื้นที่สัมผัสกันของอะลูมินาบอลและสารผสม (น้ำมันปาล์มกับเอทิลแอสซีเตต) เพิ่มตามไปด้วย การถ่ายโอนความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์จึงเพิ่มสูงจนทำให้เกิดการสลายตัวทางความร้อน (Thermal cracking) และเมื่อสังเกตสีของผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้พบว่ามีสีที่เข้มมาก (ดั่งภาคผนวก ข) ซึ่งสันนิษฐานว่าเป็นผลมาจากการสลายตัวทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ ส่งผลให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้ลดลง จากการทดลองนี้สรุปได้ว่าการใช้อะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตรจะทำให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้อะลูมินาบอลขนาด 2 มิลลิเมตร

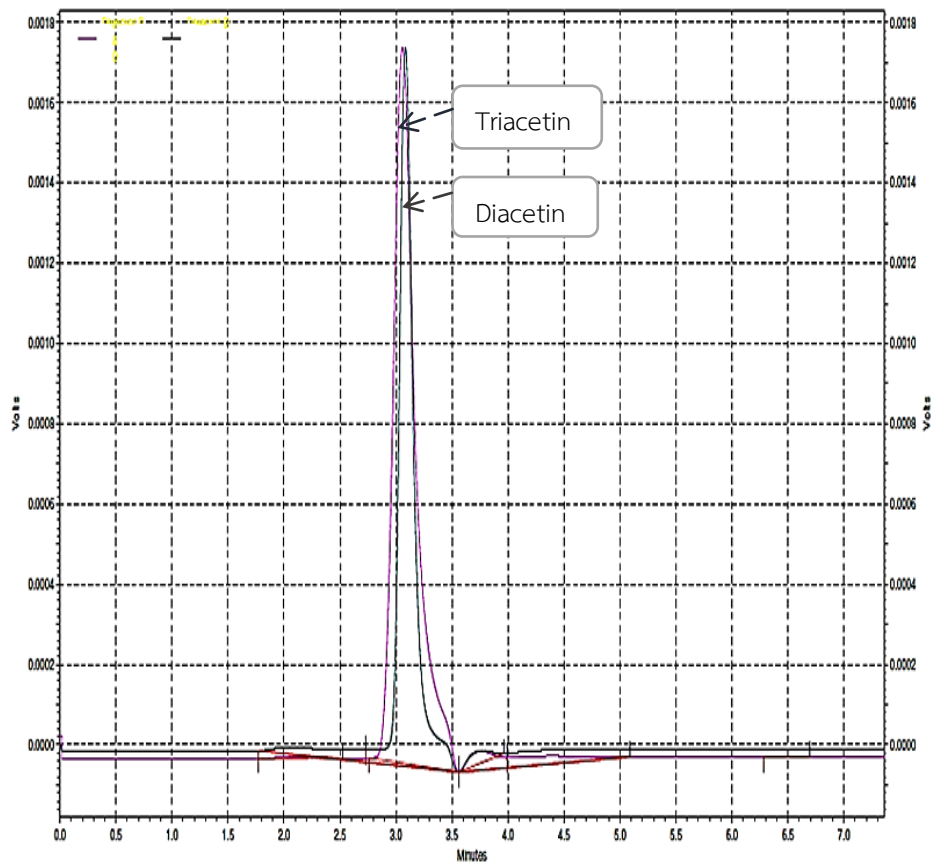
#### 4.5 การวิเคราะห์ปริมาณไดแอซีตินและไตรแอซีติน

การวิเคราะห์ปริมาณของไดแอซีตินและไตรแอซีตินโดยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีไม่สามารถทำได้ เนื่องจากสารทั้งสองมีจุดเดือดใกล้เคียงกันดังแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 จุดเดือดของไดแอซีตินและไตรแอซีติน

	จุดเดือด (°C)
Diacetin	259
Triacetin	258-260

เนื่องจากจุดเดือดของไดแอซีตินและไตรแอซีตินใกล้เคียงกันจึงไม่สามารถวิเคราะห์ปริมาณได้ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ผู้วิจัยจึงทดลองใช้เครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูง (High performance liquid chromatography, HPLC) วิเคราะห์ตัวอย่างเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้ ซึ่งการวิเคราะห์ด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงเป็นการแยกองค์ประกอบของสารตัวอย่างโดยสารตัวอย่างจะถูกแยกออกจากกันได้จากสภาพขั้วของแต่ละองค์ประกอบโดยองค์ประกอบที่มีสภาพขั้วตรงกับเฟสเคลื่อนที่จะถูกแยกออกมาก่อนแต่จากผลการวิเคราะห์พบว่า ไดแอซีตินและไตรแอซีตินถูกแยกออกมาในช่วงเวลาใกล้เคียงกันมากแสดงดังรูปที่ 4.9 จึงทำให้การหาปริมาณไดแอซีตินและไตรแอซีตินในเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยเครื่องโครมาโทกราฟีของเหลวสมรรถนะสูงไม่สามารถทำได้เช่นเดียวกับเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี



รูปที่ 4.9 โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานไดแอซีตินและไตรแอซีตินที่ได้จากเครื่องโครมาโทกราฟ  
ของเหลวสมรรถนะสูง (HPLC)



#### 4.6 คุณวุฒิในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ

จากการทดลองการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องแบบเบดนิ่งในเอทิลแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต ทำการศึกษาคุณวุฒิในระบบที่ภาวะที่เหมาะสม คืออุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 และเวลา 60 นาที ผลการคุณวุฒิแสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4. 2 คุณวุฒิของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ภาวะที่เหมาะสม

ภาวะการทดลอง	อัตราการไหลรวม ขาเข้า (กรัมต่อนาที)	อัตราการไหลรวม ขาออก (กรัมต่อนาที)	น้ำหนักที่หายไป (กรัมต่อนาที)
380 °C/20 MPa	1.33	1.17	0.16

จากตารางที่ 4.2 แสดงให้เห็นว่าอัตราการไหลรวมขาออกมีค่าน้อยกว่าขาเข้า 0.16 กรัมต่อนาที หรือประมาณร้อยละ 10 สันนิษฐานว่าน้ำหนักที่หายไปนั้น เนื่องจากการเกิดแก๊สในกระบวนการผลิต ซึ่งการใช้อุณหภูมิสูงส่งผลให้ผลิตภัณฑ์บางส่วนเกิดสลายตัวเป็นแก๊สได้

#### 4.7 สมบัติทางเชื้อเพลิง

การนำเชื้อเพลิงที่ผลิตได้ไปใช้งานควรมีการศึกษาสมบัติทางเชื้อเพลิงเพื่อเปรียบเทียบค่าที่ได้ตามมาตรฐานที่กำหนด และเพื่อป้องกันปัญหาเมื่อนำไปใช้กับเครื่องยนต์ จากการทดสอบสมบัติเชื้อเพลิงชีวภาพจากภาวะที่เหมาะสมคืออุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 ความดัน 20 เมกะพาสคัล และค่ามาตรฐานแสดงดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4. 3 มาตรฐานสมบัติเชื้อเพลิงของน้ำมันดีเซล ไบโอดีเซล และสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้

สมบัติ	น้ำมันดีเซล [44]		ไบโอดีเซล [45]	เชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้	วิธีทดสอบ
	หมุนเร็ว	หมุนช้า			
Density @ 15°C (g/cm <sup>3</sup> )	0.81-0.87	max 0.92	0.86 - 0.90	0.92	ASTM D4052
Kinetic viscosity @40°C (mm <sup>2</sup> /s)	1.8-4.1	max 8.0	3.5-5.0	6.99	ASTM D445
Flash point (°C)	min 52	min 52	min 120	144	ASTM D93
Sulfur content (%wt)	max 0.001	max 0.001	max 0.001	0	ASTM D543
Micro carbon residue (%wt)	max 0.05	-	max 0.30	0.56	ASTM D4530
Cetane number	min 39.5	min 39.5	min 51	54.76	ASTM D6890
Sulfated ash (%wt)	max 0.005	max 1.5	max 0.02	0.06	ASTM D874
Water content by KFT (%wt)	max 0.05	max 0.3	max 0.05	0.38	ASTM D6304 A
Total contaminate (%wt)	max 0.0024	max 0.0024	max 0.0024	0.02	EN12662
Copper strip corrosion	max 1	max 1	max 1	1	ASTM D130
Oxidation stability @110 °C (hr)	min 6	-	min 6	0.2	EN15751
Total acid number (mgKOH/g)	max 0.5	max 0.5	max 0.5	88.99	ASTM D664
Iodine value (gIodine/100g)	max 120	max 120	120	41.63	EN14111
Methanol content (%wt)	max 0.20	max 0.20	max 0.20	<0.01	EN14110
Cloud point (°C)	max 7	max 7	-	2	ASTM D5771
Cold filter plugging point (°C)	max 5	-	-	6.5	ASTM D6371

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากมาตรฐานไบโอดีเซล (ตารางที่ 4.3) พบว่าค่าซีเทน จุดวาบไฟ ค่าการกักกรองบนแผ่นทองแดง ค่าไอโอดีน ปริมาณซัลเฟอร์ และปริมาณเมทานอล มีค่าตามมาตรฐานของไบโอดีเซล ยกเว้นค่าความหนืด ความหนาแน่น ค่ากากถ่าน ค่าเถ้าซัลเฟต ค่าปริมาณน้ำ ค่าความเป็นกรด และค่าเสถียรภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันไม่เป็นที่ไปตามมาตรฐานของไบโอดีเซล

ค่าความหนืดและความหนาแน่นที่สูงผู้วิจัยสันนิษฐานว่าเป็นผลจากไตรเอซีดีนที่ปนในเชื้อเพลิงชีวภาพ เนื่องจากไตรเอซีดีนมีค่าความหนาแน่น 1.16 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรและค่าความหนืด 7.3 ตารางมิลลิเมตรต่อวินาทีซึ่งในงานวิจัยของ Casas และคณะ [5] ทำการศึกษาผลของไตรเอซีดีนที่ผสมในไบโอดีเซล จากการทดลองพบว่าการผสมไตรเอซีดีนในปริมาณเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความหนาแน่นและค่าความหนืดของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นตามกัน สำหรับแนวทางแก้ไขค่าความหนืดที่สูงนั้นสามารถปรับปรุงได้โดยการเติมสารเติมแต่งลดความหนืด ซึ่งการเติมสารเติมแต่งนี้จะมีผลต่อการลดจุดขุ่น และจุดจุดตันไส้กรองที่อุณหภูมิต่ำอีกด้วย

ค่ากากถ่านที่สูงเบื้องต้นสันนิษฐานว่าอาจเป็นเพราะปริมาณกลีเซอไรด์ หรือ กรดไขมันอิสระที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์

ค่าเถ้าซัลเฟตที่สูงกว่ามาตรฐานสันนิษฐานว่า อาจเป็นเพราะโลหะที่ปนเปื้อนมาในผลิตภัณฑ์ซึ่งโลหะที่ปนมานั้นน่าจะเป็นผงของอะลูมินาบอลที่ถูกกักกรองเนื่องจากกรดเอซีติกที่สลายตัวจากเอทิลเอซีเตต เพื่อพิสูจน์ข้อสันนิษฐานจึงทำการทดลองป้อนเอทิลเอซีเตตเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ที่อุณหภูมิ 350 ถึง 400 องศาเซลเซียส พบว่าค่าความเป็นกรดของผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิ (ดังแสดงในภาคผนวก ข) เนื่องจากเอทิลเอซีเตตสลายตัวที่อุณหภูมิสูงเป็นกรดเอซีติกได้

ค่าปริมาณน้ำที่สูงกว่ามาตรฐานในผลิตภัณฑ์สันนิษฐานว่าน่าจะเป็นผลมาจากไดเอซีดีนและไตรเอซีดีนที่ปนมาในผลิตภัณฑ์ เนื่องจากสารทั้งสองชนิดมีสมบัติที่ดูดความชื้นได้ดี จึงส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้มีค่าปริมาณน้ำเกินมาตรฐาน

ค่ากรด (Acid value) ของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้มีค่าสูงกว่าค่ามาตรฐานผู้วิจัยตั้งข้อสันนิษฐานว่าเป็นผลมาจากกรดไขมันและกรดเอซีติกที่เกิดขึ้นจากเอทิลเอซีเตตเพื่อหาสาเหตุดังกล่าวผู้วิจัยจึงนำตัวอย่างมาทดสอบหาปริมาณกรดไขมันและกรดเอซีติก โดยหาปริมาณกรดไขมันที่ได้จากกราฟมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนของสารมาตรฐาน (โดยกราฟมาตรฐานแสดงในภาคผนวก ข) จากการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันพบว่ามีกรดไขมันและกรดเอซีติกปนอยู่ในผลิตภัณฑ์ถึงร้อยละ 40 ซึ่งส่งผลให้ค่าความเป็นกรดมีค่าสูงตามที่ตั้งข้อสันนิษฐานไว้

เพื่อหาแนวทางแก้ไขค่ากรดที่สูงกว่าค่ามาตรฐาน ผู้วิจัยได้ทำการทดลองผสมเอทานอลเพื่อเป็นตัวทำละลายร่วมกับเอทิลแอสซิเตต โดยทำการผสมที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อเอทิลแอสซิเตตต่อน้ำมันคือ 20:30:1 โดยสันนิษฐานว่าเอทานอลจะช่วยลดความเป็นกรดที่เกิดขึ้นจากเอทิลแอสซิเตตและกรดไขมัน เนื่องจากเอทานอลสามารถทำปฏิกิริยากับกรดอินทรีย์ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลเอสเทอร์ จากการทดลองนำตัวอย่างที่ได้จากการใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายร่วมมาทดสอบหาค่าความเป็นกรดเทียบกับตัวอย่างที่ได้จากการผลิตโดยใช้เอทิลแอสซิเตตเพียงอย่างเดียว พบว่าค่าความเป็นกรดลดลงจาก 88.99 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมเป็น 18.04 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม และเมื่อสังเกตสีของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้พบว่าเชื้อเพลิงที่ผลิตได้เป็นสีน้ำตาลตามเข็ม เบื้องต้นสันนิษฐานว่าเป็นผลจากการสลายตัวทางความร้อน (Thermal cracking) ดังแสดงในภาคผนวก ซ

เมื่อพิจารณาค่าเสถียรภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันพบว่ามีความต่ำกว่ามาตรฐาน เนื่องจากปริมาณกรดอินทรีย์ที่ปนเปื้อนในเชื้อเพลิงชีวภาพมีค่ามากกว่าการวิเคราะห์ค่าเสถียรภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันทำโดยการให้อากาศไหลผ่านเชื้อเพลิงตัวอย่างที่อัตราการไหลคงที่ ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของเชื้อเพลิงตัวอย่างจะมีการปล่อยไอกรดอินทรีย์เกิดขึ้น เสถียรภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันถูกตรวจวัดเมื่อไอกรดอินทรีย์มีความเข้มข้นไม่เกินค่าที่กำหนด (0.12 mgKOH/g) แต่ตัวอย่างเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้มีกรดอินทรีย์ปนเปื้อนมาก ดังนั้นไอกรดอินทรีย์จึงมีความเข้มข้นสูงตั้งแต่เริ่มวัดค่าเสถียรภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ส่งผลให้ตัวอย่างเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้มีค่าเสถียรภาพการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันต่ำกว่าค่ามาตรฐานมากซึ่งปัญหาดังกล่าวอาจแก้ไขได้โดยการเติมสารต้านออกซิเดชัน (Antioxidant) เช่น t-butyl hydroquinone (TBHQ), Tenox21 และ Tocophenol เป็นต้น

อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้โดยรวมเปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำมันดีเซลพบว่าค่าความหนืดและค่าความหนาแน่นที่ได้ใกล้เคียงกับมาตรฐานเครื่องยนต์ดีเซลหมุนช้ามากที่สุดจึงทำให้เชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้เหมาะแก่การนำไปใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลหมุนช้า

## บทที่ 5

### สรุปผลการดำเนินงานและข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการดำเนินงาน

จากการดำเนินงานวิจัยผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มโดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์สถานะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง ช่วงอุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 10:1-40:1 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 30-90 นาที อะลูมินาบอลขนาด 2 และ 6 มิลลิเมตร ดังสรุปการดำเนินงานต่อไปนี้

#### 1. ผลของอุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

- การเพิ่มอุณหภูมิจาก 350 องศาเซลเซียส ถึง 400 องศาเซลเซียส มีผลให้ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์สูงขึ้นแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิมีผลต่อการทำปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชัน แต่การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเกินไปอาจส่งผลให้เกิดการสลายตัวทางความร้อนของกรดไม่อิ่มตัวส่งผลให้ร้อยละเอสเทอร์ลดลง

- การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เพิ่มขึ้นและการเกิดผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้นเช่นเดียวกัน

- การเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาทำให้ร้อยละเอสเทอร์เกิดได้ดีเนื่องจากสารผสม (เอทิลแอลกอฮอล์กับน้ำมัน) สัมผัสกันนานขึ้นส่งผลให้ร้อยละการเกิดเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้น

ภาวะที่เหมาะสมในการทดลองนี้คือ อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 ความดัน 20 เมกะพาสคัล ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที

#### 2. การบรรจุอะลูมินาบอลในเครื่องปฏิกรณ์

การเปรียบเทียบเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อธรรมดา กับเครื่องปฏิกรณ์ที่มีการบรรจุอะลูมินาบอล พบว่าการบรรจุอะลูมินาบอลลงในเครื่องปฏิกรณ์ทำให้ร้อยละเอสเทอร์เกิดได้ดีกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อธรรมดา เนื่องจากการบรรจุอะลูมินาบอลจะช่วยเพิ่มพื้นที่สัมผัสระหว่างสารผสมและช่วยให้การเข้าผสมกันของสารผสมสองชนิดเกิดได้ดีขึ้นส่งผลให้ร้อยละเอสเทอร์สูงขึ้น

### 3. ขนาดของอะลูมินาบอลในการบรรจุลงในเครื่องปฏิกรณ์

การเปรียบเทียบขนาดอะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตรกับขนาด 2 มิลลิเมตร พบว่า อะลูมินาบอลขนาด 2 มิลลิเมตร ให้อัตราการถ่ายโอนความร้อนต่ำกว่าที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากการบรรจุ อะลูมินาบอลขนาดเล็กทำให้การถ่ายโอนความร้อนภายในเครื่องปฏิกรณ์เพิ่มสูงเกินไป ส่งผลให้ เชื้อเพลิงที่ผลิตได้เกิดการสลายตัวทางความร้อน ซึ่งขนาดอะลูมินาบอลที่เหมาะสมในการทดลอง นี้คืออะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร

### 4. สมบัติเชื้อเพลิง

การศึกษาสมบัติทางเชื้อเพลิงพบว่าเชื้อเพลิงที่ผลิตได้มีค่าความหนืดสูง เนื่องจากมี ไตรแอซีตินเป็นองค์ประกอบ จึงไม่เหมาะกับการนำไปใช้งานเครื่องยนต์ดีเซลหมุนเร็ว เพราะจะทำให้หัวฉีดอุดตันได้ เมื่อพิจารณาสมบัติเชื้อเพลิงของ เชื้อเพลิงชีวภาพเทียบกับน้ำมันดีเซล หมุนช้าพบว่าผ่านมาตรฐานเป็นส่วนใหญ่ จึงสรุปได้ว่าเชื้อเพลิงที่ผลิตได้เหมาะสมในการนำไปใช้ งานกับเครื่องยนต์ดีเซลหมุนช้า

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. ศึกษากลไกการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงจากกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพโดยใช้เอทิลแอลกอฮอล์ ภาวะเหนือวิกฤต
2. ศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมชนิดอื่น ๆ ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเอทิลแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต เพื่อลดค่าความเป็นกรดที่เกิดขึ้น
3. การทดลองที่อุณหภูมิสูงเกิดไอกรด ดังนั้นควรมีระบบดูดควันเพื่อป้องกันการฟุ้งกระจายของ กลิ่นและไอสารผสมภายในห้องทดลอง
4. การควบคุมความดันด้วยอุปกรณ์อิเล็กทรอนิกส์ในการควบคุมความดันทำให้การทดลองมีความน่าเชื่อถือมากขึ้น
5. การประกอบเครื่องปฏิกรณ์ไม่สะดวกเนื่องจากเตาไฟฟ้าให้ความร้อนไม่สามารถเปิด-ปิด ทางด้านหน้าได้ ดังนั้นเตาความร้อนควรเป็นแบบเปิด-ปิดด้านหน้าซึ่งช่วยให้เกิดความสะดวก และปลอดภัยในการประกอบเครื่องปฏิกรณ์

## รายการอ้างอิง

1. Ilham, Z., and Saka, S. Dimethyl carbonate as potential reactant in non-catalytic biodiesel production by supercritical method. *Bioresour Technol*, 2009. **100**(5):1793-6.
2. Imahara, H., Minami, E., Hari, S., Saka, S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*, 2008. **87**(1):1-6.
3. Rathore, V., Madras, G. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel*, 2007. **86**(17-18):2650-2659.
4. Bernal, J.M., Lozano, P., Verdugo, E.G., Burguete, M.I., Gomez, G.S., Lopez, G.L., Pucheault, M., Vaultier, M., Luis, S.V. Supercritical synthesis of biodiesel. *Molecules*, 2012. **17**(7):8696-719.
5. Casas, A., Ruiz, J.R., Ramos, M.J., Perez, A. Effects of Triacetin on Biodiesel Quality. *Energy & Fuels*, 2010. **24**(8):4481-4489.
6. Niza, N.M., Tan, K.T., Lee, K.T., Ahmad, Z. Influence of impurities on biodiesel production from *Jatropha curcas* L. by supercritical methyl acetate process. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2013. **79**:73-75.
7. Casas, A., Ramos, M.J., Pérez, Á. New trends in biodiesel production: Chemical interesterification of sunflower oil with methyl acetate. *Biomass and Bioenergy*, 2011. **35**(5):1702-1709.
8. Miesiac, I., Rogalinski, A., Jozwiak, P. Transesterification of triglycerides with ethyl acetate. *Fuel*, 2013. **105**:169-175.
9. บริษัท ปตท. จำกัดมหาชน. เชื้อเพลิงชีวภาพ [ออนไลน์], 2550.
10. ศิวะพงศ์ เพ็ชรสงค์. Biodiesel และพลังงานทางเลือก. *มิตรภาพการพิมพ์*, 2550.
11. Goembira, F., Matsuura, K., Saka, S. Biodiesel production from rapeseed oil by various supercritical carboxylate esters. *Fuel*, 2012. **97**:373-378.
12. พิศมัย เจนวนิชปัญจกุล และคณะ. รอบรู้เรื่องราวไบโอดีเซล. *สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว)*, 2549.
13. Tan, K.T., Lee, K.T., Mohamed, A.R. Prospects of non-catalytic supercritical methyl acetate process in biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, 2011. **92**(10):1905-1909.
14. วิโรจน์ บุญอำนวยวิทยา. จลพลศาสตร์ และการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เคมี. *สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น)*, 2544. **1**.

15. Jessop, P.L., W., Introduction. In Handbook of Green Chemistry-Supercritical Solvents. Weinheim, 2010. **4**:1-30
16. Saka, S., Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. Fuel, 2001. **80**(2):225-231.
17. Dasari, M.A.G., M.J.; Suppes, G.J. Noncatalytic alcoholysis kinetics of soybean oil Oil Chemical Engineering Journal, 2003. **80**:189–192.
18. Pinnarat, T.S., P.E. Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions. Industrial&Engineering Chemistry research, 2008. **47**:6801-6808.
19. Tan, K.T., Lee, K.T., Mohamed, A.R. Optimization of supercritical dimethyl carbonate (SCDMC) technology.pdf. Fuel, 2010. **89**:3833-3839.
20. Ilham, Z., Saka, S. Two-step supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production from Jatropha curcas oil. Bioresour Technol, 2010. **101**(8):2735-40.
21. Ochoa-Gómez, J.R.G.-J.-A., O.; Ramírez-López, C.; Belsué, M., A brief review on industrial alternatives for the manufacturing of glycerol carbonate. Organic process research&development, 2012. **16**:389-399.
22. Saka, S. Manufacturing Method for Fatty Acid Methyl Esters. JPN Patent No. 4378534, 2009.
23. Weingartner, H.F., E.U, Supercritical water as a solvent. Angewandte chemie international edition, 2005. **44**:2672–2692.
24. Ang, G.T., Tan, K.T., Lee, K.T. Recent development and economic analysis of glycerol-free processes via supercritical fluid transesterification for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2014. **31**:61-70.
25. Ilham, Z., S, S. Production of biodiesel with glycerol carbonate by non-catalytic supercritical dimethyl carbonate. Lipid Technol 2011. **23**.
26. Yu RJ, V.S.E., Method of treating wrinkles using citramalic acid. United States Patent 5,554,651, 1996.
27. Tesfa, B., et al. Prediction models for density and viscosity of biodiesel and their effects on fuel supply system in CI engines. Renewable Energy, 2010. **35**(12):2752-2760.
28. Gerpen, J.V. Biodiesel processing and production. Fuel Processing Technology, 2005. **86**(10):1097-1107.
29. West, A.H., Posarac, D., Ellis, N. Assessment of four biodiesel production processes using HYSYS.Plant. Bioresour Technol, 2008. **99**(14):6587-601.
30. Biodiesel-Kits-Online. Biodiesel additive, 2013.



31. สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย(วว.). การผลิตและการตรวจสอบมาตรฐานไบโอดีเซลเบื้องต้น. Available from: [www.tistr.or.th](http://www.tistr.or.th).
32. Doná, G., et al. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. *Fuel Processing Technology*, 2013. **106**:605-610.
33. Goembira, F., Saka, S. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. *Bioresour Technol*, 2013. **131**:47-52.
34. Niza, N.M., et al. Biodiesel production by non-catalytic supercritical methyl acetate: Thermal stability study. *Applied Energy*, 2013. **101**:198-202.
35. Kusdiana, D. Saka, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, 2001.**80**(5):693-698.
36. Tarkoolmeenuk, S. Kinetics of biofuel synthesis from palm oil and supercritical alcohol at high temperature, in Master's thesis, Department of Chemical Technology, 2012. Chulalongkorn University.
37. Walas, S.M. Phase equilibria in chemical engineering, 1985. Butterworth.
38. Saka, S., Isayama, Y. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel*, 2009.**88**:1307-1313.
39. Goembira, F., Saka, S. Factor affecting biodiesel yield in interesterification of rapeseed oil by supercritical methyl acetate. *Green energy and technology*, 2011, Kyoto University.
40. Campanelli, P., Banchemo, M., Mana, L. Synthesis of biodiesel from edible, non edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate tranesterification. *Fuel*, 2010.**89**:3675-3682.
41. Ilham, Z., Saka, S. Optimization of supercritical dimethyl carbonate method for biodiesel production. *Fuel*, 2012.**97**:670-677.
42. Minami, E., Saka, S. Kinetic of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel*, 2006.**85**:2497-2483.
43. Saka, S., Isayama, Y., Ilham, Z., Jirayu, X. New process for catalyst free biodiesel production using subcritical acetic acid and supercritical methanol. *Fuel*, 2010. **89**:1442-1446.
44. ธุรกิจพลังงาน, กรม. รายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่องกำหนดลักษณะคุณภาพของน้ำมันดีเซล พ.ศ. 2556 ราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 130 ตอนพิเศษ 13ง หน้า 70-72. Available from: [www.doeb.go.th](http://www.doeb.go.th).

45. ธุรกิจพลังงาน, กรม. รายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่องกำหนดลักษณะคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552 ราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 126 ตอนพิเศษ 98ง หน้า 43-45. Available from: [www.doeb.go.th](http://www.doeb.go.th).
46. Saneevong, I. Effect of N<sub>2</sub> bubble on transesterification of vegetable oil in a fixed bed reactor, in Master's thesis, Department of Petrochemistry and Polymer Science , 2011. Chulalongkorn University.
47. อ.ดร. เก่งกมล วีรัตน์เกษม. การทดสอบค่าความร้อนของเชื้อเพลิง (Heating Value of Fuel Test). ภาควิชาวิศวกรรมเครื่องกล คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. Available from: [www.google.co.th](http://www.google.co.th).
48. Center for Scientific Creation. Available from : [www.creationscience.com](http://www.creationscience.com)



ภาคผนวก

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
**CHULALONGKORN UNIVERSITY**

## ภาคผนวก ก

### ตัวอย่างการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์

#### 1. ความหนืด

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

1. เลือกขนาดของ Viscometer ให้เหมาะสมกับชนิดและความหนืดของน้ำมัน
2. ปรับอุณหภูมิของอ่างน้ำมันที่ใช้แช่ viscometer เท่ากับ 40 องศาเซลเซียส
3. ใส่ตัวอย่างน้ำมันลงใน Viscometer ประมาณ  $\frac{3}{4}$  ของกระเปาะด้านล่าง
4. นำ Viscometer ไปแช่ในอ่างน้ำมันอย่างน้อย 30 นาที เพื่อให้ตัวอย่างน้ำมันมีอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส
5. ใช้ลูกยางดูดตัวอย่างน้ำมันขึ้นมาให้พ้นขีดบนของกระเปาะบนแล้วปล่อยให้ตัวอย่างน้ำมันไหลลงมา
6. เริ่มจับเวลาเมื่อตัวอย่างน้ำมันไหลผ่านขีดบนจนถึงขีดล่าง นำเวลาที่ได้มาคำนวณหาค่าความหนืด
7. ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง
8. ค่าความหนืดสามารถคำนวณได้โดย

$$V = K \cdot t$$

เมื่อ  $V$  = Kinematic Viscosity,  $\text{mm}^2/\text{s}$

$K$  = ค่าคงที่ Viscometer,  $\text{mm}^2/\text{s}^2$

$t$  = เวลาที่ใช้, วินาที

## 2. ความถ่วงจำเพาะ

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

1. เตรียมน้ำมันที่ต้องการจะทดสอบปริมาณ 500 มิลลิลิตร
2. นำกระบอกตวงวัดปริมาตรที่มีน้ำมันบรรจุอยู่ใส่ลงในอ่างน้ำเย็นเพื่อลดอุณหภูมิให้ได้ 15 องศาเซลเซียส
3. นำไฮโดรมิเตอร์ (Hydrometer) หย่อนลงในน้ำมันช้าๆ ระวังอย่าให้ไฮโดรมิเตอร์กระทบกับก้นของกระบอกตวงวัดปริมาตรและอย่าให้ผิวด้านข้างของไฮโดรมิเตอร์สัมผัสกับผนังกระบอกตวงเช่นกัน ให้ไฮโดรมิเตอร์ลอยอยู่เหนือก้นของกระบอกตวงวัดปริมาตร แล้วอ่านตัวเลขที่ก้านไฮโดรมิเตอร์ ค่าที่อ่านคือ ค่า API
4. ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกิน 0.2API
5. ค่า API ที่ได้สามารถนำมาคำนวณหาค่า sp.gr. (ASTM D 1298) ได้โดย

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

6. ถ้าไม่สามารถลดอุณหภูมิของน้ำมันได้ถึง 15 องศาเซลเซียส ให้ลดอุณหภูมิให้ได้มากที่สุดโดยยังไม่เกิดไข จากนั้นนำค่า API ที่ได้มาคำนวณเปลี่ยนให้เป็นค่าที่อุณหภูมิ 60 ฟาเรนไฮต์ หรือ 15.6 องศาเซลเซียส

$$\text{API}(60^{\circ}\text{F}) = (0.02(60-T)+1)*\text{API}(T)$$

$\text{API}(60^{\circ}\text{F})$  = ค่า API จากการคำนวณเปลี่ยนมาเป็นที่ 60 ฟาเรนไฮต์

T = อุณหภูมิต่ำสุดที่สามารถทำได้โดยไม่เกิดไข

$\text{API}(T)$  = ค่า API ที่อุณหภูมิใดๆ

## 3. ดัชนีซีเทน

ดัชนีซีเทน (Cetane index , ASTM D 976 Standard Test Method for Calculated Cetane Index of Distillate Fuels) สามารถคำนวณโดย

$$\text{CI} = -420.34 + 0.016G^2 + 0.192G\log M + 65.01(\log M)^2 - 1.809(104M^2)$$

โดย G = ค่า API

M = อุณหภูมิการกลั่น 50 เปอร์เซนต์ , ฟาเรนไฮต์

#### 4. จุดวาบไฟ (Flash Point)

Pensky-Martens Closed Tester (ASTM D 93 Standard Test Method for Flash Point by Pensky-Martens Closed Tester)

1. ใส่น้ำมันตัวอย่างลงในถ้วยทองเหลืองให้พอดีกับขีดและอย่าให้มีฟองอากาศ
2. นำถ้วยทองเหลืองใส่ลงในเครื่องทดสอบ
3. เปิดเครื่อง ตั้งโปรแกรมตาม ASTM แล้วกด Start
4. เริ่มจุดไฟทดสอบเมื่อน้ำมันมีอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส
5. ถ้าไฟยังไม่ติดให้ทดสอบทุกๆ 2 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเปลวไฟติด
6. เมื่อเกิดเปลวไฟขึ้น บันทึกอุณหภูมิที่อ่านได้ อุณหภูมิที่อ่านได้คือ จุดวาบไฟ
7. ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกิน 5 องศาเซลเซียส

#### 5. ค่าความร้อน

ค่าความร้อน (ASTM D 2015 Standard test method for heat of combustion of liquid hydrocarbon fuels by bomb calorimeter)

1. เปิดเครื่องและเลือกเมนู Calorimeter operation จากนั้นกดปุ่มให้ Heater and Pump ทำงาน (เมื่อเปิดเครื่องครั้งแรกจะใช้เวลาประมาณ 20 นาที ในการ Warm up) สังเกตจากปุ่ม Start ว่าเครื่องพร้อมใช้งานแล้วไฟจะสว่างที่ปุ่ม Start
2. เปิดสวิทช์เครื่อง Water handing และตั้งอุณหภูมิที่ 27 องศาเซลเซียส
3. เตรียมตัวอย่างโดยชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม แล้วนำไปชั่งอย่างละเอียดในถ้วยใส่ตัวอย่าง
4. ตัด Fuse wire ยาว 10 เซนติเมตร ผูกกับขั้วไฟฟ้า
5. เติมน้ำลงใน Combustion bomb ประมาณ 1 มิลลิลิตร เพื่อทำหน้าที่ละลายออกไซด์ของไนโตรเจน ซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ของอากาศภายใน แล้วจึงปิดฝา bomb ให้แน่น
6. เติม O<sub>2</sub> ลงใน Combustion bomb โดยตั้งความดันไว้ที่ 3.10 เมกะพาสคัลจากนั้นเชื่อมต่อตัว Oxygen connection เข้ากับหัว Bomb และกดปุ่ม O<sub>2</sub> Fill เครื่องจะทำการเติม O<sub>2</sub> เองโดยอัตโนมัติใช้เวลาประมาณ 1 นาที
7. เติมน้ำลงใน Bucket 2000 มิลลิลิตร โดยไปขอจาก Pipette ที่ติดอยู่กับ Water handing
8. นำ bucket วางลงในเครื่องให้ถูกต้องตรงตำแหน่งที่กำหนดไว้ จากนั้นใส่ Combustion Bomb ลงใน bucket สังเกตว่ามีฟองอากาศรั่วออกมาหรือไม่ ถ้ามีฟองอากาศรั่วออกมาห้ามทำการทดลองต่อเพราะแสดงว่า Combustion Bomb มีการรั่วเกิดขึ้น ให้สังเกตฟองอากาศว่ารั่วออกมาที่จุดใดแล้วทำการซ่อมแซมจุดนั้น

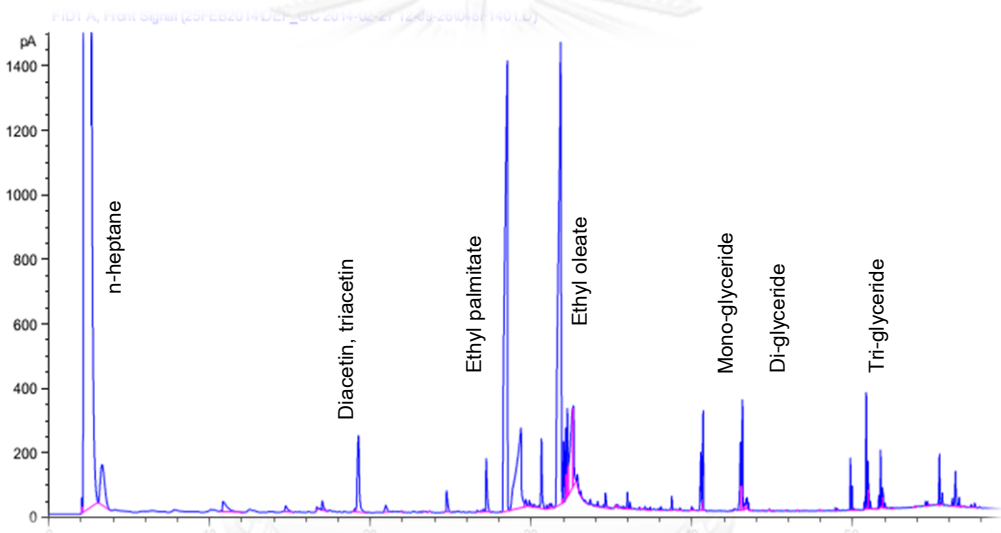
9. ทำการเชื่อมต่อสายไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้วให้ครบวงจรแล้วปิดฝาเครื่อง Calorimeter
10. เลือกว่าจะทำการ Determination (sample) หรือ Standardization (Benzoic acid) จากนั้นให้กดปุ่ม start เครื่องจะตาม Sample ID และน้ำหนักของสารตัวอย่างให้เราทำการป้อนค่า
11. หลังจากป้อนค่าเสร็จเครื่องจะเริ่มทำงานโดยเริ่มจากช่วง PREPERIOD เพื่อปรับปรุอง อุณหภูมิให้คงที่ จากนั้นจะได้ยินเสียงสัญญาณในการ Firing และเข้าสู่ช่วง POSTPERIOD เพื่อเสร็จสิ้นกระบวนการ
12. กดปุ่ม Report เพื่อแสดงผลการทดลอง
13. เปิดฝานำ Combustion และ Bucket ออกจากเครื่อง จากนั้นเปิดวาล์วที่หัว Bomb เพื่อทำการระบายความดันออก เมื่อความดันถูกระบายออกหมดแล้ว ให้เปิดฝาดูเพื่อดูว่าตัวอย่างเผาไหม้หมดหรือไม่ ถ้าเผาไหม้ไม่หมดถือว่าการทดลองล้มเหลว นำน้ำใน bucket ใส่คืนลงใน water handing
14. ล้าง Combustion bomb
15. เมื่อเสร็จสิ้นการทดลองแล้วให้ปิดสวิตซ์ด้านหลังเครื่อง

## ภาคผนวก ข

### การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์

#### 1. การวิเคราะห์ชนิดของเอทิลเอสเทอร์

การวิเคราะห์หาชนิดของเอทิลเอสเทอร์สามารถวิเคราะห์ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph) โดยวิเคราะห์โครมาโทแกรมที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เนื่องจาก Retention time ของสารแต่ละชนิดจะเกิดขึ้นในตำแหน่งที่แน่นอน ซึ่งในการวิเคราะห์หาชนิดของเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์จะใช้หลักการความเท่ากันของ Retention time ในการวิเคราะห์หาปริมาณและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยเทียบกับเอทิลเอสเทอร์มาตรฐานของสารแต่ละชนิด



รูปที่ ข.1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมในการวิเคราะห์ชนิดของเอทิลเอสเทอร์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพในเอทิลแอลกอฮอล์สถานะเหนือวิกฤต

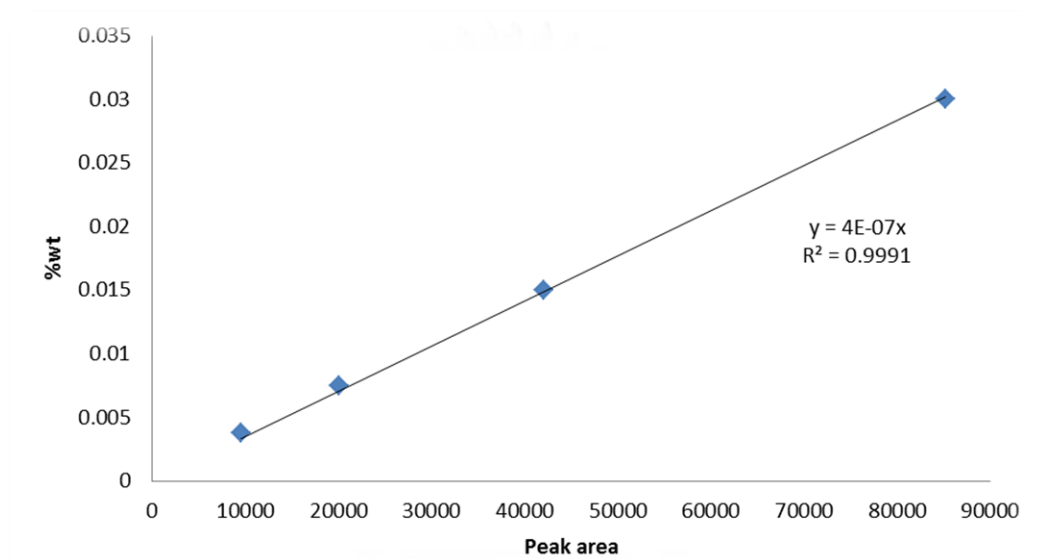
#### 2. การสร้างกราฟมาตรฐาน

การคำนวณปริมาณเอทิลเอสเทอร์ต้องทำการสร้างกราฟมาตรฐานจากความเข้มข้นที่แน่นอนของสารมาตรฐานแต่ละชนิดซึ่งสารมาตรฐานที่นำมาใช้ ได้แก่ เอทิลโอเลต เอทิลปาล์มมิเตตโดยทำการวิเคราะห์องค์ประกอบที่เป็นสารมาตรฐานแต่ละชนิดจากพื้นที่ใต้กราฟ (Peak area) และ Retention time จากเครื่องมือวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟี โดยการพลอตพื้นที่ใต้กราฟกับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเพื่อสร้างเป็นกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) โดยให้แกนนอนเป็นพื้นที่ใต้กราฟและแกนตั้งเป็นความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอนซึ่งจะได้กราฟความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงที่ผ่านจุดกำเนิดหลังจากนั้นทำการแทนค่าที่ได้จากการทดลองลงในสมการมาตรฐานเพื่อหาปริมาณเอทิลเอสเทอร์ต่อไป

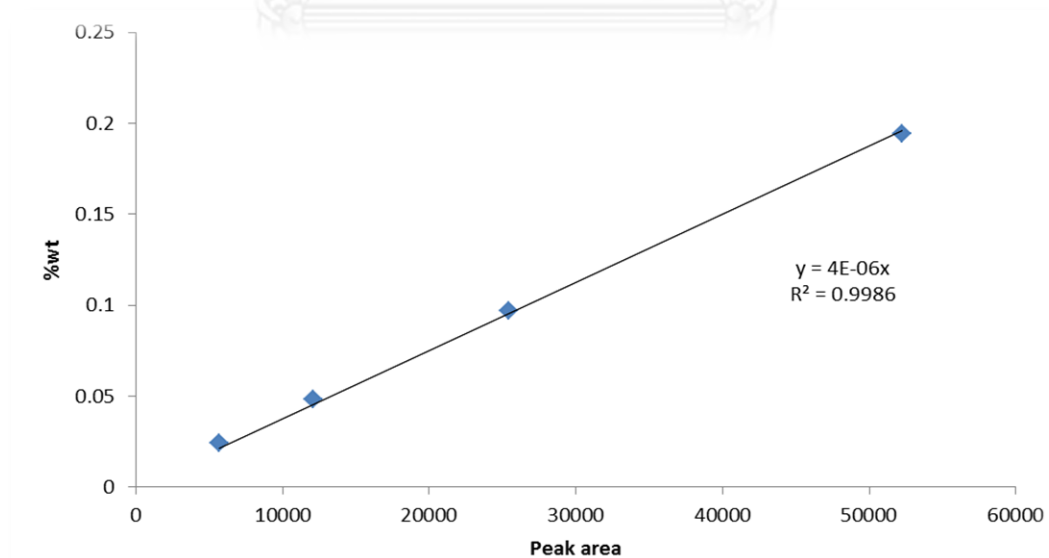


$$y = mx$$

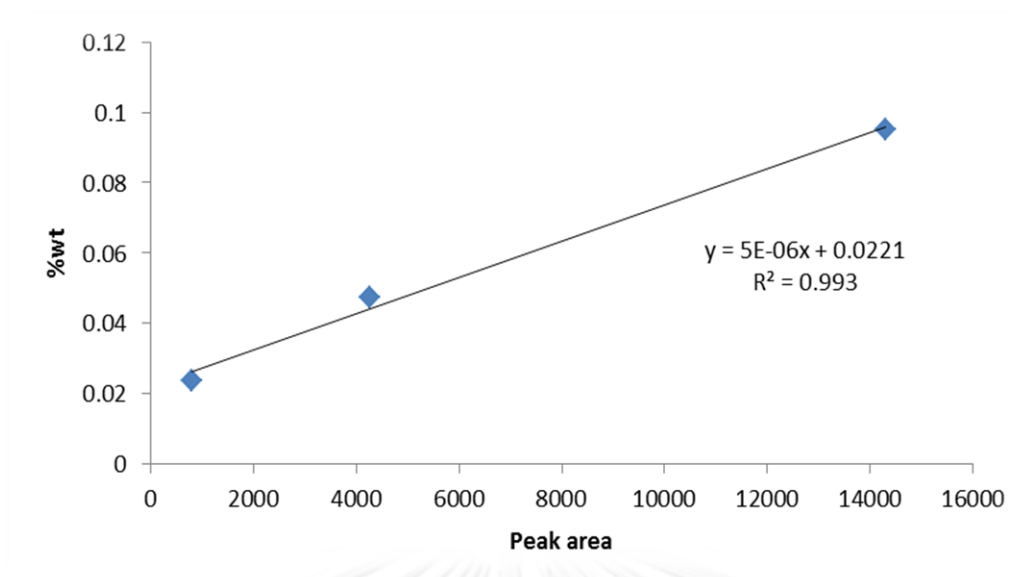
เมื่อ  $y$  = ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารมาตรฐาน  
 $m$  = ค่าคงที่ หรือ ความชันของกราฟ  
 $x$  = พื้นที่กราฟที่อ่านได้จากเครื่องมือวิเคราะห์



รูปที่ ข.2 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารมาตรฐานเอทิลโอเลียด



รูปที่ ข.3 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารมาตรฐานเอทิลปาล์มมิเทต



รูปที่ ข.4 กราฟมาตรฐานระหว่างพื้นที่ใต้กราฟและความเข้มข้นของสารมาตรฐานกรดปาล์มมิติก

### 3. การหาปริมาณเอสเทอร์และผลิตภัณฑ์กลุ่มแอสิติน

#### - ปริมาณเอทิลเอสเทอร์

เมื่อหาปริมาณเอทิลเอสเทอร์ได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ใช้คำนวณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ได้จากสมการ

$$\% \text{ Ethyl ester yield} = 100 \times \frac{\text{Amount of ethyl ester in the sample}}{\text{Total weight of sample}}$$

โดย Amount of ethyl esters in the sample คือ ปริมาณของเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

Total weight of sample คือ น้ำหนักรวมของผลิตภัณฑ์

#### - ปริมาณผลิตภัณฑ์กลุ่มแอสิติน

การหาปริมาณของผลิตภัณฑ์กลุ่มแอสิตินซึ่งมีไดแอสิตินและไตรแอสิตินเป็นองค์ประกอบนั้นไม่สามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเครื่องมือวิเคราะห์แก๊สโครมาโทกราฟ เนื่องจากไดแอสิตินและไตรแอสิตินมีจุดเดือดต่างกันเพียง 1 องศาเซลเซียส ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์พบว่า Retention time ของไดแอสิตินและไตรแอสิตินเกิดขึ้นในช่วงเดียวกัน จึงทำให้ไม่สามารถวิเคราะห์หาปริมาณของไดแอสิตินและไตรแอสิตินได้อย่างชัดเจน

#### 4. การหาร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์

เมื่อหาน้ำหนักไตรกลีเซอไรด์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยาได้จากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ค่าที่ได้นำมาคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์ได้จากสมการ

$$\% \text{ Triglyceride conversion} = 100 \times \left[ 1 - \frac{\text{Weight of triglyceride (A)}}{\text{Weight of triglyceride (B)}} \right]$$

โดย Weight of triglyceride (A) คือ น้ำหนักไตรกลีเซอไรด์หลังทำปฏิกิริยา

Weight of triglyceride (B) คือ น้ำหนักไตรกลีเซอไรด์ก่อนเกิดปฏิกิริยา



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

ภาคผนวก ค  
สมบัติวิกฤตของสารตั้งต้นและน้ำมันปาล์ม

ตารางที่ ค. 1 สมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์มและเอทิลแอซีเตต [36, 37]

	$T_c(K)$	$P_c(atm)$	$V_c(cm^3/gmol)$	MW
Palm oil	1,454	4.85	3,041	850
Ethyl acetate	523.2	37.8	286	88

## ภาคผนวก ง

### การคำนวณหาเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (Residence time, $\tau$ )

การคำนวณหาเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาสามารถหาได้จากสมการ

$$\tau = \frac{V}{F}$$

โดย  $\tau$  คือ Residence time (นาที)

$V$  คือ ปริมาตรช่องว่างในเครื่องปฏิกรณ์ (มิลลิลิตร)

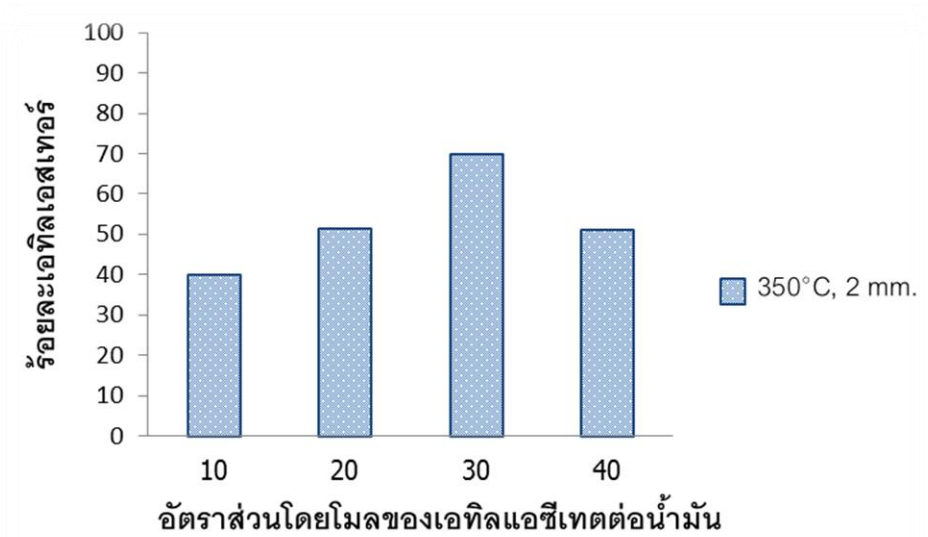
$F$  คือ อัตราการไหล (มิลลิลิตรต่อนาที)



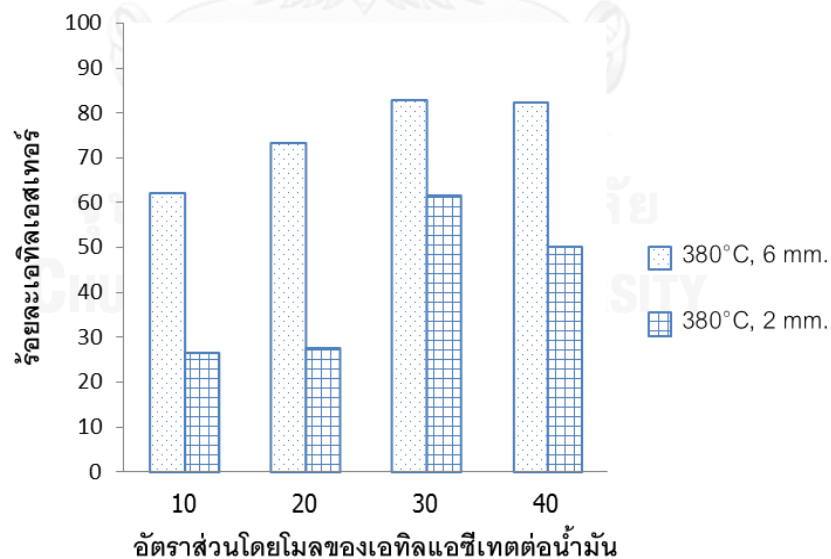
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY

### ภาคผนวก จ

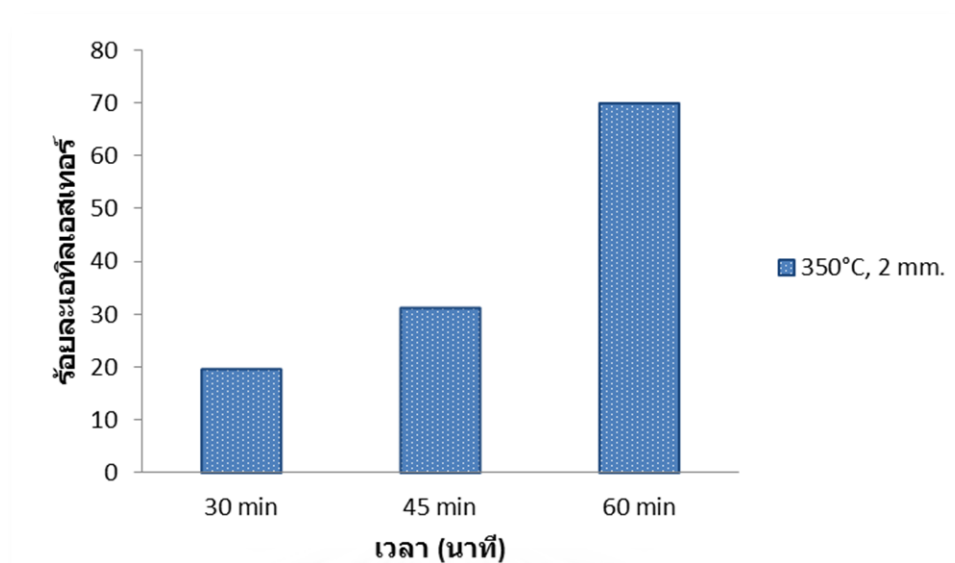
#### ผลการศึกษาผลของอุณหภูมิ, อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอซีเทตต่อน้ำมันปาล์มและขนาดอะลูมินาบอลล



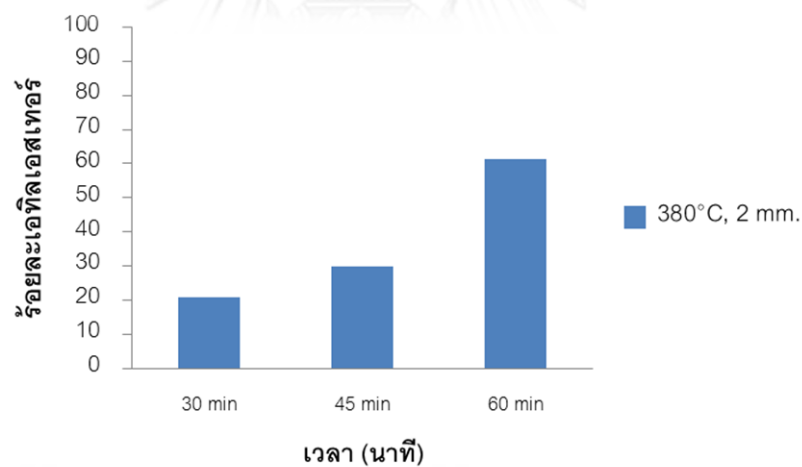
รูปที่ จ.1 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลแอซีเทตกับอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอซีเทตต่อ น้ำมันปาล์ม 10:1 ถึง 40:1 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุอะลูมินาบอลล ขนาด 2 มิลลิเมตร



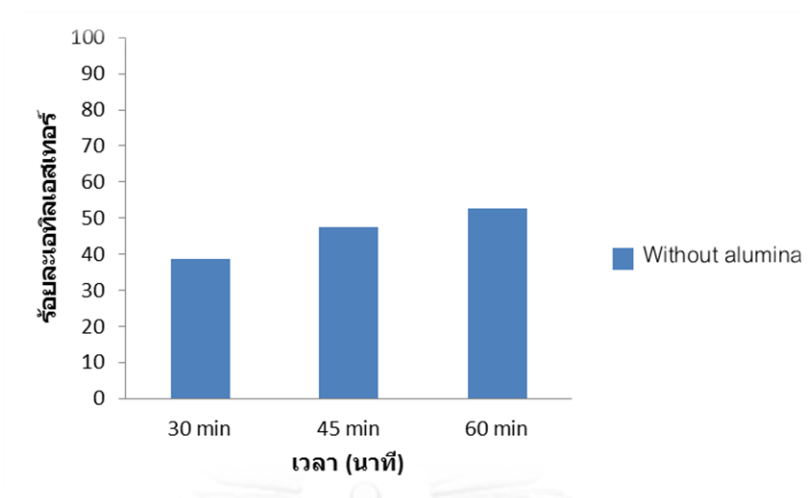
รูปที่ จ.2 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลแอซีเทตกับอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอซีเทตต่อ น้ำมันปาล์ม 10:1 ถึง 40:1 ที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุอะลูมินาบอลล ขนาด 2 และ 6 มิลลิเมตร



รูปที่ จ.3 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 ในเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุอะลูมินาบอลขนาด 2 มิลลิเมตร



รูปที่ จ.4 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 ในเครื่องปฏิกรณ์ที่บรรจุอะลูมินาบอลขนาด 2 มิลลิเมตร

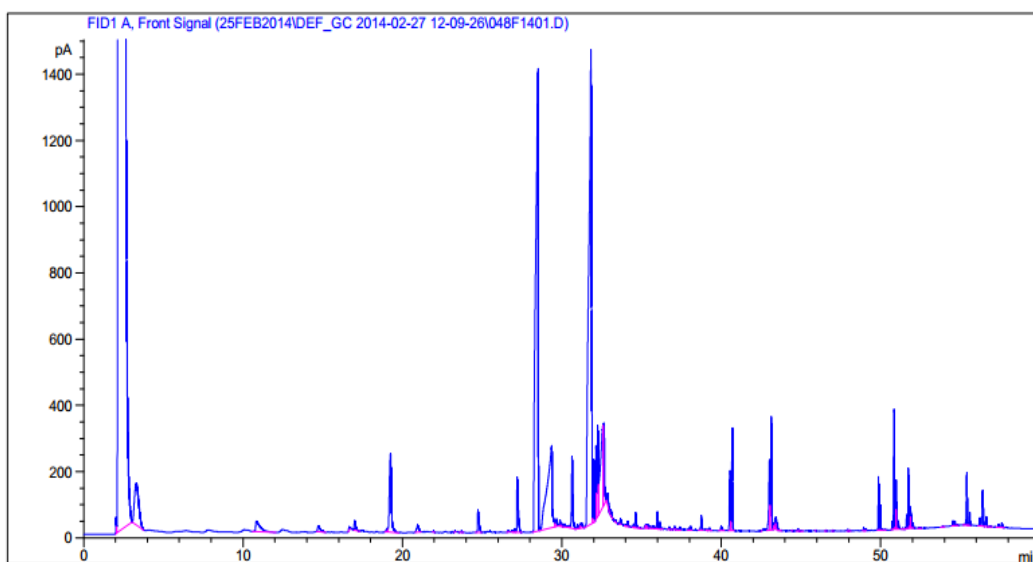


รูปที่ จ.5 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อเปล่า

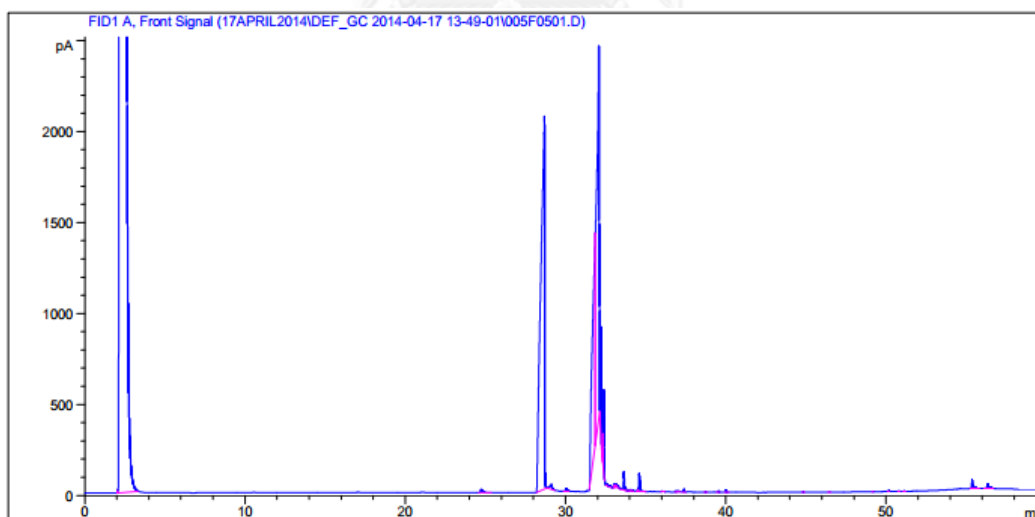


## ภาคผนวก ฉ

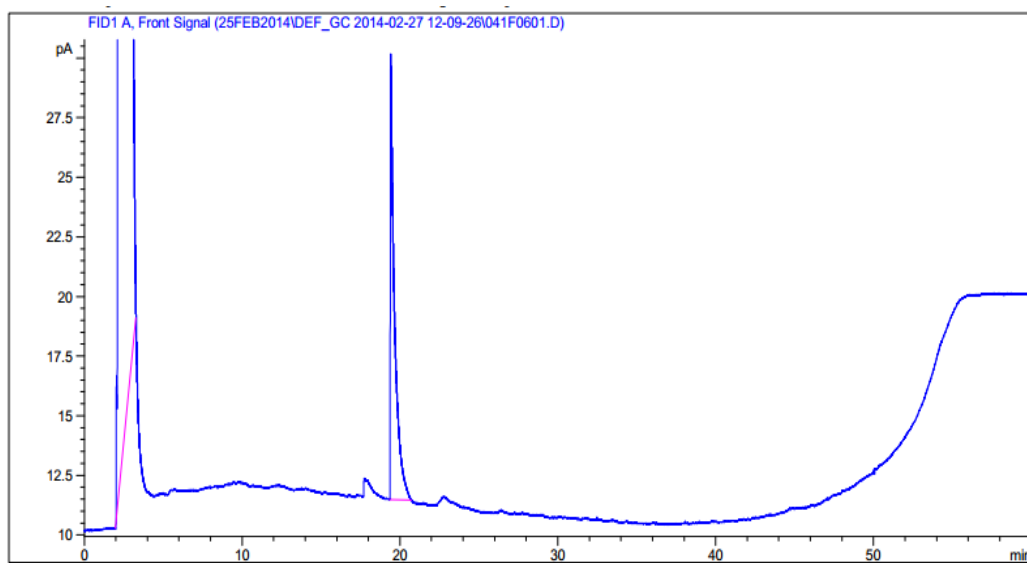
## ตัวอย่างโครมาโทแกรมจากเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ



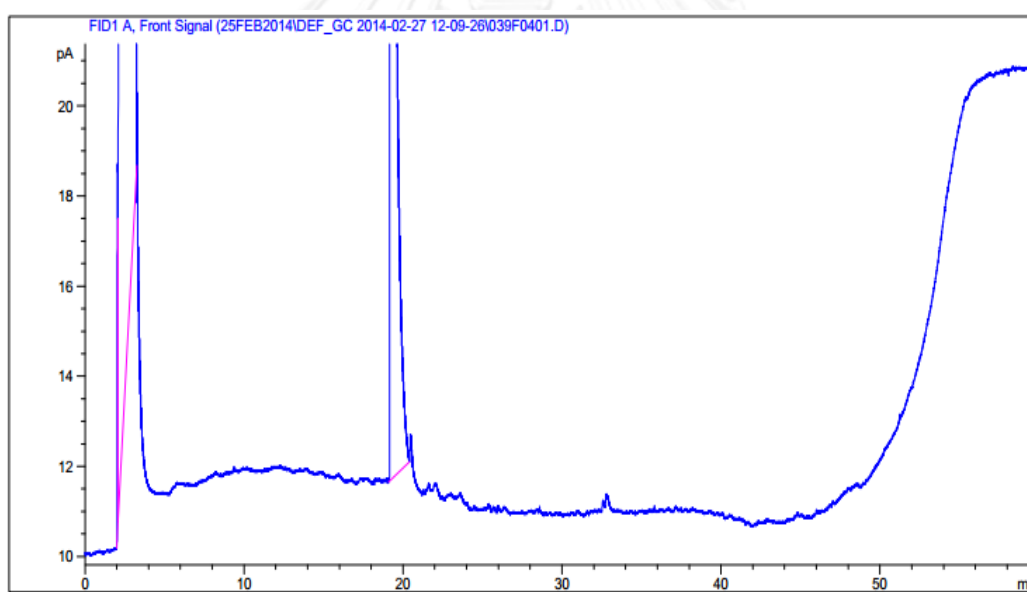
รูปที่ ฉ.1 โครมาโทแกรมของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตในเอทิลแอสีเตตภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเตตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 อะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร



รูปที่ ฉ.2 โครมาโทแกรมของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตในเอทิลแอสีเตตภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเตตต่อเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30:20:1 อะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร



รูปที่ ฉ.3 โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานไดแอซีติน



รูปที่ ฉ.4 โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานไตรแอซีติน

## ภาคผนวก ข

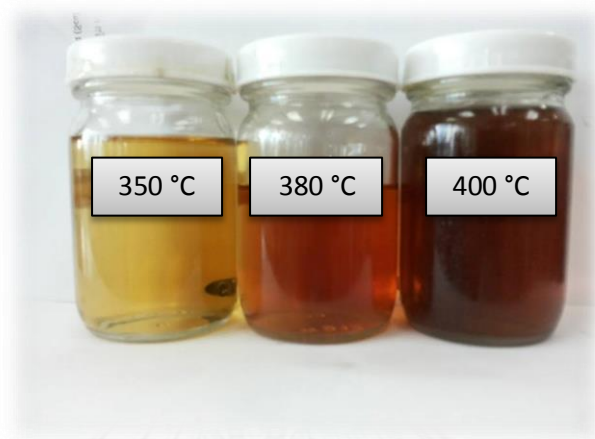
### การศึกษาการสลายตัวของเอทิลแอสีเทตที่อุณหภูมิต่างๆ

โดยทำการศึกษาที่ภาวะความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราการไหลของเอทิลแอสีเทต 1.5 มิลลิลิตรต่อนาที และเวลา 60 นาที ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ ข. 1

ตารางที่ ข. 1 การสลายตัวของเอทิลแอสีเทตที่อุณหภูมิต่างๆ

ค่าความเป็นกรด	mgKOH/g
เอทิลแอสีเทต ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส	42.795
เอทิลแอสีเทต ที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส	105.206
เอทิลแอสีเทต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	148.292

ภาคผนวก ซ  
ข้อมูลอื่นๆ



รูปที่ ซ.1 ภาพถ่ายเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตในเอทิลแอสีเททภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 และอะลูมินาบอลขนาด 6 มิลลิเมตร



รูปที่ ซ.2 ภาพถ่ายเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตในเอทิลแอสีเททภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 และอะลูมินาบอลขนาด 2 มิลลิเมตร

ตารางที่ ซ. 1 ผลลัพธ์จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองลักษณะการกลั่น

Product*	% Volume
Naptha	43.7
Kerosene	0.1
Diesel	56.2
Residue	0

\*ผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้ที่ภาวะที่เหมาะสมคือ อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 30:1 บรรจุอะลูมินาบอลลขนาด 6 มิลลิเมตร และ เวลา 60 นาที

### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสิริโสภา แดงสนั่น เกิดวันที่ 1 เมษายน 2532 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ในปีการศึกษา 2553 และเข้าศึกษาต่อหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2555 และได้เข้าร่วมเสนอผลงานประชุมทางวิชาการระดับชาติในงาน The 5th Research Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and The 20th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers ณ ห้อง Ballroom and Meeting Room 1-4 Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok Thailand เมื่อวันที่ 22 เมษายน 2557 ชื่อผลงานที่นำเสนอ Effects of packing material in continuous production of biofuel from palm oil in supercritical ethyl acetate



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
CHULALONGKORN UNIVERSITY