

การผลิตสื่อเพลิงชีวภาพแบบต่อเนื่องจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต



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.

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2560
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONTINUOUS BIOFUEL PRODUCTION FROM PALM OIL IN SUPERCRITICAL
HYDRATED ETHANOL

Miss Waralee Jiyapanichkul



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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2017

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบบต่อเนื่องจากน้ำมันปาล์ม
ในไฮดรอตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

โดย

นางสาววรลีย์ จิยะพานิชกุล

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

ศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

ดร. เรืองวิทย์ สว่างแก้ว

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(รองศาสตราจารย์ ดร. พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(ศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(ดร. เรืองวิทย์ สว่างแก้ว)

..... กรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร. ขวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร. อนุรักษ์ วินิตสร)

วราลี จิยะพานิชกุล : การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบบต่อเนื่องจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต (CONTINUOUS BIOFUEL PRODUCTION FROM PALM OIL IN SUPERCRITICAL HYDRATED ETHANOL) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ. ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร. เรืองวิทย์ สว่างแก้ว, 119 หน้า.

การผลิตเชื้อเพลิงจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตเป็นการผลิตเชื้อเพลิงที่ได้มาจากแหล่งทรัพยากรที่นำกลับมาใช้ใหม่ได้ (Renewable resource) อย่างแท้จริง เนื่องจากเอทานอลสามารถผลิตได้จากชีวมวลผ่านกระบวนการหมัก อย่างไรก็ตามการใช้เอทานอลเกรดเชื้อเพลิง (99.5% w/w) มีราคาแพงและใช้พลังงานสูงในการเพิ่มความบริสุทธิ์ ดังนั้นเพื่อเป็นการลดต้นทุนและพลังงานในการผลิต ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง โดยทำการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มช่วง 9:1–21:1 ร้อยละโดยน้ำหนักของน้ำในเอทานอลช่วง 4.40–20.0 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ช่วง 2.0–28.0 นาที ที่มีผลต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ จากการศึกษาโดยวิธีการพื้นผิวตอบสนอง (Response surface methodology) ที่อุณหภูมิคงที่ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล พบว่าปัจจัยหลักที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์มากที่สุด คือ อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มและร้อยละของน้ำในเอทานอล ส่วนปัจจัยหลักที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์มากที่สุดคือ อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ ร้อยละเอสเตอร์สูงสุดและร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ต่ำกว่า 0.80 คือ ที่อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 21:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.77 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 9.10 นาที ได้ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์เท่ากับ 0.80 และร้อยละผลได้เอสเตอร์สูงสุดเท่ากับ 53.32 การวิเคราะห์สมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากภาวะที่เหมาะสมยังไม่เป็นไปตามมาตรฐานของไบโอดีเซล โดยพบว่ามีค่าความหนืดและค่าความเป็นกรดสูง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ส่งผลให้มีปริมาณกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงชีวภาพประมาณร้อยละ 22.65

ภาควิชา	เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต
สาขาวิชา	เทคโนโลยีเชื้อเพลิง	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาหลัก
ปีการศึกษา	2560	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาร่วม

5772140023 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS: BIOFUEL / TRANSESTERIFICATION / CONTINUOUS FLOW PROCESS PALM OIL / SUPERCRITICAL HYDRATED ETHANOL

WARALEE JIYAPANICHKUL: CONTINUOUS BIOFUEL PRODUCTION FROM PALM OIL IN SUPERCRITICAL HYDRATED ETHANOL. ADVISOR: PROF. SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Ph.D., CO-ADVISOR: RUENGWIT SAWANGKAEW, Ph.D., 119 pp.

Biofuel production in supercritical ethanol process is the one of alternative methods to produce an entirely renewable fuel. However, absolute ethanol has a high cost and consumed a very high energy. Therefore, the continuous biofuel production from palm oil in supercritical hydrated ethanol was investigated in this work in order to reduce the production cost. The effects of molar ratio of ethanol: oil (9:1–21:1), water content in ethanol (4.4–20.0 wt. %), and residence time (2.0–28.0 min) on the monoglyceride and ethyl ester content were investigated at fixed temperature of 400 °C and pressure of 15 MPa. The response surface methodology was applied to find out the optimal conditions. It was found that the main effect on monoglyceride content is molar ratio and water content, while the molar ratio and residence time had significant effect on ethyl ester content. The optimal conditions were determined as the ethanol: oil molar ratio of 21:1, water content of 12.77 %, and residence time of approximately 9.10 min. Under the optimal operating conditions, the predicted values of monoglyceride content and ethyl ester content were 0.80% and 53.32%, respectively. With regard to the fuel properties, it can be observed that flash point, and iodine value meet the biodiesel standard. However, the viscosity and acidity value have to exceed the standard. This is due to the remaining of free fatty acids in biofuels, which is the product of the hydrolysis reaction between triglycerides and water.

Department: Chemical Technology Student's Signature

Field of Study: Fuel Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2017 Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ให้ความช่วยเหลือคำแนะนำและแนวความคิด ในงานวิจัยมาโดยตลอด

ขอขอบคุณ ดร.เรืองวิทย์ สว่างแก้ว อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ให้คำปรึกษาแนวความคิด และแนวทางในการวางแผนการทำงาน ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์ด้วยดียิ่ง

ขอขอบคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย และดร.อนุรักษ์ วินิตสร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์

ขอขอบคุณ ดร.วิมลฐา ศักดาศรี นักวิจัยหลังปริญญาเอก ที่ให้ความช่วยเหลือตลอดการทำงานวิจัย ทั้งให้คำปรึกษา แนะนำชี้แนะทางการทำงานและการใช้ชีวิตในมหาวิทยาลัย รวมถึงกำลังใจที่มอบให้จนกระทั่งทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกด้านเครื่องมือและห้องปฏิบัติการ ตลอดจนคำแนะนำในการทำวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อนๆ ในภาควิชาที่ให้คำปรึกษา และชี้แนะแนวทางการทำวิจัย โดยเฉพาะอย่างยิ่ง

น.ส. ฐิติวรดา ยิ่งยง ที่คอยสนับสนุน และให้ความช่วยเหลือเป็นอย่างดีตลอดมา จนกระทั่งทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ขอขอบคุณครอบครัว และญาติพี่น้อง ที่อยู่เบื้องหลังและเงินทุนสนับสนุนทางการศึกษาเพื่อโอกาสทางการศึกษาที่ดีตลอดมา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูป	11
สารบัญตาราง.....	15
บทที่ 1 บทนำ	17
1.1 แนวเหตุผล ทฤษฎีที่สำคัญ หรือสมมติฐาน	17
1.2 วัตถุประสงค์	19
1.3 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย	20
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	20
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน.....	20
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	21
2.1 ทฤษฎีหลัก	21
2.2 ไปโอดีเซล.....	21
2.3 วัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ	22
2.3.1 น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์.....	22
2.3.2 แอลกอฮอล์.....	23
2.4 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	25
2.4.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์	26
2.4.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	28
2.4.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เอนไซม์	29

2.4.4	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต	29
2.5	ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต	35
2.5.1	อุณหภูมิการผลิต	35
2.5.2	ความดันการผลิต	36
2.5.3	อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืช	37
2.5.4	เวลาในการทำปฏิกิริยา	37
2.5.5	ชนิดของแอลกอฮอล์	37
2.6	มาตรฐานไบโอดีเซล	37
2.6.1	ค่าไอโอดีน (Iodine value)	40
2.6.2	ค่าความเป็นกรด (Acid value)	40
2.6.3	ความหนาแน่น (Density)	41
2.6.4	ความหนืด (Viscosity)	41
2.6.5	จุดวาบไฟ (Flash point)	41
2.6.6	การไหลเย็น (Cold flow)	41
2.6.7	ค่าความร้อน (Heating value)	43
2.6.8	เลขซีเทน (Cetane number)	43
2.7	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	44
บทที่ 3	อุปกรณ์และวิธีการทดลอง	46
3.1	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	46
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง	46
3.3	การออกแบบการทดลอง	47
3.4	การดำเนินการทดลอง	48
3.4.1	การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง	48

3.4.2 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์	49
3.5 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์.....	50
3.5.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas chromatograph, GC)	50
3.5.2 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟประกอบ แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas chromatography mass spectrometer, GC-MS)	51
3.6 การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิง	53
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	54
4.1 การศึกษาเบื้องต้นของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์	54
4.2 การวิเคราะห์ทางสถิติและการวิเคราะห์สมการถดถอย	58
4.2.1 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของการออกแบบการทดลองแบบ Central composite design (CCD)	58
4.2.2 การวิเคราะห์ส่วนตกค้าง (Residual) ของการออกแบบการทดลองแบบ Central composite design (CCD)	65
4.2.3 ผลการศึกษาปัจจัยหลักที่มีผลต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และเอทิลเอสเทอร์	65
4.2.4 ผลของอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์	69
4.2.5 ผลของอันตรกิริยาต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์	70
4.3 การทดสอบสมการถดถอยและการหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ	72
4.4 คุณสมบัติของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ	74
4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากภาวะที่เหมาะสม	79
4.6 การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยอื่นๆ	81
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ	83
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	83
5.1.1 ปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละของเอทิลเอสเทอร์	83

5.1.2	สมการถดถอยสำหรับทำนายร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และเอทิลเอสเทอร์	83
5.1.3	ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตใน เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง	84
5.1.4	คุณสมบัตินี้ของเชื้อเพลิงชีวภาพ	84
5.2	ข้อเสนอแนะ	84
5.2.1	อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา	84
5.2.2	ศึกษาผลิตภัณฑ์แก๊ส	85
5.2.3	ศึกษาปฏิกิริยาข้างเคียง	85
	รายการอ้างอิง	86
	ภาคผนวก ก การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์	94
	ภาคผนวก ข การวิเคราะห์ข้อมูลเชิงสถิติของแบบจำลองการถดถอย	99
	ภาคผนวก ค การคำนวณคุณสมบัตินี้ของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ	103
	ภาคผนวก ง ตัวอย่างโครมาโทแกรม	107
	ภาคผนวก จ การคำนวณหาปริมาณน้ำมันปาล์มและเอทานอลตั้งต้นที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ	108
	ภาคผนวก ฉ ตัวอย่างการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์	111
	ภาคผนวก ช การคำนวณเวลาในการทำปฏิกิริยา	115
	ภาคผนวก ซ ตัวอย่างโครมาโทแกรมจากเครื่อง GC-MS	118
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	119

สารบัญรูป

รูปที่ 1.1 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์	17
รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์.....	21
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลเอสเทอร์	22
รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์.....	25
รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาย่อยของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์	26
รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด	27
รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส	27
รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันและปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแอลคิลเอสเทอร์.....	28
รูปที่ 2.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ ในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต.....	30
รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาหลักและปฏิกิริยาข้างเคียงในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (ก) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (ข) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ (ค) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (ง) ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (R1 R2 และ R3 เป็นหมู่แอลคิล)	32
รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาละลายตัวทางความร้อน (ก) เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว (ข) เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิ่มตัว.....	33
รูปที่ 2.11 แสดงกลไกการละลายตัวทางความร้อนของเอทิลลิโนเลต.....	34
รูปที่ 2.12 แบบจำลองแปดเหลี่ยมเพื่ออธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาการละลายตัวทางความร้อนของ เอทิลเอสเทอร์	36
รูปที่ 3.1 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบบต่อเนื่องจากน้ำมันปาล์มในไฮดรอตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต (1) เครื่องชั่งน้ำหนัก (2) บั๊มแรงดันสูง (3) Preheater (4) เครื่องปฏิกรณ์ (5) อ่างทราย (6) Thermocouple และ PID controller (7) ท่อแลกเปลี่ยนความร้อน (8) Back-pressure regulator และ (9) ขวดแก้วเก็บสารตัวอย่าง.....	49

รูปที่ 3.2 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์ (1) อ่างทรายฟลูอิดซ์ (2) Thermocouple และ (3) เครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์.....	50
รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph, GC).....	51
รูปที่ 3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีประกอบแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas chromatography–mass spectrometry, GC–MS).....	52
รูปที่ 4.1 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของเอทานอลเกรดเชื้อเพลิงกับน้ำมันปาล์ม ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ถึง 10 นาที อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และความดัน 15 เมกะพาสคัล ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์.....	55
รูปที่ 4.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์และร้อยละกรดไขมันอิสระจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของน้ำมันปาล์มกับน้ำ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อน้ำมันปาล์ม 5:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ถึง 10 นาที อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์.....	57
รูปที่ 4.3 กราฟแสดงร้อยละของมอนอกลิเซอไรด์ (ก) และร้อยละผลได้ของเอสเทอร์ (ข) ที่ได้จากการทดลองและที่ทำนายได้จากสมการถดถอยโดยทำการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง.....	65
รูปที่ 4.4 ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มกับไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล (ก) ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9 ถึง 21 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที (ข) ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 0 ถึง 20 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที (ค) ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ถึง 20 นาที (ง) ร้อยละกรดไขมันอิสระ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 0 ถึง 20 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที (จ) ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9 ถึง 21 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที (ฉ) ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ถึง 20 นาที (ช) ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 0 ถึง 20 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที.....	68

รูปที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ของ (ก) อันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อ น้ำมันปาล์มกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ที่ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2 และ (ข) อันตรกิริยาระหว่างร้อยละของน้ำในเอทานอลกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา.....	70
รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ของอันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ที่ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2	71
รูปที่ 4.7 กราฟความสัมพันธ์ของอันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มกับร้อยละของน้ำในเอทานอล ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 15 นาที	71
รูปที่ 4.8 กราฟความสัมพันธ์ของอันตรกิริยาระหว่างร้อยละของน้ำในเอทานอลกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15 ต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์	72
รูปที่ 4.9 โครมาโทกราฟ GC-MS ของการสลายตัวทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มกับเอทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 9:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 4.40 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 27.06 นาที	76
รูปที่ 4.10 ปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับเอทานอล.....	77
รูปที่ 4.11 ปฏิกิริยาโดยรวมที่อาจจะเกิดขึ้นจากการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในไฮเดรตเอทานอล ภาวะเหนือวิกฤต	78
รูปที่ ก.1 โครมาโตแกรมของสารมาตรฐานแต่ละชนิดที่ Retention time ที่แตกต่างกัน.....	94
รูปที่ ก.2 กราฟมาตรฐานของ (ก) เอทิลปาล์มิเตต (ข) เอทิลโอเลเอต และ (ค) ไตรโอลิอิน	95
รูปที่ ก.3 กราฟมาตรฐานของ (ก) กรดโอเลอิก (ข) กรดปาล์มิติก และ (ค) มอนอโอลิอิน.....	96
รูปที่ ก.4 กราฟมาตรฐานของ (ก) ไดปาล์มิดิน (ข) ไดโอลิอิน และ (ค) ไตรปาล์มิดิน.....	97
รูปที่ ข.1 การวิเคราะห์ส่วนตกค้างของสมการถดถอยสำหรับร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับ Normal % probability, (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่ทำนายได้จากสมการถดถอย (Predicted) กับส่วนตกค้าง, (ค) ความสัมพันธ์ระหว่างลำดับการเก็บข้อมูล (Run number) กับส่วนตกค้าง.....	101
รูปที่ ข.2 การวิเคราะห์ส่วนตกค้างของสมการถดถอยสำหรับร้อยละเอสเทอร์ (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับ Normal % probability (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่ทำนายได้จากสมการถดถอย (Predicted) กับส่วนตกค้าง และ (ค) ความสัมพันธ์ระหว่างลำดับการเก็บข้อมูล (Run number) กับส่วนตกค้าง.....	102

- รูปที่ ค.1** แผนภาพสมดุลมวลของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอล (ร้อยละโดยน้ำหนักของเอทานอล 95.6) ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 21:1 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 19.55 นาที.....103
- รูปที่ ง.1** โครมาโทแกรมของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 21:1 ร้อยละของน้ำในไฮเดรตเอทานอล 4.4 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 19.55 นาที.....107
- รูปที่ ง.2** โครมาโทแกรมของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9:1 ร้อยละของน้ำในไฮเดรตเอทานอล 20.0 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 21.45 นาที 107

สารบัญตาราง

ตารางที่ 1.1	แสดงการเปรียบเทียบข้อได้เปรียบและเสียเปรียบของวิธีผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิม และวิธีผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤต	18
ตารางที่ 2.1	ดัชนีผลผลิตสินค้าเกษตรกลุ่มพืชน้ำมันของประเทศไทยเมื่อเทียบกับปี 2548.....	22
ตารางที่ 2.2	ราคาน้ำมันพืชค่าปลีก ข้อมูล ณ วันที่ 6/11/2560	23
ตารางที่ 2.3	องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม	23
ตารางที่ 2.4	สมบัติทางเคมีของเมทานอล และเอทานอล	24
ตารางที่ 2.5	เมทานอลและเอทานอลที่อุณหภูมิและความดันวิกฤต	30
ตารางที่ 2.6	ข้อกำหนดมาตรฐานไบโอดีเซล (B100) และไบโอดีเซลของสหรัฐอเมริกาและยุโรป ...	38
ตารางที่ 2.7	การทดสอบการไหลเย็นสำหรับไบโอดีเซล.....	42
ตารางที่ 3.1	ค่าสูงสุดและค่าต่ำสุดสำหรับการทดลอง.....	48
ตารางที่ 3.2	ภาวะการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ.....	51
ตารางที่ 3.3	ภาวะการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง GC-MS.....	52
ตารางที่ 3.4	มาตรฐานการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงและค่ามาตรฐานกำหนด.....	53
ตารางที่ 4.1	ร้อยละโดยพื้นที่ได้กราฟของเชื้อเพลิงชีวภาพจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของเอทานอลเกรดเชื้อเพลิงกับน้ำมันปาล์ม ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และความดัน 15 เมกะพาสคัล.....	56
ตารางที่ 4.2	ผลการทดลองของการออกแบบการทดลองแบบ CCD ในภาวะที่ใช้ในการดำเนินการทดลองและภาวะในการทดลองที่มีการเข้ารหัสต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์	58
ตารางที่ 4.3	การวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนสำหรับร้อยละมอนอกลิเซอไรด์	60
ตารางที่ 4.4	การวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนสำหรับร้อยละเอทิลเอสเทอร์.....	61
ตารางที่ 4.5	ค่าสถิติสำหรับสมการถดถอยของร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ .	62
ตารางที่ 4.6	ข้อกำหนดสำหรับหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ	73

ตารางที่ 4.7 ผลการทดลองสำหรับการยืนยันข้อสรุปของสมการถดถอย	73
ตารางที่ 4.8 องค์ประกอบของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากภาวะที่เหมาะสม.....	74
ตารางที่ 4.9 คุณสมบัติของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพยกตัวอย่าง ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอล ต่อน้ำมันปาล์มที่ 9 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 4.40 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 27.06 นาที ที่ ได้จากการทดลอง.....	75
ตารางที่ 4.10 คุณสมบัติของมวลในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพโดยเปรียบเทียบระหว่างการคำนวณกับ การทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 21 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 4.40 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 19.55 นาที.....	77
ตารางที่ 4.11 สมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากภาวะที่เหมาะสม เปรียบเทียบกับข้อกำหนด ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลของสหรัฐอเมริกาและยุโรป	79
ตารางที่ 4.12 การเปรียบเทียบภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากการทดลอง กับงานวิจัยอื่นๆ.....	81
ตารางที่ ข.1 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละมอนอกลิเซอไรด์.....	99
ตารางที่ ข.2 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละเอสเทอร์.....	100
ตารางที่ จ.1 สมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์ม เอทานอล และน้ำ.....	109
ตารางที่ จ.2 วิธีการคำนวณ และแก้สมการเพื่อการคำนวณหาน้ำหนักเอทานอลและน้ำมันปาล์ม ตั้งต้นที่อัตราส่วนโดยโมล 15:1 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ปริมาตร 4.56 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้ ความดัน 15 เมกะพาสคัล ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส	110
ตารางที่ ช.1 ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์ม เอทานอล และน้ำ.....	116

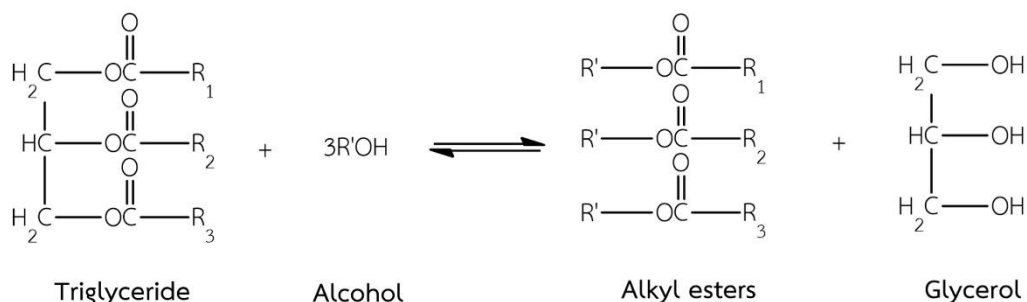
บทที่ 1

บทนำ

1.1 แนวเหตุผล ทฤษฎีที่สำคัญ หรือสมมติฐาน

เชื้อเพลิงชีวภาพสามารถใช้เป็นพลังงานทดแทนพลังงานจากฟอสซิลได้อย่างยั่งยืนเนื่องจากสามารถผลิตได้จากชีวมวลชนิดต่างๆ ซึ่งเป็นแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน นอกจากนี้เชื้อเพลิงชีวภาพยังเป็นพลังงานสะอาด ปล่อยก๊าซเรือนกระจกน้อย ปราศจากซัลเฟอร์ ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม และสลายตัวได้เองตามธรรมชาติ [1]

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพที่สามารถผลิตได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ซึ่งมีองค์ประกอบหลักเป็นไตรกลีเซอไรด์ และแอลกอฮอล์ผ่านปฏิกิริยาหลัก คือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification reaction) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลคิลเอสเทอร์ (Alkyl esters) หรือไบโอดีเซล และได้ผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอล (Glycerol) ดังแสดงในรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 แสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์ [2]

การผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสหรือกรด เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) หรือกรดซัลฟิวริก (H₂SO₄) เป็นต้น ส่งผลให้การทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์มีหลายขั้นตอน ก่อให้เกิดของเสียจากกระบวนการผลิตเป็นจำนวนมาก [3] ดังนั้น การศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical condition) โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นกระบวนการหนึ่งที่น่าสนใจ นอกจากนี้ยังช่วยลดขั้นตอนในการผลิตแล้วยังให้ร้อยละผลได้เอสเทอร์สูงและได้กลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์สูง นอกจากนี้ยังสามารถใช้วัตถุดิบคุณภาพต่ำ และมีราคาถูก เช่น น้ำมันพืชใช้แล้ว ซึ่งมีปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระสูงเป็นวัตถุดิบตั้งต้นได้โดยไม่ต้องผ่านการปรับสภาพเบื้องต้น (Pre-treatment) ข้อได้เปรียบและเสียเปรียบของวิธีการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมและในภาวะเหนือวิกฤตแสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 แสดงการเปรียบเทียบข้อได้เปรียบและเสียเปรียบของวิธีผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมและวิธีผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤต [4]

วิธีผลิตไบโอดีเซล	ในภาวะเหนือวิกฤต	แบบดั้งเดิม
ข้อได้เปรียบ	<ul style="list-style-type: none"> - ขั้นตอนการทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์และการแยกไม่ซับซ้อน - ได้ผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์สูง - เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากใช้สารเคมีปริมาณน้อย - ระยะเวลาที่ใช้ทำปฏิกริยาสั้น - วัตถุดิบที่ไม่บริสุทธิ์ เช่น น้ำมันพืชใช้แล้ว สามารถนำมาใช้โดยไม่จำเป็นต้องผ่านการปรับสภาพเบื้องต้น 	<ul style="list-style-type: none"> - ใช้อุณหภูมิและความดันต่ำ - ตัวเร่งปฏิกริยาราคาถูก - การขยายกำลังการผลิตและบำรุงรักษาของกระบวนการลงทุนน้อย
ข้อเสียเปรียบ	<ul style="list-style-type: none"> - ใช้อุณหภูมิและความดันสูง - ใช้อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันสูง - มีค่าใช้จ่ายในการดูแลและซ่อมบำรุงเครื่องมือและอุปกรณ์ในการผลิต เนื่องจากใช้ความดันและอุณหภูมิสูง 	<ul style="list-style-type: none"> - ใช้เวลาในการทำปฏิกริยานาน - ใช้สารเคมีในกระบวนการหลายชนิด - กระบวนการซับซ้อนควบคุมยาก

การผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตสามารถเกิดขึ้นได้ที่ภาวะความดันและอุณหภูมิสูงกว่าจุดวิกฤตของแอลกอฮอล์ เมทานอลมีจุดวิกฤตที่อุณหภูมิ 239.6 องศาเซลเซียส ความดัน 8.1 เมกะพาสคัล และเอทานอลมีจุดวิกฤตที่อุณหภูมิ 240.9 องศาเซลเซียส ความดัน 6.1 เมกะพาสคัล ที่อุณหภูมิและความดันเหนือจุดวิกฤตนี้แอลกอฮอล์จะมีสภาพขั้วลดลง ส่งผลให้เกิดการรวมตัวกันเป็นเนื้อเดียวกับน้ำมันพืชและทำปฏิกริยากันได้ นอกจากนี้ปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระ

ในน้ำมันพืชตั้งต้นไม่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ของเอสเทอร์ในการทำปฏิกิริยาในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต จากการวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตมีภาวะที่ให้ร้อยละผลได้ของเอสเทอร์สูงสุดอยู่ในช่วงอุณหภูมิ 280–350 องศาเซลเซียส ช่วงความดัน 20–25 เมกะพาสคัล และช่วงอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืช 40:1–42:1 [5-7] อย่างไรก็ตามการใช้อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชสูงเกินไปทำให้กระบวนการนี้ใช้พลังงานสูงเพื่อนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่และสร้างภาระต่อสิ่งแวดล้อม (Environment load) มากกว่ากระบวนการแบบดั้งเดิม [8] การลดอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อแอลกอฮอล์ทำได้โดยการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและความดัน 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชสามารถลดลงเหลือ 12:1– 18:1 นอกจากนี้ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสยังพบอีกว่ากลีเซอรอลสามารถทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ผ่านปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันได้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถรวมกันเป็นเนื้อเดียวกับเชื้อเพลิง ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเชื้อเพลิง (Fuel yield) เพิ่มสูงขึ้น [9, 10]

เนื่องจากเอทานอลเกรดเชื้อเพลิง (99.5% w/w) มีราคาแพงและใช้พลังงานในขั้นตอนของการกลั่นทำให้บริสุทธิ์สูง โดยเฉพาะในช่วงการเพิ่มความบริสุทธิ์จากของผสมแอซีโอโทรป (Azeotropic mixture) เอทานอล-น้ำ (95.6% w/w) เป็นเอทานอลเกรดเชื้อเพลิง แนวทางหนึ่งในการลดต้นทุนและพลังงานในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มและเอทานอล คือ ใช้ไฮเดรตเอทานอลแทนเอทานอลเกรดเชื้อเพลิงในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในภาวะเหนือวิกฤต งานวิจัยนี้จะศึกษาผลของน้ำในช่วงร้อยละ 4.4–20.0 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9:1–21:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.0–28.0 นาที ต่อร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์และร้อยละผลได้ของเอสเทอร์ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง และทดสอบสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพโดยเปรียบเทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซลของยุโรป (EN 14214) และอเมริกา (ASTM D6751) เพื่อหาความเป็นไปได้ในการนำไปใช้จริง

1.2 วัตถุประสงค์

1. ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง
2. ทดสอบสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

1.3 ขอบเขตการดำเนินงานวิจัย

ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสความดัน 15 เมกะพาสคัล ช่วงอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9:1–21:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.0–28.0 นาที และช่วงร้อยละของน้ำ 4.4–20.0 โดยน้ำหนัก

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ได้ภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง
2. ทราบสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงาน

1. ค้นคว้าศึกษาและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยทั้งในประเทศและต่างประเทศ
2. ศึกษาวิธีการทดลอง การใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ
3. วางแผนการดำเนินการทดลองและเตรียมอุปกรณ์สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง
4. ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละของเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและความดัน 15 เมกะพาสคัลประกอบด้วย
 - อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9:1–21:1
 - เวลาในการทำปฏิกิริยา 2.0–28.0 นาที
 - ร้อยละของน้ำ 4.4–20.0 โดยน้ำหนัก
5. วิเคราะห์ร้อยละผลได้ของเอสเทอร์และร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
6. วิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากภาวะที่เหมาะสม
7. วิเคราะห์ข้อมูล สรุปผลการทดลอง และเขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

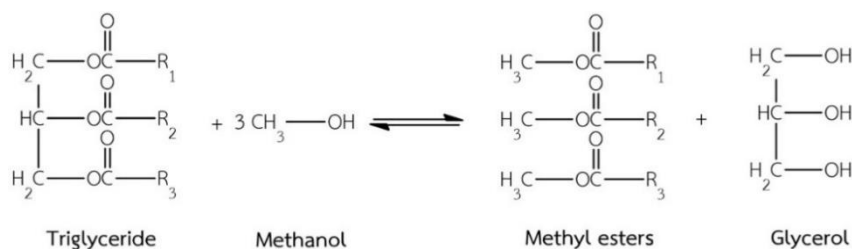
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีหลัก

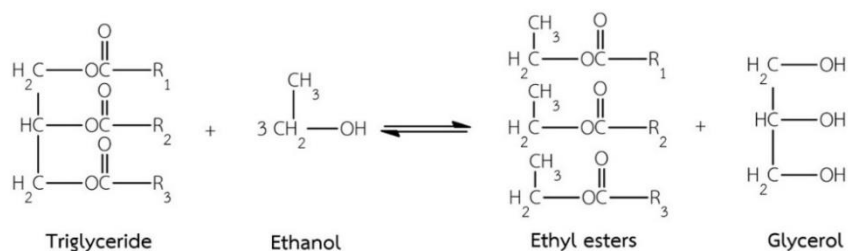
ปัจจุบันมีความต้องการและการใช้พลังงานเชื้อเพลิงจากแหล่งปิโตรเลียมเป็นจำนวนมาก ในขณะที่เชื้อเพลิงประเภทนี้มีอยู่อย่างจำกัด ส่งผลให้เชื้อเพลิงมีราคาแพงขึ้นและประเทศต้องสูญเสียเงินตราต่างประเทศเป็นจำนวนมากในการนำเข้าพลังงานจากต่างประเทศ นอกจากนี้การใช้เชื้อเพลิงจากแหล่งปิโตรเลียมยังก่อให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม เช่น ปัญหาจากคาร์บอนมอนอกไซด์จากการเผาไหม้น้ำมันเชื้อเพลิงที่ไม่สมบูรณ์และก่อให้เกิดเขม่าควัน ดังนั้นเพื่อบรรเทาปัญหาที่กล่าวมาข้างต้น จึงจำเป็นต้องหาเชื้อเพลิงจากแหล่งทรัพยากรอื่นมาทดแทน ซึ่งเชื้อเพลิงชีวภาพเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจเนื่องจากเชื้อเพลิงชีวภาพเป็นเชื้อเพลิงสะอาดเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สามารถผลิตได้จากน้ำมันพืชหรือสัตว์ซึ่งเป็นทรัพยากรหมุนเวียน ลดการปล่อยก๊าซเรือนกระจก ปราศจากซัลเฟอร์ สามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ และไม่เป็นพิษ

2.2 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดหนึ่งสามารถใช้ทดแทนเชื้อเพลิงดีเซลได้ ผลิตได้จากการทำปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification reaction) ระหว่างแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน (Renewable resource) และแอลกอฮอล์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นมอนอแอลคิลเอสเทอร์ (Mono alkyl ester) และกลีเซอรอล ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเมทานอลและเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) และเอทิลเอสเทอร์ (Ethyl ester) แสดงดังรูปที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ ไบโอดีเซลมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลและสามารถย่อยสลายได้เองตามกระบวนการชีวภาพในธรรมชาติ และไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม



รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ [11]



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลเอสเทอร์ [4]

2.3 วัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ

2.3.1 น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์

น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่ใช้เป็นวัตถุดิบสำหรับผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ น้ำมันปาล์ม มะพร้าว ถั่วเหลือง ถั่วลิสง ละหุ่ง งา ทานตะวัน ไขมันหมู และไขมันไก่ เป็นต้น โดยน้ำมันพืชเป็นผลผลิตทางการเกษตรที่สามารถผลิตได้ทั้งในและต่างประเทศ สำหรับประเทศไทยสามารถผลิตพืชน้ำมันได้หลายชนิดโดยเฉพาะอย่างยิ่งน้ำมันปาล์ม ซึ่งเป็นพืชน้ำมันที่มีปริมาณการผลิตสูงที่สุด อ้างอิงจากสำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ รายงานดัชนีผลผลิตสินค้าเกษตรกลุ่มพืชน้ำมัน แสดงดังตารางที่ 2.1 นอกจากนี้ยังพบว่าน้ำมันปาล์มมีราคาถูกกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่น ดังแสดงในรายงานราคาน้ำมันพืชค้าปลีกจากกระทรวงพาณิชย์ในตารางที่ 2.2 ดังนั้นน้ำมันปาล์มจึงเป็นอีกวัตถุดิบตั้งต้นที่น่าสนใจสำหรับการใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ

ตารางที่ 2.1 ดัชนีผลผลิตสินค้าเกษตรกลุ่มพืชน้ำมันของประเทศไทยเมื่อเทียบกับปี 2548 [12]

กลุ่มพืชน้ำมัน	ปี พ.ศ.							
	2552	2553	2554	2555	2556	2557	2558	2559
ปาล์มน้ำมัน	163.1	164.4	215.0	226.1	248.5	249.3	240.8	219.8
มะพร้าวแห้งใหญ่	71.1	64.3	54.3	54.4	52.0	50.0	46.5	44.9
ถั่วเหลืองชนิดคละ	87.5	79.4	64.4	39.2	30.1	26.2	26.7	26.2
ถั่วลิสงทั้งเปลือกแห้งชนิดคละ	75.0	69.1	76.4	70.9	66.4	58.2	57.1	49.4

*ให้ผลผลิตสินค้าเกษตรกลุ่มพืชน้ำมันของประเทศไทยในปี 2548 เป็น 100

ตารางที่ 2.2 ราคาน้ำมันพืชค้าปลีก ข้อมูล ณ วันที่ 6/11/2560 [13]

รายการ	ราคา (บาทต่อลิตร)
น้ำมันถั่วลิสง	120.0–130.0
น้ำมันถั่วเหลือง	43.0–55.0
น้ำมันทานตะวัน	62.0–83.0
น้ำมันปาล์ม	30.0–42.0
น้ำมันรำข้าว	60.0–65.0

น้ำมันปาล์มสกัดได้จากเปลือกหุ้มภายนอกของผลปาล์ม (Mesocarp) โดยทั่วไปน้ำมันปาล์มมีสีเหลืองเนื่องจากมีองค์ประกอบเป็นแคโรทีน (Carotene) ซึ่งเป็นสารที่มีสีเหลืองส้ม ต้องนำมาผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ โดยน้ำมันปาล์มประกอบด้วยกรดไขมันที่มีคาร์บอนระหว่าง 12 ถึง 18 เป็นองค์ประกอบหลักดังแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม [14]

กรดไขมัน	ร้อยละขององค์ประกอบโดยน้ำหนัก
กรดไมริสติก	0.5–2.0
กรดปาล์มมิติก	39.0–48.0
กรดสเตียริก	3.0–6.0
กรดโอเลอิก	36.0–44.0
กรดลิโนเลอิก	9.0–12.0

2.3.2 แอลกอฮอล์

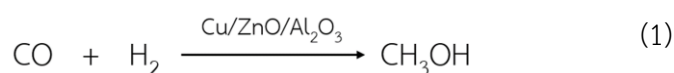
แอลกอฮอล์สำหรับใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ เช่น เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และบิวทานอล แต่ที่นิยมใช้คือ เมทานอลและเอทานอล เนื่องจากมีขนาดโมเลกุลเล็ก จึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้เร็วและให้ร้อยละผลได้ของเอสเทอร์สูงเมื่อเทียบกับแอลกอฮอล์ชนิดอื่นๆ โดยสมบัติทางเคมีของเมทานอลและเอทานอลดังแสดงตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 สมบัติทางเคมีของเมทานอล และเอทานอล [15]

คุณสมบัติ	เมทานอล	เอทานอล
ชื่อเรียก	เมทิลแอลกอฮอล์	เอทิลแอลกอฮอล์
สูตรโครงสร้างเคมี	CH ₃ OH	CH ₃ CH ₂ OH
มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)	32.04	46.07
ลักษณะทางกายภาพ	- ของเหลวใส ไม่มีสี - ติดไฟง่าย - สามารถละลายในน้ำ - เป็นพิษ	- ของเหลวใส ไม่มีสี - ติดไฟง่าย - สามารถละลายในน้ำ - ค่าออกเทนสูง
ความหนาแน่น (กรัมต่อมิลลิลิตร)	0.79	0.79
จุดเดือด (องศาเซลเซียส)	64.70	78.37

2.3.2.1 เมทานอล

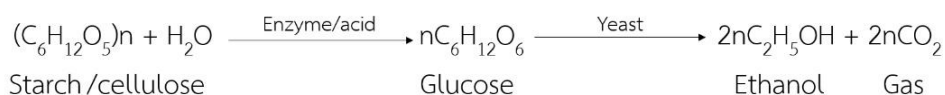
เมทานอลนิยมใช้เป็นตัวทำละลายและใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยการนำเมทานอลผสมกับแอลพีจีเพื่อใช้ในครัวเรือน นอกจากนี้ยังใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตพลาสติก ยา และสารประกอบอินทรีย์ชนิดอื่น เช่น พอร์มาลดีไฮด์ เมทานอลสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์กับไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิและความดันสูงในภาวะที่ปราศจากอากาศ โดยมีโลหะออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น แมกนีไทต์ (Fe₂O₃) ซิงค์ออกไซด์บนตัวรองรับโครเมียมออกไซด์ (ZnO/ Cr₂O₃) ดังสมการที่ (1) [16]



2.3.2.2 เอทานอล

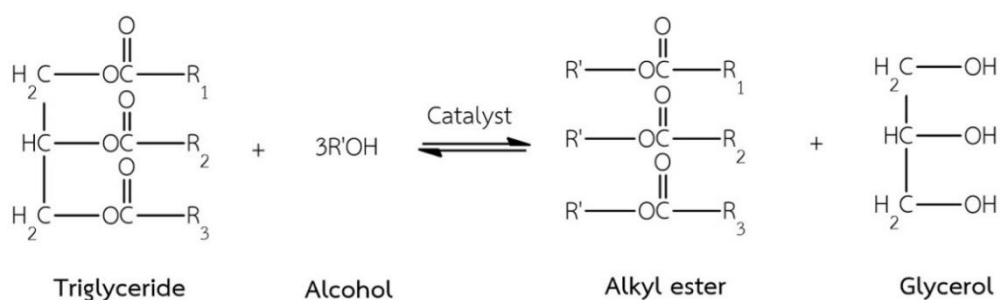
โดยทั่วไปเอทานอลใช้เป็นตัวทำละลายอินทรีย์เช่นเดียวกับ อีเทอร์และคลอโรฟอร์ม นอกจากนี้เอทานอลสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย เช่น ใช้เป็นสารฆ่าเชื้อโรค ใช้ผลิตเครื่องดื่มแอลกอฮอล์ ใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรมยา เครื่องสำอาง ผลิตน้ำหอม ใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรง ทดแทนน้ำมันเบนซินหรือน้ำมันดีเซล ทำโดยการนำเอทานอลผสมกับน้ำเบนซินหรือน้ำมันดีเซลในสัดส่วนต่างๆ และใช้เป็นสารเพิ่มค่าออกเทนในน้ำมันเบนซิน

โดยทั่วไปเอทานอลสามารถผลิตได้ 2 วิธี คือ การสังเคราะห์ทางเคมีโดยใช้เอทิลีน (Ethylene) เป็นสารตั้งต้น อย่างไรก็ตาม เอทานอลที่ผลิตจากวิธีนี้ไม่สามารถนำมาบริโภคได้ และอีกวิธีหนึ่งคือ การหมักแป้งโดยใช้ยีสต์และกลูโคส เพื่อเปลี่ยนแปลงเป็นน้ำตาล หลังจากนั้นจึงเปลี่ยนจากน้ำตาลเป็นเอทานอล นอกจากนี้ ยังมีการใช้เอนไซม์หรือกรดบางชนิดช่วยย่อยผ่านกระบวนการที่เรียกว่า ไกลโคไลซิส ในภาวะที่ไม่มีออกซิเจน ซึ่งวัตถุดิบที่สามารถนำมาผลิตเอทานอลแบ่งได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ วัตถุดิบประเภทน้ำตาล เช่น กากน้ำตาล อ้อย วัตถุดิบประเภทแป้ง เช่น ข้าว ข้าวโพด มันสำปะหลัง และวัตถุดิบประเภทลิกโนเซลลูโลส ที่ประกอบด้วย เซลลูโลส เฮมิเซลลูโลส ลิกนิน เช่น ชังข้าวโพด ฟางข้าว กากอ้อย [17] กระบวนการเปลี่ยนแปลงหรือเซลลูโลสเป็นเอทานอลแสดงดังสมการที่ (2)



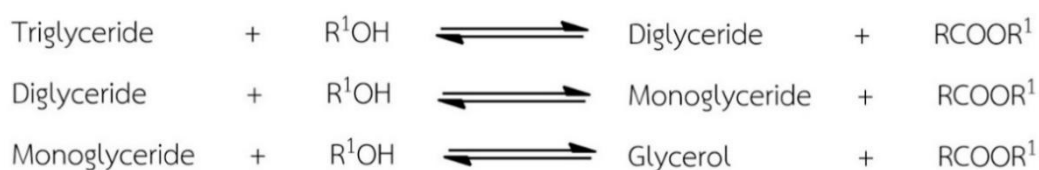
2.4 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification reaction) เป็นปฏิกิริยาการเปลี่ยนหมู่แอลคอกซิล (Alkoxyl group, RO-) ของเอสเทอร์ด้วยแอลกอฮอล์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็ก เช่น เมทานอล เอทานอล ได้ผลิตภัณฑ์หลักคือ แอลคิลเอสเทอร์ (Alkyl ester) และกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ดังแสดงดังรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ [18]

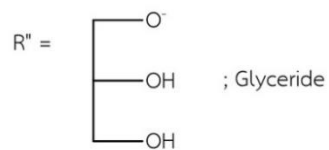
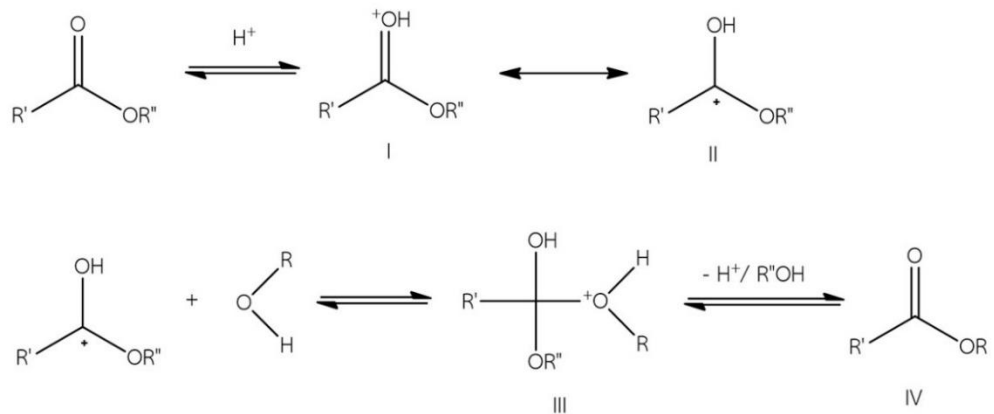
จากรูปที่ 2.3 จะเห็นว่า 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 3 โมลของแอลกอฮอล์ โดยสามารถแบ่งเป็นขั้นตอนย่อยๆ ได้เป็นอีก 3 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ได้แอลคิลเอสเทอร์กับไดกลีเซอไรด์ จากนั้นไดกลีเซอไรด์จะทำปฏิกิริยาต่อกับแอลกอฮอล์ได้แอลคิลเอสเทอร์กับมอนอกลิเซอไรด์ และในขั้นตอนสุดท้ายมอนอกลิเซอไรด์ทำปฏิกิริยาต่อกับแอลกอฮอล์เกิดเป็นแอลคิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอลดังแสดงในรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาย่อยของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ [19]

2.4.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

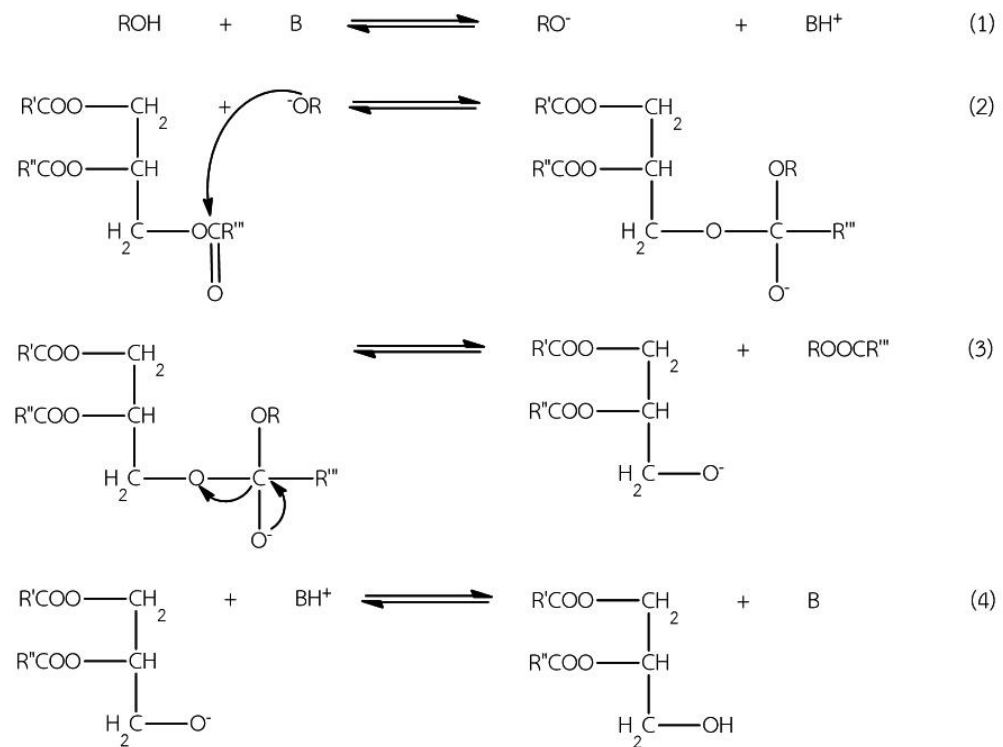
ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มี 2 ชนิด คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและเบส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวิวัฒนาการเดียวกันกับสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดที่นิยมใช้ เช่น กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ชนิดเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและชนิดเบสแสดงดังรูปที่ 2.5 และ 2.6 ตามลำดับ



R' = Carbon chain of the fatty acid

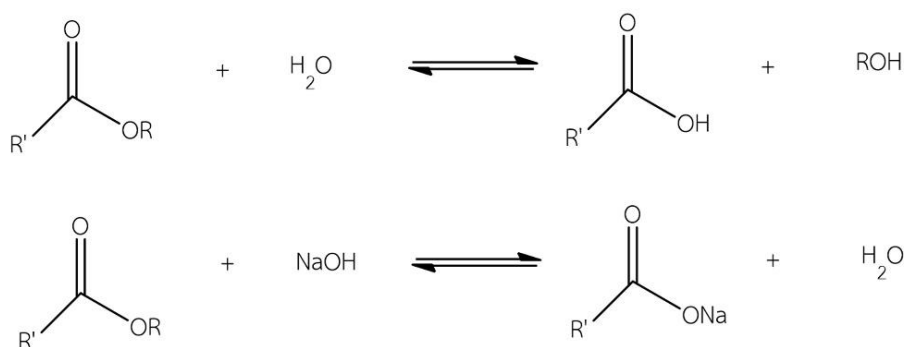
R = Alkyl group of the alcohol

รูปที่ 2.5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด [20]



รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส [20]

ข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด คือ สามารถใช้น้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง เป็นสารตั้งต้นได้โดยไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง ในขณะที่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสถึงแม้ว่าจะสามารถทำปฏิกิริยาได้เร็วและเกิดการก่กร่อนได้น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด แต่มีข้อจำกัดคือ จำเป็นต้องใช้สารตั้งต้นที่มีความบริสุทธิ์ เนื่องจากน้ำมันที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันอิสระและน้ำสูงจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ลดลงคือ ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification) กับเบส ได้เป็นผลิตภัณฑ์สบู่ดังแสดงในรูปที่ 2.7



R' = Carbon chain of the fatty acid

R = Alkyl group of the alcohol

รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันและปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของแอลคิลเอสเทอร์ [20]

อย่างไรก็ตามการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ทั้งชนิดกรดและเบสสำหรับการผลิตไบโอดีเซลนี้ จำเป็นต้องมีขั้นตอนในการใช้น้ำเพื่อล้างแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่มีความซับซ้อนและยุ่งยาก นอกจากนี้อาจทำให้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูญหายไปกับน้ำที่ใช้ล้างตัวเร่งปฏิกิริยา และยังก่อให้เกิดน้ำเสียเป็นจำนวนมากจึงเกิดค่าใช้จ่ายที่เพิ่มขึ้นในการจัดการน้ำเสียเหล่านั้นอีกด้วย [21]

2.4.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในการผลิตไบโอดีเซลเป็นอีกวิธีการหนึ่งในการแก้ปัญหาของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ดั้งเดิมที่กล่าวมาข้างต้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ทำให้แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลได้ง่ายและยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ช่วยลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซล ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยา

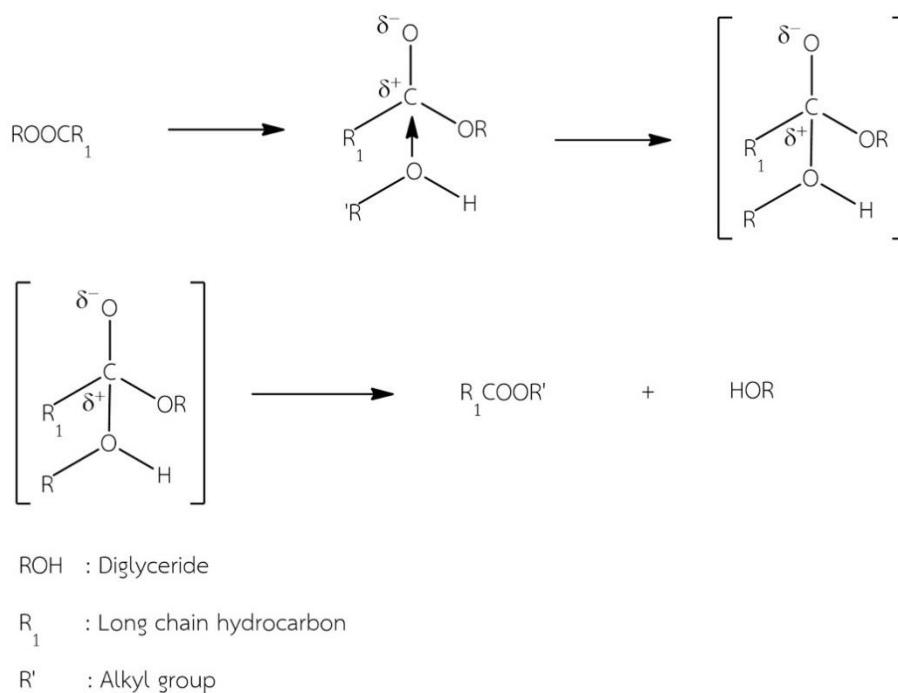
วิธีพื้นฐานสำหรับการผลิตไบโอดีเซล เช่นแคลเซียมออกไซด์ (CaO) สตรอนเซียมออกไซด์ (SrO) และซีโอไลต์ (Zeolites) [14, 21]

2.4.3 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เอนไซม์

เอนไซม์ผลิตจากจุลินทรีย์ที่มีอยู่ในธรรมชาติ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ เอนไซม์ไลเปส ซึ่งมีหลายชนิดตามสายพันธุ์ ข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้คือไม่เกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันและไม่จำเป็นต้องล้างตัวเร่งปฏิกิริยาออก อย่างไรก็ตามการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์ต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรดและเบส เนื่องจากทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันปกติ เนื่องจากกลีเซอรอลมีโครงสร้างคล้ายกับแอลกอฮอล์จึงสามารถเป็นตัวช่วยยั้งตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์ส่งผลให้โปรตีนในเอนไซม์เสื่อมสภาพได้ [22]

2.4.4 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันภายใต้ภาวะอุณหภูมิและความดันเหนือวิกฤตโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกหนึ่งทางเลือกสำหรับการผลิตไบโอดีเซล สมบัติทางกายภาพของสารจะอยู่ระหว่างของเหลวกับแก๊สที่ภาวะเหนือวิกฤต ภาวะนั้นส่งผลให้ความหนืดและอัตราการแพร่ใกล้เคียงกับแก๊ส และความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลว เมื่อแอลกอฮอล์อยู่ในภาวะเหนือวิกฤตส่งผลให้แอลกอฮอล์มีสภาพขั้วลดลงและสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำมันและเกิดปฏิกิริยากันได้ กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตแสดงดังรูปที่ 2.8 โดยโมเลกุลของแอลกอฮอล์ในภาวะเหนือวิกฤตทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรต์ได้ผลิตภัณฑ์ คือ แอลคิลเอสเทอร์และไดกลีเซอไรต์ จากนั้นโมเลกุลของแอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรต์ได้ผลิตภัณฑ์กลีเซอรอลและแอลคิลเอสเทอร์ [20]



รูปที่ 2.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์
 ในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต [23]

กระบวนการนี้ให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลสูง ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นโดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และยังสามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกมาได้ง่ายมีความบริสุทธิ์สูง สำหรับแอลกอฮอล์ที่นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤต คือเมทานอลและเอทานอล โดยอุณหภูมิและความดันวิกฤตของเมทานอลและเอทานอลมี แสดงดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 เมทานอลและเอทานอลที่อุณหภูมิและความดันวิกฤต [24]

ชนิดของแอลกอฮอล์	อุณหภูมิวิกฤต (องศาเซลเซียส)	ความดันวิกฤต (เมกะพาสคัล)
เมทานอล	239.60	8.09
เอทานอล	240.90	6.14

2.4.4.1 เมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical methanol, SCM)

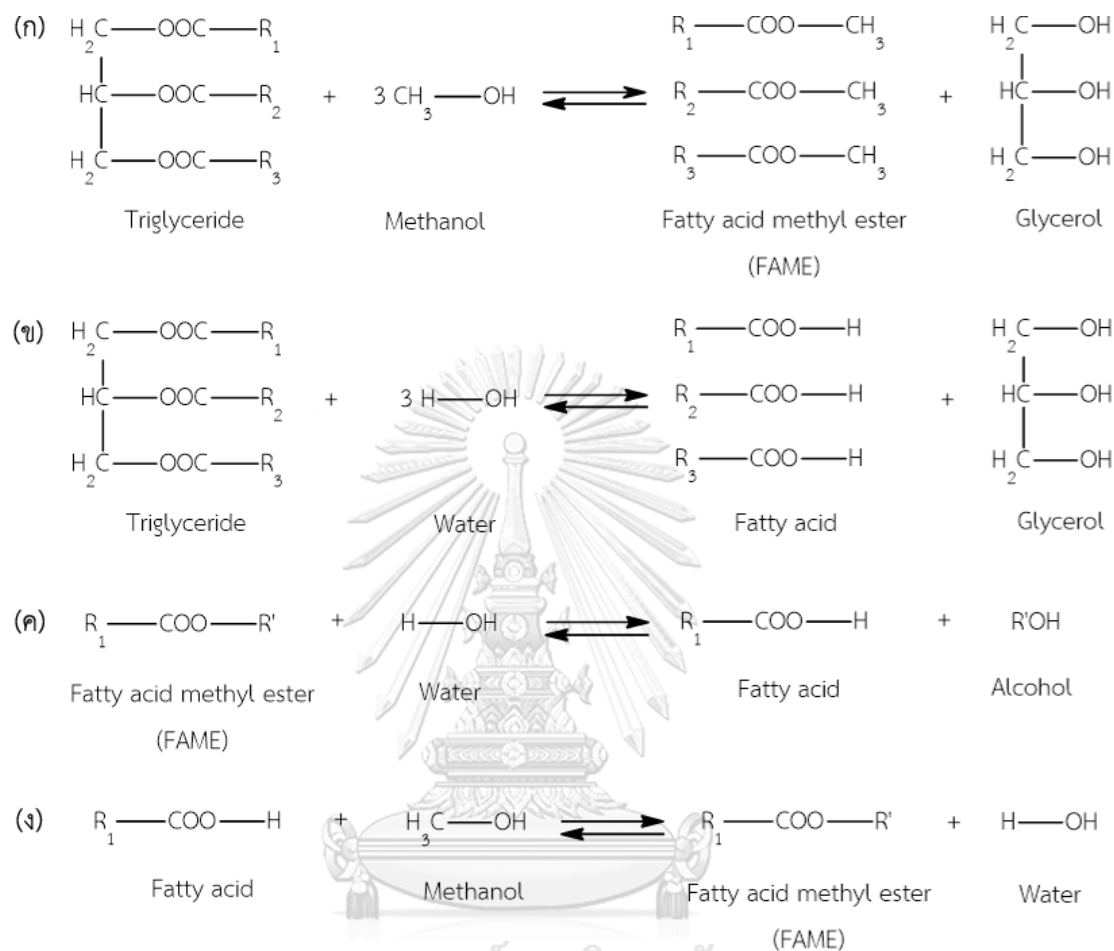
การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตส่วนใหญ่ทำการทดลองที่อุณหภูมิช่วง 300–400 องศาเซลเซียส ความดันช่วง 10–30 เมกะพาสคัล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันช่วง 40:1–42:1 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาช่วง 10–30 นาที โดยน้ำมันที่ใช้ส่วนใหญ่ ได้แก่ น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันปาล์ม น้ำมันดอกทานตะวัน ได้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 95 [11, 25–27]

นอกจากน้ำมันพืชผ่านกระบวนการแล้วน้ำมันที่ใช้แล้วยังสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต โดยพบว่ากรดไขมันอิสระและน้ำในน้ำมันที่ใช้แล้วไม่ส่งผลกระทบต่อร้อยละผลได้ของเอสเทอร์ [23, 28, 29] เนื่องจากการกรดไขมันอิสระเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่างน้ำกับไตรกลีเซอไรด์สามารถเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับแอลกอฮอล์เปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ได้ในภาวะเหนือวิกฤต รูปที่ 2.9 แสดงปฏิกิริยาต่างๆที่อาจเกิดขึ้นได้เมื่อใช้น้ำมันใช้แล้วเป็นสารตั้งต้นในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต จึงได้มีการเสนอวิธีการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบบสองขั้นตอนในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง โดยในขั้นตอนแรกไตรกลีเซอไรด์จะถูกนำมาทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำเพื่อเปลี่ยนเป็นกรดไขมันอิสระก่อนที่อุณหภูมิประมาณ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 7–20 เมกะพาสคัล หลังจากนั้นจึงนำกรดไขมันอิสระที่ได้มาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิและความดันเดียวกันกับขั้นตอนแรก ซึ่งกระบวนการทำปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอนนี้มีข้อดีคือ ช่วยลดต้นทุนในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพเมื่อเปรียบเทียบกับการทำปฏิกิริยาแบบขั้นตอนเดียว (อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 20–50 เมกะพาสคัล) เนื่องจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระมีอัตราในการเกิดปฏิกิริยาเร็วกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ในภาวะเดียวกัน ดังนั้นกรดไขมันอิสระสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล ซึ่งเป็นภาวะที่ไม่รุนแรงมาก นอกจากนี้กรดไขมันอิสระยังทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต อย่างไรก็ตามการทำปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอนมีข้อเสียคือ ต้องใช้พลังงานงานสูงในการให้ความร้อนแก่น้ำในปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส [6]

การใช้ตัวทำละลายร่วมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตเป็นอีกหนึ่งวิธีในการช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตโดยตัวทำละลายร่วมสามารถช่วยในการละลายระหว่างเมทานอลและไตรกลีเซอไรด์และช่วยลดจุดวิกฤตของของผสม โดยพบว่าการใช้ตัวทำละลายร่วมให้ได้

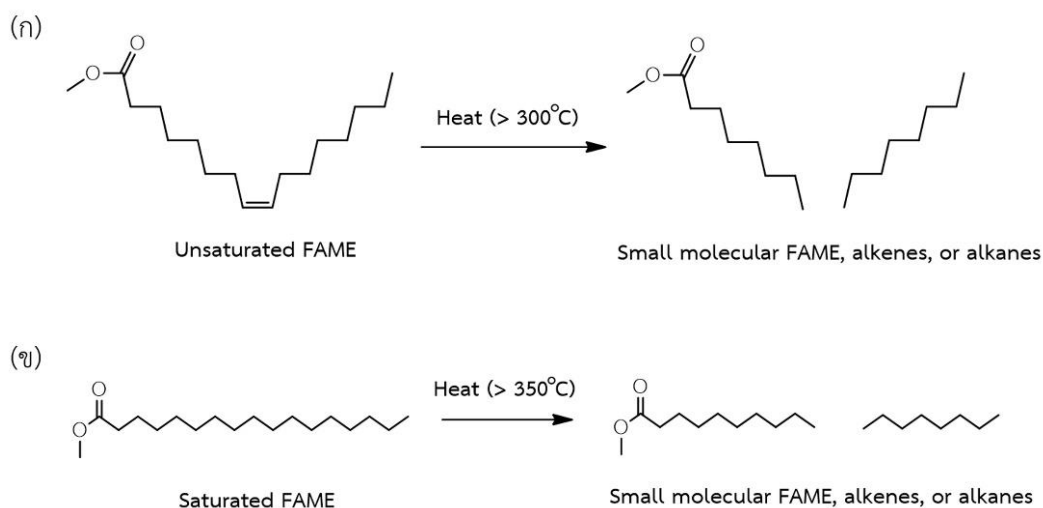
ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 98 ตัวอย่างตัวทำละลายร่วม ได้แก่ โพรเพน คาร์บอนไดออกไซด์ นอร์มอลเฮปเทน และเตตราไฮโดรฟิวแรน



รูปที่ 2.9 ปฏิกริยาหลักและปฏิกริยาข้างเคียงในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (ก) ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (ข) ปฏิกริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ (ค) ปฏิกริยาไฮโดรไลซิสของแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (ง) ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (R1 R2 และ R3 เป็นหมู่แอลคิล)

อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส พบการสลายตัวทางความร้อนของเมทิลเอสเทอร์ โดยเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว เช่น เมทิลโอเลอเตด (18:1) เมทิลลิโนเลอเตด (18:2) และเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิ่มตัว เช่น เมทิลปาล์มิเตด (16:0) และเมทิลสเตียเรด (18:0) จะเริ่มสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียส ซึ่งการสลายตัวทางความร้อนขึ้นกับพันธะคู่ในเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว เนื่องจากพันธะคูมีความเสถียรน้อยกว่าพันธะเดี่ยว [30-32] ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการสลายตัวทางความร้อน ได้แก่ โมเลกุลเล็กของเมทิลเอสเทอร์ เช่น เมทิลอัน

เดทอีโนเอต, เมทิลเฮปตะโนเอต และอัลเตดเคน และไฮโดรคาร์บอน (C7–C10) รูปที่ 2.10 แสดงการสลายตัวทางความร้อนของเมทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 2.10 ปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน (ก) เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว
(ข) เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอิ่มตัว

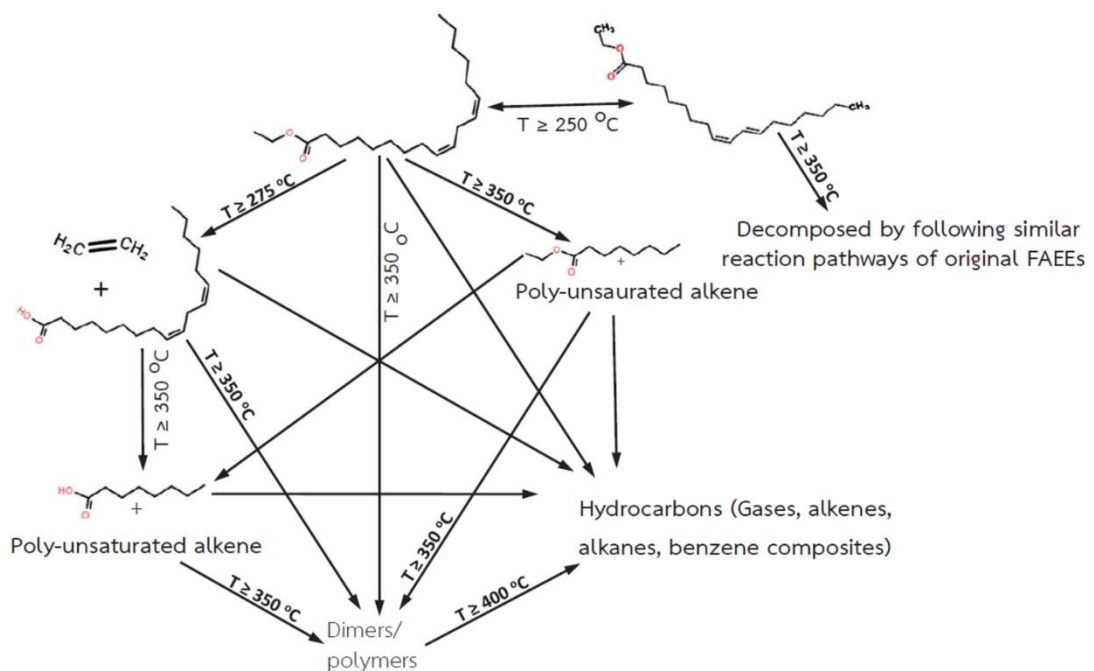
2.4.4.2 เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical ethanol, SCE)

เอทานอลเป็นแอลกอฮอล์อีกชนิดหนึ่งที่มีความสนใจและมีข้อได้เปรียบกว่าเมทานอล เนื่องจากเอทานอลสามารถผลิตได้จากแหล่งพลังงานหมุนเวียนผ่านกระบวนการหมัก การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตส่วนใหญ่ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 300–350 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 40:1 เวลาในการเกิดปฏิกิริยาช่วง 20–50 นาที โดยน้ำมันที่ใช้ ได้แก่ น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันละหุ่ง น้ำมันดอกทานตะวัน ได้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ช่วง 55–80 [1, 33-37]

การใช้ไฮเดรตเอทานอลเป็นสารตั้งต้น (เอทานอลร้อยละ 96 และน้ำร้อยละ 4 โดยน้ำหนัก) เป็นอีกแนวทางหนึ่งในการลดต้นทุนการผลิต เนื่องจากไฮเดรตเอทานอลมีราคาถูกกว่าเอทานอลเกรดเชื้อเพลิง (เอทานอลมากกว่าร้อยละ 99.8 โดยน้ำหนัก) จากการศึกษาพบว่า การเพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอลไม่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ของเอสเทอร์ เนื่องจากกรดไขมันอิสระที่เป็นผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับน้ำสามารถทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลในภาวะเอทานอลเหนือวิกฤต [22, 38, 39] นอกจากนี้ยังพบว่ากรดไขมันอิสระจากปฏิกิริยาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด

กรดในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและลดการสลายตัวทางความร้อนของเอสเทอร์ได้อีกด้วย [35] จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการผลิตไบโอดีเซลในไฮดรอตเอทานอล เพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอล 2.5–5.0 ได้ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์ 70–75 [33–35, 37]

การสลายตัวทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 275–375 องศาเซลเซียส สามารถเกิดการสลายตัวทางความร้อนเช่นเดียวกับเมทานอล โดยพบว่าการสลายตัวทางความร้อนขึ้นอยู่กับระดับความไม่อิ่มตัวของเอทิลเอสเทอร์ เช่น เอทิลลิโนเลอเตด (18:2) ซึ่งมีพันธะคู่อัตราการสลายตัวสูงกว่าพันธะเดี่ยว เช่น เอทิลสเตียเรต (18:0) [40] รูปที่ 2.11 แสดงกลไกการสลายตัวทางความร้อนของเอทิลลิโนเลอเตด โดยเอทิลลิโนเลอเตดถูกเปลี่ยนเป็นไอโซเมอร์แบบทรานส์และกรดลิโนเลอเตด ที่อุณหภูมิ 250 และ 275 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสขึ้นไป เอทิลลิโนเลอเตดถูกสลายตัวทางความร้อนเป็น เอทิลเอสเทอร์สายโซ่สั้น ไฮโดรคาร์บอน แก๊ส และรวมตัวเป็นโมเลกุลใหญ่ขึ้น นอกจากนี้ไอโซเมอร์ของเอทิลลิโนเลอเตดและกรดลิโนเลอเตดไม่เสถียรจึงสามารถสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียสเป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็ก

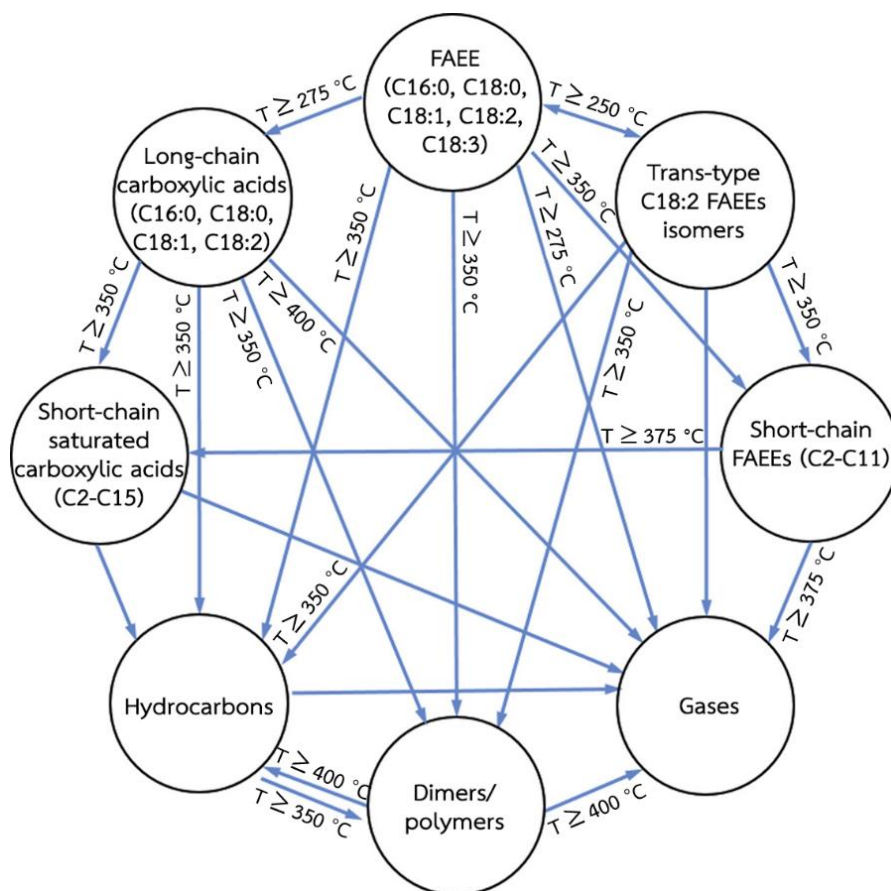


รูปที่ 2.11 แสดงกลไกการสลายตัวทางความร้อนของเอทิลลิโนเลอเตด [41]

2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต

2.5.1 อุณหภูมิการผลิต

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ของเชื้อเพลิงชีวภาพในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต จากการศึกษาพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิช่วง 200–400 องศาเซลเซียสส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์สมบูรณ์มากขึ้น ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเอสเทอร์เพิ่มขึ้นตามลำดับ [1] อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิสูงกว่า 350 องศาเซลเซียสจะส่งผลให้ร้อยละผลได้ลดลง [35] เนื่องจากเอสเทอร์เกิดการสลายตัว [41] โดยผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวทางความร้อนเป็นแก๊สและของเหลว เช่น กรดไขมันอิสระ เอสเทอร์สายโซ่สั้น ไฮโดรคาร์บอน ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิแสดงดังรูปที่ 2.12 เอทิลเอสเทอร์สามารถเกิดไอโซเมอไรเซชันได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส ไอโซเมอร์แบบซิสถูกเปลี่ยนเป็นแบบทรานส์ และเอทิลเอสเทอร์สามารถสลายตัวทางความร้อนเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆ เช่น เกิดกรดไขมันอิสระสายโซ่ยาวที่อุณหภูมิมากกว่า 275 องศาเซลเซียส กรดไขมันอิสระสายโซ่สั้น ไฮโดรคาร์บอน และก๊าซที่อุณหภูมิมากกว่า 350 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิมากกว่า 350 องศาเซลเซียส เช่น เอทิลเอสเทอร์ชนิดไม่อิ่มตัว กรดไขมันอิสระชนิดไม่อิ่มตัว และไฮโดรคาร์บอนชนิดไม่อิ่มตัว ซึ่งสารเหล่านี้สามารถเกิดเป็นไดเมอร์หรือพอลิเมอร์ที่อุณหภูมิสูงกว่า 375 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.12 แบบจำลองแปดเหลี่ยมเพื่ออธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของ เอทิลเอสเทอร์ [41]

2.5.2 ความดันการผลิต

ความดันเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อร้อยละผลได้ของเอสเทอร์ที่ผลิตได้ในแอลกอฮอล์สถานะเหนือวิกฤต โดยเมื่อความดันเพิ่มขึ้นจาก 8.7–25.0 เมกะพาสคัล และ 7.0–20 เมกะพาสคัล ในเมทานอลและเอทานอลสถานะเหนือวิกฤตตามลำดับ ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความดันทำให้ความหนาแน่นของแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น [1, 5] อย่างไรก็ตามเมื่อความดันเพิ่มขึ้นสูงกว่า 25 เมกะพาสคัลในเมทานอลสถานะเหนือวิกฤต พบว่าร้อยละผลได้เมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเพียงร้อยละ 1 เท่านั้น ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่าความดันมีผลต่อการเพิ่มขึ้นของร้อยละเอสเทอร์เพียงช่วงหนึ่งเท่านั้นหากเกินช่วงความดันหนึ่งไปความดันจะไม่มีผล [42]

2.5.3 อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืช

อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันเป็นอีกปัจจัยที่ส่งผลต่อการผลิตไบโอดีเซล ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเกิดขึ้นได้เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันเท่ากับ 3:1 ตามทฤษฎี ดังนั้นการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันนอกจากจะให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าได้มากขึ้นตามหลักการสมดุลเคมีแล้ว ยังช่วยเพิ่มพื้นที่สัมผัสในการทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์เพิ่มขึ้น และทำให้ไตรกลีเซอไรด์รวมตัวกับแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตได้ดีขึ้น

2.5.4 เวลาในการทำปฏิกิริยา

เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซล พบว่าเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์สมบูรณ์มากขึ้น [35] เนื่องจากสารผสมทั้งสองมีเวลาเพียงพอให้สารเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้มาก อย่างไรก็ตามเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มากเกินไปส่งผลให้ร้อยละผลได้เอสเทอร์ลดลงเนื่องจากการสลายตัวทางความร้อน

2.5.5 ชนิดของแอลกอฮอล์

ชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนั้นก็เป็ปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งที่ส่งผลต่อการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ โดยแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่สั้นจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่ยาว [43] จากผลการทดลองพบว่าการผลิตในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตเมทานอล ให้ร้อยละผลได้ของเอสเทอร์มากกว่าเอทานอลและเมทิลเทอร์เชียรีบิวทิลอีเทอร์ตามลำดับ ซึ่งใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพียง 10, 30 และ 30 นาทีตามลำดับ [44]

2.6 มาตรฐานไบโอดีเซล

มาตรฐานไบโอดีเซลใช้บอกคุณภาพของไบโอดีเซล สำหรับการนำไปใช้งานเพื่อไม่ก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์และสิ่งแวดล้อม โดยไบโอดีเซลควรมีค่ามาตรฐานใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม โดยมีข้อกำหนดและวิธีทดสอบแตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 ข้อกำหนดมาตรฐานไบโอดีเซล (B100) และไบโอดีเซลของสหรัฐอเมริกาและยุโรป [14]

สมบัติเชื้อเพลิง	หน่วย	ไบโอดีเซล				ไบโอดีเซลผสม	
		สหรัฐอเมริกา (ASTM D6751-08)		ยุโรป (EN 14214)		สหรัฐอเมริกา (ASTM D7467-08)	
		ค่าที่ กำหนด	วิธีทดสอบ	ค่าที่ กำหนด	วิธีทดสอบ	ค่าที่ กำหนด	วิธี ทดสอบ
น้ำและตะกอน	ร้อยละโดย ปริมาตร	0.05	D2709	0.05	EN 12937	0.05	D2709
สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด	มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม			24	EN 12662		
ความหนืดที่ อุณหภูมิ 40 องศา เซลเซียส	เซนติสโตก	1.9-6.0	D445	3.5-5.0			
จุดวาบไฟ	องศาเซลเซียส	93	D93	101	EN 3679	52	D93
ปริมาณเมทานอล	ร้อยละโดย น้ำหนัก	0.20	EN 14110	0.20	EN 1410		
เลขซีเทน	-	47	D613	51	EN 5165	40	D613
จุดขุ่น	องศาเซลเซียส		D2500	เฉพาะแต่ ละเมือง			D2500
เถ้าซิลเฟด	ร้อยละโดย น้ำหนัก	0.020	D874	0.020	EN 3987		
ปริมาณเถ้าทั้งหมด	ร้อยละโดย น้ำหนัก					0.01	D482
โลหะหมู่ 1 โซเดียม และโพแทสเซียม	มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม	5.0	EN 14538	5.0	EN 14108/141 00		
โลหะหมู่ 2 แคลเซียมและ แมกนีเซียม	มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม	5.0	EN 14538	5.0	EN 14538		
ปริมาณซัลเฟอร์ ทั้งหมด	มิลลิกรัมต่อ ลิตร	15	D5453	10	EN 20846	15	D5453
ปริมาณฟอสฟอรัส	มิลลิกรัมต่อ ลิตร	10	D4951	4	EN 14107		
ค่าความเป็นกรด	มิลลิกรัม โพแทสเซียม ไฮดรอกไซด์ ต่อกรัมน้ำมัน	0.50	D664	0.5	EN 14104	0.3	D664

สมบัติเชื้อเพลิง	หน่วย	ไบโอดีเซล				ไบโอดีเซลผสม	
		สหรัฐอเมริกา		ยุโรป		สหรัฐอเมริกา	
		(ASTM D6751-08)		(EN 14214)		(ASTM D7467-08)	
		ค่าที่ กำหนด	วิธีทดสอบ	ค่าที่ กำหนด	วิธีทดสอบ	ค่าที่ กำหนด	วิธี ทดสอบ
กากถ่าน	ร้อยละโดย น้ำหนัก	0.50	D4530	0.30	EN 10370	0.35	D524
กลีเซอรินอิสระ	ร้อยละโดย น้ำหนัก	0.02	D6584	0.02	EN 14105/141 06		
กลีเซอรินทั้งหมด	ร้อยละโดย น้ำหนัก	0.24	D6584	0.25	EN 14105		
มอนอกลิเซอไรด์	ร้อยละโดย น้ำหนัก			0.80	EN 14105		
ไดกลีเซอไรด์	ร้อยละโดย น้ำหนัก			0.20	EN 14105		
ไตรกลีเซอไรด์	ร้อยละโดย น้ำหนัก			0.20	EN 14105		
อุณหภูมิการกลั่น เทียบเท่าที่ความ ดันบรรยากาศกลั่น ได้ร้อยละ 90	องศาเซลเซียส	36	D1160			343	D86
การกัดกร่อนแผ่น ทองแดง เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส	-	No. 3	D130	No. 1	EN 2160	No. 3	D130
เสถียรภาพต่อการ เกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน ที่ อุณหภูมิ 110 องศา เซลเซียส	ชั่วโมง	3.0	EN 14112	6.0	EN 14112	6	EN 14112
กรดลิโนเลนิกเมทิล เอสเทอร์	ร้อยละโดย น้ำหนัก			12	EN 14103		
กรดไขมันไม่อิ่มตัว เชิงซ้อนเมทิลเอส เทอร์	ร้อยละโดย น้ำหนัก			1.0	prEN 15799		
ปริมาณเอสเทอร์	ร้อยละโดย น้ำหนัก			96.5	EN 14103	6-20 ร้อย ละโดย ปริมาตร	D7371

สมบัติเชื้อเพลิง	หน่วย	ไบโอดีเซล				ไบโอดีเซลผสม	
		สหรัฐอเมริกา		ยุโรป		สหรัฐอเมริกา	
		(ASTM D6751-08)		(EN 14214)		(ASTM D7467-08)	
		ค่าที่ กำหนด	วิธีทดสอบ	ค่าที่ กำหนด	วิธีทดสอบ	ค่าที่ กำหนด	วิธี ทดสอบ
ค่าไอโอดีน	กรัมไอโอดีน ต่อหนึ่งร้อย กรัมของน้ำมัน			96.5	EN 14103		
ความหนาแน่น	กิโลกรัมต่อ ลูกบาศก์เมตร			860-900	EN 3675		
การล่อสีนที่ อุณหภูมิ 60 องศา เซลเซียส	ไมโครเมตร					520	D6079
Cold Soak Filterability	วินาที	360	D7501				

2.6.1 ค่าไอโอดีน (Iodine value)

ค่าไอโอดีนเป็นการวัดปริมาณของไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของสายโซ่กรดไขมัน ดังนั้นค่าไอโอดีนแปรผันโดยตรงกับปริมาณแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว ซึ่งปริมาณของพันธะคู่ใช้ในการบ่งชี้เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไบโอดีเซล โดยการมีพันธะคู่มากแสดงว่ามีปริมาณกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวเป็นองค์ประกอบมากและจะเกิดการหืนได้ง่าย [14] สำหรับมาตรฐานของค่าไอโอดีนสูงสุดเท่ากับ 120 กรัมไอโอดีนต่อ 100 กรัมไบโอดีเซล กำหนดโดยมาตรฐาน EN 14214

2.6.2 ค่าความเป็นกรด (Acid value)

ค่าความเป็นกรดเป็นจำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับกรดไขมันอิสระในน้ำมัน 1 กรัม ตามมาตรฐานไบโอดีเซลของทั้งยุโรปและสหรัฐอเมริกาได้กำหนดค่าความเป็นกรดควรน้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.5 มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อ 1 กรัม น้ำมัน สำหรับค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลขึ้นอยู่กับหลากหลายปัจจัย เช่น ชนิดของสารตั้งต้นที่ใช้ผลิตไบโอดีเซล การรีไฟน์ของสารตั้งต้น กระบวนการผลิตโดยการเติมกรดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา หรือจากกรดไขมันอิสระที่เป็นผลมาจากกรดที่เกิดขึ้นจากการเปลี่ยนสบูให้เป็นกรดไขมันอิสระเพื่อความง่ายในการล้าง ซึ่งค่าความเป็นกรดสูงจะส่งผลต่อการกัดกร่อนและการเกิดสิ่งเกาะติดภายในเครื่องยนต์

2.6.3 ความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่นเป็นค่าที่บอกถึงน้ำหนักของเชื้อเพลิงต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรที่อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งจะมีผลต่อประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ โดยตรงคือ การฉีดเชื้อเพลิงในแต่ละครั้ง เครื่องยนต์จะวัดค่าในรูปของปริมาตร ดังนั้นเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันที่มีความหนาแน่นมากจะให้กำลังและโอกาสที่จะเกิดควันได้มากกว่า เนื่องจากมีมวลของเชื้อเพลิงที่เผาไหม้มากกว่า โดยทั่วไปความหนาแน่นที่ยอมรับได้จะมีค่าระหว่าง 0.80–0.86 กรัมต่อมิลลิลิตร ตามมาตรฐาน ASTM D1298

2.6.4 ความหนืด (Viscosity)

ค่าความหนืดเป็นค่าวัดความต้านทานต่อการไหลของของเหลว เนื่องจากแรงเสียดทานในโมเลกุลของเหลวที่เคลื่อนที่ไปมา ซึ่งเกิดจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล [45] ดังนั้นน้ำมันที่มีค่าความหนืดสูงจึงมีความต้านทานการไหลมากกว่าค่าความหนืดต่ำ ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อหัวฉีดของน้ำมันเชื้อเพลิง ส่งผลให้การสลายตัวของเชื้อเพลิงน้อยลง เนื่องจากเชื้อเพลิงเป็นละอองหรือหยดที่มีขนาดใหญ่ ไอระเหยได้ไม่ดี มุมสเปรย์แคบไม่เกิดกระจายตัวของน้ำมัน นอกจากนี้ความหนืดของไบโอดีเซลมักจะสูงกว่าน้ำมันดีเซล โดยเฉพาะไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชจะมีความหนืดสูงกว่า สำหรับความหนืดตามมาตรฐาน ASTM D6751 ความหนืดอยู่ช่วง 1.90–6.00 ตารางเมตรต่อวินาที และตามมาตรฐาน EN 14214 ความหนืดอยู่ในช่วง 3.50–5.00 ตารางเมตรต่อวินาที

2.6.5 จุดวาบไฟ (Flash point)

จุดวาบไฟ คืออุณหภูมิที่ไบโอดีเซลได้รับความร้อนแล้วสามารถติดไฟได้เมื่อมีประกายไฟ ซึ่งเป็นอุณหภูมิต่ำสุดที่สารจะระเหยได้ โดยปกติของแข็งและของเหลวไม่สามารถติดไฟได้ แต่เมื่อได้รับความร้อนแล้วเกิดไอจากสารระเหยผสมกับแหล่งกำเนิดไฟจะสามารถติดไฟได้ นอกจากนี้การปนเปื้อนจากแอลกอฮอล์ที่มากเกินไปจากการผลิตไบโอดีเซลอาจทำให้จุดวาบไฟต่ำ จุดวาบไฟมีความสำคัญในด้านการป้องกันอันตรายจากอัคคีภัยและการใช้งาน โดยจุดวาบไฟมาตรฐานของสหรัฐฯ กำหนดที่อุณหภูมิเท่ากับ 93 องศาเซลเซียส และยุโรป กำหนดที่อุณหภูมิเท่ากับ 101 องศาเซลเซียส

2.6.6 การไหลเย็น (Cold flow)

สมบัติการไหลเย็นมีความสำคัญต่อการใช้ไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซล โดยสมบัติการไหลเย็นที่มีค่าต่ำส่งผลต่อความสามารถของการกรองน้ำมันเครื่อง เนื่องจากการเกิดไข เครื่องยนต์เสียกำลัง และการไหลของเชื้อเพลิงลดลง มาตรฐานของเชื้อเพลิงทั้งในสหรัฐอเมริกาและยุโรป ไม่มีข้อกำหนดที่

ชัดเจนสำหรับสมบัติการไหลเย็นของเครื่องยนต์ดีเซลหรือไบโอดีเซล อย่างไรก็ตามมีการทดสอบสมบัติการไหลเย็นของน้ำมันไบโอดีเซลและดีเซลหลายวิธีด้วยกันแสดงดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 การทดสอบการไหลเย็นสำหรับไบโอดีเซล [14]

สมบัติการไหลเย็น	อักษรย่อ	วิธีที่ใช้ทดสอบ
จุดเกิดหมอก (Cloud point)	CP	EN 23015, ASTM D2500, ASTM D5773
จุดไหลเท (Pour point)	PP	ASTM D97, ASTM D5949
จุดอุดตันไส้กรองที่อุณหภูมิต่ำ (Cold filter plugging point)	CFPP	EN 116, IP 309, ASTM D6371
การทดสอบการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Low temp filterability test)	LTFT	ASTM D4539
จุดที่เริ่มเกิดไข (Wax appearance point)	WAP	ASTM D3117
Cold soak filterability	-	ASTM D7501

2.6.6.1 จุดไหลเท (Pour point)

จุดไหลเทคือ อุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันยังเป็นของเหลวพอที่จะไหลได้ ทดสอบตามวิธี ASTM D97 กล่าวคือน้ำมันบรรจุลงในหลอดแก้ว ทำการลดอุณหภูมิลงจากนั้นจึงทำการสังเกตและบันทึกอุณหภูมิสุดท้ายที่น้ำมันตัวอย่างเริ่มแข็งตัวและไม่สามารถไหลได้ แล้วจึงทำการวางหลอดตามแนวราบเป็นเวลา 5 วินาที จุดไหลเทหรือจุดเริ่มไหลเป็นค่าบ่งชี้ถึงอุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันตัวอย่างสามารถใช้งานได้ เพราะไขที่เกิดขึ้นจะส่งผลต่อการอุดตันท่อน้ำมันและหม้อกรอง

2.6.6.2 จุดขุ่น (Cloud point)

สำหรับจุดเกิดหมอก คืออุณหภูมิที่ทำให้ไขของน้ำมันดีเซลรวมตัวจนสามารถมองเห็นเป็นกลุ่มคล้ายหมอก ซึ่งสามารถอุดตันไส้กรองได้ จุดเกิดหมอกนี้มีความสำคัญมาก

กับเครื่องยนต์ที่ใช้ในประเทศที่มีอากาศหนาวเย็น สามารถทำการทดสอบได้โดยการใส่น้ำมันดีเซลไว้ในภาชนะใสแล้วลดอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่จนสามารถมองเห็นกลุ่มหมอกแต่มีความคลาดเคลื่อนจากผู้ทดลองสูง โดยทั่วไปจุดเกิดหมอกจะมีค่าประมาณ 10 ถึง 20 องศาเซลเซียส

2.6.7 ค่าความร้อน (Heating value)

ค่าความร้อน คือ ความร้อนของก๊าซที่เกิดจากการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้อง และคายปริมาณความร้อนออกมาเมื่อมีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์เรียกว่า ค่าความร้อน (Heating value) ของเชื้อเพลิง ค่านี้แสดงถึงพลังงานสูงสุดของเครื่องยนต์ที่สามารถเป็นไปได้ในทางทฤษฎี ในกระบวนการของการเผาไหม้ ไอน้ำที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาจะดูดซึมความร้อนแฝงของไอน้ำไว้ ผลรวมของค่าความร้อน รวมถึงความร้อนแฝงนี้ เรียกว่า ค่าความร้อนสูง (HHV) และค่าความร้อนที่ไม่รวมกับความร้อนแฝงนี้เรียกว่า ค่าความร้อนต่ำ (LHV)

2.6.8 เลขซีเทน (Cetane number)

เลขซีเทน คือค่าที่บ่งบอกถึงประสิทธิภาพในการติดไฟ (Ignition) ของเชื้อเพลิงภายในเครื่องยนต์ดีเซล ซึ่งจะใช้อุณหภูมิติดไฟได้เองของน้ำมันเป็นตัววัด โดยหลักการจำนวนค่าซีเทนจะสัมพันธ์กับเวลาหน่วงการจุดติดไฟ (Ignition Delay Time) คือเวลาที่เชื้อเพลิงฉีดผ่านเข้าสู่ห้องเผาไหม้ถึงจุดติดไฟ เลขซีเทนจะมีค่าเท่ากับร้อยละโดยปริมาตรของผสมระหว่างซีเทนกับแอลฟาเมทิลแนฟทาลิน และจะให้สมบัติการเผาไหม้เหมือนกับน้ำมันที่มีเลขซีเทนเท่ากัน สำหรับสารที่มีเลขซีเทนต่ำจะทำให้จุดระเบิดล่าช้า เนื่องจากเชื้อเพลิงต้องดูดความร้อนในปริมาณมากจนสามารถจุดระเบิดได้เอง ทำให้เชื้อเพลิงบางส่วนเผาไหม้ไม่หมด ส่งผลให้เกิดการสะสมของเชื้อเพลิงจุดระเบิดเชื้อเพลิงพร้อมกันความดันภายในกระบอกสูบเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้เครื่องยนต์หยุดชะงักเนื่องจากเสียจังหวะ ส่วนสารที่มีเลขซีเทนสูงทำให้เครื่องยนต์มีกำลังขับเคลื่อนที่ต่ำ เนื่องจากเลขซีเทนสูง เวลาหน่วงการจุดติดไฟจะสั้น ดังนั้นค่ามาตรฐานของเลขซีเทนจึงมักกำหนดค่าต่ำสุด ซึ่งมีค่าประมาณเท่ากับ 45

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Silva และคณะ [1] ศึกษาการผลิตเอทิลเอสเทอร์จากน้ำมันถั่วเหลืองในแอลกอฮอล์ภาวะกึ่งวิกฤตและเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Tubular reactor) ตัวแปรที่ศึกษาได้แก่อุณหภูมิ (200–375 องศาเซลเซียส) ความดัน (7–20 เมกะพาสคัล) เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (1–19 นาที) และอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืช (10:1–100:1) จากผลการทดลองพบว่าร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จะต่ำเมื่ออุณหภูมิและความดันในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่าจุดวิกฤตของเอทานอล และร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน นอกจากนี้ยังพบว่าความดันมีผลเพียงเล็กน้อยต่อร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเอทิลเอสเทอร์ โดยภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ประมาณร้อยละ 80 โดยน้ำหนัก คือ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืช 40:1 และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาประมาณ 15 นาที

Sawangkeaw และคณะ [9] ศึกษาการลดอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชที่เหมาะสมสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 นาที พบว่าภาวะดังกล่าวสามารถลดอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเอทานอลและเอทานอลจาก 42:1 เป็น 12:1 และ 18:1 ตามลำดับ และเชื้อเพลิงชีวภาพจากภาวะที่เหมาะสมยังถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิง พบว่ามีสมบัติส่วนใหญ่อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซลของยุโรป (EN 14214) ยกเว้น ค่าความเป็นกรด ร้อยละเอสเทอร์และร้อยละกลีเซอรอล นอกจากนี้ข้อดีของการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสยังให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 5 และ 10 ในเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ตามลำดับ เนื่องจากกลีเซอรอลเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของแอลกอฮอล์ให้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถผสมเป็นเนื้อเดียวได้กับเชื้อเพลิง

Vieitez และคณะ [35] ศึกษาผลของอุณหภูมิต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง โดยศึกษาในช่วงอุณหภูมิ 250–350 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันพืช 40:1 และช่วงอัตราการไหล 0.8–2.5 มิลลิลิตรต่อนาที จากผลการทดลองพบว่า อุณหภูมิและอัตราการไหลมีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเกิดเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน การสลายตัวทางความร้อนของเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว และการเกิดทรานส์ไอโซเมอร์ของเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว (C18:2 และ C18:3) นอกจากนี้ยังศึกษาผลของน้ำในภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ไฮเดรตเอทานอลเป็น

สารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากไฮเดรตเอทานอลมีราคาถูกกว่าเอทานอลบริสุทธิ์ร้อยละ 99.5 โดย Vieitez และคณะ [36] ได้ทำการเปรียบเทียบผลของร้อยละของน้ำในเอทานอลที่ร้อยละ 0 และ 10 โดยน้ำหนักต่อร้อยละผลได้ของเอสเทอร์ พบว่าการเพิ่มขึ้นของร้อยละของน้ำที่ 10 ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์และร้อยละผลได้ของเอสเทอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์อย่างรวดเร็วควบคู่ไปกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์

Hoekman และคณะ [14] ศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลจำนวน 12 ชนิดต่อสมบัติทางเชื้อเพลิง พบว่ากรดไขมันในน้ำมันพืชส่วนใหญ่ประกอบด้วย กรดปาล์มมิก (16:0) กรดสเตอริก (18:0) กรดโอเลอิก (18:1) ลิโนเลอิก (18:2) และลิโนเลนิก (18:3) โดยระดับความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันของเมทิลเอสเทอร์จะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติเชื้อเพลิง เมื่อระดับความไม่อิ่มตัวเพิ่มขึ้นส่งผลให้ค่าความหนืด จุดขุ่น และเลขซีเทนลดลง ในขณะที่ความหนาแน่น เลขไอโอดีน และค่าความร้อนขั้นสูงเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาผลของความยาวของสายโซ่คาร์บอนของกรดไขมัน พบว่ามีผลเพียงเล็กน้อยต่อสมบัติเชื้อเพลิง ทั้งนี้เพื่อให้ไบโอดีเซลสามารถนำไปใช้ได้จริง สมบัติเชื้อเพลิงควรมีค่าอยู่ภายใต้มาตรฐานไบโอดีเซลทั้งของสหรัฐอเมริกา (ASTM D6751) และยุโรป (EN 14124)

บทที่ 3

อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง โดยทำการศึกษาตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละของเอสเทอร์และสมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้และหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ

3.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. น้ำมันปาล์มโอเลอินเกรดบริโภค (Food grade palm olein oil) จากบริษัท มรกต อินดัสตรีส์ จำกัด (มหาชน) ประเทศไทย
2. ไฮเดรตเอทานอล (Hydrated ethanol 95.6%) จากบริษัท Alcoh-A
3. เอทานอลบริสุทธิ์ (Ethanol 99.9%) จากบริษัท Qrec
4. เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Methyl heptadecanoate 99.5%) จากบริษัท Sigma Aldrich
5. นอร์มอล-เฮปเทน (n-heptane 99.5%) จากบริษัท Fisher Scientific
6. กรดโอเลอิก (Oleic acid 99%) จากบริษัท Sigma Aldrich
7. กรดปาล์มิติก (palmitic acid 99%) จากบริษัท Sigma Aldrich
8. เอทิลโอเลอเตต (Ethyl oleate 98%) จากบริษัท Sigma Aldrich
9. เอทิลปาล์มิตเตต (Palmitate 99%) จากบริษัท Sigma Aldrich
10. มอนอปาล์มิติน (Monopalmitin 99.5%) จากบริษัท Sigma Aldrich
11. มอนอโอลิอิน (Monopalmitin 99.5%) จากบริษัท Sigma Aldrich
12. ไดปาล์มิติน (Dipalmitin 99.5%) จากบริษัท Sigma Aldrich
13. ไดโอลิอิน (Dipalmitin 99.5%) จากบริษัท Sigma Aldrich
14. ไตรปาล์มิติน (Tripalmitin 99.5%) จากบริษัท Sigma Aldrich
15. ไตรโอลิอิน (Tripalmitin 99.5%) จากบริษัท Sigma Aldrich
16. อะซีโตน (Commercial acetone) จากบริษัท Zen Point

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

1. อ่างทรายฟลูอิดไคซ์สำหรับให้ความร้อน (Fluidized sand bath) จากบริษัท OMEGA รุ่น FSB-3

2. เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (Batch reactor) ทำจากท่อสแตนเลสจากบริษัท Swagelok เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.32 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.20 เซนติเมตร และความยาว 15.00 เซนติเมตร
3. เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ (Tubular reactor) ทำจากท่อสแตนเลสจากบริษัท Swagelok เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.32 เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.20 เซนติเมตร และความยาว 600.00 เซนติเมตร
4. ปั๊มแรงดันสูง (High performance liquid chromatography pump) บริษัท Jasco รุ่น PU-1580 และ รุ่น PU-2080
5. อุปกรณ์ควบคุมความดัน (Back pressure regulator) จากบริษัท Swagelok สามารถควบคุมความดันในช่วง 0.00–27.58 เมกะพาสคัล
6. Thermocouples จากบริษัท VSC Advance จำกัด ชนิด K-type
7. เครื่องควบคุมอุณหภูมิ PID controller จากบริษัท Sigma Model รุ่น SF48
8. เครื่องชั่งสารความละเอียด 1 ตำแหน่ง (Analytical balance) จากบริษัท Amput Electronic Scale
9. เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporator) จากบริษัท Heidolph รุ่น Laborota 4003 control
10. อ่างทำน้ำเย็น (Cooling bath) จากบริษัท Heto รุ่น HMT 200 และ CBN18–30

3.3 การออกแบบการทดลอง

งานวิจัยนี้ออกแบบการทดลองแบบ Central composite design (CCD) ด้วยโปรแกรม Design Expert เวอร์ชัน 10.10.1 โดยค่าสูงสุดและต่ำสุดของภาวะดำเนินการแสดงดังตารางที่ 3.1 เพื่อตรวจสอบปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญและหาสมการถดถอยสำหรับทำนายค่าปริมาณเอทิลเอสเทอร์ สำหรับการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบบต่อเนื่องจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต รวมทั้งศึกษาผลของอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยต่างๆ ปัจจัยที่ทำการศึกษาทั้งหมด 3 ปัจจัยโดยมีระดับค่าสูงสุดและต่ำสุดดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ค่าสูงสุดและค่าต่ำสุดสำหรับการทดลอง

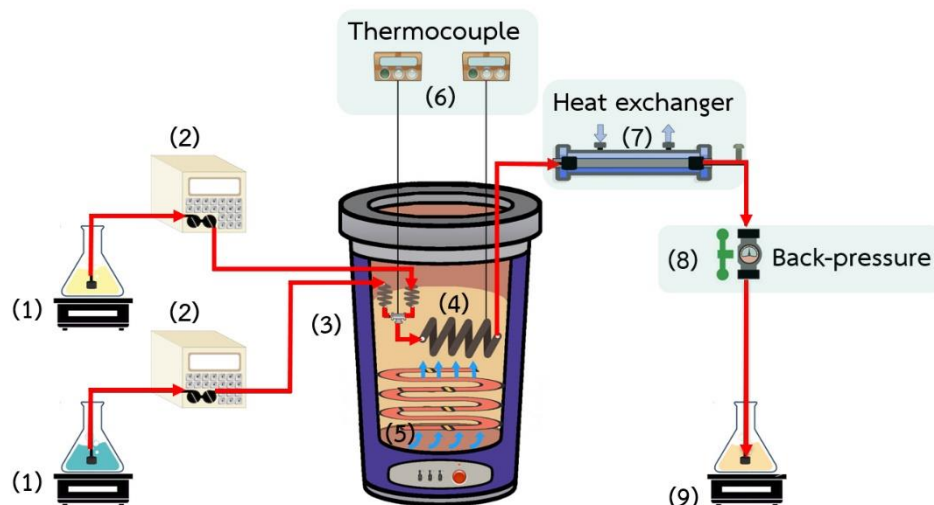
รหัส	ปัจจัย	หน่วย	ระดับ				
			-1.0	-0.5	0.0	0.5	1.0
A	อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม	-	9:1	12:1	15:1	18:1	21:1
B	ร้อยละของน้ำ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	4.4	8.3	12.2	16.1	20.0
C	เวลาในการทำปฏิกิริยา	นาที	2.0	8.5	15.0	21.5	28.0

ภาวะที่ใช้ในการทดลองได้จากการรวมกันโดยไม่คำนึงถึงลำดับของค่าต่ำสุดและค่าสูงสุดของปัจจัยทั้งหมด และมีการทดลองที่ค่ากลางเพื่อตรวจสอบความเป็นเส้นโค้งของสมการถดถอย ผลของปัจจัยต่างๆ วิเคราะห์โดยใช้ความแปรปรวน (Analysis of variance, ANOVA) โดยเลือกปัจจัยและอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยต่างๆ ที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญเพื่อสร้างสมการถดถอยสำหรับทำนายค่าปริมาณเอทิลเอสเทอร์ และหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ

3.4 การดำเนินการทดลอง

3.4.1 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

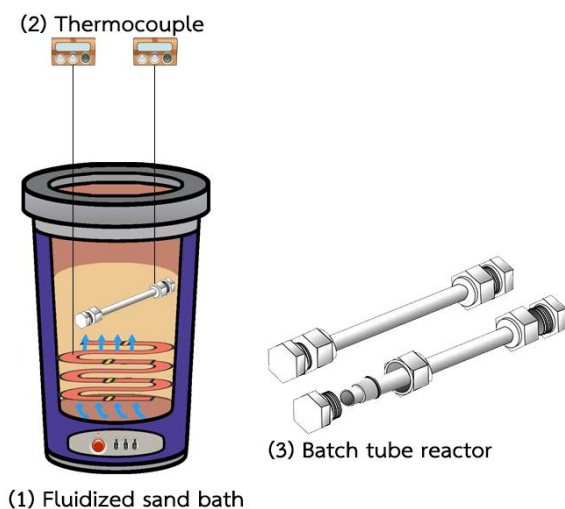
เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องแสดงดังรูปที่ 3.1 ทำการทดลองด้วยการป้อนน้ำมันปาล์มและเอทานอลด้วยอัตราการไหลและอัตราส่วนโดยโมลที่กำหนดด้วยปั๊มแรงดันสูงหมายเลข (1) และ (2) ตามลำดับ อัตราการไหลของสารตั้งต้นจะถูกวัดเป็นหน่วยกรัมต่อนาทีด้วยเครื่องชั่ง สารตั้งต้นทั้งสองจะถูกป้อนเข้า Preheater (3) ก่อนแล้วหลังจากนั้นจึงผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ (4) โดยทั้ง Preheater และเครื่องปฏิกรณ์อยู่ในอ่างทรายฟลูอิดซ์ (5) เพื่อให้ความร้อน ควบคุมอุณหภูมิที่ 400 ± 5 องศาเซลเซียสคงที่ ด้วยเครื่องควบคุมอุณหภูมิ PID controller (6) เมื่ออัตราการไหลคงที่จึงทำการปรับเพิ่มความดันของระบบด้วย Back-pressure regulator ไปที่ความดัน 15 เมกะพาสคัล (8) และปล่อยให้ความดันของระบบคงที่เป็นเวลาประมาณอย่างน้อยสองชั่วโมง จึงทำการเก็บสารตัวอย่างในขวดแก้ว (9) ปฏิกิริยาจะถูกหยุดโดยผ่านท่อแลกเปลี่ยนความร้อนกับน้ำเย็นอุณหภูมิประมาณ 30 องศาเซลเซียส (7) ในขั้นตอนสุดท้ายนำสารตัวอย่างที่ได้ไประเหยเอทานอลและน้ำส่วนเกินออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน จากนั้นจึงแยกชั้นของกลีเซอรอลแล้วนำสารตัวอย่างไปวิเคราะห์หาร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และร้อยละมอนอกลิเซอไรต์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีตามลำดับ



รูปที่ 3.1 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบบต่อเนื่องจากน้ำมันปาล์มในไฮดรอตเอทานอลสถานะเหนือวิกฤต (1) เครื่องชั่งน้ำหนัก (2) ปั๊มแรงดันสูง (3) Preheater (4) เครื่องปฏิกรณ์ (5) อ่างทราย (6) Thermocouple และ PID controller (7) ท่อแลกเปลี่ยนความร้อน (8) Back-pressure regulator และ (9) ขวดแก้วเก็บสารตัวอย่าง

3.4.2 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

ใช้สมการทางเทอร์โมไดนามิก Redlich Kwong equation of state ในการคำนวณหา น้ำหนักของน้ำมันปาล์มและเอทานอล/หรือน้ำ สำหรับการเติมลงไปเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิด ท่อแสดงดังรูปที่ 3.2 ปริมาตร 4.56 ลูกบาศก์เซนติเมตร เพื่อให้ได้ความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์ เท่ากับ 15 เมกะพาสคัลที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ทำการทดลองในอ่างทรายฟลูอิดที่อุณหภูมิ 400 ± 5 องศาเซลเซียส นำเครื่องปฏิกรณ์ ใส่ลงไปอ่างทรายฟลูอิดพร้อมกับเขย่าด้วยอัตราเร็ว คงที่เป็นเวลา 10 นาที จากนั้นนำเครื่องปฏิกรณ์แช่ลงในอ่างน้ำเย็นเพื่อหยุดปฏิกิริยา นำตัวอย่างไป ทำการวิเคราะห์เช่นเดียวกับเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง



รูปที่ 3.2 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (1) อ่างทรายฟลูอิด (2) Thermocouple และ (3) เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

3.5 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์

3.5.1 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph, GC)

การวิเคราะห์ปริมาณร้อยละเอทิลเอสเทอร์ (% Ester content) และร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ (% Monoglyceride content) ในตัวอย่างเชื้อเพลิงชีวภาพ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) รุ่น 7890A ยี่ห้อ Agilent แสดงดังรูปที่ 3.3 ใช้ Capillary column รุ่น MTX-65TG ความยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลาง 250 ไมโครเมตร หน้า 0.1 ไมโครเมตร และใช้ดีเทคเตอร์ชนิด FID (Flame ionization detector) ภาวะการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas chromatograph, GC)

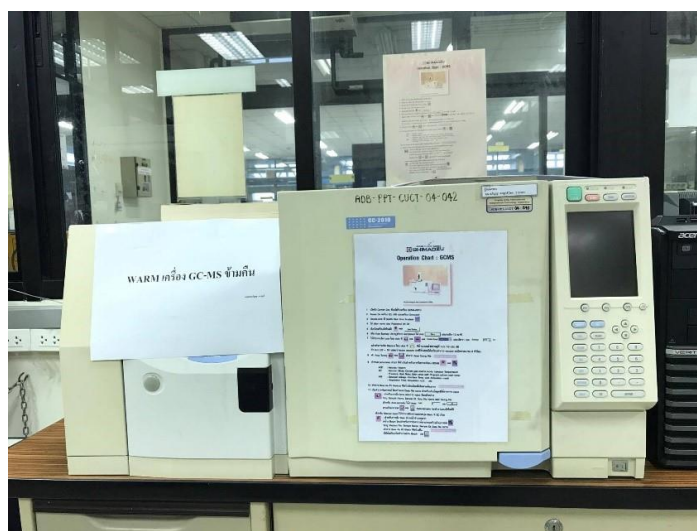
ตารางที่ 3.2 ภาวะการวิเคราะห์ห้องปฏิบัติการของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

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 µL
Temperature program rate	50 °C for 2 min, Increased to 250 °C at 10 °C/min, 370 °C for 10 min

3.5.2 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟประกอบ แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas chromatography mass spectrometer, GC-MS)

ทำการเตรียมตัวอย่างโดยการนำผลิตภัณฑ์มาเจือจางด้วยเฮปแทนให้มีความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยมวล วิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ แมสสเปกโตรมิเตอร์ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น

QP2010 ดังรูปที่ 3.4 โดยใช้ Capillary column ยี่ห้อ J&W Scientific รุ่น DB-5 ms ความยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.25 มิลลิเมตร และความหนาฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร ภาชนะที่นำมาวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.3 และใช้ฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา



รูปที่ 3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีประกอบแมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas chromatography–mass spectrometry, GC–MS)

ตารางที่ 3.3 ภาวะการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่อง GC–MS

Condition	Value
Molecular weight scan range	50–850 m /z
Solvent cut time	1.75 min
Injection port temperature	250 °C
Ion source temperature	200 °C
Interface temperature	230 °C
Temperature program rate	50 °C for 5 min, Increased to 200 °C at 15 °C/min, 200 °C for 15 min

3.6 การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิง

การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D6751 และ EN 14214 ดังแสดงในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 มาตรฐานการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงและค่ามาตรฐานกำหนด

สมบัติทางเชื้อเพลิง	มาตรฐาน	หน่วย
ความหนืด	ASTM D445	ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที
ความถ่วงจำเพาะ API	ASTM D1298	-
จุดวาบไฟ	ASTM D93	องศาเซลเซียส, นาที
ค่าความเป็นกรด	EN 14104	มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมน้ำมัน
จุดขุ่น	ASTM D2500	องศาเซลเซียส
ค่าไอโอดีน	EN 14111	กรัมไอโอดีน/100 กรัม
ปริมาณเมทิลเอสเทอร์	EN 14103	ร้อยละโดยน้ำหนัก
ปริมาณมอนอกลิเซอไรด์	EN 14105	ร้อยละโดยน้ำหนัก
ปริมาณไดกลีเซอไรด์	EN 14105	ร้อยละโดยน้ำหนัก
ปริมาณไตรกลีเซอไรด์	EN 14105	ร้อยละโดยน้ำหนัก

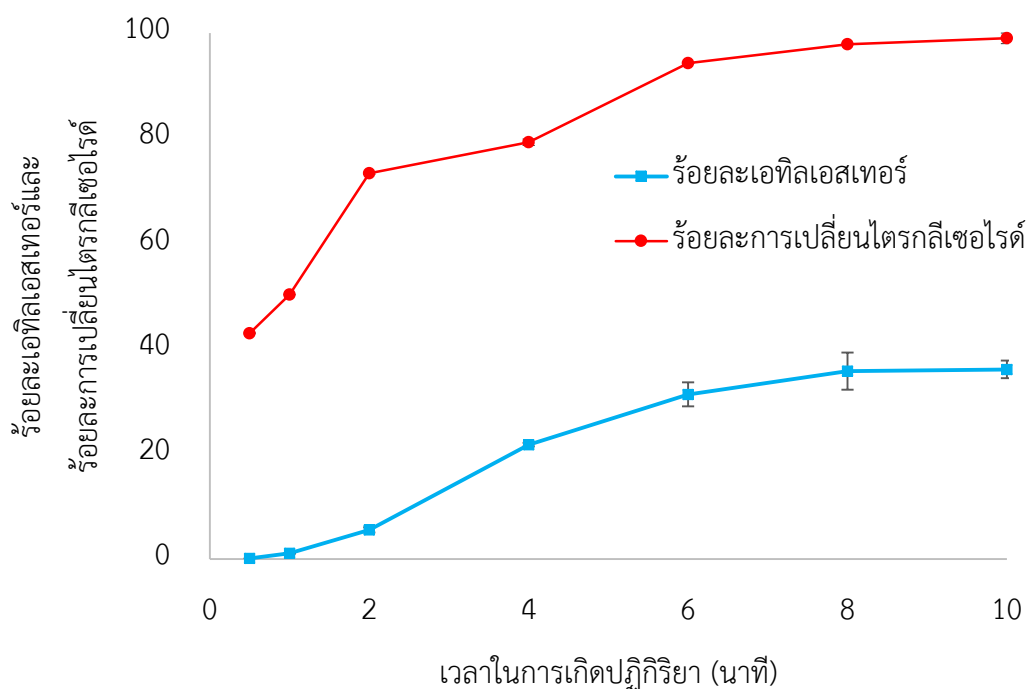
บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์และแบบต่อเนื่อง ปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ร้อยละของน้ำในเอทานอล และเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละของเอสเทอร์ เพื่อหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพและศึกษาสมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากภาวะที่เหมาะสม

4.1 การศึกษาเบื้องต้นของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

การทดลองทำเพื่อเปรียบเทียบความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากการใช้ไฮเดรตเอทานอลเป็นสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ เริ่มจากการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเอทานอลเกรดเชื้อเพลิง (เอทานอลมากกว่าร้อยละ 99.8 โดยน้ำหนัก) ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ถึง 10 นาที ผลการทดลองดังรูปที่ 4.1



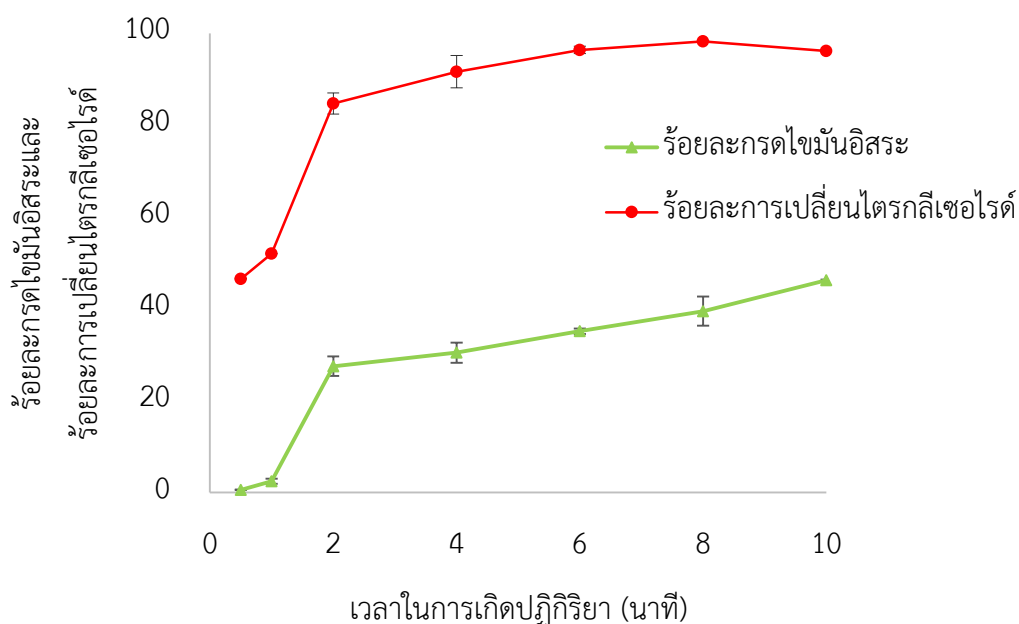
รูปที่ 4.1 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของเอทานอลเกรดเชื้อเพลิงกับน้ำมันปาล์ม ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ถึง 10 นาที อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และความดัน 15 เมกะพาสคัล ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

พบว่า การเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 2 เป็น 10 นาที ได้ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามแม้ว่าร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์จะสูงถึง 99 แต่เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันมี 3 ขั้นตอนดังที่ได้กล่าวมาในหัวข้อ 2.4.4.1 ดังนั้นที่เวลา 10 นาที ปฏิกิริยาอาจจะยังไม่สมบูรณ์ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่ามีผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์เหลืออยู่ประมาณร้อยละ 2.19 และ 3.23 ตามลำดับ นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์เอทิลเอสเทอร์ยังอาจจะสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 275 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์กรดไขมันอิสระ เช่น กรดสเตียริก (C18:0) และ กรดโอเลอิก (C18:1) ดังแสดงรูปในภาคผนวก ข1

ตารางที่ 4.1 ร้อยละโดยพื้นที่ใต้กราฟของเชื้อเพลิงชีวภาพจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของเอทานอลเกรดเชื้อเพลิงกับน้ำมันปาล์ม ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และความดัน 15 เมกะพาสคัล

% Normalization	Name
0.45	Tetradecanoic acid, ethyl ester
0.30	Pentadecanoic acid
0.79	Hexadecanoic acid, methyl ester
23.54	Palmitic acid
16.54	Ethyl palmitate
0.11	Heptadecanoic acid, ethyl ester
5.91	Oleic Acid
4.45	Octadecanoic acid
24.73	Ethyl Oleate
4.19	Ethyl 9-hexadecenoate
13.08	Octadecanoic acid, ethyl ester
2.19	Glycerol 1,3-dipalmitate
0.48	Octadecanoic acid, ethyl ester
3.23	Triglyceride

การศึกษาปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของน้ำมันปาล์มกับน้ำ ที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ และร้อยละกรดไขมันอิสระ โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อน้ำมันปาล์ม 5:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ถึง 10 นาที ผลการทดลองดังรูปที่ 4.2



รูปที่ 4.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์และร้อยละกรดไขมันอิสระจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของน้ำมันปาล์มกับน้ำ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำต่อน้ำมันปาล์ม 5:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ถึง 10 นาที อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

จากรูปที่ 4.2 จะเห็นว่า การเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 2 เป็น 10 นาที ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์และร้อยละกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น ที่เวลา 2 นาที ให้ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์มากกว่าร้อยละ 80 เมื่อเปรียบเทียบกับการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริเฟชันตามรูปที่ 4.1 แสดงให้เห็นว่า ไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำได้เร็วกว่าการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริเฟชันกับเอทานอล [46, 47] ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์สูงเมื่อใช้ไฮเดรตเอทานอลเป็นสารตั้งต้น ซึ่งผลการทดลองเป็นไปตามการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริเฟชันจากน้ำมันเมล็ดเรพ โดยพบว่าที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล น้ำมันเมล็ดเรพสามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำได้ร้อยละกรดไขมันอิสระสูงถึง 90 ในขณะที่เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริเฟชันกับเมทานอลได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพียง 65 ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่าปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำเกิดขึ้นได้เร็วกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริเฟชันกับเมทานอล [6] ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์กับน้ำ เช่น กรดไขมันอิสระ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ซึ่งจากรูปที่ 4.2 พบกรดไขมันอิสระร้อยละ 40 ซึ่งได้แก่ กรดปาล์มมิติก และกรดโอเลอิก นอกเหนือจากนี้อาจจะยังมี กรดสเตียริก (C18:0) และกรดลิโนเลอิก (C18:2)

นอกจากนี้ในงานวิจัยส่วนใหญ่ [11, 25] ศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดัน เวลาในการเกิดปฏิกิริยา แผลงผลเป็นร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ งานวิจัยนี้พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์สูง จึงวัดความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาโดยหาร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์

4.2 การวิเคราะห์ทางสถิติและการวิเคราะห์สมการถดถอย

4.2.1 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของการออกแบบการทดลองแบบ Central composite design (CCD)

ออกแบบการทดลองแบบ central composite design (CCD) ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9:1–21:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 4.4–20.0 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 2.0–28.0 นาที ต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ โดยการทดลองทำซ้ำ 2 ครั้ง และค่ากลาง 4 ค่า ได้จำนวนการทดลองทั้งหมด 32 การทดลอง โดยลำดับของการทดลองเป็นแบบสุ่มเพื่อไม่ให้ลำดับของการเก็บข้อมูลมีผลต่อการวิเคราะห์ความแปรปรวน ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ผลการทดลองของการออกแบบการทดลองแบบ CCD ในภาวะที่ใช้ในการดำเนินการทดลองและภาวะในการทดลองที่มีการเข้ารหัสต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์

Std	ลำดับการทดลอง	อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม	ร้อยละของน้ำในเอทานอล (โดยน้ำหนัก)	เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (นาที)	ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ (โดยน้ำหนัก)	ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ (โดยน้ำหนัก)
1	22	9:1 (-2)	4.4 (-2)	27.1 (2)	0.00	40.65
2	18	9:1 (-2)	4.4 (-2)	27.1 (2)	0.00	37.28
3	8	21:1 (2)	4.4 (-2)	19.6 (1)	0.84	54.70
4	4	21:1 (2)	4.4 (-2)	19.6 (1)	1.04	54.63
5	21	9:1 (-2)	20 (2)	21.5 (1)	0.49	34.46
6	14	9:1 (-2)	20 (2)	21.5 (1)	0.28	32.29
7	30	21:1 (2)	20 (2)	15.4 (-0)	1.23	58.73
8	6	21:1 (2)	20 (2)	15.4 (0)	0.64	56.44

Std	ลำดับ การ ทดลอง	อัตราส่วนโดย โมลเอทานอล ต่อน้ำมัน ปาล์ม	ร้อยละของ น้ำในเอทา นอล (โดยน้ำหนัก)	เวลาในการ เกิด ปฏิกิริยา (นาที)	ร้อยละ มอนอกลิเซอไรด์ (โดยน้ำหนัก)	ร้อยละ เอทิลเอสเทอร์ (โดยน้ำหนัก)
9	24	9:1 (-2)	4.4 (-2)	4.2 (-2)	13.97	47.44
10	9	9:1 (-2)	4.4 (-2)	4.2 (-2)	13.91	44.07
11	31	21:1 (2)	4.4 (-2)	3.0 (-2)	13.37	33.10
12	5	21:1 (2)	4.4 (-2)	3.0 (-2)	14.71	33.09
13	16	9:1 (-2)	20 (2)	3.3 (-2)	13.68	38.24
14	20	9:1 (-2)	20 (2)	3.3 (-2)	12.82	36.57
15	13	21:1 (2)	20 (2)	2.4 (-2)	11.25	31.09
16	29	21:1 (2)	20 (2)	2.4 (-2)	13.66	32.13
17	15	12:1 (-1)	12.2 (0)	5.7 (-1)	10.62	55.10
18	2	12:1 (-1)	12.2 (0)	5.7 (-1)	10.86	57.30
19	3	18:1 (1)	12.2 (0)	4.9 (-2)	11.85	48.14
20	19	18:1 (1)	12.2 (0)	4.9 (-2)	11.85	49.99
21	7	15:1 (0)	8.3 (-1)	5.5 (-1)	13.93	47.45
22	25	15:1 (0)	8.3 (-1)	5.5 (-1)	14.63	45.72
23	17	15:1 (0)	16.1 (1)	4.9 (-2)	8.57	45.45
24	12	15:1 (0)	16.1 (1)	4.9 (-2)	9.01	44.74
25	1	15:1 (0)	12.2 (0)	8.2 (-1)	2.32	50.86
26	11	15:1 (0)	12.2 (0)	8.2 (-1)	3.11	50.14
27	32	15:1 (0)	12.2 (0)	3.8 (-2)	19.57	52.05
28	10	15:1 (0)	12.2 (0)	3.8 (-2)	18.99	52.65
29	27	15:1 (0)	12.2 (0)	5.2 (-2)	11.48	48.43
30	23	15:1 (0)	12.2 (0)	5.2 (-2)	11.91	48.26
31	28	15:1 (0)	12.2 (0)	5.2 (-2)	8.76	46.81

Std	ลำดับ การ ทดลอง	อัตราส่วนโดย โมลเอทานอล ต่อน้ำมัน ปาล์ม	ร้อยละของ น้ำในเอทา นอล (โดยน้ำหนัก)	เวลาในการ เกิด ปฏิกิริยา (นาที)	ร้อยละ มอนอกลิเซอไรด์ (โดยน้ำหนัก)	ร้อยละ เอทิลเอสเทอร์ (โดยน้ำหนัก)
32	26	15:1 (0)	12.2 (0)	5.2 (-2)	9.86	46.47

จากผลการทดลองที่แสดงดังตารางที่ 4.2 สามารถนำมาวิเคราะห์ความแปรปรวนของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ จากงานวิจัยส่วนใหญ่ [11, 25] นิยมศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดัน เวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ แต่เนื่องจากงานวิจัยนี้มีร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์สูง (มากกว่าร้อยละ 99) ดังนั้นเพื่อผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพให้เป็นไปตามมาตรฐาน EN 14214 จึงศึกษาภาวะที่เหมาะสมต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ (น้อยกว่า 0.80) และร้อยละเอทิลเอสเทอร์

ตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนสำหรับร้อยละมอนอกลิเซอไรด์

Source	Sum of squares	Df	Mean square	F Value	P-value
model	1043.32	8	130.41	39.39	< 0.0001
A (Molar ratio)	70.21	1	70.21	21.21	0.0001
B (Water content)	48.93	1	48.93	14.78	0.0008
C (Residence time)	8.40	1	8.40	2.54	0.1249
AC	90.51	1	90.51	27.34	< 0.0001
BC	98.34	1	98.34	29.70	< 0.0001
A ²	4.09	1	4.09	1.24	0.2776
B ²	4.19	1	4.19	1.27	0.2723
C ²	136.52	1	136.52	41.23	< 0.0001
Residual	76.15	23	3.31		
Lack of Fit	64.52	6	10.75	15.71	< 0.0001
Pure Error	11.63	17	0.68		

Total 1119.47 31

จากตารางที่ 4.3 การวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนของสัมประสิทธิ์ในสมการถดถอย ที่ระดับความเชื่อมั่นร้อยละ 95 โดยที่ปัจจัยที่มีค่า P-value มากกว่า 0.05 จะถือว่าสัมประสิทธิ์ของสมการถดถอยนั้นไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้น ปัจจัยหลักที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ ได้แก่ A (อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มกับเอทานอล) และ B (ร้อยละของน้ำในเอทานอล) อันตรกิริยาระหว่างปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์คือ AC และ BC และอันตรกิริยาอันดับสองของปัจจัยหลักที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์คือ C^2 ปัจจัยหลักที่มีผลต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์สูงสุดคือ อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม รองลงมาคือ ร้อยละของน้ำในเอทานอลและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ตามลำดับ แม้ว่า C (เวลาในการเกิดปฏิกิริยา) ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ แต่เมื่อพิจารณาวิธีการเลือกแบบตามลำดับชั้น (Hierarchy order) ของ C^2 จึงจำเป็นต้องพิจารณาให้ C มีผลต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์เช่นเดียวกัน โดยพบว่าปัจจัยหลักที่มีผลต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์สูงสุดคือ A รองลงมาคือ B และ C ตามลำดับ

ตารางที่ 4.4 การวิเคราะห์ค่าความแปรปรวนสำหรับร้อยละเอทิลเอสเทอร์

Source	Sum of squares	Df	Mean square	F Value	P-value
model	1999.80	9	222.20	44.93	< 0.0001
A (Molar ratio)	159.87	1	159.87	32.33	< 0.0001
B (Water content)	8.40	1	8.40	1.70	0.2061
C (Residence time)	119.64	1	119.64	24.19	< 0.0001
AB	174.11	1	174.11	35.21	< 0.0001
AC	250.57	1	250.57	50.67	< 0.0001
BC	36.17	1	36.17	7.31	0.0130
A^2	25.49	1	25.49	5.15	0.0333
B^2	198.11	1	198.11	40.06	< 0.0001
C^2	18.25	1	18.25	3.69	0.0678
Residual	108.80	22	4.95		

Lack of Fit	81.24	5	16.25	10.02	0.0001
Pure Error	27.56	17	1.62		
Total	2108.60	31			

จากตารางที่ 4.4 พบว่าปัจจัยหลักที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์ได้แก่ A และ C อันตรกิริยาระหว่างปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์คือ AB, AC และ BC และอันตรกิริยาอันดับสองของปัจจัยหลักที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์คือ A^2 และ B^2 ปัจจัยหลักที่มีผลต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุดคือ A รองลงมาคือ C และ B ตามลำดับ

การศึกษาปัจจัยหลักที่มีผลต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ พบว่าผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์มากกว่าร้อยละของน้ำในเอทานอล และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 4.3 และ 4.4 เนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่สูง โมเลกุลของน้ำมันปาล์มมีโอกาสทำปฏิกิริยากับเอทานอลได้มากขึ้นส่งผลให้ร้อยละของเอสเทอร์เพิ่มขึ้น และการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลเกรดการค้า (EtOH 95.6%) ซึ่งมีปริมาณน้ำในองค์ประกอบอยู่ด้วย โดยน้ำจะทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ดีกับไตรกลีเซอไรด์ [23, 48] ส่งผลให้ไตรกลีเซอไรด์ถูกเปลี่ยนเป็นมอนอกลิเซอไรด์เพิ่มขึ้น ณ ที่เวลาเดียวกัน

ตารางที่ 4.5 ค่าสถิติสำหรับสมการถดถอยของร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์

Response	R^2	Adj R^2	Press	C.V.	Adeq precision
ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์	0.9320	0.9083	131.4646	20.1343	18.4640
ร้อยละเอทิลเอสเทอร์	0.9484	0.9273	220.0270	4.8926	19.7712

โดยค่าสถิติที่แสดงในตารางที่ 4.5 สามารถอธิบายได้พอสังเขปดังนี้

- ค่า R-Squared (R^2) แสดงถึงปริมาณข้อมูลจากการทดลองที่สมการถดถอยสามารถอธิบายได้ ซึ่งสมการถดถอยที่ดีจะมีค่านี้เข้าใกล้ 1
- ค่า Adjusted R-Squared (Adj. R^2) แสดงถึงปริมาณข้อมูลจากการทดลองที่สมการถดถอยสามารถอธิบายได้หลังจากปรับขนาดของข้อมูล ซึ่งสมการถดถอยที่ดีจะมีค่านี้เข้าใกล้ 1

- ค่า Prediction error sum of square (PRESS) แสดงถึงความสามารถในการทำนาย ค่าในระดับปัจจัยอื่นที่มีได้ทำการทดลองจริง ซึ่งหากมีค่ามากแสดงว่าสมการถดถอยจะทำนายค่าได้ไม่ดี
- ค่า Coefficient of variation (C.V.) แสดงถึงความแปรปรวนของความคลาดเคลื่อนแบบสุ่มในชุดข้อมูลที่ได้จากการทดลองในรูปร้อยละต่อค่าเฉลี่ยของผลตอบสนอง
- ค่า Adequate Precision (Adeq precision) แสดงถึงอัตราส่วนระหว่างสัญญาณต่อสิ่งรบกวน (Signal to noise ratio) หากมีค่าน้อยกว่า 4 แสดงว่าค่าที่ได้เป็นค่าจากสิ่งรบกวนมากกว่าค่าจริง

จากตารางที่ 4.4 จะเห็นว่าค่า R^2 , Adj. R^2 และ ค่า Adeq precision ของสมการถดถอยเชิงเส้นของร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์สามารถอธิบายค่าได้ดีพอสมควร เนื่องจากมีค่า R^2 , Adj. R^2 สูง และค่า Adeq precision สูงกว่า 4 มาก

นอกจากนี้ผลจาก CCD และตาราง ANOVA ซึ่งถูกวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม Design-Expert ® 10 ดังแสดงในตารางที่ 4.3 และ 4.4 ตามลำดับ ค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจ (Coefficient of Determination, R^2) และค่าสัมประสิทธิ์การตัดสินใจที่ถูกรับ (Adjusted coefficient of determination, Adj. R^2) ดังแสดงตารางที่ 4.5 ของสมการถดถอยกำลังสองซึ่งรวมถึง อันตรกิริยาอันดับสอง (Interaction) และส่วนโค้ง (Curvature) ร้อยละของเอสเทอร์ คือ 0.9484 และ 0.9273 ตามลำดับ ค่า P-value ของส่วนโค้ง C^2 ไม่มีนัยสำคัญและไม่ควรนำมารวมในสมการถดถอย แต่อย่างไรก็ตามหลังจากไม่รวมส่วนโค้ง C^2 ค่า R^2 และ Adj. R^2 มีค่าลดลงถึง 0.9397 และ 0.9188 ตามลำดับ ในขณะที่ R^2 ลดลงเมื่อไม่รวมส่วนโค้ง C^2 จากสมการถดถอย Adj. R^2 ควรเพิ่มขึ้นหลังจากไม่รวมตัวแปรที่ไม่สำคัญต่อสมการถดถอย [49] ดังนั้นส่วนโค้ง C^2 จึงถูกนำมารวมในสมการถดถอยซึ่งจะทำให้ R^2 และ Adj. R^2 มีค่าสมเหตุสมผลมากที่สุด คือ 0.9484 และ 0.9273 ตามลำดับ และร้อยละของมอนอกลิเซอไรด์เท่ากับ 0.9320 และ 0.9083 ตามลำดับเมื่ออันตรกิริยาอันดับสองของ AB ไม่ถูกนำมารวมกับสมการถดถอย ดังนั้นสมการถดถอยของผลตอบสนองต่างๆกำลังสองเมื่อเลือกเฉพาะปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์สามารถเขียนเป็นสมการที่มีการเข้ารหัสปัจจัยดังสมการที่ 4.1 และ 4.2 ร้อยละของมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละของเอสเทอร์ที่ได้จากการทำนายกับที่ได้จากการทดลองนำมาสร้างกราฟดังแสดงในรูปที่ 4.3 พบว่ากราฟมีความสัมพันธ์แบบเชิงเส้น

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์} = & -3.38 + 5.78A + 3.72B + 3.51C + 9.35AC + 7.49BC - 2.94A^2 \\ & - 3.01B^2 + 32.50C^2 \end{aligned} \quad (4.1)$$

$$\text{ร้อยละเอทิลเอสเทอร์} = -53.45 + 8.74A + 1.55B + 13.26C + 3.42AB + 15.62AC + 4.58BC + 7.34A^2 - 20.67B^2 + 11.89C^2 \quad (4.2)$$

จากสมการที่ 4.1 และ 4.2 สามารถอธิบายผลการทดลองได้โดยอ้างอิงจากร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์สำหรับผลตอบสนองที่มีสมการถดถอยเชิงเส้นดังนี้ สัมประสิทธิ์ของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (A) การเพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอล (B) และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (C) มีค่าบวกทำให้ทราบว่าปัจจัยที่มากขึ้นทำให้ได้ร้อยละผลได้เอสเทอร์และร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ที่สูงขึ้น

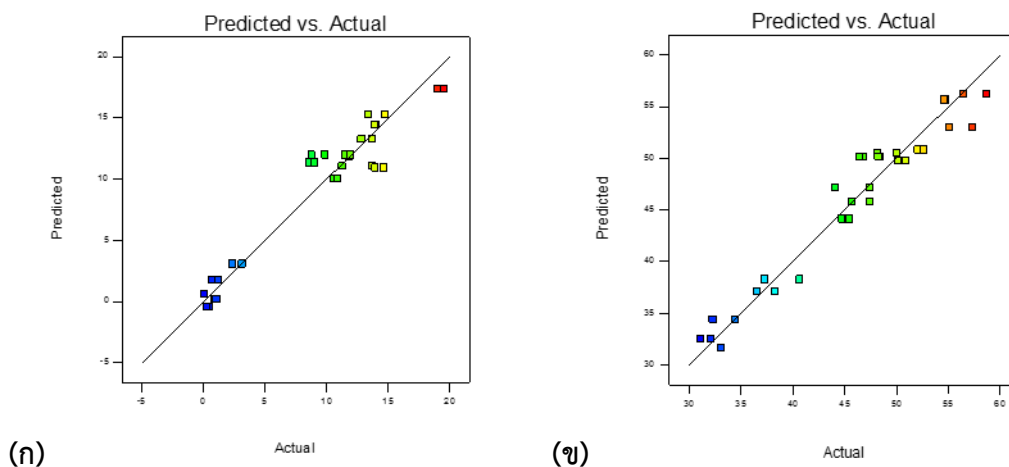
โดยระดับของปัจจัยดังได้มีการเข้ารหัสให้มีค่าระหว่าง -2 ถึง 2 แสดงดังสมการที่ 4.3-4.5 ซึ่งจะช่วยกำจัดผลของขนาด (Magnitude) และหน่วยเต็มหน้า (Prefix) ที่ต่างกันของปัจจัยที่อาจทำให้การตีความคลาดเคลื่อน

$$A = \frac{\text{อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม (x:1)} - 15}{3} \quad (4.3)$$

$$B = \frac{\text{ร้อยละของน้ำในเอทานอล} - 12.2}{3.9} \quad (4.4)$$

$$C = \frac{\text{เวลาในการเกิดปฏิกิริยา} - 14.7}{6.2} \quad (4.5)$$

- เมื่อ
- A คือ อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มในรูปของหน่วยที่เข้ารหัส
 - B คือ ร้อยละของน้ำในเอทานอลในรูปของหน่วยที่เข้ารหัส
 - C คือ อัตราการไหลรวมของน้ำมันกับเอทานอลในรูปของหน่วยที่เข้ารหัส



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงร้อยละของมอนอกลิเซอไรด์ (ก) และร้อยละผลได้ของเอสเทอร์ (ข) ที่ได้จากการทดลองและที่ทำนายได้จากสมการถดถอยโดยทำการทดลองซ้ำ 2 ครั้ง

4.2.2 การวิเคราะห์ส่วนตกค้าง (Residual) ของการออกแบบการทดลองแบบ Central composite design (CCD)

การวิเคราะห์ส่วนตกค้าง (Residuals) เพื่อตรวจสอบความถูกต้องของสมการถดถอยร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ โดยส่วนตกค้างหาได้จากค่าจริงที่ได้จากการทดลองลบด้วยค่าที่คำนวณจากสมการถดถอย จากภาคผนวก ข พบว่ากราฟความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับ Normal % probability มีแนวโน้มเป็นเส้นตรงแสดงว่ามีการแจกแจงแบบปกติ นอกจากนี้กราฟความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่ทำนายได้จากสมการถดถอย (Predicted) กับส่วนตกค้าง และกราฟความสัมพันธ์ระหว่างลำดับการเก็บข้อมูล (Run number) กับส่วนตกค้าง พบว่าส่วนตกค้างมีความแปรปรวนคงที่ ไม่มีแนวโน้มหรือโครงสร้างและส่วนตกค้างไม่ขึ้นกับลำดับของการเก็บข้อมูลจากสมการถดถอยของร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์

4.2.3 ผลการศึกษาปัจจัยหลักที่มีผลต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และเอทิลเอสเทอร์

การศึกษาปัจจัยหลักที่มีผลต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ พบว่าผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มและร้อยละของน้ำในเอทานอล ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์มากกว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเพิ่มขึ้นส่งผลให้ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.4k เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลเกรดการค้า (EtOH 95.6%) ซึ่งมีปริมาณน้ำในองค์ประกอบอยู่

ด้วย โดยน้ำจะทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสได้ดีกับไตรกลีเซอไรด์ ส่งผลให้ไตรกลีเซอไรด์ถูกเปลี่ยนเป็นมอนอกลิเซอไรด์เพิ่มขึ้น ณ ที่เวลาเดียวกัน

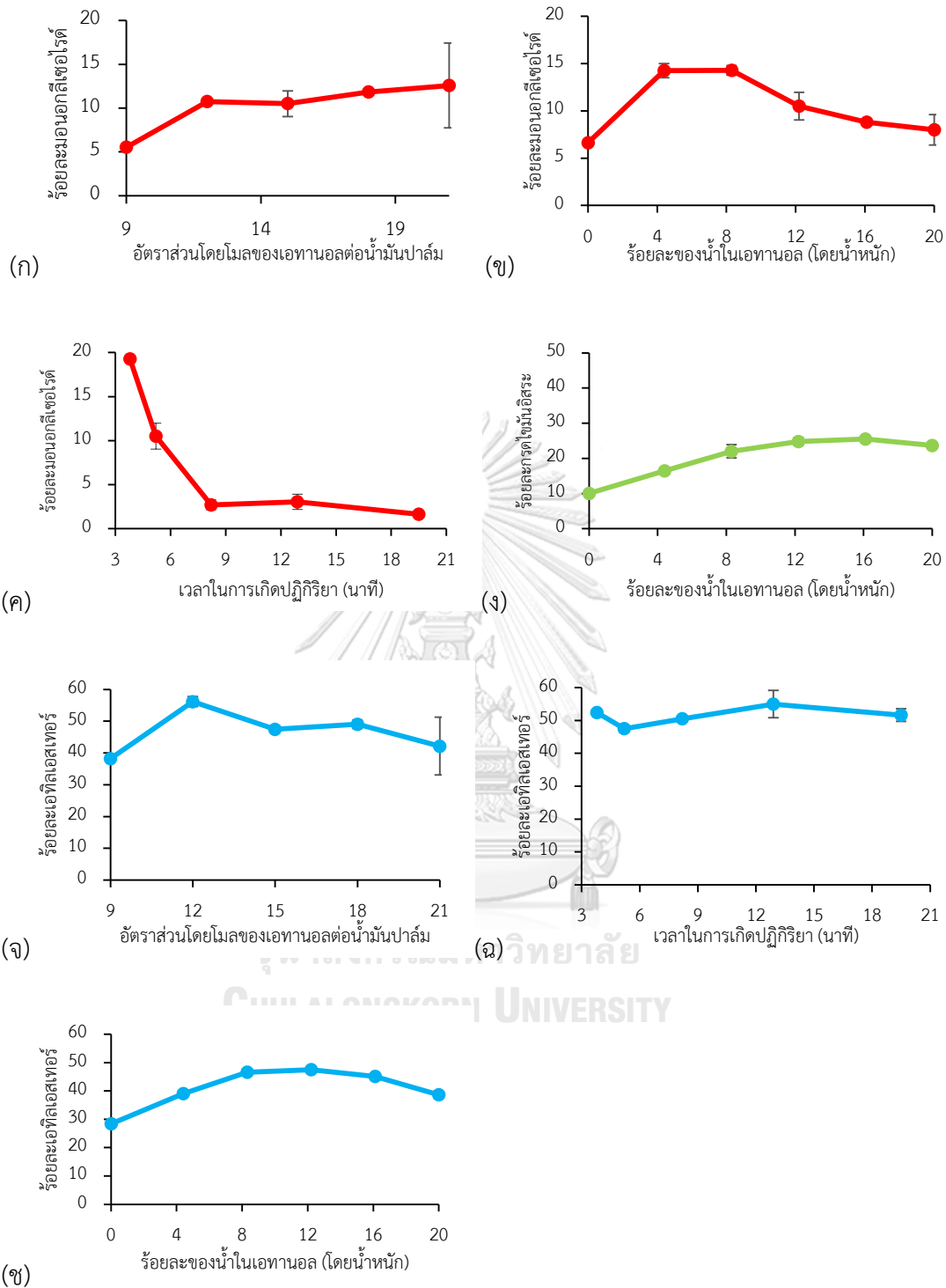
การเพิ่มร้อยละของน้ำส่งผลให้ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.4x เนื่องจากมอนอกลิเซอไรด์ถูกเปลี่ยนเป็นกรดไขมันอิสระผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ซึ่งสอดคล้องกับปริมาณกรดไขมันอิสระดังแสดงในรูปที่ 4.4g กล่าวคือ เมื่อร้อยละของน้ำในเอทานอลเพิ่มขึ้นส่งผลให้กรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น [50] นอกจากนี้การเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ลดลง เนื่องจากมอนอกลิเซอไรด์ถูกไฮโดรไลซ์เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.4ค ได้ผลิตภัณฑ์เอทิลเอสเทอร์ แต่ขณะที่มอนอกลิเซอไรด์ลดลงเป็นอย่างมาก เมื่อเทียบกับการเพิ่มขึ้นของร้อยละเอทิลเอสเทอร์ซึ่งเพิ่มเพียงเล็กน้อย (รูปที่ 4.4ฉ) เนื่องจากเอทิลเอสเทอร์สามารถสลายตัวทางความร้อนได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 275 องศาเซลเซียส ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์สายโซ่สั้นไฮโดรคาร์บอน ควบคู่ไปกับการลดลงของมอนอกลิเซอไรด์ จึงส่งผลให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มและเวลาในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์มากกว่าร้อยละของน้ำในเอทานอล เนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่สูง โมเลกุลของน้ำมันปาล์มมีโอกาสทำปฏิกิริยากับเอทานอลได้มากขึ้น ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเอสเทอร์เพิ่มขึ้น [27] นอกจากนี้ยังทำให้อุณหภูมิวิกฤตของของผสมลดลงโดยการเพิ่มปริมาตรเอทานอล [48] แต่อย่างไรก็ตามร้อยละผลได้ของเอสเทอร์จะลดลงหลังจากอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 12:1 แสดงดังรูปที่ 4.4จ เนื่องจากปริมาณน้ำที่เพิ่มขึ้นของสารตั้งต้นที่ใช้เอทานอลเกรดการค้า (EtOH 95.6%) ซึ่งน้ำจะทำปฏิกิริยาได้ดีกับไตรกลีเซอไรด์ส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ได้กรดไขมันอิสระหรือมอนอกลิเซอไรด์

การเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4.4ฉ เนื่องจากสารตั้งต้นมีเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น หลังจากเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า 12.9 นาที ส่งผลให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากเกิดการสลายตัวทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้น นอกจากนี้จากรูปที่ 4.4ช พบว่าการเพิ่มร้อยละของน้ำจาก 0 ถึง 12.2 ส่งผลให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น หลังจากนั้นการเพิ่มร้อยละของน้ำมากกว่า 12.2 การส่งผลให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไม่เพียงพอที่จะทำให้กรดไขมันอิสระทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ผลิตภัณฑ์เอทิลเอสเทอร์ และที่ร้อยละของน้ำในเอทานอลสูง (มากกว่าร้อยละ 12.2) อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และความดัน 15 เมกะพาสคัล อาจจะยังทำให้ของผสมไม่อยู่ในภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งต้องศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิ รวมทั้ง

ขอบเขตของการเปลี่ยนวิภาคของของผสมระหว่างน้ำมันปาล์ม เอทานอล และน้ำด้วยวิธีปริมาตรคงที่ (Isochoric method) เพื่อหาช่วงอุณหภูมิและความดันที่ทำให้ของผสมอยู่ในภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งหากภาวะที่ดำเนินการทดลองยังไม่ถึงภาวะเหนือวิกฤตจะส่งผลของผสมไม่รวมกันเป็นเนื้อเดียว และทำให้ปฏิกิริยาต่างๆเกิดได้ช้าและไม่สมบูรณ์ จากการทดลองพบว่าการเพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอลสูงส่งผลให้ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ ร้อยละกรดไขมันอิสระ เช่น กรดปาล์มติก (C16:0) และ กรดโอเลอิก (C18:1) และร้อยละเอทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มลดลง ดังแสดงในรูปที่ 4.4ข 4.4ง และ 4.4ช เนื่องจากอาจจะเกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอทิลเอสเทอร์สายโซ่สั้น ไฮโดรคาร์บอน กรดไขมันอิสระอื่น เช่น กรดไมริสติก (C14:0) กรดลิโนเลอิก (C18:2) ดังแสดงรูปในภาคผนวก ช2

ดังนั้นการมีน้ำอยู่ในระบบจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์เป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดไขมันอิสระ กลีเซอรอล และสารมัธยันตร์ (Intermediate) ได้แก่ มอนอกลิเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ จากผลการทดลองพบว่าการเพิ่มร้อยละของน้ำระหว่าง 0.0–12.2 ส่งผลร้อยละกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น และมีกรดไขมันอิสระบางส่วนไปทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเอทานอลทำให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น แต่อย่างไรก็ตามการเพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอลมากกว่าร้อยละ 12.2 พบว่าร้อยละเอทิลเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากที่ร้อยละของน้ำปริมาณมากอาจจะทำให้ของผสมที่ภาวะในการทดลองที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัลยังไม่ถึงภาวะเหนือวิกฤตและเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่มากพอจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์

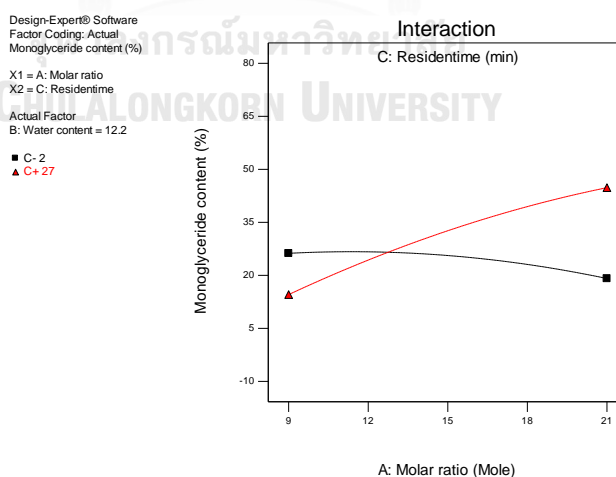


รูปที่ 4.4 ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มกับไฮเดรตเอทานอล ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล (ก) ร้อยละมอнокลิเซโอไรต์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9 ถึง 21 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2 และ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที (ข) ร้อยละมอнокลิเซโอไรต์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อ

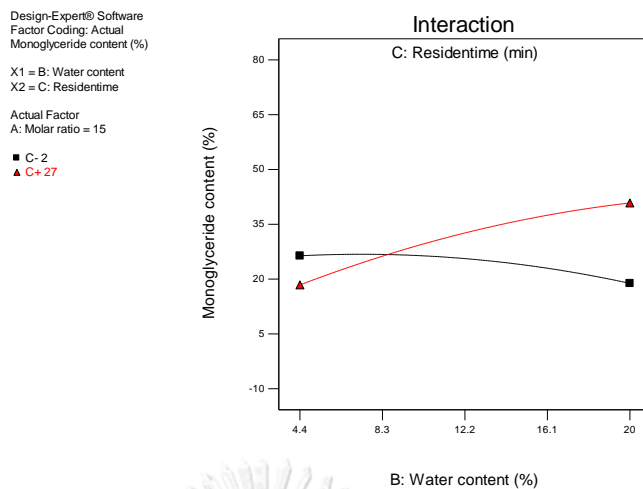
น้ำมันปาล์ม 15:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 0 ถึง 20 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที (ค) ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ถึง 20 นาที (ง) ร้อยละกรดไขมันอิสระ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 0 ถึง 20 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที (จ) ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9 ถึง 21 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที (ฉ) ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ถึง 20 นาที (ช) ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 0 ถึง 20 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที

4.2.4 ผลของอันตรกิริยาระหว่างปัจจัยต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์

อันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วนโดยโมลและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (AC) และอันตรกิริยาระหว่างร้อยละของน้ำในเอทานอลและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (BC) ที่ใช้ในการทดลองแสดงผลที่เกิดจากการทำงานร่วมกันของตัวแปรทั้งสองต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ ดังแสดงรูปที่ 4.5ก และ 4.5ข พบว่าที่เวลาการเกิดปฏิกิริยาสั้น การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มและการเพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอล ส่งผลเพียงเล็กน้อยต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม และการเพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอล ส่งผลให้ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์เพิ่มขึ้น



(ก)



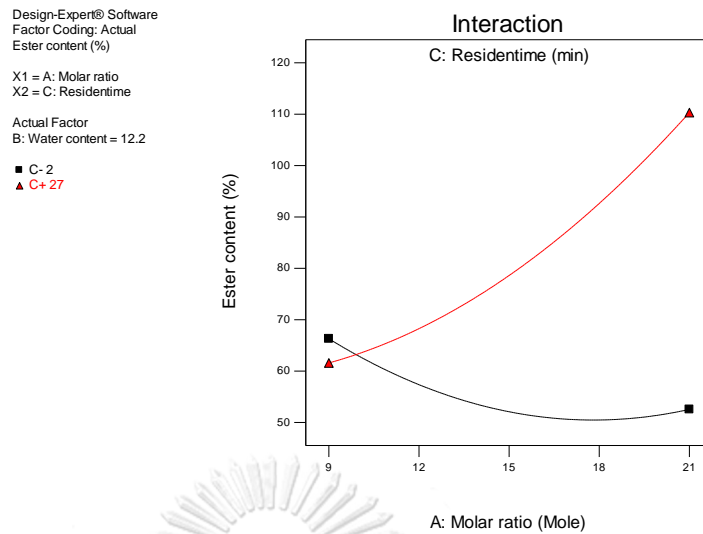
(ข)

รูปที่ 4.5 กราฟความสัมพันธ์ของ (ก) อันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ที่ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2 และ (ข) อันตรกิริยาระหว่างร้อยละของน้ำในเอทานอลกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

4.2.5 ผลของอันตรกิริยาต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์

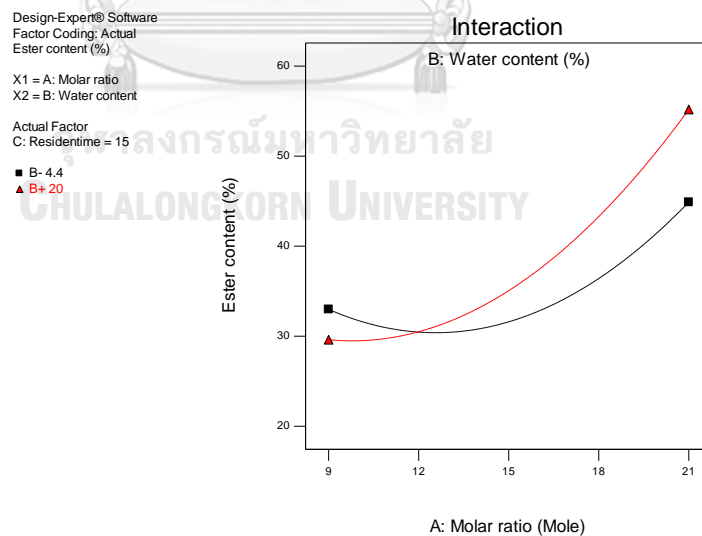
อันตรกิริยาระหว่างปัจจัยที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์คือ AC AB และ BC แสดงดังรูปที่ 4.6 ถึง 4.8 ตามลำดับ

จากรูปที่ 4.6 ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน (27 นาที) พบว่า การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มส่งผลให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น โดยที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 21 ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงกว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9 เนื่องจากที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มสูง (21) โมเลกุลน้ำมันปาล์มมีโอกาสในการเกิดปฏิกิริยากับเอทานอลสูง สำหรับที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาสั้น (2 นาที) พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มมีผลต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์เล็กน้อย (ร้อยละ 10 โดยประมาณ) แสดงว่าอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มมีผลมากที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน



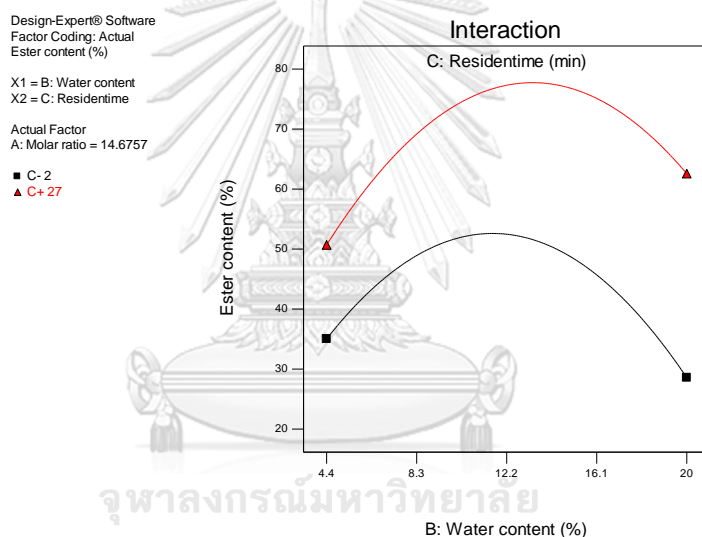
รูปที่ 4.6 ความสัมพันธ์ของอันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ที่ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2

จากรูปที่ 4.7 ที่ร้อยละของน้ำในเอทานอลสูง (ร้อยละ 20) และร้อยละของน้ำในเอทานอลต่ำ (ร้อยละ 4.4) การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มส่งผลให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากโมเลกุลน้ำมันปาล์มมีโอกาสในการเกิดปฏิกิริยากับเอทานอล



รูปที่ 4.7 กราฟความสัมพันธ์ของอันตรกิริยาระหว่างอัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มกับร้อยละของน้ำในเอทานอล ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 15 นาที

จากรูปที่ 4.8 ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานพบว่า การเพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอล 4.4 ถึง 12.2 ส่งผลให้ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น และร้อยละของเอสเทอร์ลดลงหลังจากร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2 เนื่องจากน้ำส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์เปลี่ยนเป็นกรดไขมันอิสระอย่างรวดเร็ว ซึ่งสามารถทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันต่อได้เอทิลเอสเทอร์ แต่หลังจากการเพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอลมากกว่าร้อยละ 12.2 ส่งผลให้ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์ลดลงเนื่องจากเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันไม่เพียงพอ จึงส่งผลให้กรดไขมันอิสระที่เกิดจากการใช้น้ำมากกว่าร้อยละ 12.2 ถูกเปลี่ยนเป็นเอทิลเอสเทอร์ไม่สมบูรณ์ ดังนั้นร้อยละของน้ำในเอทานอลที่เหมาะสมในการลดต้นทุนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ คือร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2 นอกจากนี้ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน (27 นาที) การเพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอลจะมีผลมากกว่าที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาสั้น (2 นาที)



รูปที่ 4.8 กราฟความสัมพันธ์ของอันตรกิริยาระหว่างร้อยละของน้ำในเอทานอลกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15 ต่ร้อยละเอทิลเอสเทอร์

4.3 การทดสอบสมการถดถอยและการหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ

การเลือกภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจะกำหนดให้ร้อยละของเอสเทอร์สูงสุดเพื่อต้องการให้ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ใกล้เคียงกับค่ามาตรฐานยุโรป EN14103 และกำหนดให้ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ต่ำกว่า 0.80 ตามมาตรฐานยุโรป EN14105 ในช่วงที่ทำการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.6 ซึ่งขั้นตอนการหาภาวะที่เหมาะสมด้วยกระบวนการทางคณิตศาสตร์

ตารางที่ 4.6 ข้อกำหนดสำหรับหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ

Name	Goal	Lower limit	Upper limit	Unit
A : อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม	is in range	9	21	-
B : ร้อยละของน้ำในเอทานอล	is in range	4.40	20.0	ร้อยละโดยน้ำหนัก
C : เวลาในการเกิดปฏิกิริยา	is in range	2.00	27.00	นาที
ร้อยละเอทิลเอสเทอร์	maximize	0.00	100.00	ร้อยละโดยน้ำหนัก
ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์	is in range	0.00	0.80	ร้อยละโดยน้ำหนัก

คำตอบของการหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องโดยใช้โปรแกรม Design-Expert ® 10 คือที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 21 ร้อยละของน้ำ 12.77 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 9.10 นาที ซึ่งมีค่าความพึงพอใจ (Desirability) เท่ากับ 0.59 ซึ่งผลจากการทำนายได้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ 59.39 และ 0.00 ตามลำดับ เมื่อนำภาวะที่เหมาะสมมาทำการทดลองซ้ำ 3 ครั้ง ได้ผลการทดลองดังแสดงในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 ผลการทดลองสำหรับการยืนยันข้อสรุปของสมการถดถอย

จำนวนการทดลอง	อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม	ร้อยละของน้ำในเอทานอล	เวลาในการเกิดปฏิกิริยา	ร้อยละเอทิลเอสเทอร์	ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์
1	21:1	12.77	9.10	50.15	0.81
2	21:1	12.77	9.10	55.86	0.83
3	21:1	12.77	9.10	53.94	0.76

เมื่อนำค่าที่ได้จากสมการถดถอยมาเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากการทดลองจริง พบว่าข้อมูลที่ได้อาจจากการทดลองและค่าที่ได้จากสมการถดถอยของมอนอกลิเซอไรด์มีค่าแตกต่างกันเล็กน้อย แต่ยังคงอยู่ในข้อกำหนดมาตรฐานไบโอดีเซล คือ ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ต่ำกว่า 0.8 ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่

ได้จากการทดลองมีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากสมการถดถอย ทำให้สรุปได้ว่าสมการถดถอยสามารถทำนายค่าได้ดีในช่วงที่ทำการทดลอง

นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากภาวะที่เหมาะสม ได้แก่ เอทิลเอสเทอร์ มอนอกลิเซอไรด์ กรดไขมันอิสระ ไคกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ดังแสดงในตารางที่ 4.8 ซึ่งกรดไขมันอิสระเกิดจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์และน้ำ ไม่เกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันต่อซึ่งส่งผลเสียต่อค่าความเป็นกรดของสมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้ ในหัวข้อ 4.5

ตารางที่ 4.8 องค์ประกอบของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากภาวะที่เหมาะสม

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
เอทิลเอสเทอร์	53.32±2.90
กรดไขมันอิสระ	22.65±2.20
มอนอกลิเซอไรด์	0.80±0.03
ไคกลีเซอไรด์	0.22±0.25
ไตรกลีเซอไรด์	0.42±0.37
อื่นๆ	22.59

4.4 คุณสมบัติของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ

การศึกษาคุณสมบัติของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพเพื่อเปรียบเทียบมวลสารระหว่างขาเข้าและขาออกระหว่างการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ ตัวอย่างคุณสมบัติของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9:1 และร้อยละของน้ำในเอทานอล 4.40 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 27.06 และ 4.17 นาที ผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงชีวภาพขาออกจากการทดลอง ได้แก่ น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ กลีเซอรอล น้ำในเอทานอล

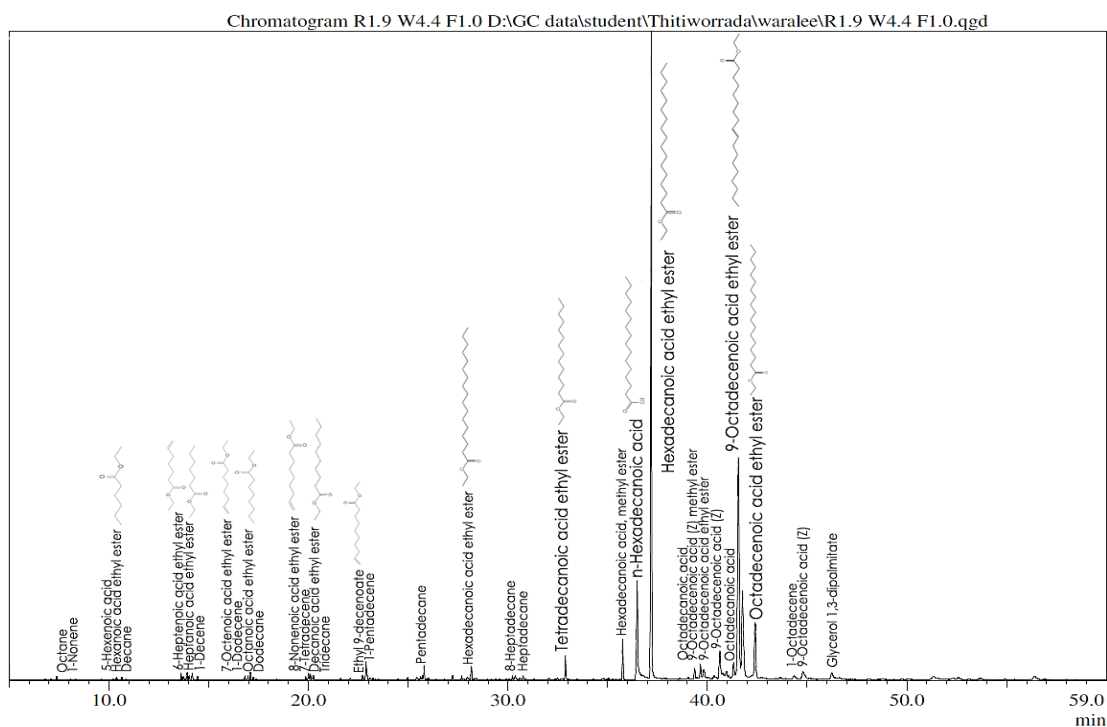
ตารางที่ 4.9 แสดงน้ำหนักผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง โดยเทียบจากน้ำมันปาล์มขาเข้าเท่ากับ 100 กรัม เนื่องจากเวลาในการเกิดปฏิกิริยาของแต่ละการทดลองไม่เท่ากัน การคำนวณแสดงให้เห็นว่าร้อยละขาออกที่หายไป 14.0 และ 1.8 โดยน้ำหนัก สันนิษฐานว่าน้ำหนักที่หายไปนั้นเนื่องจากการเกิดแก๊สในกระบวนการผลิต นอกจากนี้พบว่าแก๊สเพิ่มขึ้นที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน เนื่องจากการสลายตัวทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ซึ่งผลิตภัณฑ์แก๊สเหล่านี้ประกอบด้วยมีเทน อีเทน และคาร์บอนไดออกไซด์ ตามที่รายงานในการศึกษาวิจัยการ

ผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพก่อนหน้านั้น [41] ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานส่งผลให้ปริมาณเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้ลดลง

ตารางที่ 4.9 คุณสมบัติของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพยกตัวอย่าง ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อ น้ำมันปาล์มที่ 9 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 4.40 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 27.06 นาที ที่ได้จากการทดลอง

EtOH:Oil molar ratio	Water content (%)	Residence time (min)	Inlet (g)				Outlet (g)				
			Oil	EtOH	H ₂ O	Total	Bio fuel	Glycerol	EtOH+ H ₂ O	Gas	Total
9:1	4.4	27.1	100.0	48.2	2.2	150.4	107.3	0.6	28.5	14.0	150.4
9:1	4.4	4.2	100.0	49.2	2.3	151.5	108.2	0.8	40.6	1.8	151.5

การทดลองที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ต่ำกว่าในงานวิจัยอื่นๆ [1, 33-37] เนื่องจากเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูง ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Jixu และคณะ ได้ศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ พบว่าอุณหภูมิที่ผลิตภัณฑ์เอทิลเอสเทอร์มีเสถียรภาพต่อความร้อนคือที่อุณหภูมิ 250 และ 275 องศาเซลเซียส และเสถียรภาพต่อความร้อนของเอทิลเอสเทอร์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวทางความร้อนได้แก่ ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน และปฏิกิริยาไพโรไลซิส เกิดผลิตภัณฑ์เป็น ไอโซเมอร์ ไดเมอร์หรือพอลิเมอร์ เอทิลเอสเทอร์สายโซ่สั้น ไฮโดรคาร์บอน กรดไขมัน อีเธอร์และก๊าซ [41] ดังแบบจำลองแปดเหลี่ยมเพื่ออธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ในรูปที่ 2.12 เมื่อนำมาในงานวิจัยนี้พบผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากการสลายตัวทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ ได้แก่ เอทิลเอสเทอร์สายโซ่สั้น (C6–C10), กรดไขมันอีเธอร์ (C6, C16, C18, C18:1, C18:2) และไฮโดรคาร์บอน (C8–C18) แสดงดังรูปที่ 4.9 ซึ่งผลิตภัณฑ์เหล่านี้สามารถละลายอยู่ในเชื้อเพลิงชีวภาพ



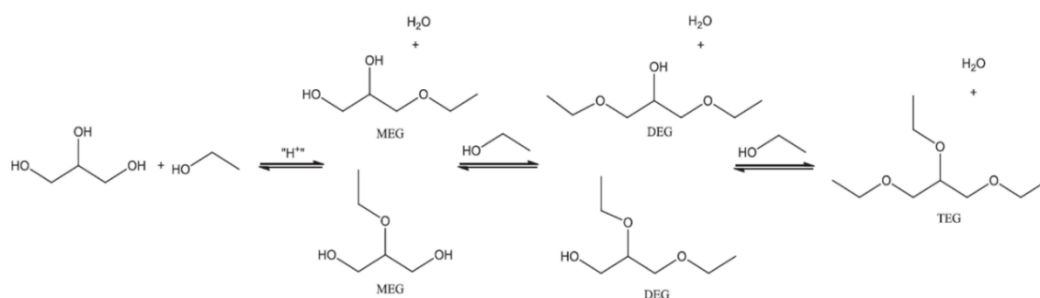
รูปที่ 4.9 โครมาโทกราฟ GC-MS ของการสลายตัวทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มกับเอทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 9:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 4.40 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 27.06 นาที

การคำนวณคุณลักษณะของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพได้จากน้ำมันปาล์มในไฮดรอลิซิสเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตผ่าน 3 ปฏิกิริยา คือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อเปรียบเทียบระหว่างคุณลักษณะจากการคำนวณกับการทดลอง ของปริมาณเฟสของเชื้อเพลิง น้ำในเอทานอล กลีเซอรอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 21:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 4.40 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 19.55 นาที ตั้งสมมุติฐานว่าใช้ไตรกลีเซอไรด์เริ่มต้น 100.00 กิโลกรัม ไม่เกิดการสลายตัวทางความร้อน และเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสก่อนเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยขั้นตอนแรกไตรกลีเซอไรด์ถูกไฮโดรไลซ์ด้วยน้ำ ได้กรดไขมันอิสระและกรดไขมันอิสระถูกเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นผลิตภัณฑ์เอทิลเอสเทอร์ และขั้นตอนสุดท้ายเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่เหลือจากขั้นตอนแรก ซึ่งการคำนวณคุณลักษณะจะคำนวณผ่าน 3 ปฏิกิริยาตามลำดับที่ได้กล่าวไปข้างต้น (ตัวอย่างการคำนวณในภาคผนวก ค) สรุปได้ดังตารางที่ 4.10

ตารางที่ 4.10 ดุลของมวลในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพโดยเปรียบเทียบระหว่างการคำนวณกับการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 21:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 4.40 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 19.55 นาที

Compare	ขาเข้า (กิโลกรัม)			ขาออก (กิโลกรัม)			
	น้ำมัน	เอทานอล	น้ำ	เฟสเชื้อเพลิง	เฟสน้ำและเอทานอล	เฟสกลีเซอรอล	เฟสแก๊ส
การคำนวณ	100.00	110.77	5.10	100.40	103.55	11.21	0.00
การทดลอง	100.00	113.80	5.24	104.80	93.13	3.43	23.97

จากตารางที่ 4.10 จะเห็นว่าค่าที่ได้การคำนวณมีค่ามากกว่าค่าที่ได้การทดลองในเฟสกลีเซอรอล และเฟสน้ำและเอทานอล ซึ่งข้อสังเกตนี้ชี้ให้เห็นว่า มีการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับเอทานอล ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส 15 เมกะพาสคัล ซึ่งผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันที่เป็นไปได้ที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.10 ซึ่งผลิตภัณฑ์เหล่านี้สามารถละลายอยู่ในเฟสของเชื้อเพลิงชีวภาพและส่งผลกระทบต่อปริมาณผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงชีวภาพเพิ่มขึ้น Bianca และคณะรายงานว่าเอทิลกลีเซอรอลอีเทอร์ (Ethyl glyceryl ethers) สามารถปรับปรุงสมบัติทางเชื้อเพลิง เช่น จุดไหลเท และจุดขุ่น ในไบโอดีเซล [51] นอกจากนี้พบเฟสแก๊ส 29.50 กิโลกรัม เนื่องจากเกิดการสลายตัวทางความร้อนดังที่กล่าวในข้างต้น



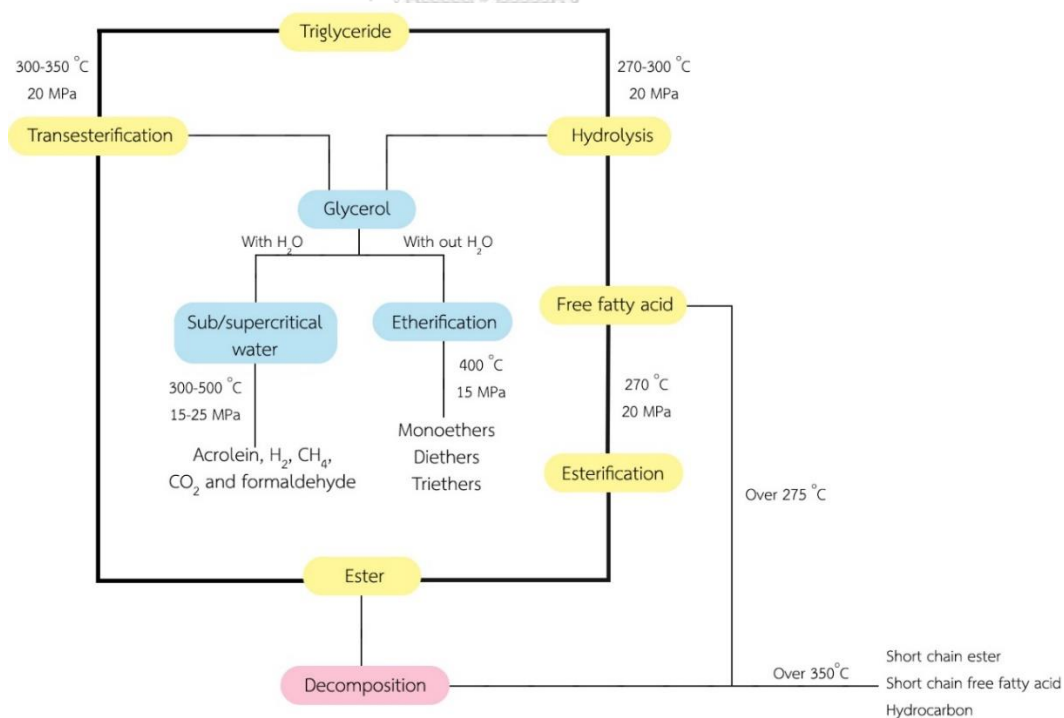
รูปที่ 4.10 ปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับเอทานอล

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้สามารถสรุปปฏิกิริยาโดยรวมที่อาจจะเกิดขึ้นจากการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ดังแสดงรูป 4.11 โดยไตรกลีเซอไรด์สามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำที่อุณหภูมิช่วง 270–300 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดไขมันอิสระและกลีเซอรอลควบคู่ไปกับไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับเอทานอล [23] ที่อุณหภูมิช่วง 300–350 องศาเซลเซียส [1, 37] ได้ผลิตภัณฑ์เป็น

เอสเทอร์และกลีเซอรอล โดยอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะเร็วกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [6] [52, 53]

กรดไขมันอิสระที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสยังสามารถทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับแอลกอฮอล์ ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล ได้ผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ [6] อย่างไรก็ตามผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ที่เกิดขึ้นนี้สามารถสลายตัวทางความร้อนได้ที่อุณหภูมิ 275 องศาเซลเซียส เป็นกรดไขมันอิสระและแก๊ส และที่อุณหภูมิมากกว่า 350 องศาเซลเซียส เอสเทอร์จะสลายตัวทางความร้อนได้ผลิตภัณฑ์เป็น เอสเทอร์สายโซ่สั้น กรดไขมันอิสระสายโซ่สั้น และไฮโดรคาร์บอน [41]

นอกจากนี้ยังพบการสลายตัวของกลีเซอรอล ซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยพบว่ากลีเซอรอลจะสลายตัวที่ภาวะกึ่งและเหนือวิกฤตของน้ำที่อุณหภูมิช่วง 300–500 องศาเซลเซียส ความดัน 15–25 เมกะพาสคัล ได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส เช่น อะโครลีน ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์ และฟอร์มัลดีไฮด์ [54] และกลีเซอรอลยังสามารถเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันกับเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์จำพวกสารประกอบอีเทอร์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล [51, 55, 56]



รูปที่ 4.11 ปฏิกิริยาโดยรวมที่อาจจะเกิดขึ้นจากการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

4.5 ผลการวิเคราะห์สมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากภาวะที่เหมาะสม

ภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล ในงานวิจัยนี้คือ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 21:1, ร้อยละของน้ำ 12.77 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 9.10 นาที เมื่อนำเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากภาวะที่เหมาะสมมาศึกษาสมบัติก่อนนำไปใช้เปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานของไบโอดีเซลของสหรัฐอเมริกา (ASTM D6751) และยุโรป (EN 14214) แสดงดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 สมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากภาวะที่เหมาะสม เปรียบเทียบกับข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลของสหรัฐอเมริกาและยุโรป

สมบัติทางเชื้อเพลิง	ค่าสูงต่ำ	มาตรฐานไบโอดีเซล	การทดลอง	วิธีทดสอบ
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (เซนติสโตกร)	ไม่ต่ำกว่าและ	3.50	8.51	ASTM D445
	ไม่สูงกว่า	5.00		
ค่าความเป็นกรด (มิลลิกรัมโพตัสเซียมไฮดรอกไซด์/ กรัม)	ไม่สูงกว่า	0.50	47.09	ASTM D664
ความถ่วงจำเพาะ API	-	N/R	0.88	ASTM D1298
จุดขุ่น (องศาเซลเซียส)	-	N/R	23.40	ASTM D2500
จุดวาบไฟ (องศาเซลเซียส)	ไม่ต่ำกว่า	120	120	ASTM D93
ค่าไอโอดีน (กรัมไอโอดีน/100 กรัม)	ไม่สูงกว่า	120.00	51.70	EN 14111
ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ไม่ต่ำกว่า	96.50	53.30	EN 14103
ปริมาณมอนอกลิเซอไรด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ไม่สูงกว่า	0.80	0.80	EN 14105
ปริมาณไดกลีเซอไรด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ไม่สูงกว่า	0.20	0.22	EN 14105
ปริมาณไตรกลีเซอไรด์ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)	ไม่สูงกว่า	0.20	0.42	EN 14105

เมื่อเปรียบเทียบสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากภาวะที่เหมาะสมกับมาตรฐานไบโอดีเซลดังตารางที่ 4.11 พบว่าจุดวาบไฟ และค่าไอโอดีนมีค่าตามมาตรฐานของไบโอดีเซล ยกเว้น ค่าความหนืด และค่าความเป็นกรด

ค่าความเป็นกรดของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ภาวะเหมาะสมมีค่าเท่ากับ 47.09 มิลลิกรัม โปตัสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม ซึ่งสูงกว่าค่ามาตรฐานมากประมาณ 94.18 เท่า เป็นผลมาจากปริมาณของกรดไขมันอิสระที่ยังเหลืออยู่ในเชื้อเพลิงชีวภาพดังแสดงในตารางที่ 4.11 โดยกรดไขมันอิสระนี้เป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับน้ำในไฮเดรตเอทานอล นอกจากนี้ยังมีรายงานในงานวิจัยก่อนหน้านี้ว่าที่ภาวะการใช้อุณหภูมิที่สูงมากกว่า 275 องศาเซลเซียส ส่งผลทำให้เอทิลเอสเทอร์เกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ผลิตภัณฑ์เป็นกรดไขมันอิสระ เช่น กรดไขมันอิสระ C2 ถึง C18 [41] อย่างไรก็ตามการที่ค่าความเป็นกรดสูงกว่า 0.5 มิลลิกรัมโปตัสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม นี้จะส่งผลเสียต่อเครื่องยนต์ คือ กรดไขมันอิสระจะไปกัดกร่อนชิ้นส่วนในเครื่องยนต์ส่งผลให้อายุการใช้งานในระบบจ่ายน้ำมันและตัวเครื่องสั้นลง

เมื่อพิจารณาค่าความหนืดพบว่าเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้มีความหนืดสูงกว่าค่ามาตรฐานของไบโอดีเซลอยู่ 3.51 เซนติสโตรก ซึ่งค่าความหนืดนี้อาจเป็นผลมาจากการเหลืออยู่ของกรดไขมันอิสระในเชื้อเพลิงชีวภาพ โดยพบว่าค่าความหนืดของกรดโอลลิกมีค่า 20.0 เซนติสโตรก [57] ในขณะที่ค่าความหนืดของเอทิลเอสเทอร์อยู่ในช่วง 4.5–5.0 เซนติสโตรก [58] นอกจากนี้เมื่อพิจารณาค่าร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ ร้อยละไดกลีเซอไรด์ และร้อยละไตรกลีเซอไรด์ พบว่ามีค่าใกล้เคียงหรือสูงกว่ามาตรฐานไบโอดีเซลเล็กน้อย การที่เชื้อเพลิงชีวภาพค่าความหนืดจะสูงส่งจะผลต่อโดยตรงต่อการหล่อลื่นของเครื่องยนต์ โดยถ้าค่าความหนืดของน้ำมันสูงจะส่งผลให้การเคลื่อนที่ของลูกสูบภายในเครื่องยนต์เคลื่อนที่ได้ยากขึ้น นอกจากนี้ยังทำให้สิ้นเปลืองเชื้อเพลิงและเครื่องยนต์อาจสึกหรองง่ายขึ้นอีกด้วย

สำหรับจุดจุดของเชื้อเพลิงชีวภาพนั้นไม่ได้มีการกำหนดค่ามาตรฐานไบโอดีเซลอย่างชัดเจน และตามมาตรฐานไบโอดีเซลของประเทศไทย กรมธุรกิจพลังงานก็ไม่ได้มีการกำหนดค่ามาตรฐานเอาไว้เช่นเดียวกัน เนื่องจากความแตกต่างกันของสภาพภูมิอากาศของแต่ละประเทศ สำหรับประเทศไทยอยู่ในภูมิอากาศแบบเขตร้อนชื้น มีอุณหภูมิทั่วไปอยู่ที่ประมาณ 23–36 องศาเซลเซียส [59] ซึ่งเชื้อเพลิงชีวภาพนี้มีจุดจุดที่ 23.40 องศาเซลเซียสอาจจะส่งผลเสียเพียงเล็กน้อยเมื่อใช้งานในประเทศไทย อย่างไรก็ตามเพื่อเป็นการป้องกันการเกิดผลเสียจากค่าจุดจุดตัวที่สูงนี้ อาจนำเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้ผสมกับน้ำมันดีเซลหรือใส่สารเติมแต่งเพื่อป้องกันของแข็งก่อตัว [60] ดังนั้นการลดจุดจุดก็เป็นอีกหนึ่งสมบัติทางเชื้อเพลิงที่ควรพิจารณา

จากผลการวิเคราะห์สมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ภาวะที่เหมาะสมนี้ทำให้สามารถสรุปได้ว่าเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้ยังไม่เหมาะกับการนำไปใช้จริง เนื่องจากมีความหนืดสูงและมีค่าความเป็นกรดมากกว่ามาตรฐานไบโอดีเซล แนวทางที่อาจจะช่วยลดปริมาณกรดไขมันอิสระและลดค่าความหนืดได้ คือ การนำเชื้อเพลิงชีวภาพที่ภาวะเหมาะสมนี้มาทำปฏิกิริยากับเอทานอลผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันซ้ำอีกครั้ง เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอทิลเอสเทอร์ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่ากรดไขมันอิสระทำปฏิกิริยากับเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตสามารถเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้ที่อุณหภูมิ 270 ความดัน 20 เมกะพาสคัล เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ 94 นอกจากนี้การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียสนี้ยังสามารถป้องกันการสลายตัวทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ได้อีกด้วย [41] [6]

4.6 การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยอื่นๆ

การเปรียบเทียบภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากการทดลองกับงานวิจัยอื่นๆ แสดงดังตารางที่ 4.12

ตารางที่ 4.12 การเปรียบเทียบภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากการทดลองกับงานวิจัยอื่นๆ

อ้างอิง	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	อัตราส่วนโดยโมล (EtOH : Oil)	ร้อยละของน้ำ	เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (นาที)	ชนิดน้ำมัน	ร้อยละเอทิลเอสเทอร์	ร้อยละการสลายตัว
[1]	350	20	40:1	0.0	35.0	ถั่วเหลือง	80	N/R
[33]	350	20	40:1	2.5	28.0	ถั่วเหลือง	70	14
[35]	300	20	40:1	5.0	52.5	ถั่วเหลือง	70	3
งานวิจัยนี้	400	15	21:1	12.8	9.1	ปาล์ม	53	N/R

N/R คือ ไม่ได้รายงาน

จากการศึกษาวิจัยอื่นที่ทำการศึกษการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง พบว่า ที่ภาวะอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40 ให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ประมาณ 80 [1] หลังจากนั้นได้มีการศึกษาการเพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอล 0-5 โดยน้ำหนักเพื่อลดต้นทุนในการใช้เอทานอลเกรดเชื้อเพลิง พบว่าที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 28 นาทีให้ผลได้ของเอทิลเอสเทอร์สูงสุดร้อยละ 70 และพบการสลายตัวทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ร้อยละ 14 เนื่องจากใช้อุณหภูมิสูง (350 องศาเซลเซียส) ในการเกิดปฏิกิริยา [33] จึงทำการลดอุณหภูมิลงเหลือ

300 องศาเซลเซียส และเพิ่มร้อยละของน้ำ 0–5 โดยน้ำหนัก ได้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ เพิ่มขึ้นจาก 29.7–70 ที่เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 52.5 นาที ซึ่งใกล้เคียงกันกับงานวิจัยของ Silva และคณะ [33] และพบการสลายตัวทางความร้อนลดลงเหลือร้อยละ 3 ดังนั้นการเพิ่มร้อยละของน้ำที่เหมาะสมส่งผลให้ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันตามลำดับ และน้ำสามารถลดการสลายตัวทางความร้อนของกรดไขมันอิสระ [35]

จากตารางที่ 4.12 เมื่อนำผลการทดลองในงานวิจัยนี้เปรียบเทียบกับงานวิจัยอื่น [1, 33, 35] พบว่างานวิจัยนี้ใช้อุณหภูมิสูง (400 องศาเซลเซียส) ในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์น้อยกว่างานวิจัยอื่น เนื่องจากเอทิลเอสเทอร์สามารถสลายตัวทางความร้อนได้ นอกจากนี้การเพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอลยังทำให้เกิดกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น และเนื่องจากเวลาในการทำปฏิกิริยาไม่เพียงพอจึงทำให้กรดไขมันอิสระเหลืออยู่ในระบบ โดยในงานวิจัยนี้พบร้อยละกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ถึง 22 ดังนั้นหากกรดไขมันอิสระดังกล่าวเกิดสมบูรณ์จะทำให้ได้ร้อยละผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 75 ซึ่งใกล้เคียงกับงานวิจัยก่อนหน้า

ในงานวิจัยนี้ใช้ความดัน อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่างานวิจัยอื่น ซึ่งสามารถลดภาระต่อสิ่งแวดล้อมเนื่องจากลดพลังงานในการนำเอทานอลกลับมาใช้ใหม่ นอกจากนี้ยังลดความสิ้นเปลืองพลังงานไฟฟ้าและพลังงานความร้อนที่ให้แก่เครื่องปฏิกรณ์และหอกลั่น [8] และการใช้ไฮเดรตเอทานอลสามารถลดต้นทุนของสารตั้งต้นในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพได้มากกว่าการใช้เอทานอลเกรดเชื้อเพลิง แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีกรดไขมันอิสระสูง แนวทางในการลดกรดไขมันอิสระโดยการนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเอทานอลอีกครั้ง ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล [6] เนื่องจากกรดไขมันอิสระสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิต่ำ และลดการสลายตัวทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิมากกว่า 275 องศาเซลเซียส [41]

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละของเอทิลเอสเทอร์

จากการวิเคราะห์ความแปรปรวนพบว่า ปัจจัยหลักที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละมอนอกลิเซอไรด์สูงสุดคือ อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม รองลงมาคือ ร้อยละของน้ำในเอทานอลและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ตามลำดับ และปัจจัยหลักที่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุดคือ อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม รองลงมาคือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาและร้อยละของน้ำในเอทานอล ตามลำดับ โดยการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลส่งผลให้ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มพื้นที่สัมผัสระหว่างโมเลกุลเอทานอลกับไตรกลีเซอไรด์มากขึ้น การเพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอลส่งผลให้ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ลดลงเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของมอนอกลิเซอไรด์ และการเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาส่งผลให้ร้อยละของเอทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเนื่องจากสารตั้งต้นมีเวลาในการทำปฏิกิริยากันมากขึ้น

5.1.2 สมการถดถอยสำหรับทำนายร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และเอทิลเอสเทอร์

จากการวิเคราะห์ข้อมูลด้วยกระบวนการทางสถิติทำให้ได้สมการถดถอยสำหรับทำนายร้อยละมอนอกลิเซอไรด์และร้อยละเอทิลเอสเทอร์ดังนี้

$$\text{ร้อยละมอนอกลิเซอไรด์} = -3.38 + 5.78A + 3.72B + 3.51C + 9.35AC + 7.49BC - 2.94A^2 - 3.01B^2 + 32.50C^2$$

$$\text{ร้อยละเอทิลเอสเทอร์} = -53.45 + 8.74A + 1.55B + 13.26C + 3.42AB + 15.62AC + 4.58BC + 7.34A^2 - 20.67B^2 + 11.89C^2$$

โดยที่ A B และ C เป็นตัวแปรที่มีค่าเข้ารหัสอยู่ระหว่าง -2 และ 2 ค่า R² และ Adj. R² จากสมการถดถอยสำหรับทำนายร้อยละมอนอกลิเซอไรด์เท่ากับ 0.9320 และ 0.9083 ตามลำดับ และสมการถดถอยสำหรับทำนายร้อยละเอทิลเอสเทอร์ 0.9484 และ 0.9273 ตามลำดับ

5.1.3 ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตคือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 21:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.77 เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 9.10 นาที ทำให้ได้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 53.32 ร้อยละของมอนอกลิเซอไรด์ 0.80 ซึ่งค่าที่ได้มีค่าใกล้เคียงกับค่าที่ได้จากสมการถดถอย และการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากภาวะที่เหมาะสมเป็นไปตามมาตรฐานไบโอดีเซลของสหรัฐอเมริกาและยุโรป ยกเว้นค่าค่าความหนืดและค่าความเป็นกรด เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ส่งผลให้มีปริมาณกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงชีวภาพ

5.1.4 คุณมวลของเชื้อเพลิงชีวภาพ

คุณมวลในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพโดยเปรียบเทียบระหว่างคำนวณกับการทดลอง พบเฟสของเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาเอเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลกับเอทานอลซึ่งส่งผลให้เฟสของกลีเซอรอลกับเอทานอลลดลงเมื่อเปรียบเทียบกับคำนวณ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่ได้สามารถละลายอยู่ในเฟสของเชื้อเพลิง นอกจากนี้พบแก๊สที่เกิดจากการสลายตัวของความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิมากกว่า 275 องศาเซลเซียส

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา

งานวิจัยนี้ทำการทดลองที่อุณหภูมิคงที่ที่ 400 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์เกิดการสลายตัวทางความร้อนสูง ผลได้ของเอทิลเอสเทอร์น้อย จึงควรทำการศึกษาปัจจัยอุณหภูมิต่ำกว่า 400 องศาเซลเซียส เพื่อให้ได้ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ดีที่สุด การเพิ่มร้อยละของน้ำในเอทานอลหลังจากระเหยน้ำและเอทานอลออก น้ำอาจยังหลงเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ จึงควรทำการศึกษาปริมาณของน้ำที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์เพื่อวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิง สำหรับน้ำและเอทานอลที่ระเหยออกมาได้ควรทำการศึกษาองค์ประกอบเพื่อหาผลิตภัณฑ์และปฏิกิริยาที่สามารถเกิดขึ้น นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์เอทิลเอสเทอร์มีองค์ประกอบของกรดไขมันอิสระปริมาณมากควรนำไปทำปฏิกิริยาเอเทอร์ฟิเคชันกับเอทานอลต่อที่อุณหภูมิต่ำอีกครั้ง เพื่อให้ได้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุดและเกิดการสลายตัวทางความร้อนน้อยที่สุด

5.2.2 ศึกษาผลิตภัณฑ์แก๊ส

ในงานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอล ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล พบว่ามีผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเกิดขึ้น หากทำการวิเคราะห์เชิงคุณภาพและปริมาณ จะทำให้ทราบองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นและทำให้การศึกษาการตุลมวลได้แม่นยำมากยิ่งขึ้น เนื่องจากเป็นค่าที่ได้จากการทดลองจริง นอกจากนี้ทำให้ทราบปฏิกิริยาข้างเคียงที่อาจจะเกิดขึ้นและนำไปปรับปรุงการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตต่อไปในอนาคตได้

5.2.3 ศึกษาปฏิกิริยาข้างเคียง

เนื่องจากงานวิจัยนี้ยังพบร้อยละกรดไขมันอิสระเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ปริมาณมาก จึงควรทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับเอทานอล ที่ภาวะการทดลองต่างๆ เพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระและเพื่อเพิ่มร้อยละเอทิลเอสเทอร์ นอกจากนี้ควรทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ที่อาจเกิดขึ้นได้ในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ได้แก่ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส และปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

รายการอ้างอิง

1. Silva C., Weschenfelder T.A., Rovani S., Corazza F.C., Corazza M.L., Dariva C., and Oliveira J.V. Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol. Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (2007): 5304-5309.
2. Caldas B.S., Nunes C.S., Souza P.R., Rosa F.A., Visentainer J.V., Júnior O.d.O.S., and Muniz E.C. Supercritical ethanolysis for biodiesel production from edible oil waste using ionic liquid [HMim][HSO₄] as catalyst. Applied Catalysis B: Environmental 181 (2016): 289-297.
3. Xin J., Imahara H., and Saka S. Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol. Fuel 87 (2008): 1807-1813.
4. Farobie O. and Matsumura Y. State of the art of biodiesel production under supercritical conditions. Progress in Energy and Combustion Science 63 (2017): 173-203.
5. He H., Sun S., Wang T., and Zhu S. Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol. Journal of the American Oil Chemists' Society 84 (2007): 399-404.
6. Minami E. and Saka S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. Fuel 85 (2006): 2479-2483.
7. Yin J.-Z., Xiao M., and Song J.-B. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. Energy Conversion and Management 49 (2008): 908-912.
8. Sawangkeaw R., Teeravitud S., Piumsomboon P., and Ngamprasertsith S. Biofuel production from crude palm oil with supercritical alcohols: comparative LCA studies. Bioresour Technol 120 (2012): 6-12.
9. Sawangkeaw R., Teeravitud S., Bunyakiat K., and Ngamprasertsith S. Biofuel production from palm oil with supercritical alcohols: effects of the alcohol to

- oil molar ratios on the biofuel chemical composition and properties. Bioresour Technol 102 (2011): 10704-10.
10. Marulanda V.F., Anitescu G., and Tavlarides L.L. Biodiesel fuels through a continuous flow process of chicken fat supercritical transesterification. Energy & Fuels 24 (2010): 253-260.
 11. Balat M. Biodiesel fuel production from vegetable oils via supercritical ethanol transesterification. Energy Sources 30 (2008): 429-440.
 12. Agricultural production index [Internet]. [cited Sep 26, 2017]. Available from. <http://www.oae.go.th/tableofpriceindex.html>.
 13. Price oil plants and vegetable oil [Internet]. [cited Nov 6, 2017]. Available from. <http://www.moc.go.th/index.php/rice-iframe-7.html>.
 14. Hoekman S.K., Broch A., Robbins C., Cenicerros E., and Natarajan M. Review of biodiesel composition, properties, and specifications. Renewable and Sustainable Energy Reviews 16 (2012): 143-169.
 15. Ethyl-Methyl alcohol [Internet]. [cited Mar 9, 2017]. Available from. <https://www.nstda.or.th/sci2pub/thaismc/factsheet/hotnews/FS-062>.
 16. Methanol production from syngas [Internet]. [cited Nov 20, 2017]. Available from. <http://asp.plastics.or.th:8001/ArticleKnowledgeListDetail.aspx?id=35>.
 17. Ethanol fermentation [cited Nov 20, 2017]. Available from. http://www.tpa.or.th/writer/read_this_book_topic.php?pageid=6&bookID=1619&read=true&count=true.
 18. Ma F. and Hanna M.A. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology 70 (1999): 1-15.
 19. Meher L., Vidyasagar D., and Naik S. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 10 (2006): 248-268.
 20. Schuchardt U., Sercheli R., and Vargas R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. Journal of the Brazilian Chemical Society 9 (1998): 199-210.
 21. Janaun J. and Ellis N. Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel. Renewable and Sustainable Energy Reviews 14 (2010): 1312-1320.

22. Chen J.W. and Wu W.T. Regeneration of immobilized candida antarctica lipase for transesterification. Journal of Bioscience and Bioengineering 95 (2003): 466-469.
23. Kusdiana D. and Saka S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. Bioresource Technology 91 (2004): 289-295.
24. Reid R.C., Prausnitz J.M., and Poling B.E. The properties of gases and liquids. McGraw-Hill (1984).
25. Varma M.N. and Madras G. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (2007): 1-6.
26. Tan K.T., Gui M.M., Lee K.T., and Mohamed A.R. An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production. The Journal of Supercritical Fluids 53 (2010): 82-87.
27. Bunyakiat K., Makmee S., Sawangkeaw R., and Ngamprasertsith S. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. Energy & Fuels 20 (2006): 812-817.
28. Marchetti J.M. and Errazu A.F. Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant. Energy Conversion and Management 49 (2008): 2160-2164.
29. Marchetti J.M., Miguel V.U., and Errazu A.F. Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production. Fuel Processing Technology 89 (2008): 740-748.
30. Imahara H., Minami E., Hari S., and Saka S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. Fuel 87 (2008): 1-6.
31. Shin H.-Y., Lim S.-M., Bae S.-Y., and Oh S.C. Thermal decomposition and stability of fatty acid methyl esters in supercritical methanol. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 92 (2011): 332-338.
32. Quesada-Medina J. and Olivares-Carrillo P. Evidence of thermal decomposition of fatty acid methyl esters during the synthesis of biodiesel with supercritical methanol. The Journal of Supercritical Fluids 56 (2011): 56-63.

33. Vieitez I., Silva C.d., Borges G.R., Corazza F.C., Oliveira J.V., Grompone M.A., and Jachmanián I.n. Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures. Energy & Fuels 22 (2008): 2805-2809.
34. Vieitez I., Irigaray B., Casullo P., Pardo M.J., Grompone M.A., and Jachmanián I. Effect of free fatty acids on the efficiency of the supercritical ethanolysis of vegetable oils from different origins. Energy & Fuels 26 (2012): 1946-1951.
35. Vieitez I., Silva C.d., Alckmin I., Borges G.R., Corazza F.C., Oliveira J.V., Grompone M.A., and Jachmanián I.n. Effect of temperature on the continuous synthesis of soybean esters under supercritical ethanol. Energy & Fuels 23 (2009): 558-563.
36. Vieitez I., da Silva C., Alckmin I., Borges G.R., Corazza F.C., Oliveira J.V., Grompone M.A., and Jachmanián I. Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures. Renewable Energy 35 (2010): 1976-1981.
37. Vieitez I., Pardo M.J., da Silva C., Bertoldi C., de Castilhos F., Oliveira J.V., Grompone M.A., and Jachmanián I. Continuous synthesis of castor oil ethyl esters under supercritical ethanol. The Journal of Supercritical Fluids 56 (2011): 271-276.
38. Velez A., Soto G., Hegel P., Mabe G., and Pereda S. Continuous production of fatty acid ethyl esters from sunflower oil using supercritical ethanol. Fuel 97 (2012): 703-709.
39. Ngamprasertsith S., Laetoheem C.-e., and Sawangkeaw R. Continuous production of biodiesel in supercritical ethanol: A comparative study between refined and used palm olein oils as feedstocks. Journal of the Brazilian Chemical Society (2014).
40. Vieitez I., da Silva C., Alckmin I., de Castilhos F., Oliveira J.V., Grompone M.A., and Jachmanián I. Stability of ethyl esters from soybean oil exposed to high temperatures in supercritical ethanol. The Journal of Supercritical Fluids 56 (2011): 265-270.

41. Liu J., Shen Y., Nan Y., and Tavlarides L.L. Thermal decomposition of ethanol-based biodiesel: Mechanism, kinetics, and effect on viscosity and cold flow property. Fuel 178 (2016): 23-36.
42. Warabi Y., Kusdiana D., and Saka S. Biodiesel fuel from vegetable oil by various supercritical alcohols. Applied Biochemistry and Biotechnology 113-116 (2004): 793-801.
43. Warabi Y., Kusdiana D., and Saka S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. Bioresource Technology 91 (2004): 283-287.
44. Farobie O. and Matsumura Y. A comparative study of biodiesel production using methanol, ethanol, and tert-butyl methyl ether (MTBE) under supercritical conditions. Bioresour Technol 191 (2015): 306-11.
45. Knothe G., Gerpen J.V., and Krahl J. The biodiesel handbook. American Oil Chemists Society 1 (2005): 1-286.
46. Permsuwan A., Tippayawong N., Kiatsiriroat T., Thararux C., and Wangkarn S. Reaction kinetics of transesterification between palm oil and methanol under subcritical conditions. Energy Science and Technology 2 (2011): 35-42.
47. Jin T., Wang B., Zeng J., Yang C., Wang Y., and Fang T. Esterification of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production and related kinetic study. RSC Advances 5 (2015): 52072-52078.
48. Petchmala A., Yujaroen D., Shotipruk A., Goto M., and Sasaki M. Production methyl esters from palm fatty acids in supercritical methanol. Chiang Mai Journal of Science 35 (2008): 23-28.
49. Sawangkeaw R., Bunyakiat K., and Ngamprasertsith S. Continuous production of biodiesel with supercritical methanol: Optimization of a scale-up plug flow reactor by response surface methodology. Fuel Processing Technology 92 (2011): 2285-2292.
50. Jincheng D., Benqiao H., and Jianxin L. Biodiesel production from acidified oils via supercritical methanol. Energies 4 (2011): 2212-2223.
51. Pinto B.P., de Lyra J.T., Nascimento J.A.C., and Mota C.J.A. Ethers of glycerol and ethanol as bioadditives for biodiesel. Fuel 168 (2016): 76-80.

52. Kusdiana D. and Saka S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. Fuel 80 (2001): 693-698.
53. Alenezi R., Leeke G.A., Santos R.C.D., and Khan A.R. Hydrolysis kinetics of sunflower oil under subcritical water conditions. Chemical Engineering Research and Design 87 (2009): 867-873.
54. Markočič E., Kramberger B., van Bennekom J.G., Jan Heeres H., Vos J., and Knez Ž. Glycerol reforming in supercritical water; a short review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 23 (2013): 40-48.
55. Sakdasri W., Sawangkeaw R., and Ngamprasertsith S. Continuous production of biofuel from refined and used palm olein oil with supercritical methanol at a low molar ratio. Energy Conversion and Management 103 (2015): 934-942.
56. Sakdasri W., Sawangkeaw R., and Ngamprasertsith S. Response surface methodology for the optimization of biofuel production at a low molar ratio of supercritical methanol to used palm olein oil. Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering (2016): 539-548.
57. Kinematic viscosity of oleic acid at 40 degree celsius [Internet]. [cited Nov 23, 2017]. Available from. <https://www.dako-ag.com/en/products/oleic-acid.html>.
58. Pratas M.J., Freitas S., Oliveira M.B., Monteiro S.L.C., Lima A.S., and Coutinho J.O.A.P. Densities and viscosities of fatty acid methyl and ethyl esters. Chemical Engineering Journal 55 (2010): 3983-3990.
59. Average temperature in thailand [Internet]. [cited Nov 23, 2017]. Available from. <https://thai.tourismthailand.org>.
60. Pour point depressing additives [Internet]. [cited Nov 23, 2017]. Available from. <http://www.make-biodiesel.org/Winter-Biodiesel/biodiesel-in-winter.html>.
61. Sawangkeaw R., Tejvirat P., Ngamcharassrivichai C., and Ngamprasertsith S. Supercritical transesterification of palm oil and hydrated ethanol in a fixed bed reactor with a CaO/Al₂O₃ catalyst. Energies 5 (2012): 1062-1080.
62. Anand K., Ranjan A., and Mehta P.S. Predicting the density of straight and processed vegetable oils from fatty acid composition. Energy & Fuels 24 (2010): 3262-3266.

63. Bazaev A.R., Abdulagatov I.M., Bazaev E.A., and Abdurashidova A. PVT measurements for pure ethanol in the near-critical and supercritical regions. International Journal of Thermophysics 28 (2007): 194-219.
64. Compressed water and superheated steam [Internet]. [cited Nov 6, 2017]. Available from. www.nist.gov/document-12896.



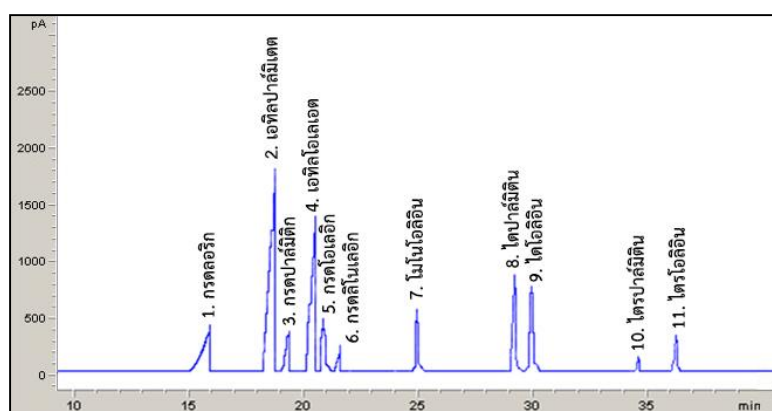


ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์

ก.1 การวิเคราะห์ชนิดของผลิตภัณฑ์

ในการวิเคราะห์หาชนิดของผลิตภัณฑ์สามารถวิเคราะห์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ซึ่งพิจารณาจากโครมาโทแกรมโดยเทียบกับ Retention time ของสารแต่ละชนิด โดยตำแหน่งของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น แสดงดังรูปที่ ก.1



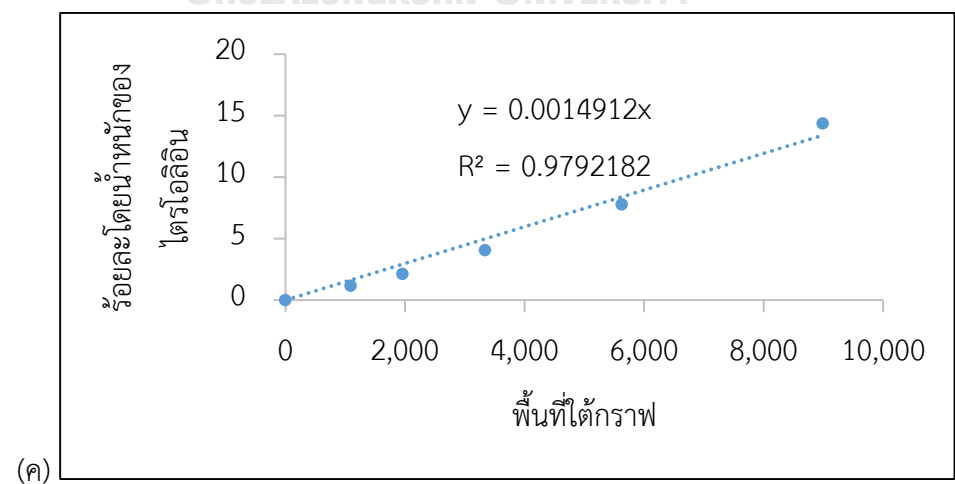
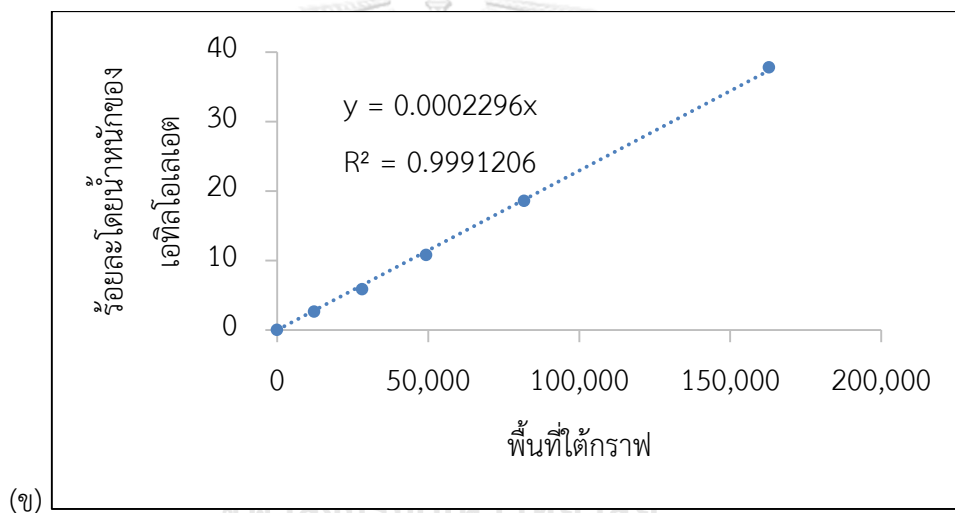
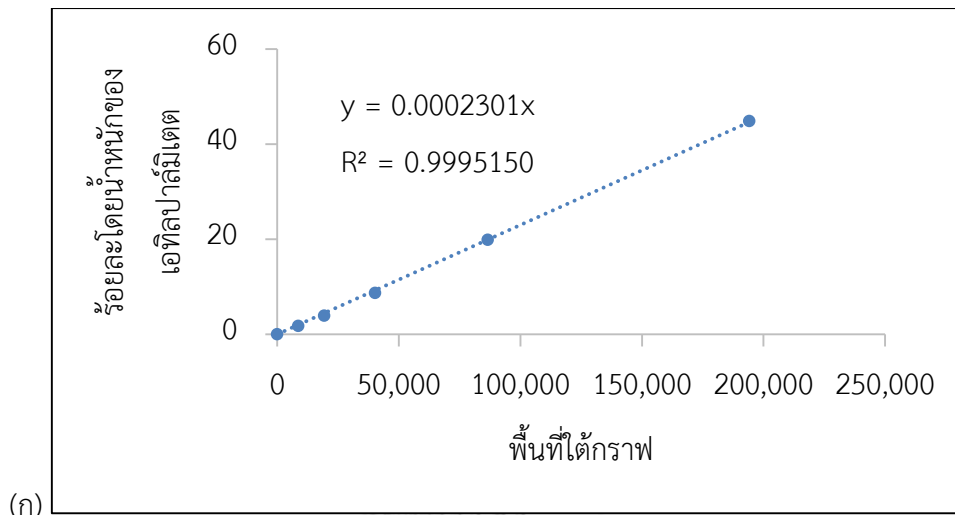
รูปที่ ก.1 โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานแต่ละชนิดที่ Retention time ที่แตกต่างกัน

ก.2 กราฟมาตรฐาน

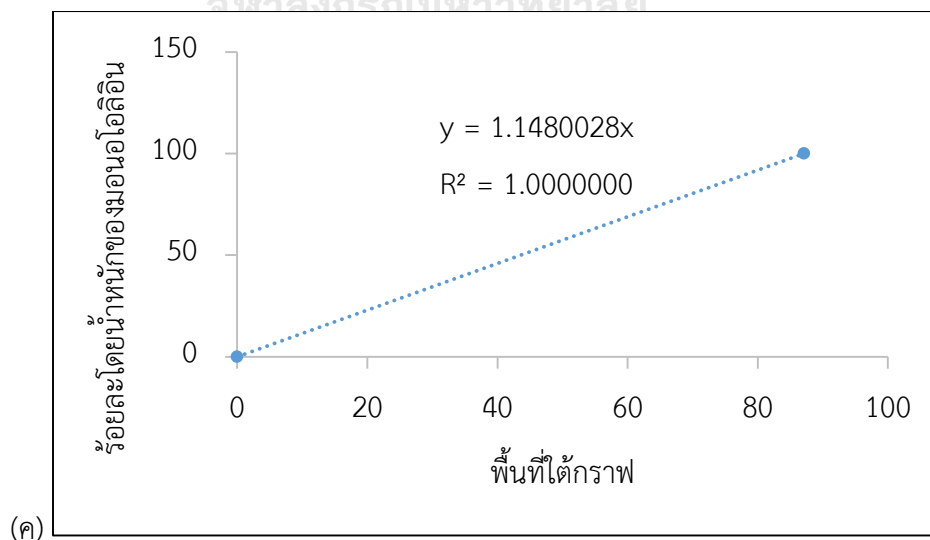
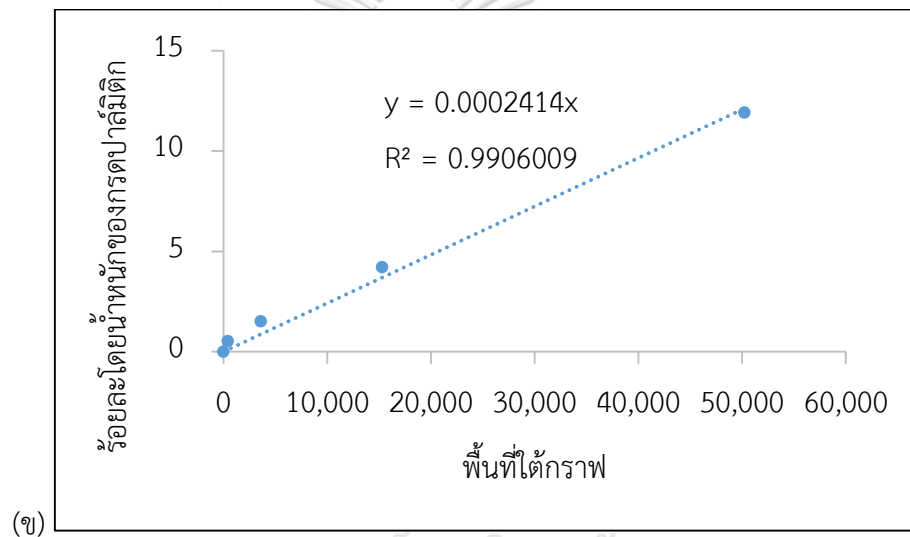
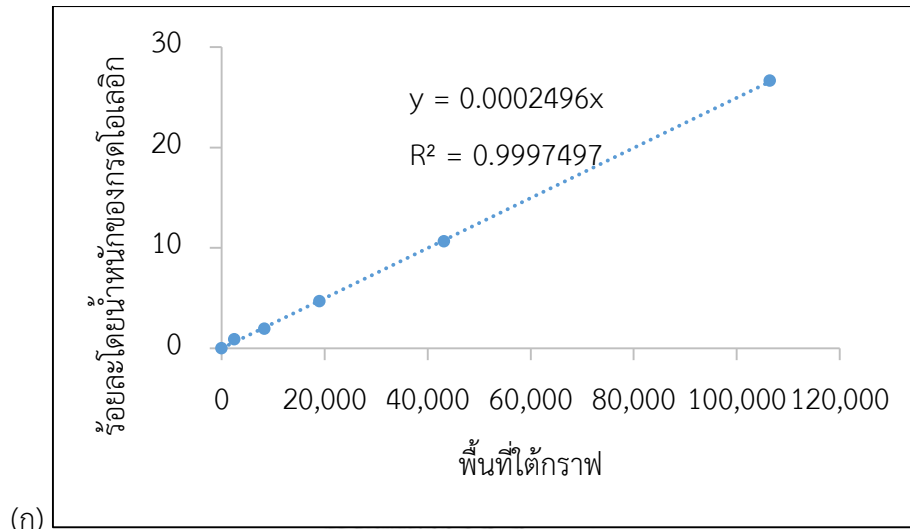
การวิเคราะห์ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ได้แก่ ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ ร้อยละของกรดไขมันอิสระ มอนอกลิเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ สามารถคำนวณได้จากการพล็อตพื้นที่ใต้กราฟ (Peak area) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานเพื่อนำมาสร้างกราฟมาตรฐาน (Calibration curve) โดยให้แกน X เป็นพื้นที่ใต้กราฟ และแกน Y เป็นความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน ซึ่งจะได้เส้นความสัมพันธ์ของกราฟเป็นเส้นตรง โดยผ่านจุดกำเนิด หลังจากนั้นหาค่าที่ได้จากการทดลองลงในสมการของกราฟมาตรฐาน เพื่อหาปริมาณต่อไป แสดงดังสมการ ก.1

$$y = mx \quad (ก.1)$$

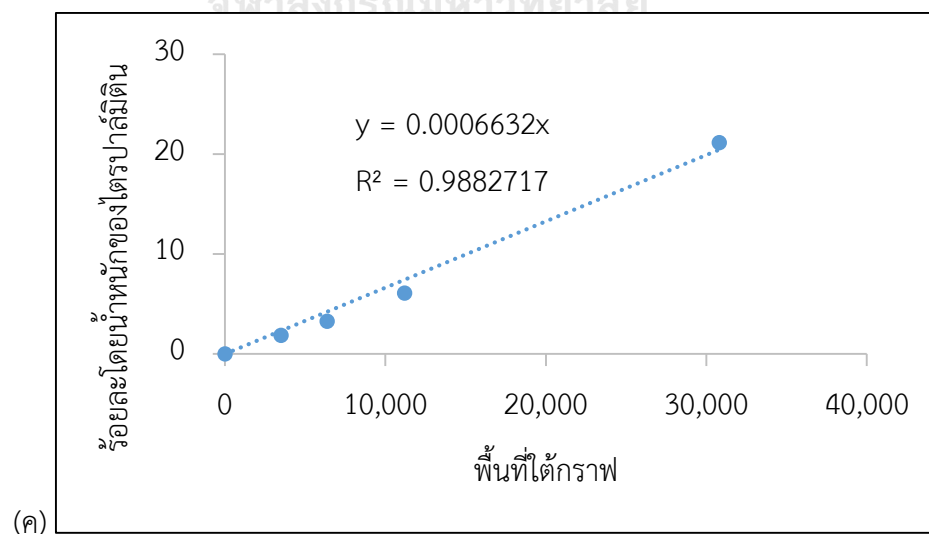
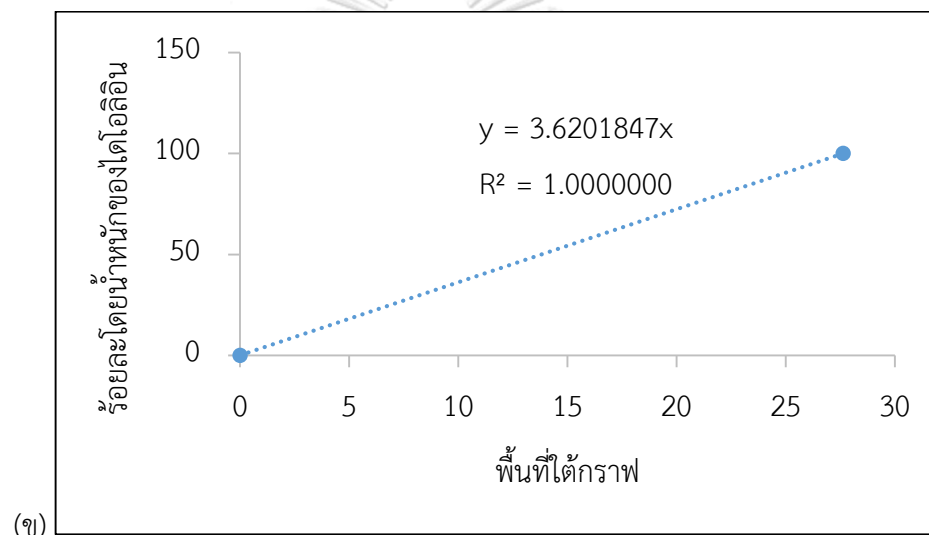
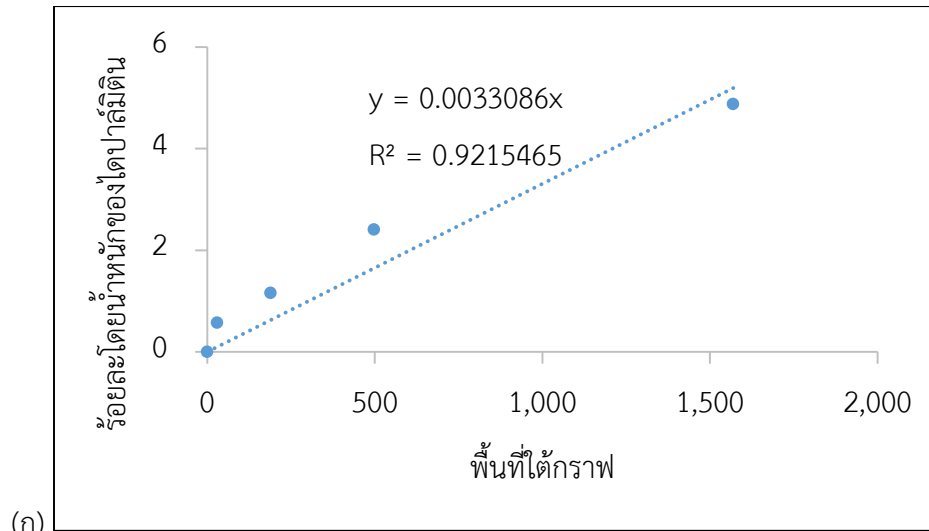
เมื่อ	y	คือ ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
	m	คือ ความชันของกราฟ (ค่าคงที่)
	x	คือ พื้นที่ใต้กราฟ



รูปที่ ก.2 กราฟมาตรฐานของ (ก) เอทิลปาล์มมิเตต (ข) เอทิลโอเลเอต และ (ค) ไตรโอเลอีน



รูปที่ ก.3 กราฟมาตรฐานของ (ก) กรตโอเลอิก (ข) กรตปาล์มติก และ (ค) มอนอโอเลอีน



รูปที่ ก.4 กราฟมาตรฐานของ (ก) ไดปาล์มิติน (ข) ไดโอลลิน และ (ค) ไตรปาล์มิติน

ก.3 การวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์

การวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์โดยทราบปริมาณไตรกลีเซอไรด์ก่อนและหลังทำปฏิกิริยา และนำมาคำนวณร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์สามารถหาได้จากสมการ ก.3

$$\% \text{ Triglyceride conversion} = 100 \times \left[1 - \frac{\text{Weight of triglyceride}_{(f)}}{\text{Weight of triglyceride}_{(i)}} \right] \quad (\text{ก.3})$$

เมื่อ Weight of triglyceride_(f) คือ น้ำหนักของไตรกลีเซอไรด์หลังทำปฏิกิริยา

Weight of triglyceride_(i) คือ น้ำหนักของไตรกลีเซอไรด์ก่อนทำปฏิกิริยา (น้ำหนักน้ำมันปาล์มเริ่มต้น)



ภาคผนวก ข
การวิเคราะห์ข้อมูลเชิงสถิติของแบบจำลองการทดลอง

ข.1 การวิเคราะห์ความแปรปรวนของการออกแบบการทดลองแบบ CCD

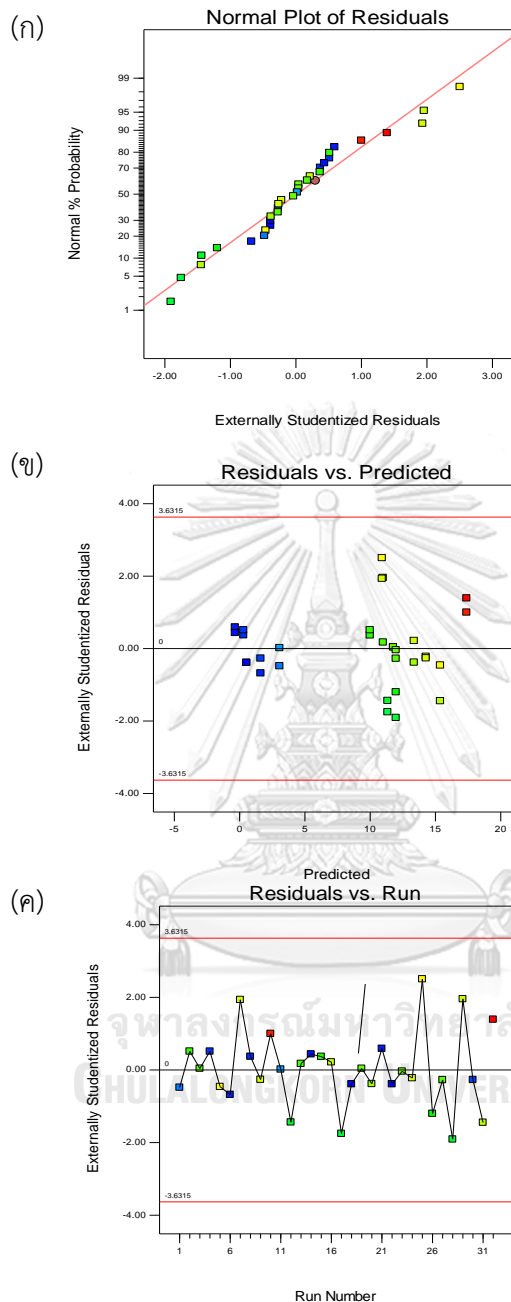
ตารางที่ ข.1 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละของออกซิเจน

Source	Sum of squares	Df	Mean square	F Value	P-value
model	1043.46	9	115.94	33.56	< 0.0001
A (Molar ratio)	69.58	1	69.58	20.14	0.0002
B (Water content)	48.31	1	48.31	13.98	0.0011
C (Retention time)	8.23	1	8.23	2.38	0.1369
AB	0.14	1	0.14	0.041	0.8406
AC	89.06	1	89.06	25.78	< 0.0001
BC	95.66	1	95.66	27.69	< 0.0001
A ²	4.08	1	4.08	1.18	0.2887
B ²	4.18	1	4.18	1.21	0.2835
C ²	135.93	1	135.93	39.34	< 0.0001
Residual	76.01	22	3.46		
Lack of Fit	64.38	5	12.88	18.81	< 0.0001
Pure Error	11.63	17	0.68		
Total	1119.47	31			

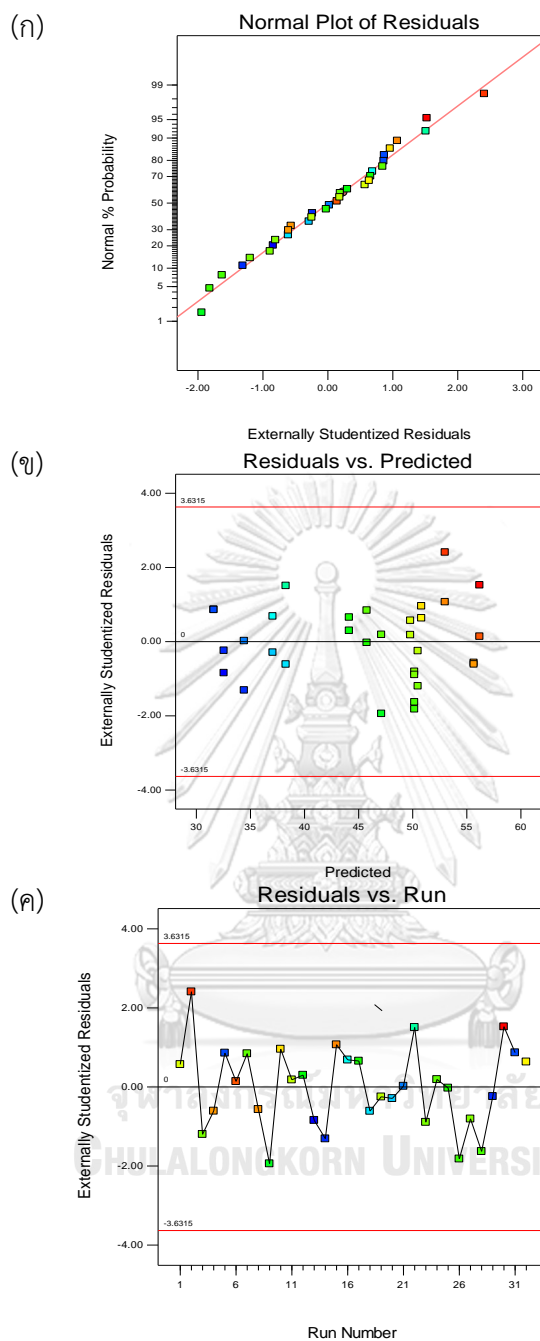
ตารางที่ ข.2 ตารางวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับร้อยละเอสเทอร์

Source	Sum of squares	Df	Mean square	F Value	P-value
model	1999.80	9	222.20	44.93	< 0.0001
A (Molar ratio)	159.87	1	159.87	32.33	< 0.0001
B (Water content)	8.40	1	8.40	1.70	0.2061
C (Retention time)	119.64	1	119.64	24.19	< 0.0001
AB	174.11	1	174.11	35.21	< 0.0001
AC	250.57	1	250.57	50.67	< 0.0001
BC	36.17	1	36.17	7.31	0.0130
A ²	25.49	1	25.49	5.15	0.0333
B ²	198.11	1	198.11	40.06	< 0.0001
C ²	18.25	1	18.25	3.69	0.0678
Residual	108.80	22	4.95		
Lack of Fit	81.24	5	16.25	10.02	0.0001
Pure Error	27.56	17	1.62		
Total	2108.60	31			

ข.2 การวิเคราะห์ส่วนตกค้างของการออกแบบการทดลองแบบ CCD



รูปที่ ข.1 การวิเคราะห์ส่วนตกค้างของสมการถดถอยสำหรับร้อยละของออกซิเจน (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับ Normal % probability, (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่ทำนายได้จากสมการถดถอย (Predicted) กับส่วนตกค้าง, (ค) ความสัมพันธ์ระหว่างลำดับการเก็บข้อมูล (Run number) กับส่วนตกค้าง

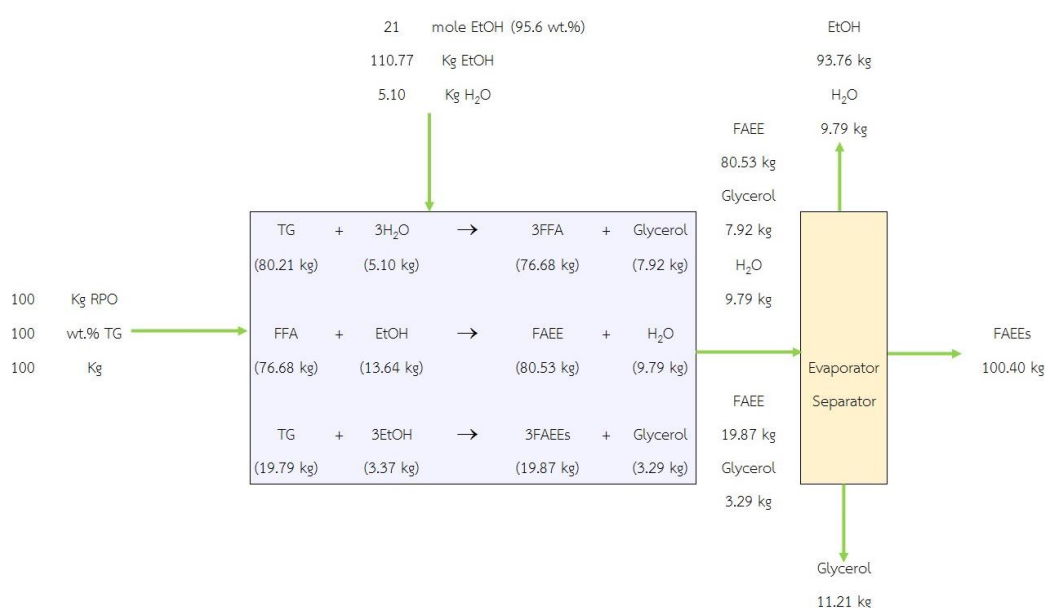


รูปที่ ข.2 การวิเคราะห์ส่วนตกค้างของสมการถดถอยสำหรับร้อยละเอสเทอร์ (ก) ความสัมพันธ์ระหว่างส่วนตกค้างกับ Normal % probability (ข) ความสัมพันธ์ระหว่างค่าที่ทำนายได้จากสมการถดถอย (Predicted) กับส่วนตกค้าง และ (ค) ความสัมพันธ์ระหว่างลำดับการเก็บข้อมูล (Run number) กับส่วนตกค้าง

ภาคผนวก ค

การคำนวณดุลมวลของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ

ดุลมวลของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต แสดงดังรูปที่ ค.1 โดยเกิดผ่าน 3 ปฏิกิริยา ได้แก่ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ตัวอย่างการคำนวณโดยใช้น้ำมันปาล์มและไฮเดรตเอทานอล (ร้อยละโดยน้ำหนักของเอทานอล 95.6) เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา ดังนี้



รูปที่ ค.1 แผนภาพสมดุลมวลของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอล (ร้อยละโดยน้ำหนักของเอทานอล 95.6) ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 21:1 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 19.55 นาที

Basis น้ำมันปาล์มเข้า 100 กิโลกรัม

สมมติฐาน เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสก่อนปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและไม่เกิดการสลายตัวทางความร้อน

3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส	:TG + 3H ₂ O	➡	3FFA + Glycerol
ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน	:FFA + EtOH	➡	FAEE + H ₂ O
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	:TG + 3EtOH	➡	3FAEE + Glycerol

ไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับน้ำ 5.10 กิโลกรัม ผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

$$\frac{1 \text{ mole of TG}}{3 \text{ mole of H}_2\text{O}} = \frac{\frac{\text{TG kg}}{850 \frac{\text{g}}{\text{mole}}}}{18.01 \frac{\text{g}}{\text{mole}}}$$

$$\text{TG} = \frac{5.10 \text{ kg}}{18.01 \text{ g/mole}} \times 850 \frac{\text{g}}{\text{mole}} \times \frac{1 \text{ mole of TG}}{3 \text{ mole of H}_2\text{O}}$$

$$\text{TG} = 80.21 \text{ kg}$$

เกิดกรดไขมันอิสระในระบบ

$$\frac{1 \text{ mole of TG}}{3 \text{ mole of H}_2\text{O}} = \frac{\frac{80.21 \text{ kg}}{850 \frac{\text{g}}{\text{mole}}}}{270.89 \frac{\text{g}}{\text{mole}}}$$

$$\text{FFA} = \frac{80.21 \text{ kg}}{850 \text{ g/mole}} \times 270.89 \frac{\text{g}}{\text{mole}} \times \frac{3 \text{ mole of TG}}{1 \text{ mole of H}_2\text{O}}$$

$$\text{FFA} = 76.68 \text{ kg}$$

เอทานอลทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระที่เกิดขึ้นผ่านปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

$$\frac{1 \text{ mole of EtOH}}{1 \text{ mole of FFA}} = \frac{\frac{\text{EtOH kg}}{46.07 \frac{\text{g}}{\text{mole}}}}{270.89 \frac{\text{g}}{\text{mole}}}$$

$$\text{EtOH} = \frac{76.68 \text{ kg}}{270.89 \text{ g/mole}} \times 46.07 \frac{\text{g}}{\text{mole}} \times \frac{1 \text{ mole of EtOH}}{1 \text{ mole of FFA}}$$

$$\text{EtOH} = 13.04 \text{ kg} / (0.956 \text{ wt.\% Ethanol}) = 13.64 \text{ kg}$$

หลังจากนั้นได้ผลิตภัณฑ์เอทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

$$\frac{1 \text{ mole of FFA}}{1 \text{ mole of FAEE}} = \frac{\frac{76.68 \text{ kg}}{270.89 \frac{\text{g}}{\text{mole}}}}{\frac{\text{FAEE kg}}{284.48 \frac{\text{g}}{\text{mole}}}}$$

$$\text{FAEE} = \frac{76.68 \text{ kg}}{270.89 \text{ g/mole}} \times 284.48 \frac{\text{g}}{\text{mole}} \times \frac{1 \text{ mole of FAEE}}{1 \text{ mole of FFA}}$$

$$\text{FAEE} = 80.53 \text{ kg}$$

ได้ผลิตภัณฑ์เอทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

$$\frac{1 \text{ mole of TG}}{3 \text{ mole of FAEE}} = \frac{\frac{19.79 \text{ kg}}{850 \frac{\text{g}}{\text{mole}}}}{\frac{\text{FAEE kg}}{284.48 \frac{\text{g}}{\text{mole}}}}$$

$$\text{FAEE} = \frac{19.79 \text{ kg}}{850 \text{ g/mole}} \times 284.48 \frac{\text{g}}{\text{mole}} \times \frac{3 \text{ mole of TG}}{1 \text{ mole of FAEE}}$$

$$\text{FAEE} = 19.87 \text{ kg}$$

ซึ่งจำเป็นต้องใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

$$\frac{3 \text{ mole of EtOH}}{1 \text{ mole of TG}} = \frac{\frac{\text{EtOH kg}}{46.07 \frac{\text{g}}{\text{mole}}}}{\frac{19.79 \text{ kg}}{850 \frac{\text{g}}{\text{mole}}}}$$

$$\text{EtOH} = \frac{19.79 \text{ kg}}{850 \text{ g/mole}} \times 46.07 \frac{\text{g}}{\text{mole}} \times \frac{3 \text{ mole of EtOH}}{1 \text{ mole of TG}}$$

$$\text{EtOH} = 3.22 \text{ kg} / (0.956 \text{ wt.\% Ethanol}) = 3.37 \text{ kg}$$

ผลได้รวมของเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันและปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน

$$= 80.53 + 19.87$$

$$= 100.40 \text{ kg}$$

พบน้ำเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน

$$= (76.68 + 13.64) - 80.53$$

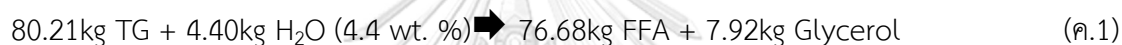
$$= 9.79 \text{ kg}$$

และผลพลอยได้กลีเซอรอลจากทั้งสองปฏิกิริยา

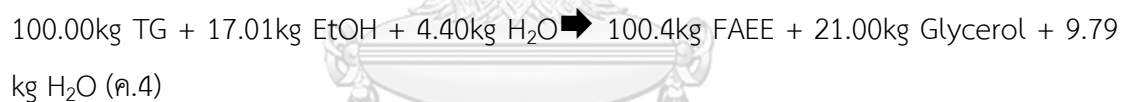
$$= (80.21 + 5.10 - 76.68) + (19.79 + 3.37 - 19.87)$$

$$= 11.92 \text{ kg}$$

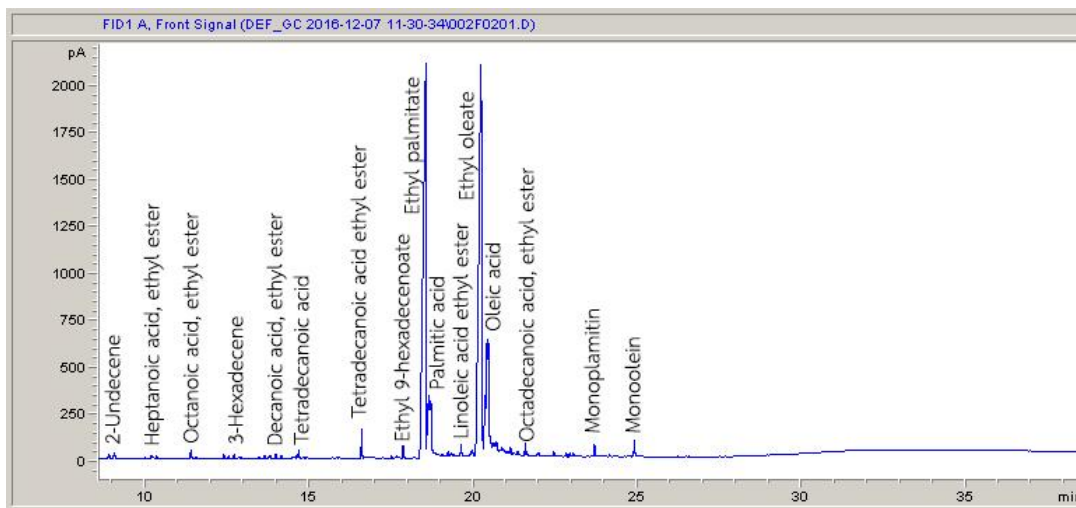
ดังนั้นน้ำมันปาล์มที่ใช้เป็นสารตั้งต้น 100 กิโลกรัม จะทำปฏิกิริยากับไฮเดรตเอทานอล ร้อยละ 95.6 สรุปลำดับสมการ ค.1 ค.2 และ ค.3



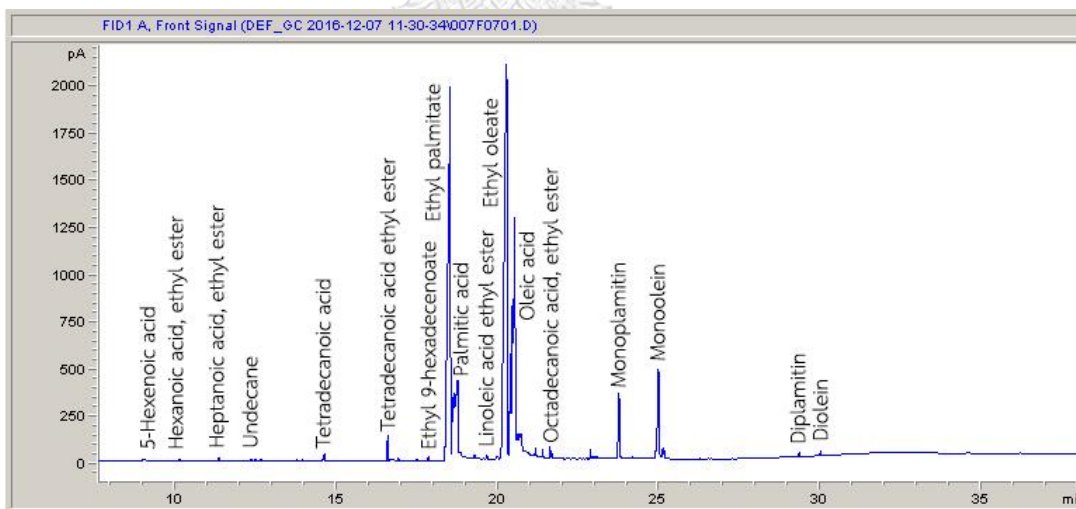
และปฏิกิริยารวมที่เกิดขึ้น แสดงดังสมการ ค.4



ภาคผนวก ง
ตัวอย่างโครมาโทแกรม



รูปที่ ง.1 โครมาโทแกรมของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 21:1 ร้อยละของน้ำในไฮเดรตเอทานอล 4.4 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 19.55 นาที



รูปที่ ง.2 โครมาโทแกรมของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9:1 ร้อยละของน้ำในไฮเดรตเอทานอล 20.0 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 21.45 นาที

ภาคผนวก จ

การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและเอทานอลตั้งต้นที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ

การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและเอทานอลตั้งต้นเพื่อให้มีอุณหภูมิ ความดัน และปริมาตรตามภาวะเหนือวิกฤตที่ใช้ในการทดลอง คำนวณตามสมการของ Redlich-Kwong ซึ่งมีรูปทั่วไปดังสมการ

$$P = \frac{RT}{V-b} - \frac{a}{\sqrt{TV}(V+b)} \quad (\text{จ.1})$$

$$a = \frac{0.42748R^2T_c^{2.5}}{P_c} \quad (\text{จ.2})$$

$$b = \frac{0.08664RT_c}{P_c} \quad (\text{จ.3})$$

- เมื่อ P คือ ความดันของระบบ (atm)
 T คือ อุณหภูมิของระบบ (K)
 V คือ ปริมาตรต่อโมลของสารในระบบ (cm³/mol)
 R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส (82.05 atm cm³/mol K)

สำหรับสารบริสุทธิ์สามารถหาค่าคงที่ a และ b ได้ โดยใช้อุณหภูมิและความดันวิกฤตของสาร แสดงในตาราง จ.1 แต่สำหรับสารผสมในกรณีนี้ใช้น้ำมันปาล์มกับเอทานอล สามารถหาสมบัติวิกฤตของสารผสมได้ตาม Lorentz-Berthelot-type mixing rules ดังสมการ

$$T_{cm}V_{cm} = \sum_i \sum_j X_i X_j T_{cij} V_{cij} = X_i^2 T_{ci} V_{ci} + 2X_i X_j T_{cij} V_{cij} + X_j^2 T_{cj} V_{cj} \quad (\text{จ.4})$$

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j X_i X_j V_{cij} = X_i^2 V_{ci} + 2X_i X_j V_{cij} + X_j^2 V_{cj} \quad (\text{จ.5})$$

$$Z_{cm} = \sum_i \sum_j X_i X_j Z_{cij} = X_i^2 Z_{ci} + 2X_i X_j Z_{cij} + X_j^2 Z_{cj} \quad (\text{จ.6})$$

$$P_{cm} = \frac{Z_{cm}RT_{cm}}{V_{cm}} \quad (\text{จ.7})$$

- เมื่อ X คือ สัดส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มหรือเอทานอล
 $T_{cij} V_{cij}$ และ Z_{cij} สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}} \quad (\text{จ.8})$$

$$P_{cij} = \frac{1}{V_{cij}} \sqrt{P_{ci} P_{cj} V_{ci} V_{cj}} \quad (\text{จ.9})$$

$$Z_{cij} = 0.5(Z_{ci} + Z_{cj}) \quad (\text{จ.10})$$

$$V_{cij}^{1/3} = \frac{1}{2}(V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}) \quad (\text{จ.11})$$

หลังจากคำนวณสมบัติวิกฤตของสารผสม จะสามารถหาค่าคงที่ a และ b ของสารผสมได้ และสามารถแก้สมการกำลังสามของ Redlich-Kwong เพื่อหาปริมาตรต่อโมลของสาร (V) สำหรับใช้ในการคำนวณหาน้ำหนักเอทานอลกับน้ำมันปาล์มตั้งต้นได้ดังสมการ

$$V^3 - \frac{RT}{P}V^2 + \frac{1}{P} \left(\frac{a}{\sqrt{T}} - bRT - Pb^2 \right) V - \frac{ab}{P\sqrt{T}} = 0 \quad (\text{จ.12})$$

เมื่อแก้สมการจะได้คำตอบของสมการ 3 ค่า โดยมีค่าที่เป็นจำนวนจริงเพียงค่าเดียว ยกตัวอย่างการคำนวณหาน้ำหนักเอทานอลและน้ำมันปาล์มตั้งต้นที่อัตราส่วนโดยโมล 15:1 ที่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ 4.56 มิลลิลิตร ดังแสดงตารางที่ จ.2

ตารางที่ จ.1 สมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์ม เอทานอล และน้ำ

ชนิดของสาร	T_c (K)	P_c (atm)	V_c (cm ³ /mol)	Z_c	MW
น้ำมันปาล์ม	1,454.0	4.85	3041.0	0.123	844
เอทานอล	516.2	63.00	167.0	0.248	46
น้ำ	647.3	79.90	56.8	0.233	18

ตารางที่ จ.2 วิธีการคำนวณ และแก้สมการเพื่อการคำนวณหาน้ำหนักเอทานอลและน้ำมันปาล์มตั้งต้นที่อัตราส่วนโดยโมล 15:1 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ปริมาตร 4.56 มิลลิลิตร เพื่อให้ได้ความดัน 15 เมกะพาสคัล ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

ตัวแปร	ค่าที่คำนวณได้	ตัวแปร	ค่าที่คำนวณได้
Ethanol : oil molar ratio	1:15	T_{cm}	705.2851
mole total	16	Z_{cm}	0.2402
X_e	0.9375	P_{cm}	50.4052
X_o	0.0625	a	754240377.1722
$(x_e)^2$	0.8789	b	99.4458
$(x_o)^2$	0.0039	$-\frac{RT}{P}$	-373.0049
$X_e^2 T_{ce} V_{ce}$	75766.4648	$\frac{1}{P} \left(\frac{a}{\sqrt{T}} - bRT - Pb^2 \right)$	149408.4750
$2X_e X_o T_{cij} V_{cij}$	101445.4021	$-\frac{ab}{P\sqrt{T}}$	-19530332.2522
$X_o^2 T_{co} V_{co}$	17271.9297	V (cm ³ /gmol)	169.9793
$T_{cm} V_{cm}$	194483.7966	N (gmol of total)	0.0268
$X_e^2 V_{ce}$	146.7773	Mole of ethanol	0.0252
$2X_m X_o V_{cij}$	117.0958	Mole of oil	0.0017
$X_o^2 V_{co}$	11.8789	Mass ethanol (g)	1.1587
V_{cm}	275.7520	Mass oil (g)	1.4151

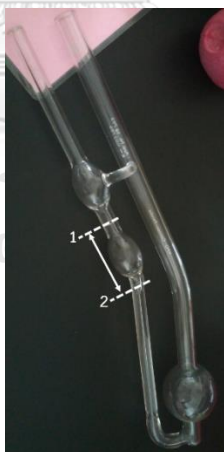
ภาคผนวก ฉ

ตัวอย่างการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์

ฉ.1 ความหนืด (Kinematic viscosity)

หาค่าความหนืดตามมาตรฐาน ASTM D445 Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity) มีวิธีการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- 1.1 เลือกขนาดของ Viscometer ให้เหมาะสมกับความหนืดของน้ำมันตัวอย่าง
- 1.2 ใส่น้ำมันตัวอย่างลงใน Viscometer ประมาณครึ่งกระเปาะด้านล่าง
- 1.3 นำ Viscometer ที่สะอาดและแห้งตั้งลงในอ่างน้ำมันซึ่งควบคุมอุณหภูมิคงที่ 40 องศาเซลเซียส อย่างน้อย 30 นาที
- 1.4 ใช้ลูกยางดูดน้ำมันตัวอย่างขึ้นมาเหนือขีด หมายเลข 1
- 1.5 ปลอ่ยให้ของเหลวไหลลง เริ่มจับเวลาเมื่อผ่านขีด หมายเลข 1 และหยุดจับเมื่อ ผ่านขีด หมายเลข 2 บันทึกเวลาการไหลนั้น
- 1.6 ทำซ้ำและใช้ค่าเฉลี่ยในการคำนวณ ดังสมการ ฉ.1



รูปที่ ฉ.1 Calibrated Cannon–Fensky Viscometer

$$V = K t \quad (\text{ฉ.1})$$

เมื่อ	V	คือ Kinematic viscosity (ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที)
	K	คือ ค่าคงที่ Viscometer (ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที)
	t	คือ เวลาที่สารไหลจาก หมายเลข1 ถึง หมายเลข 2 (วินาที)

ฉ.2 ความถ่วงจำเพาะ API (API gravity)

หาความถ่วงจำเพาะตามมาตรฐาน ASTM D1298 (Standard Test Method for Density, Relative Density, or API Gravity of Crude Petroleum and Liquid Petroleum Products by Hydrometer Method) มีวิธีการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- 3.1 เตรียมน้ำมันตัวอย่าง 500 มิลลิลิตร
- 3.2 นำกระบอกวัดปริมาตรที่มีน้ำมันตัวอย่างบรรจุอยู่ใส่ลงในอ่างน้ำเย็น ลดอุณหภูมิ น้ำมันตัวอย่างให้ได้ประมาณ 15.6 องศาเซลเซียส
- 3.3 นำไฮโดรมิเตอร์ (Hydrometer) จุ่มลงในน้ำมันตัวอย่างช้าๆ ระวังอย่าให้ด้านปลาย และด้านข้างของไฮโดรมิเตอร์กระทบกับกระบอกวัดปริมาตร แล้วอ่านค่าที่ก้านไฮโดรมิเตอร์ ซึ่งค่าที่อ่านได้คือ °API
- 3.4 ทำซ้ำและค่าที่ได้ไม่ควรต่างกันเกิน 0.2 °API



รูปที่ ฉ.2 ไฮโดรมิเตอร์

- 3.5 ค่า API สามารถคำนวณหาค่าความถ่วงจำเพาะได้จากสมการ (ฉ.2)

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141.5}{\text{Sp.Gr.}_{60/60^{\circ}\text{F}}} - 131.5 \quad (\text{ฉ.2})$$

- 3.6 ถ้าน้ำมันตัวอย่างไม่สามารถลดอุณหภูมิถึง 15.6 องศาเซลเซียส (60 องศาฟาเรนไฮต์) ให้ลดอุณหภูมิลงให้ได้มากที่สุดโดยน้ำมันยังไม่เกิดไข จากนั้นนำค่า API ที่อ่านค่าได้มาคำนวณโดยใช้สมการ (ฉ.4)

$$\text{API } (60^{\circ}\text{F}) = (0.02 (60 - T) + 1) \times \text{API } (T) \quad (\text{ฉ.3})$$

- | | | |
|-------|-------------|--|
| เมื่อ | API (60 °F) | คือ ค่า API จากการคำนวณเปลี่ยนมาเป็นที่ 60 องศาฟาเรนไฮต์ |
| | T | คือ อุณหภูมิที่ต่ำที่สุดของน้ำมันตัวอย่างโดยยังไม่เกิดไข |
| | API (T) | คือ ค่า API ที่อุณหภูมิใดๆ |

ฉ.3 จุดวาบไฟ (Flash point)

หาจุดวาบไฟตามมาตรฐาน ASTM D93 Standard Test Methods for Flash Point by Pensky–Martens Closed Cup Tester มีวิธีการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- 5.1 ใส่ น้ำมันตัวอย่างลงในถ้วย Pensky–martens closed cup apparatus ให้พอดีกับขีด ระวังอย่าให้เกิดฟองอากาศ
- 5.2 นำ Pensky–martens closed cup apparatus ที่บรรจุ น้ำมันตัวอย่างแล้ว ใส่วางลงบนเครื่องทดสอบ
- 5.3 เปิดเครื่อง แล้วตั้งโปรแกรมตามมาตรฐาน ASTM D93 แล้วกด Start
- 5.4 เริ่มจุดไฟเพื่อทดสอบ เมื่อน้ำมันตัวอย่างอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส
- 5.5 ถ้าไฟยังไม่ติดให้ทดสอบ โดยการเพิ่มอุณหภูมิทุกๆ 2 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเปลวไฟติด
- 5.6 เมื่อเกิดเปลวไฟ บันทึกอุณหภูมิที่อ่านได้
- 5.7 ทำซ้ำและอุณหภูมิที่ได้ไม่ควรต่างกันเกิน 5 องศาเซลเซียส



รูปที่ ฉ.3 Pensky–Martens Closed Cup apparatus

ฉ.4 ค่ากรด (Acid value)

หาค่ากรดตามมาตรฐาน ASTM D664 (Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration) มีวิธีการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

- 7.1 เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร
- 7.2 เตรียมของผสมโดยการชั่งสารตัวอย่าง 5 กรัม แล้วเติมตัวทำละลายปริมาตร 50 มิลลิลิตร (เตรียมจากเอทานอลและทูลอีนร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก)
- 7.3 จากนั้นใส่ฟีนอล์ฟทาเลอิน 2-3 หยดเป็นอินดิเคเตอร์
- 7.4 ทำการไทเทรตของผสมด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมไว้จนได้

สารละลายสีชมพูอ่อน โดยค่าความเป็นกรดสามารถคำนวณได้ตามสมการที่ ฉ.7

$$\text{Acid value} = \frac{56.1 \times V \times c}{m} \quad (\text{ฉ.4})$$

- เมื่อ
- V คือ ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร)
 - c คือ ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (โมลต่อลิตร)
 - m คือ น้ำหนักน้ำมันตัวอย่าง (กรัม)
 - 56.1 คือ น้ำหนักโมเลกุลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

ภาคผนวก ข

การคำนวณเวลาในการทำปฏิกิริยา

การคำนวณเวลาในการทำปฏิกิริยา (Residence time, τ) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง สามารถคำนวณได้จากสมการที่ ข.1

$$\tau = \frac{V}{F_o \left(\frac{\rho_o}{\rho'_o} \right) + F_e \left(\frac{\rho_e}{\rho'_e} \right) + F_w \left(\frac{\rho_w}{\rho'_w} \right)} \quad (\text{ข.1})$$

เมื่อ	τ	คือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (นาที่)
	V	คือ ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (มิลลิลิตร)
	ρ'_o	คือ ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิห้อง (กรัมต่อมิลลิลิตร)
	ρ'_e	คือ ความหนาแน่นของเอทานอลที่อุณหภูมิห้อง (กรัมต่อมิลลิลิตร)
	ρ'_w	คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิห้อง (กรัมต่อมิลลิลิตร)
	ρ_o	คือ ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิใดๆ (กรัมต่อมิลลิลิตร)
	ρ_e	คือ ความหนาแน่นของเอทานอลที่อุณหภูมิใดๆ (กรัมต่อมิลลิลิตร)
	ρ_w	คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิใดๆ (กรัมต่อมิลลิลิตร)
	\dot{F}_o	คือ อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม (มิลลิลิตรต่อนาที)
	\dot{F}_e	คือ อัตราการไหลของเอทานอล (มิลลิลิตรต่อนาที)
	\dot{F}_w	คือ อัตราการไหลของน้ำ (มิลลิลิตรต่อนาที)

ในงานวิจัยนี้ปรับอัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม เอทานอล และน้ำในหน่วยกรัมต่อนาที (\dot{m}) ดังนั้นเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา [61] คำนวณจากสมการ ข.2

$$\tau = \frac{V}{\frac{\dot{m}_o}{\rho'_o} + \frac{\dot{m}_e}{\rho'_e} + \frac{\dot{m}_w}{\rho'_w}} \quad (\text{ข.2})$$

เมื่อ	τ	คือ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (นาที่)
	V	คือ ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (มิลลิลิตร)
	ρ'_o	คือ ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิใดๆ (กรัมต่อมิลลิลิตร)

- ρ'_e คือ ความหนาแน่นของเอทานอลที่อุณหภูมิใดๆ (กรัมต่อมิลลิลิตร)
 ρ'_w คือ ความหนาแน่นของน้ำที่อุณหภูมิใดๆ (กรัมต่อมิลลิลิตร)
 \dot{m}_o คือ อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม (กรัมต่อนาที)
 \dot{m}_e คือ อัตราการไหลของเอทานอล (กรัมต่อนาที)
 \dot{m}_w คือ อัตราการไหลของน้ำ (กรัมต่อนาที)

โดยที่อัตราการไหลคำนวณจากสมการ ช.3

$$\dot{m} = \frac{F}{\rho} \quad (\text{ช.3})$$

ปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องคำนวณได้จากสมการ ช.

$$V = \pi \times \left(\frac{d^2}{4}\right) \times L \quad (\text{ช.4})$$

- เมื่อ V คือ ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ (มิลลิลิตร)
 d คือ เส้นผ่าศูนย์กลางภายในของเครื่องปฏิกรณ์ (เซนติเมตร)
 L คือ ความยาวของเครื่องปฏิกรณ์ (เซนติเมตร)

ดังนั้น $V = 3.142 \times (0.395^2/4) \times 600$
 $V = 79.90$ มิลลิลิตร

ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์ม เอทานอล และน้ำที่ใช้ในการทดลอง ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล แสดงดังตารางที่ ช.1

ตารางที่ ช.1 ความหนาแน่นของน้ำมันปาล์ม เอทานอล และน้ำ [62-64]

ชนิดของสาร	ρ (กรัมต่อมิลลิลิตร)
น้ำมันปาล์ม	910.20×10^{-3}
เอทานอล	160.86×10^{-3}
น้ำ	63.81×10^{-3}

ตัวอย่างการคำนวณเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ภาวะที่ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุดและมอนอกลิเซอไรด์น้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.80 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล

อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเอทานอล 21:1 ร้อยละของน้ำ 4.4 และอัตราการใช้รวมของน้ำมันปาล์ม เอทานอลและน้ำ 1.11 กรัมต่อนาที

เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ

$$\tau = \frac{79.90}{\frac{0.49}{910.20 \times 10^{-3}} + \frac{0.55}{160.86 \times 10^{-3}} + \frac{0.07}{63.81 \times 10^{-3}}}$$

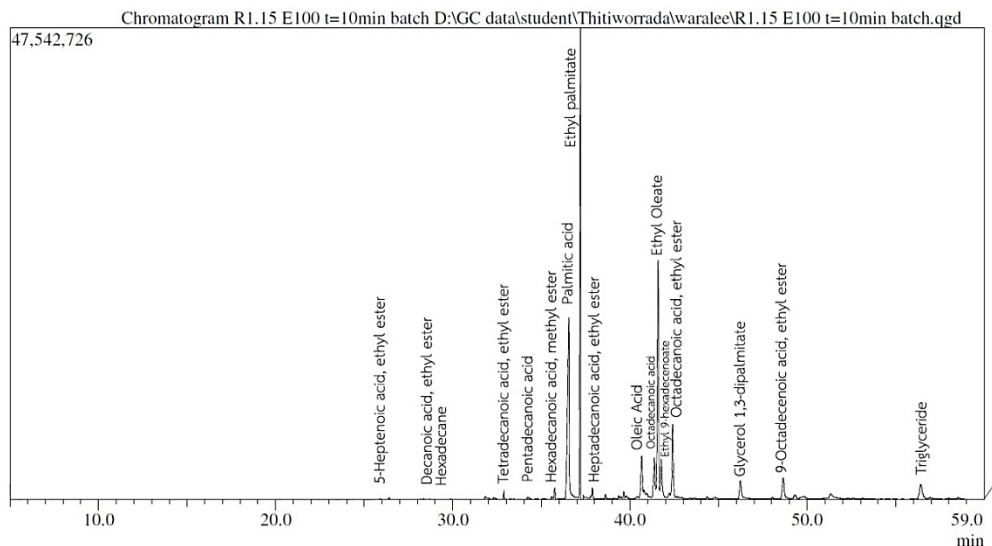
$$\tau = 15.69 \text{ นาที}$$

ดังนั้นเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ภาวะที่ให้ร้อยละเอทิลเอสเทอร์สูงสุดและมอนอกลิเซอไรด์น้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.80 เท่ากับ 15.69 นาที

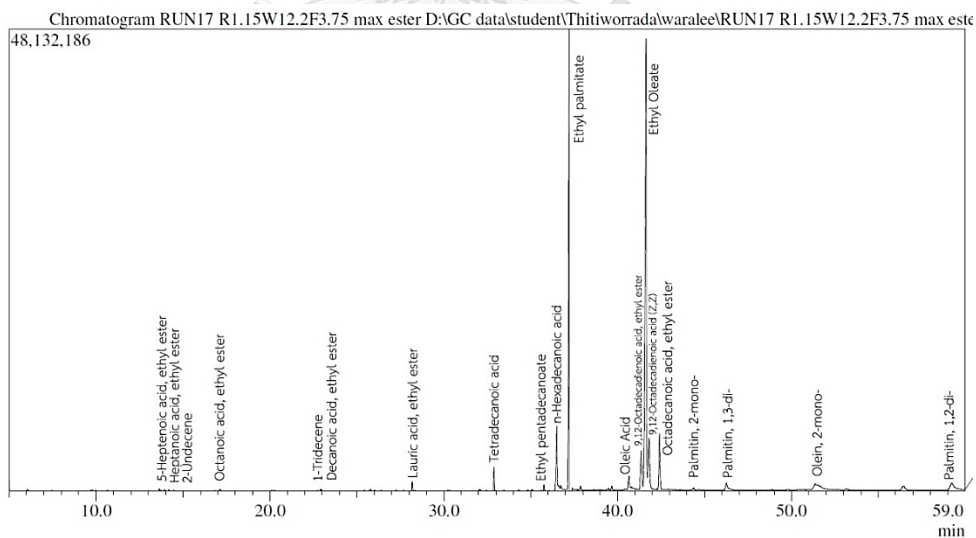


ภาคผนวก ข

ตัวอย่างโครมาโทแกรมจากเครื่อง GC-MS



รูปที่ ข.1 โครมาโทแกรมจากเครื่อง GC-MS ของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที



รูปที่ ข.2 โครมาโทแกรมจากเครื่อง GC-MS ของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 15:1 ร้อยละของน้ำในเอทานอล 12.2 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 5.21 นาที

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววราลี จิยะพานิชกุล เกิดวันที่ 6 พฤศจิกายน 2534 ที่จังหวัดพระนครศรีอยุธยา สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต ภาควิชาเคมี จากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ในปีการศึกษา 2557 และได้เข้าศึกษาต่อหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2557 และได้เข้าร่วมเสนอผลงานประชุมทางวิชาการระดับชาติในงาน The 27th National Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TICChE 2017)

