

ผลของตัวทำละลายร่วมต่อการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต



นางสาวสุภาพร สุทธิภักดิ์

## ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

EFFECTS OF CO-SOLVENTS ON BIODIESEL PRODUCTION IN SUPERCRITICAL METHANOL



Miss Supaporn Suttipukdee

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2007

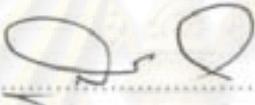
Copyright of Chulalongkorn University

501278

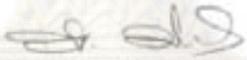
หัวข้อวิทยานิพนธ์      ผลของตัวทำละลายร่วมต่อการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต  
โดย                              นางสาวสุภาพร สุทธิมิกิติ  
สาขาวิชา                      เคมีเทคนิค  
อาจารย์ที่ปรึกษา              รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์  
อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม        รองศาสตราจารย์ กัญจนา บุญเกียรติ

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาโทบริหารธุรกิจ

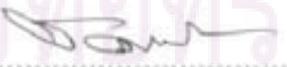
  
.....คณบดีคณะวิทยาศาสตร์  
(ศาสตราจารย์ ดร. สุพจน์ หารทองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

  
.....ประธานกรรมการ  
(ศาสตราจารย์ ดร. กัทพรพรรณ ประศาสน์สารกิจ)

  
.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก  
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

  
.....อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม  
(รองศาสตราจารย์ กัญจนา บุญเกียรติ)

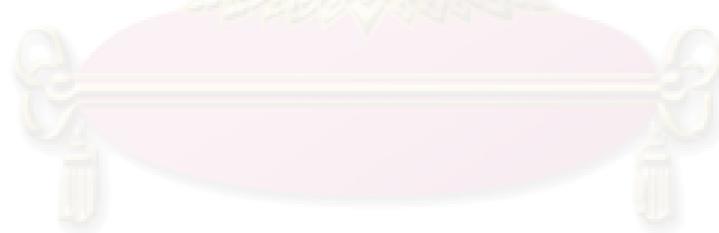
  
.....กรรมการ  
(อาจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

  
.....กรรมการ  
(อาจารย์ ดร. ประเสริฐ เวียบร้อยเจริญ)

ศูนย์วิทยาศาสตร์พยากรณ์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สุภาพร สุทธิภักดิ์ : ผลของตัวทำละลายร่วมต่อการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (EFFECTS OF CO-SOLVENTS ON BIODIESEL PRODUCTION IN SUPERCRITICAL METHANOL) อ.ที่ปรึกษา: รศ.ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์, อ.ที่ปรึกษาร่วม: รศ. กัญจนานุญเกียรติ, 105 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมต่อการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ด้วยกระบวนการแบบแบตช์ โดยใช้น้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอินเกรดบริโภคเป็นสารตั้งต้น เติตระไฮโดรฟูแรน เฮกเซนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วม ภาวะที่ทำการทดลองคือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:24-1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6-1:24 อุณหภูมิ 280-350 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 10-30 นาที และความดัน 19-25 เมกะพาสคัล โดยศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>3</sup> พบว่าเติตระไฮโดรฟูแรนไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ แต่เฮกเซนสามารถเพิ่มร้อยละเมทิลเอสเทอร์ได้ ส่วนคาร์บอนไดออกไซด์ไม่สามารถทำให้อุณหภูมิ ความดันและอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลลดลงได้ ภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอินเกรดบริโภคในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต คือ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 25 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที เมื่อวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของตัวอย่างไบโอดีเซลที่ได้จากภาวะที่เหมาะสมเปรียบเทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซลพบว่า มีสมบัติทางเชื้อเพลิงผ่านเกณฑ์มาตรฐาน



# ศูนย์วิทยทรัพยากร

## จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....

สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....

ปีการศึกษา.....2550.....

ลายมือชื่อนิสิต.....สุภาพร สุทธิภักดิ์.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....อ.กัญจนานุญเกียรติ.....

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....อ.สมเกียรติ.....

# # 4872616323 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: VEGETABLE OIL / BIODIESEL /TRANSESTERIFICATION / SUPERCRITICAL METHANOL

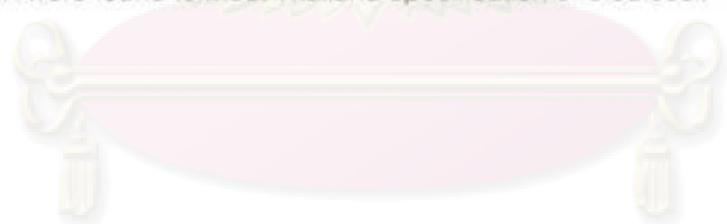
SUPAPORN SUTTIPUKDEE: EFFECTS OF CO-SOLVENTS ON BIODIESEL PRODUCTION IN

SUPERCRITICAL METHANOL. THESIS ADVISOR: ASSOC.PROF. SOMKIAT

NGAMPRASERTSITH PhD., THESIS CO-ADVISOR: ASSOC.PROF. KUNCHANA

BUNYAKIAT, 105 PP.

The main purpose of this work is to study the effect of co-solvents on biodiesel production from crude palm oil and olein palm oil in supercritical methanol in batch process. The experimental conditions were; molar ratio of vegetable oil to methanol 1:24-1:42, molar ratio of vegetable oil to co-solvent 1:6-1:24, reaction temperature of 280-350 °C, reaction time of 10-30 minutes and gauge pressure of 19-25 MPa. Optimization of transesterification process was carried out with respect to methyl ester content by 2<sup>3</sup> factorial design. It was found that THF had no significant effect on methyl ester content, while hexane improved methyl ester content and CO<sub>2</sub> could not reduce reaction temperature, pressure and molar ratio of vegetable oil to methanol. From the experimental results, the highest methyl ester content was obtained from the following conditions; molar ratio of vegetable oil to methanol 1:42, reaction temperature of 350 °C, reaction time of 20 minutes and gauge pressure of 25 MPa. Fuel properties of methyl ester produced at optimum condition were found to meet Thailand specification of biodiesel.



# ศูนย์วิทยทรัพยากร

## จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department.....Chemical Technology.....	Student's signature..... <i>Supaporn Suttipukdee</i>
Field of study.....Chemical Technology.....	Advisor's signature..... <i>Assoc. Prof. Somkiat Ngamprasertsith</i>
Academic year...2006.....	Co-Advisor's signature..... <i>K. Bunyakiat</i>

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ ภัฏจนา บุญเกียรติ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่กรุณาให้คำปรึกษา แนะนำการทำวิจัย ตลอดจนให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์ด้วยดียิ่ง รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ อาจารย์ ดร. ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย และอาจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ คำแนะนำ ในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและให้คำแนะนำต่างๆ ขอขอบคุณที่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ความช่วยเหลือ และเป็นกำลังใจจนกระทั่งทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วง

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา และผู้อยู่เบื้องหลังที่ได้ให้กำลังใจ ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือ และ ให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญรูป.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขอบเขตงานวิจัย.....	3
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	4
2.1.1 น้ำมันดีเซล.....	4
2.1.2 สมบัติของน้ำมันดีเซล.....	5
2.2 ไบโอดีเซล.....	5
2.2.1 วัตถุประสงค์สำหรับการผลิตไบโอดีเซล.....	6
2.2.2 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์.....	8
2.2.3 สมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์.....	9
2.2.4 วิธีการวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืช.....	10
2.2.5 สมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของไบโอดีเซล.....	11
2.3 การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงทดแทน.....	15
2.3.1 การใช้น้ำมันพืชเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลโดยตรง.....	15
2.4 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	20
2.4.1 วิธีผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	21
2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต.....	26

บทที่	หน้า	
2.6	เปรียบเทียบกระบวนการที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
2.7	มาตรฐานของไบโอดีเซล.....	34
2.7.1	ประโยชน์ในด้านสิ่งแวดล้อม.....	36
2.7.2	ประโยชน์ในด้านเศรษฐศาสตร์.....	36
2.7.3	ประโยชน์ในด้านสมรรถนะเครื่องยนต์.....	37
2.8	กลีเซอรอล.....	38
2.9	ของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	38
2.9.1	จุดวิกฤตและของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	39
2.9.2	สมบัติของของไหลที่ภาวะเหนือวิกฤต.....	41
2.10	ตัวทำละลายร่วม.....	44
2.11	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	46
3	เครื่องมือและวิธีการทดลอง.....	48
3.1	เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง.....	48
3.2	สารเคมีที่ใช้ในกาทดลอง.....	53
3.3	การออกแบบการทดลอง.....	54
3.4	ศึกษาผลของตัวแปรในการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของ น้ำมันพืชต่อเมทานอล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม อุณหภูมิ และเวลา.....	55
3.5	ศึกษาผลของความดัน.....	56
3.6	การดำเนินการทดลอง.....	56
3.6.1	ขั้นตอนการทดลอง.....	56
3.6.2	การวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของการผลิตไบโอดีเซล.....	57
3.7	การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์.....	57
4	ผลการทดลองและการอภิปรายผล.....	58
4.1	สมบัติของน้ำมันพืช.....	58
4.1.1	สมบัติทางกายภาพและเคมี.....	58
4.1.2	ชนิดและปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืชตัวอย่าง.....	59
4.1.3	สมบัติวิกฤตของตัวทำละลาย.....	60

บทที่	หน้า
4.2 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อความหนืดน้ำมันพืช.....	61
4.3 การเติมตัวทำละลายร่วมเข้าสู่ระบบ.....	63
4.3.1 ผลของการเติมเตตระไฮโดรฟูแรน.....	63
4.3.2 ผลของการเติมเฮกเซน.....	65
4.4 การทดลอง 2 <sup>4</sup> แฟกทอเรียลของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เตตระไฮโดรฟูแรน เป็นตัวทำละลายร่วม.....	66
4.5 การทดลอง 2 <sup>4</sup> แฟกทอเรียลของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เฮกเซนเป็นตัว ทำละลายร่วม.....	70
4.6 การผลิตไบโอดีเซลจากเติมและไม่เติมตัวทำละลายร่วม.....	74
4.7 ผลของอัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอล.....	76
4.8 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา.....	77
4.9 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา.....	79
4.10 ความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	80
4.11 ผลการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วม....	81
4.12 ผลการศึกษาสมบัติของเมทิลเอสเทอร์.....	83
4.13 เปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยที่ผ่านมา.....	85
5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	87
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	87
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	88
รายการอ้างอิง.....	89
ภาคผนวก.....	93
ภาคผนวก ก การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์.....	94
ภาคผนวก ข การหาชนิดและปริมาณเมทิลเอสเทอร์.....	98
ภาคผนวก ค การคำนวณสมบัติวิกฤตของน้ำมันพืช.....	100
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	113

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 ปริมาณการผลิตน้ำมันพืชของประเทศไทย (พินตัน).....	6
2.2 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของน้ำมันพืช.....	10
2.3 สารมาตรฐานสำหรับเลขซีเทน.....	14
2.4 ปัญหาและสาเหตุที่น่าจะเกิดขึ้นกับเครื่องยนต์เมื่อใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิง.....	17
2.5 ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลส์สบู ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	19
2.6 เปรียบเทียบระหว่างวิธีผลิตไบโอดีเซลที่ใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับวิธีที่ใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	25
2.7 เปรียบเทียบระหว่างวิธีการผลิตไบโอดีเซลแบบปกติกับวิธีที่ผลิตโดยใช้แอลกอฮอล์ในภาวะเหนือวิกฤต.....	33
2.8 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน DIN E 51606 ของประเทศเยอรมนี.....	34
2.9 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM D6751 ของประเทศสหรัฐอเมริกา.....	35
2.10 เปรียบเทียบผลการใช้ไบโอดีเซล 100% (B100) และน้ำมันดีเซลซึ่งผสมด้วยไบโอดีเซล 20% (B20).....	37
2.11 มลพิษในไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซล (จากน้ำมันเมล็ดเรพ).....	37
2.12 สมบัติของแก๊ส ของเหลวและของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	42
3.1 ภาพการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์.....	50
3.2 ภาพการวิเคราะห์ปริมาณเมทานอลและตัวทำละลายร่วม.....	51
3.3 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษของการทดลองเบื้องต้นสำหรับการศึกษาการผลิตไบโอดีเซล.....	54
3.4 การทดลองเบื้องต้นของการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต.....	55
4.1 สมบัติของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอิน.....	58
4.2 ความหนาแน่นของเมทานอลและน้ำมันพืชตัวอย่าง.....	59
4.3 ชนิดและองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืชตัวอย่าง.....	59
4.4 สมบัติวิกฤตของตัวทำละลาย.....	60
4.5 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อความหนืดของน้ำมันปาล์มดิบ.....	62
4.6 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อความหนืดของน้ำมันปาล์มโอเลอิน.....	62
4.7 การทดลอง 2 <sup>4</sup> แฟกทอเรียลของการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบซึ่งมี	

ตาราง	หน้า
เคตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม.....	67
4.8 การทดลอง 2 <sup>4</sup> แฟกทอเรียลของการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอินซึ่งมี เคตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม.....	68
4.9 ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในน้ำมันปาล์มดิบซึ่งมี เคตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม (A = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อ เมทานอล, B = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม, C = เวลา, D = อุณหภูมิ).....	69
4.10 ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในน้ำมันปาล์มโอเลอิน ซึ่งมีเคตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม (A = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืช ต่อเมทานอล, B = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม, C = เวลา, D = อุณหภูมิ).....	69
4.11 การทดลอง 2 <sup>4</sup> แฟกทอเรียลของการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบซึ่งมีเฮกเซน เป็นตัวทำละลายร่วม.....	71
4.12 การทดลอง 2 <sup>4</sup> แฟกทอเรียลของการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอินซึ่งมี เฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม.....	72
4.13 ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในน้ำมันปาล์มดิบ ซึ่งมี เฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม (A = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล, B = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม, C = เวลา, D = อุณหภูมิ).....	73
4.14 ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในน้ำมันปาล์มโอเลอิน ซึ่งมีเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม (A = อัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอล, B = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม, C = เวลา, D = อุณหภูมิ .....	73
4.15 การผลิตไบโอดีเซลจากเต็มและไม่เต็มเคตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม ที่ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:0 และ 1:6.....	74
4.16 การผลิตไบโอดีเซลจากเต็มและไม่เต็มเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม ที่อัตราส่วน โดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 350 องศา เซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:0 และ 1:6.....	74

ตาราง	หน้า
4.17 มาตรฐานน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล.....	84
4.18 สมบัติของเมทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม 1:6 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 20 นาที.....	85
4.19 การเปรียบเทียบผลการทดลองของงานวิจัยที่ผ่านมา.....	86
ค1 ค่า m และ n สำหรับน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันปาล์มโอเลอิน.....	104
ค2 ข้อมูลสำหรับคำนวณสูตรโมเลกุลของน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันปาล์มโอเลอิน.....	104
ค3 ค่าคงที่ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ในน้ำมันพืช.....	105
ค4 ผลการคำนวณสมบัติวิกฤตสำหรับน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันปาล์มโอเลอิน.....	105
ค5 สมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอิน.....	106



# ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญรูป

รูป		หน้า
2.1	ผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการกลั่นน้ำมันพืช, ผลิตภัณฑ์จากการทำ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชและการไพโรไลซิส.....	19
2.2	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	20
2.3	กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	22
2.4	ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน.....	23
2.5	กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	24
2.6	กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต.....	26
2.7	เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันฮาเซลนัทกับเมทานอล อัตราส่วนโดย โมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ที่ 1:41 อุณหภูมิต่างๆ กัน.....	27
2.8	เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ.....	27
2.9	เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมัน เมล็ดเรพต่อเมทานอลที่อัตราส่วนต่างๆ กัน.....	28
2.10	เปอร์เซ็นต์แอลคิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ.....	29
2.11	เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การแปรผันไปเป็นผลิตภัณฑ์ระหว่างการใช้เมทานอลและ เอทานอลในภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ.....	30
2.12	โครมาโทแกรมของแอลคิลเอสเทอร์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันเมล็ด เรพกับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ.....	31
2.13	แผนผังแสดงการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบส..	32
2.14	แผนผังแสดงการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
2.15	ความดัน-อุณหภูมิ ซึ่งแสดงจุดวิกฤตของสารบริสุทธิ์.....	39
2.16	ของไหลภาวะเหนือวิกฤต.....	40
2.17	การเปลี่ยนแปลงของของไหลในภาวะปกติไปเป็นของไหลในภาวะเหนือวิกฤต.....	41
2.18	การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์.....	42
2.19	การเปลี่ยนแปลงความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	43
2.20	การเปลี่ยนแปลงการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์.....	44
2.21	ผลกระทบของความดันที่มีต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริก.....	44
3.1	เครื่องปฏิกรณ์.....	48
3.2	เครื่องระเหยแบบหมุน.....	49

รูป	หน้า
3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Mass Spectroscopy VARIAN CP-3800).....	50
3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจำลองการกลั่น.....	51
3.5 เครื่อง Bomb Calorimeter model 1341.....	52
3.6 เครื่องวัดความหนืด.....	52
3.7 เครื่องวัดความถ่วงจำเพาะ.....	53
4.1 ตัวทำละลายร่วมต่อความหนืดของน้ำมันพืช ก.) น้ำมันปาล์มดิบ ข.) น้ำมันปาล์ม โอเลอิน ต่อตัวทำละลายร่วม.....	63
4.2 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ผลิตจากกระบวนการที่ไม่เติมเตตระ ไฮโดรฟูแรน.....	64
4.3 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ผลิตจากกระบวนการที่เติมเตตระไฮโดร ฟูแรน.....	64
4.4 โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ผสม.....	65
4.5 โครมาโทแกรมของตัวทำละลายที่แยกจากผลิตภัณฑ์จากกระบวนการที่เติมเต ตระไฮโดรฟูแรน.....	65
4.6 โครมาโทแกรมของตัวทำละลายที่แยกจากผลิตภัณฑ์จากกระบวนการที่เติมเฮก เซน.....	66
4.7 การผลิตไบโอดีเซลจากเดิมและไม่เติมตัวทำละลายร่วม ที่อัตราส่วนโดยโมลของ น้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:0 และ 1:6.....	75
4.8 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของ น้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล.....	76
4.9 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6 เวลา 30 นาที ความดัน 19 เมกะพาสคัล.....	77
4.10 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล.....	79
4.11 ผลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทา นอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6 เวลา 20 นาที	

รูป		หน้า
	อุณหภูมิจาก 350 องศาเซลเซียส .....	80
4.12	ผลของการเติมคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วมจากน้ำมันปาล์มดิบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:4.2 เวลา 20 นาที.....	82
4.13	ผลของการเติมคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วมจากน้ำมันปาล์มโอเลอิน ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:4.2 เวลา 20 นาที.....	82



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

จากสถานการณ์ปัจจุบัน ประเทศไทยมีความต้องการใช้น้ำมันเชื้อเพลิงในปริมาณมาก เฉพาะน้ำมันดีเซลใช้มากถึง 43 ล้านลิตรต่อวัน คิดเป็น 46.6 เพอร์เซ็นต์ (www.energy.go.th) ของปริมาณน้ำมันที่ใช้ภายในประเทศ มีสัดส่วนการใช้สูงกว่าน้ำมันเชื้อเพลิงชนิดอื่นๆ ราคาน้ำมันก็ปรับตัวสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง อีกทั้งความต้องการเสริมสร้างความมั่นคงในด้านพลังงานของประเทศ รวมถึงความต้องการลดมลพิษเพื่อให้สิ่งแวดล้อมดีขึ้น ทำให้มีหลายหน่วยงานได้ทำการวิจัยและพัฒนาวัตถุดิบภายในประเทศ เช่น น้ำมันพืชชนิดต่างๆ น้ำมันพืชใช้แล้ว ฯลฯ มาผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ใช้น้ำมันดีเซล เรียกว่า "ไบโอดีเซล"

ไบโอดีเซล คือ เชื้อเพลิงที่เกิดจากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (transesterification) ซึ่งเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ อาจมีหรือไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาก็ได้ ให้เป็นสารประกอบเอสเทอร์และกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมได้จากการผลิต ซึ่งสามารถใช้เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมอาหารและยาได้

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถเกิดขึ้นได้ที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิตั้งแต่ อุณหภูมิห้องถึงจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ แต่ต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดแรกที่ใช้คือ กรดแก่ ให้ผลได้ (yield) ผลิตภัณฑ์สูงมากแต่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานาน ต่อมามีการใช้เบสแก่ ทำให้ใช้เวลาน้อยลงมาก แต่เบสแก่มีสมบัติในการเลือกทำปฏิกิริยา (selectivity) ค่อนข้างต่ำ ประกอบกับน้ำมันพืชมีได้มีเพียงไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นสารตั้งต้นของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน เท่านั้น ยังประกอบด้วยกรดไขมันอิสระ และความชื้นเล็กน้อยซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (saponification reaction) กับเบสแก่ได้เกิดสบู่คาร์บอกซิเลต (carboxylates salt) หรือสบู่ ซึ่งมีสมบัติเป็นอิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier) หลังจากปฏิกิริยาทั้งหมดสิ้นสุด โดยทั่วไปจะแยกกลีเซอรอลออก โดยการปล่อยให้แยกชั้นและทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ด้วยการล้างน้ำแล้วปล่อยให้แยกชั้นเช่นกัน ซึ่งการแยกชั้นทั้งสองขั้นตอนเกิดบนหลักการเดียวกันคือ การไม่รวมตัวกันของสารมีขั้วและไม่ มีขั้ว ดังนั้นการมีสบู่อยู่ในระบบทำให้เกิดปัญหาการไม่แยกชั้นหรือใช้เวลานานในการแยกชั้นนาน เพื่อลดปัญหาดังกล่าว อาจแก้ไขโดยใช้น้ำมันพืชที่แห้งและ/หรือไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส นอกจากนี้ในขั้นตอนการล้าง โดยทั่วไปจะใช้น้ำในปริมาณเท่ากับผลิตภัณฑ์ ล้างประมาณ 2 - 3 ครั้ง ทำให้เกิดน้ำเสียที่มีกรดหรือเบส และไขมันออกจากกระบวนการเป็นจำนวนมาก

การนำเมทานอลมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันพืชในภาวะที่เมทานอลมีสภาพขั้วลดลงคือ ในภาวะเหนือวิกฤต (supercritical condition) ของไหลภาวะดังกล่าว เรียกว่า ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (supercritical fluid, SCF) มีสมบัติอยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลว และสภาพขั้วลดลงทำให้ปฏิกิริยาระหว่างสารที่มีสภาพขั้วต่างกันเกิดได้ง่ายขึ้น ซึ่งเมทานอลมีอุณหภูมิวิกฤต 239.6 องศาเซลเซียส ความดันวิกฤต 8.09 เมกะพาสคัล ผลงานวิจัยที่ใช้หลักการดังกล่าว คือใช้กระบวนการแบบแบตช์ในการผลิต (batch process) ซึ่งสามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้โดยไม่ต้องเร่งปฏิกิริยา ทำให้ลดปัญหาต่างๆ ที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ไม่ว่าจะเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ผลได้ผลิตภัณฑ์ และเวลาในการทำปฏิกิริยา การทำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้ให้บริสุทธิ์ใช้การระเหยเมทานอลที่เหลือจากปฏิกิริยาออกแล้วปล่อยให้เมทิลเอสเทอร์ และกลีเซอรอล แยกชั้นกัน ซึ่งใช้เวลาน้อยกว่าการล้างด้วยน้ำ และสามารถนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ได้ และได้มีการพัฒนากระบวนการดังกล่าวเป็นแบบต่อเนื่องในระดับห้องทดลอง (lab scale) ในประเทศไทยมีการวิจัยนำน้ำมันมะพร้าวและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ซึ่งเป็นน้ำมันพืชที่มีกำลังการผลิตสูงมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้ผลดี แต่เมื่อมีการขยายกำลังการผลิตเพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเชิงพาณิชย์กลับพบปัญหาเนื่องจากความหนืดของน้ำมันพืชทำให้เกิดปัญหาต่อระบบปั๊มแรงดันสูง แนวทางหนึ่งในการลดความหนืดคือ การเติมตัวทำละลาย ซึ่งจะช่วยให้ป้อนน้ำมันพืชในอัตราการใช้ที่สูงได้

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1.2.1 ศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอินในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบแบตช์

1.2.2 ศึกษาปัจจัยที่มีต่อผลได้และภาวะที่เหมาะสมในการใช้ตัวทำละลายร่วมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอินในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบแบตช์

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ได้ภาวะที่เหมาะสมในการใช้ตัวทำละลายร่วมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันปาล์มโอเลอินในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ในการผลิตแบบต่อเนื่อง

#### 1.4 ขอบเขตงานวิจัย

- 1.4.1 วิเคราะห์น้ำมันพืชที่ใช้เป็นวัตถุดิบและไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต
- 1.4.2 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเตอร์และภาวะที่เหมาะสมในการใช้ตัวทำละลายร่วมในการผลิตไบโอดีเซล

#### 1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.5.1 ค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
- 1.5.2 ศึกษาวิธีวิเคราะห์ร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเตอร์ กรดไขมันอิสระ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ด้วยเครื่อง GC
- 1.5.3 ศึกษาผลของปัจจัยที่มีต่อร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเตอร์ ประกอบด้วย
  - ความดัน 19 เมกะพาสคัล
  - อุณหภูมิ 280-350 องศาเซลเซียส
  - อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:24-1:42
  - อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6-1:24
  - เวลา 10-30 นาที
 และออกแบบการทดลองแบบ  $2^4$  แฟกทอเรียล
- 1.5.4 วิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ที่มีร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเตอร์ที่ได้จากภาวะที่เหมาะสม
- 1.5.5 วิเคราะห์ สรุปผล และเขียนวิทยานิพนธ์

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

## 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

น้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้ในปัจจุบันส่วนใหญ่ได้จากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดไป ราคาที่สูงขึ้นและมีความผันผวนตลอดเวลา ทำให้ประเทศที่ต้องพึ่งพาการนำเข้าน้ำมันต้องประสบกับความเดือดร้อน ส่งผลกระทบต่อภาคเศรษฐกิจและสังคม ดังนั้นจึงต้องหาแหล่งเชื้อเพลิงอื่นที่สามารถผลิตขึ้นใหม่ได้ทันกับความต้องการของมนุษย์มาทดแทน

เชื้อเพลิงชีวภาพเช่นไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงทดแทนที่กำลังได้รับความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากมีสมบัติทางเชื้อเพลิงใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล ไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงมีความสะอาดมากกว่าเพราะออกซิเจนในไบโอดีเซลทำให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์กว่า น้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม จึงมีแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์น้อยกว่า และเนื่องจากไบโอดีเซลไม่มีกำมะถันจึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และทำให้รมีเขม่าคาร์บอนน้อย ไม่ก่อให้เกิดการอุดตันของระบบไอเสีย ช่วยยืดอายุการทำงานของเครื่องยนต์ นอกจากนี้การใช้ไบโอดีเซลไม่เพิ่มแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ในชั้นบรรยากาศ และในระยะยาวจะลดการเกิดปรากฏการณ์เรือนกระจกด้วย ส่วนข้อดีของไบโอดีเซลในเชิงเศรษฐศาสตร์ก็คือ ช่วยพยุงราคาพืชผลทางการเกษตรและลดการพึ่งพาการนำเข้าน้ำมันจากต่างประเทศ

ในปัจจุบันหลายประเทศทั่วโลกได้พัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซล ทั้งในระดับครัวเรือน และเพื่อใช้ในระดับอุตสาหกรรม โดยเฉพาะในสหภาพยุโรปและสหรัฐอเมริกา มีการผลิตและจำหน่าย ซึ่งได้รับการยอมรับจากอุตสาหกรรมผู้ผลิตรถยนต์และผู้ค้าน้ำมัน สหภาพยุโรปได้กำหนดมาตรฐานไบโอดีเซล DIN EN 14214 และประเทศเยอรมนีได้กำหนดมาตรฐาน DIN E 51606 เพื่อใช้เป็นมาตรฐานไบโอดีเซล สหรัฐอเมริกาได้ประกาศใช้มาตรฐาน ASTM ไบโอดีเซลฉบับชั่วคราว หรือ ASTM PS 121-99 มาตั้งแต่ปี พ.ศ. 2542 และเมื่อเดือนธันวาคม พ.ศ. 2544 สหรัฐอเมริกาได้ประกาศใช้มาตรฐาน ASTM D 6751 เป็นมาตรฐานการซื้อขายไบโอดีเซลที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงในสหรัฐอเมริกา

## 2.1.1 น้ำมันดีเซล [ปราโมทย์ ไชยเวช, 2537]

เครื่องยนต์ดีเซลเป็นเครื่องยนต์แรงอัดสูงและจุดระเบิดเอง (High Compression, Self Ignition Engine) ซึ่งการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงเกิดขึ้นจากความร้อนจากแรงอัดสูงของอากาศในกระบอกสูบโดยไม่ต้องใช้หัวเทียน วงจรของเครื่องยนต์ประกอบด้วยขั้นตอนการส่งอากาศเข้าไปในห้องเผาไหม้ การอัดอากาศภายในกระบอกสูบ การฉีดเชื้อเพลิงเป็นฝอยเข้าไปซึ่งเผาไหม้ทันที

แก๊สจากการเผาไหม้ขยายตัว และปล่อยแก๊สจากการเผาไหม้ออกไป เครื่องยนต์ดีเซลมีหลายขนาด อาจแบ่งได้เป็น

1. ชนิดรอบต่ำ คือ น้อยกว่า 300 รอบต่อนาที ใช้สำหรับงานหนักต่อเนื่องโดยมีรอบคงที่ เช่น การขับเคลื่อนเรือเดินทะเล การผลิตกำลังไฟฟ้า เป็นต้น
2. ชนิดรอบปานกลาง คือ ระหว่าง 300-1,000 รอบต่อนาที ใช้สำหรับงานที่ค่อนข้างหนัก และรอบค่อนข้างคงที่ เช่น สถานีผลิตไฟฟ้า สถานีสูบน้ำ เป็นต้น
3. ชนิดรอบสูง คือ ตั้งแต่ 1,000 รอบต่อนาทีขึ้นไป ใช้สำหรับงานที่มีความเปลี่ยนแปลงบ่อยๆ และความเร็วเปลี่ยนไปมา มาก เช่น รถบรรทุกและรถไฟ เป็นต้น

### 2.1.2 สมบัติของน้ำมันดีเซล

ความต้องการพื้นฐานของน้ำมันดีเซล คือ ต้องจุดระเบิดได้เองโดยเร็ว และเผาไหม้ได้หมด ภายใต้ภาวะภายในห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ สามารถส่งถ่ายได้ด้วยอุปกรณ์การฉีดน้ำมัน และจะต้องเหมาะสมกับการส่งถ่ายจากโรกลั่นถึงถึงน้ำมันเครื่องยนต์ โดยไม่เสื่อมสภาพและไม่เกิดอันตรายต่อพื้นผิวที่มันสัมผัสอยู่

น้ำมันดีเซลเดิมเป็นน้ำมันที่ได้จากการกลั่นตรง จากการกลั่นน้ำมันดิบ แต่ในปัจจุบันเนื่องจากมีกระบวนการแตกตัวในโรงกลั่นหลายกระบวนการ จึงอาจมีน้ำมันส่วนที่ได้จากการแตกตัวผสมอยู่ เพื่อเพิ่มปริมาณให้สอดคล้องกับอุปสงค์ที่เพิ่มขึ้นตลอดเวลา โดยที่ราคายังถูกที่สุดอยู่

### 2.2 ไบโอดีเซล

การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลไม่ใช่แนวคิดใหม่ แต่มีการใช้มาตั้งแต่สมัยสงครามโลกครั้งที่ 2 ในขณะนั้น น้ำมันปิโตรเลียมยังมีราคาถูกและหาได้ง่าย ทำให้เชื้อเพลิงจากน้ำมันพืชไม่ได้รับความสนใจ ต่อมาเกิดวิกฤตการณ์ขาดแคลนน้ำมันในปี ค.ศ. 1971 เชื้อเพลิงจากน้ำมันพืชกลับมาได้รับความสนใจอีกครั้ง ทั้งนี้เพราะเป็นเชื้อเพลิงที่ได้จากแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่สามารถหาได้ตามท้องถิ่นนั้นๆ ในต่างประเทศมีการนำน้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันดอกทานตะวันและน้ำมันใช้แล้ว มาใช้ทดลองเดินเครื่องยนต์ สำหรับประเทศไทยได้เริ่มทำการวิจัยตั้งแต่ปี พ.ศ. 2524 โดยใช้น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันเมล็ดสบู่ดำ น้ำมันมะพร้าว และน้ำมันปาล์ม รวมถึงเอสเทอร์ของน้ำมันปาล์ม แต่เมื่อวิกฤตการณ์น้ำมันผ่านพ้นไป ความสนใจในการผลิตเชื้อเพลิงจากน้ำมันพืชก็ลดลง เป็นผลให้ข้อมูลการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงในประเทศไทยมีจำกัดจนกระทั่งเกิดวิกฤตการณ์น้ำมันขึ้นอีกครั้งเมื่อต้นปี พ.ศ. 2544

ไบโอดีเซลโดยทั่วไปคือ เชื้อเพลิงที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ เป็นน้ำมันที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล สามารถใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ต้องทำการปรับแต่งเครื่องยนต์ เป็นเชื้อเพลิงสะอาดเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์และไม่มีกำมะถัน

กับสารก่อมะเร็ง เป็นส่วนประกอบซึ่งส่งผลต่อสิ่งแวดล้อม และยังมีสมบัติบางอย่างเหนือกว่าน้ำมันดีเซล เช่น มีสมบัติในการหล่อลื่นสูง สามารถช่วยลดการสึกหรอของเครื่องยนต์และมีจุดวาบไฟสูง

### 2.2.1 วัตถุประสงค์สำหรับการผลิตไบโอดีเซล

น้ำมันพืชเป็นผลผลิตทางการเกษตรที่สามารถผลิตได้ในหลายประเทศ สำหรับประเทศไทยสามารถผลิตน้ำมันพืชได้หลายชนิดและมีกำลังการผลิตรวมกว่าหกล้านตันต่อปีซึ่งปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีรายงานปริมาณการผลิตที่สูงสุด รองลงมาคือ มะพร้าว

สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ได้รายงานปริมาณผลผลิตของพืชน้ำมัน แสดงดังตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ปริมาณการผลิตน้ำมันพืชของประเทศไทย (พันตัน) [สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร, <http://www.oae.go.th>]

พ.ศ.	ปาล์มน้ำมัน	มะพร้าว	ถั่วเหลือง	ถั่วลิสง	ละหุ่ง	งา
2538/2539	2254	2362	386	147	6	34
2539/2540	2611	2291	359	147	6	34
2540/2541	2578	2064	338	126	6	35
2541/2542	2523	2005	321	135	7	36
2542/2543	3413	2110	319	138	7	37
2543/2544	3343	1400	312	132	9	39
2544/2545	4097	1396	261	107	9	39
2545/2546	4001	1418	260	117	10	40
2546/2547	4903	1432	231	76	10	40
2547/2548	5182	1499	218	76	10	41
2548/2549	5003	ND	221	67	ND	ND
2549/2550	5658*	ND	227*	68*	ND	ND

\* ตัวเลขคาดการณ์

ND ไม่พบ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ปาล์มน้ำมัน (Palm oil)

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่ขึ้นในเขตร้อนชื้น ดังนั้นจึงเจริญเติบโตได้ดีในภาคใต้ของไทย และบริเวณที่ปลูกมากที่สุดอยู่ที่จังหวัดกระบี่ สุราษฎร์ธานี ชุมพร สตูลและตรัง ผลปาล์มมีส่วนที่ให้น้ำมันสองส่วน คือ เมล็ดใน (kernel) และเนื้อหุ้มเมล็ด น้ำมันเมล็ดในมีสมบัติคล้ายน้ำมันมะพร้าว คือ มีกรดลอริกสูง ส่วนน้ำมันปาล์มจากเนื้อหุ้มเมล็ดมีองค์ประกอบคล้ายน้ำมันหมู มีวิตามินเอ และอีสูงกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่น ผลปาล์มสุกมีเอนไซม์ที่ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระในตัวเองสูงอย่างรวดเร็ว ดังนั้นเมื่อปาล์มสุกตัดจากต้นต้องส่งโรงงานสกัดโดยเร็ว การสกัดน้ำมันปาล์มมีหลายวิธี มีทั้งสกัดจากปาล์มทั้งผล (เนื้อผลเมล็ด) สกัดเฉพาะเนื้อปาล์ม และสกัดจากเมล็ดใน โดยน้ำมันที่ได้จะมีสมบัติ และองค์ประกอบแตกต่างกัน น้ำมันจากเมล็ดในปาล์มมี 44-53 เปอร์เซ็นต์ ของเมล็ดปาล์มแห้ง มักนำมาใช้ทำสบู่ และผลิตภัณฑ์อาหาร เช่น มาร์การีน และเนย มีค่าไอโอดีนสูงกว่าน้ำมันมะพร้าว เพราะมีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวเป็นส่วนประกอบมากกว่าและมีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น caproic และ caprylic น้อยกว่าน้ำมันมะพร้าว จุดหลอมเหลวจะสูงกว่าน้ำมันมะพร้าว 2-3 องศาเซลเซียส น้ำมันเมล็ดในปาล์มประกอบด้วย ไตรกลีเซอไรด์ ชนิด trisaturated 63 เปอร์เซ็นต์ disaturated-monounsaturated 26 เปอร์เซ็นต์ และ monosaturated – diunsaturated 11 เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากค่าไอโอดีนสูงกว่าน้ำมันมะพร้าว เมื่อทำการเติมไฮโดรเจนทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพมากกว่า น้ำมันเมล็ดในปาล์มสามารถแยกออกเป็นส่วนที่เป็นของเหลวได้ โดยการกรองและกดด้วยความร้อน ส่วนที่เป็นของแข็งเรียกว่า สเตียร์นใช้ทำเนย ส่วนที่เป็นของเหลว เรียกว่า โอเลอิน ใช้ในการบริโภค และอุตสาหกรรมสบู่

## กรรมวิธีผลิตปาล์มดิบ

สำหรับกรรมวิธีผลิตปาล์มดิบทำได้ดังนี้

1. การนึ่งปาล์ม (sterilization) เพื่อหยุดการทำงานของเอนไซม์ที่เร่งการเกิดกรดไขมันอิสระ นอกจากนั้นแล้ว การนึ่งผลปาล์มจะช่วยให้ผลปาล์มหลุดออกจากก้านทะลายปาล์มได้ง่ายขึ้น และเนื้อปาล์มนุ่ม ง่ายต่อการบีบอัดน้ำมันออกด้วย
2. การแยกผลปาล์ม (bunch stripping) ขั้นตอนนี้จะทำการแยกผลปาล์มออกจากทะลายเปล่า ทะลายเปล่าที่แยกออกถูกส่งไปใช้เป็นเชื้อเพลิงต่อไป
3. การฉีกย่อยผลปาล์ม (digestion) เพื่อให้ผลปาล์มพร้อมต่อการสกัดน้ำมันออก
4. การสกัดน้ำมัน (pressing) เป็นการสกัดน้ำมันออกจากเปลือกนอกของผลปาล์ม
5. การกรอง
6. การกำจัดน้ำ น้ำมันที่ผ่านการกรองแล้ว จะถูกส่งผ่านเข้าเครื่องระเหยน้ำ ภายใต้ความดันต่ำกว่าบรรยากาศเพื่อกำจัดน้ำ และความชื้นในน้ำมัน เพื่อให้ น้ำมันมีอายุการเก็บรักษายาวนานขึ้น

7. การกลั่น เพื่อให้เป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ โดยวิธีการแยกกรดไขมันปาล์ม และโซปาล์มบริสุทธิ์ ส่วนชั้นหรือปาล์มสเตียอรินออก ส่วนน้ำมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการกลั่นแล้วจะได้เป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ส่วนใสหรือน้ำมันปาล์มโอเลอินใช้ในการบริโภค

## 2.2.2 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ [ศศิเกษม และคณะ, 2530]

### 1. ลิพิด (Lipid)

ลิพิดเป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทไขมันหรือมีลักษณะคล้ายไขมันซึ่งมีในพืช และสัตว์ โดยทั่วไปมีสมบัติไม่ละลายน้ำ แต่ละลายได้ดีในตัวทำละลายชนิดไม่มีขั้ว เช่น อีเทอร์ คลอโรฟอร์ม เบนซีน เฮกเซน ไดเอทิลอีเทอร์ และชนิดมีขั้วเล็กน้อย เช่น แอลกอฮอล์ และเอซิโตน เป็นต้น ไขมันเป็นส่วนประกอบหนึ่งของอาหาร เป็นสารอาหารที่ให้พลังงานสูง อาหารที่กินในแต่ละวันควรมีไขมันประมาณ 30 เปอร์เซ็นต์ ของพลังงานที่ได้รับทั้งหมด ไขมันช่วยละลายวิตามินบางชนิด ได้แก่ วิตามิน เอ ดี อี และเค ให้กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว ซึ่งเป็นกรดไขมันที่จำเป็นแก่ร่างกาย ได้แก่ กรดไลโนเลนิก กรดไลโนเลนิก และกรดอะราคิดิก ไขมันเป็นแหล่งสะสมอาหารของร่างกายอยู่ในเนื้อเยื่อไขมัน (adipose tissue) ได้มีผิวหนัง ซึ่งจะช่วยทำหน้าที่เป็นฉนวนป้องกันความร้อนและเย็นให้แก่ร่างกาย ลิพิดบางชนิดเป็นส่วนประกอบของเนื้อเยื่อประสาท

### 2. ไขมันและน้ำมัน

ไขมันและน้ำมันเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันกับกลีเซอรอล ไขมันจะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง ส่วนน้ำมันจะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง ไขมันและน้ำมันจะมีส่วนประกอบทางเคมีเหมือนกัน กรดไขมันที่มีไขมันและน้ำมันอาจเป็นชนิดเดียวกันทั้ง 3 โมเลกุลหรือคนละชนิดก็ได้ ไขมันหรือน้ำมันจากสัตว์มีกรดไขมันที่อิ่มตัวอยู่มากและมักเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง ไขมันและน้ำมันจากสัตว์ได้แก่ ไขมันในเนื้อสัตว์ ไขมันในไข่แดง ไขมันในนมและน้ำมันหมู ส่วนไขมันและน้ำมันจากพืชมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวอยู่มาก (ยกเว้นน้ำมันมะพร้าว) ได้แก่ น้ำมันรำ น้ำมันถั่ว น้ำมันมะกอก น้ำมันข้าวโพด น้ำมันดอกคำฝอยและน้ำมันดอกทานตะวัน เป็นต้น

### 3. กรดไขมัน

กรดไขมันเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีคาร์บอนอะตอมที่เกาะกันเป็นเส้นตรง กรดไขมันที่มีในธรรมชาติมักมีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นจำนวนคู่ กรดไขมันมี 2 ประเภทคือ กรดไขมันชนิดอิ่มตัวและชนิดไม่อิ่มตัว กรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวจะมีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอน 1 แห่งหรือ 2 แห่ง ไขมันและน้ำมันมีชนิดและปริมาณของกรดไขมันที่แตกต่างกัน เช่น ไข่วัว มีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวโมเลกุลยาวจำนวนมาก จึงมีจุดหลอมเหลวสูง ทำให้มีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิปกติ ส่วนน้ำมันมะพร้าวมีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวโมเลกุลสั้นจำนวนมาก มีกรดไขมันที่ไม่อิ่มตัวจำนวนน้อย จึงมี

จุดหลอมเหลวต่ำ อยู่ในสภาพของเหลวที่อุณหภูมิปกติ กรดไลโนเลอิก ( $C_{18}H_{32}O_2$ ) และไลโนเลนิก ( $C_{18}H_{30}O_2$ ) เรียกว่า กรดไขมันที่จำเป็นต่อร่างกาย (essential fatty acid) ซึ่งเป็นกรดไขมันที่ไม่สามารถสร้างขึ้นเองในร่างกายได้ จึงต้องได้รับจากอาหาร ส่วนกรดอะราคิไดนิก ( $C_{20}H_{40}O_2$ ) เป็นกรดไขมันที่จำเป็นต่อร่างกาย แต่สามารถสร้างขึ้นเองในร่างกายมนุษย์ได้ จากกรดไลโนเลอิก ซึ่งมีมากในน้ำมันข้าวโพด น้ำมันเมล็ดฝ้าย น้ำมันถั่วลิสงและน้ำมันถั่วเหลือง

น้ำมันพืชและไขมันสัตว์มีกรดไขมันชนิดต่างๆ กันเป็นองค์ประกอบ โดยมีปริมาณของกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างถึงร้อยละ 94-96 ของน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้สมบัติของน้ำมันแต่ละชนิดทั้งทางเคมีและทางกายภาพ แตกต่างกันไปตามสมบัติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบอยู่

น้ำมันพืชส่วนใหญ่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในกรดไขมันระหว่าง 12-18 อะตอมมีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวแตกต่างกัน ซึ่งทดสอบด้วยค่าไอโอดีน (Iodine value) น้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิ่มตัวในปริมาณสูงหรือมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวในปริมาณต่ำจะมีค่าไอโอดีนต่ำ และเมื่อมีปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวลดลงหรือมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูงขึ้นค่าไอโอดีนจะสูงขึ้นตามลำดับ

### 2.2.3 สมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ [คณะกรรมการอาหาร พลังงาน, 2545]

สมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์สรุปได้ดังนี้ คือ

1. การใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล น้ำมันพืชมีค่าความร้อนประมาณร้อยละ 83-85 ของน้ำมันดีเซล

2. น้ำมันพืชและไขมันสัตว์มีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลเป็น 10 เท่า ถ้าอุณหภูมิต่ำลง น้ำมันพืชจะยังมีความหนืดสูงขึ้นเป็นลำดับ จนเกิดเป็นไข เช่น น้ำมันปาล์มและน้ำมันมะพร้าว สำหรับน้ำมันมะพร้าว จะเริ่มเป็นไขที่อุณหภูมิ 24-26 องศาเซลเซียส และมีปริมาณไขถึงร้อยละ 36 ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการป้อนเชื้อเพลิงในบางพื้นที่และบางฤดูกาลที่มีอุณหภูมิต่ำ

3. น้ำมันพืชมีสมบัติที่ระเหยได้น้อยมาก (low volatility) ทำให้เมื่อป้อนเข้าสู่ห้องเผาไหม้ จะจุดระเบิดได้ช้ากว่าและมีกาการคาร์บอนหลงเหลือหลังการเผาไหม้มากกว่าน้ำมันดีเซล

เนื่องจากน้ำมันพืชมีสมบัติแตกต่างจากน้ำมันดีเซลมาก เมื่อใช้โดยตรงในเครื่องยนต์จึงจำเป็นต้องมีการดัดแปลงเครื่องยนต์ในส่วนของลูกสูบ ระบบหัวฉีดและห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ให้ใช้พลังงานความร้อนจากน้ำมันพืชเพื่อเปลี่ยนเป็นแรงบิดได้อย่างคุ้มค่า

## 2.2.4 วิธีการวิเคราะห์สมบัติเฉพาะทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืช [Formo, 1979]

การวิเคราะห์น้ำมันพืชที่นำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงนั้น อาจทำได้โดยใช้วิธีเดียวกับน้ำมันดีเซล ซึ่งการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของน้ำมันพืชแสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของน้ำมันพืช

Property	Symbol	Standard method	Unit
Iodine value	IV	AOCS Cd 1-25	g I <sub>2</sub> /g oil
Saponification value	SV	AOCS Cd 3b-73	mg KOH/ g oil
Acid value	AV	AOCS Cd 3-63	mg KOH/ g oil

ความหมายของค่าต่างๆ สามารถอธิบายได้พอสังเขปดังนี้

### 1. ค่าไอโอดีน (Iodine value)

ค่าไอโอดีน หมายถึง จำนวนกรัมของไอโอดีนที่ถูกทำปฏิกิริยาโดยน้ำมัน 100 กรัม ค่าไอโอดีนบ่งชี้ให้ทราบถึงความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันที่มีในน้ำมันพืช ซึ่งน้ำมันพืชที่มีความไม่อิ่มตัวสูงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ได้ เช่น ปฏิกิริยาการรวมตัวหรือถูกออกซิไดส์ได้จากออกซิเจนในอากาศ ซึ่งเป็นปัญหาในการเก็บรักษาและการใช้เป็นเชื้อเพลิง

### 2. ค่าสะพอนิฟิเคชัน (Saponification value)

ค่าสะพอนิฟิเคชัน หมายถึง จำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับน้ำมันหรือไขมัน 1 กรัม บ่งชี้ให้ทราบถึงขนาดหรือน้ำหนักของโมเลกุลของกรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบอยู่ในโมเลกุลของน้ำมันหรือไขมัน น้ำมันหรือไขมันที่โมเลกุลประกอบด้วยกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำหรือขนาดโมเลกุลเล็ก หรือมีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลน้อยจะมีค่าสะพอนิฟิเคชันสูง ในทางตรงกันข้าม น้ำมันหรือไขมันที่โมเลกุลประกอบด้วยกรดไขมันที่มีน้ำหนักโมเลกุลสูง หรือขนาดโมเลกุลใหญ่ หรือมีจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลมากจะมีค่าสะพอนิฟิเคชันต่ำ

### 3. ค่าของกรด (Acid value)

ค่าของกรด เป็นจำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่ทำให้กรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในไขมัน 1 กรัม สะเทินพอดี กรดไขมันอิสระที่มีในน้ำมัน เนื่องมาจากการสลายตัวของไตรกลีเซอไรด์ทางเคมีหรือโดยการกระทำของแบคทีเรีย ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ว่าไตรกลีเซอไรด์ที่มีอยู่ในน้ำมันหรือไขมันถูกทำลายด้วยเอนไซม์ไลเปสเป็นกรดไขมันอิสระมากน้อยเพียงใด ถ้าค่าสูงแสดงว่าไตรกลีเซอไรด์ถูกทำลายได้เป็นกรดไขมันอิสระมาก

### 2.2.5 สมบัติในการเป็นเชื้อเพลิงของไบโอดีเซล [Song et al., 2000]

ไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ มีความหนืดใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลและมีความคงตัว ความหนืดเปลี่ยนแปลงน้อยมากเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยนแปลง จุดวาบไฟมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้มีความปลอดภัยในการใช้งาน และการขนส่ง ส่วนค่าซีเทนที่เป็นค่าดัชนี บอกถึงสมบัติการจุดติดไฟของไบโอดีเซล ยังมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลด้วย

ค่าต่างๆ เหล่านี้มีความหมายและผลต่อการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง ซึ่งสามารถอธิบายได้พอสังเขปดังนี้

#### 1. ค่าเกี่ยวกับการระเหย (Volatility)

##### ก. อุณหภูมิการกลั่น

อุณหภูมิการกลั่น คือ ความสามารถในการระเหยของน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งวัดโดยการกลั่นวิธีทดสอบ คือ ทำให้เชื้อเพลิงกลายเป็นไอแล้วจุดบันทึกอุณหภูมิของไอเชื้อเพลิงสำหรับแต่ละเปอร์เซ็นต์ของน้ำมัน สมบัติข้อนี้มีความสำคัญต่อการทำงานของเครื่องยนต์ดีเซล โดยเฉพาะในเครื่องยนต์รอบปานกลางและรอบสูง การใช้เชื้อเพลิงที่ระเหยง่ายเกินไปจะทำให้กำล้ง และประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ลดลง เนื่องจากอาจเกิด vapour lock ในระบบเชื้อเพลิง หรือหยดน้ำมันเชื้อเพลิงที่ถูกฉีดออกจากหัวฉีดไม่สามารถที่จะไปไกลได้เท่าที่ควร โดยทั่วไปช่วงการกลั่นของน้ำมันควรต่ำสุด โดยไม่ทำให้สมบัติทางด้านจุดวาบไฟ การลุกติดไฟ ค่าความร้อน ตลอดจนความใสเปลี่ยนแปลง การระเหย และช่วงจุดเดือดที่เหมาะสมจะช่วยให้เครื่องยนต์ติดง่ายไม่เกิดเขม่าเกิดควันจากท่อไอเสียน้อย เครื่องยนต์มีกำล้ง และประหยัดเชื้อเพลิง

##### ข. จุดวาบไฟ (Flash point)

จุดวาบไฟ คือ อุณหภูมิที่น้ำมันดีเซลได้รับความร้อนแล้วสามารถทำให้เกิดของผสมระหว่างอากาศ และไอของน้ำมันเหนือของเหลวแล้วติดไฟได้เมื่อมีประกายไฟเพียงเล็กน้อย ซึ่งจุดวาบไฟเป็นค่าที่บอกถึง ความปลอดภัยในการเก็บรักษา มีความสำคัญในด้านอันตรายจากอัคคีภัยในการขนส่ง และการใช้งานเท่านั้น แต่ไม่มีความสำคัญโดยตรงต่อการเผาไหม้ และประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ นอกจากนี้ยังใช้จุดวาบไฟสำหรับตรวจสอบหากน้ำมันชนิดเบาเจือปนอยู่ ซึ่งโดยมากค่ามาตรฐานจะมีค่าต่ำสุดในช่วง 38-52 องศาเซลเซียส

##### ค. ค่าความร้อนขั้นสูง (Higher heating value)

ค่าความร้อนขั้นสูง คือ ปริมาณความร้อนที่เชื้อเพลิงปลดปล่อยออกมาเมื่อมีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งค่าความร้อนจะรวมความร้อนจากการควบแน่นไอน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาและความชื้นของเชื้อเพลิงด้วย ค่านี้แสดงถึงพลังงานสูงสุดของเครื่องยนต์ที่สามารถเป็นไปในทางทฤษฎี เนื่องจากในเครื่องยนต์จริงต้องมีการสูญเสียไม่ว่าจากแรงเสียดทาน การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์

หรืออื่นๆ โดยทั่วไปค่านี้จะนิยามวัดด้วยมาตรฐาน ASTM D 4809 สำหรับน้ำมันดีเซลที่ใช้ในการขนส่งและตามมาตรฐาน ASTM D 4868 สำหรับน้ำมันดีเซลที่ใช้กับเครื่องจักรในโรงงานจะมีค่าความร้อนชั้นสูงประมาณ 13400-14800 Btu/gal

## 2. ค่าเกี่ยวกับการไหล (Fluidity)

### ก. ค่าความหนืด (Viscosity)

ค่าความหนืดเป็นค่าแสดงความต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง เนื่องจากการเคลื่อนที่ของของไหล ซึ่งเกิดจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล ดังนั้นน้ำมันที่มีค่าความหนืดสูงจึงมีความต้านทานการไหลมากกว่าน้ำมันที่มีค่าความหนืดต่ำ ความหนืดจะมีหน่วยเป็นพอยส์ (poise, P) ซึ่งมีค่าเท่ากับแรงที่ใช้เคลื่อนของไหลขนาดพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที สำหรับความหนืดไคเนเมติก (kinematic viscosity) คือ อัตราส่วนระหว่างความหนืดต่อความหนาแน่นซึ่งมีหน่วยเป็นสโตก (stoke, St) ค่าความหนืดทั้งสองนิยมนิยามงานเป็นเซนติพอยส์ (cP) และเซนติสโตก (cSt) ในหน่วย SI ดังสมการที่ 2.1

$$cP = cSt \times \text{Density of the fluid} \quad (2.1)$$

การวัดค่าความหนืดที่ใช้กันอย่างกว้างขวางตามมาตรฐาน ASTM D 445 ซึ่งใช้การจับเวลาที่ของไหลปริมาตรคงที่ค่าหนึ่งให้ไหลผ่านช่องเล็กๆ (capillary) ด้วยแรงโน้มถ่วง ณ อุณหภูมิคงที่สำหรับน้ำมันดีเซลความหนืดเป็นสมบัติที่สำคัญ เนื่องจากการฉีดน้ำมันที่มีความหนืดสูงจะได้น้ำมันที่มีขนาดใหญ่จนไม่สามารถเผาไหม้ได้หมดในการจุดระเบิดแต่ละครั้งซึ่งจะทำให้เกิดคาร์บอนสะสมจนกระบอกสูบเกิดความเสียหายโดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำซึ่งความหนืดจะมีค่าสูง สำหรับค่าความหนืดตามมาตรฐาน ASTM D 975-91 สำหรับเครื่องยนต์ดีเซลทั่วไปมีค่า 1.3-4.1 เซนติสโตก และ 5.5-24 เซนติสโตก สำหรับเครื่องยนต์รอบต่ำ

### ข. จุดเริ่มไหล (Pour point)

จุดเริ่มไหลเป็นค่าที่เกี่ยวข้องกับปริมาณไซของน้ำมันดีเซลเช่นเดียวกับจุดเกิดหมอก แต่จะวัดความสามารถในการไหลในการวัดแทน ซึ่งตามมาตรฐานกำหนดว่า จุดเริ่มไหลคือ อุณหภูมิต่ำกว่าจุดเกิดหมอกประมาณ 5-11 องศาเซลเซียส ซึ่งจุดเกิดหมอกและจุดเริ่มไหลเป็นสมบัติทางเชื้อเพลิงที่สำคัญสำหรับน้ำมันดีเซลที่ต้องการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำหรือในประเทศเมืองหนาว

### ค. จุดเกิดหมอก (Cloud point)

จุดเกิดหมอก คือ อุณหภูมิที่ไซของน้ำมันดีเซลรวมตัวจนสามารถมองเห็นเป็นกลุ่มคล้ายหมอกได้ ซึ่งอาจอุดตันไส้กรองของน้ำมันได้ สำคัญมากในเขตหนาว สำหรับประเทศไทยไม่มีข้อกำหนดนี้ ทำได้โดยการใส่น้ำมันดีเซลไว้ในภาชนะใสแล้วลดอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่จนสามารถ

มองเห็นกลุ่มหมอกได้ซึ่งทำให้มีความคลาดเคลื่อนจากผู้ทดลองสูง โดยทั่วไปจุดเกิดหมอกจะมีค่าประมาณ 10 – (-)20 องศาเซลเซียส

จุดเกิดหมอกและจุดเริ่มไหลเป็นสมบัติทางเชื้อเพลิงที่สำคัญสำหรับน้ำมันดีเซลที่ต้องการใช้งานที่อุณหภูมิต่ำ หรือในประเทศเมืองหนาว เนื่องจากที่อุณหภูมิต่ำองค์ประกอบของพาราฟินของน้ำมันดีเซลอาจแยกออกเป็นไข ซึ่งจะอุดตันทางเดินของน้ำมันเชื้อเพลิงและหม้อกรองเชื้อเพลิง ทำให้เครื่องยนต์ผิดปกติและดับในที่สุด ซึ่งขึ้นอยู่กับแหล่งน้ำมันดิบและอุณหภูมิการกลั่นของน้ำมันนั้น

#### ง. ความหนาแน่น (Density)

ความหนาแน่นเป็นค่าที่บอกถึงน้ำหนักของเชื้อเพลิงต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรที่อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งจะมีผลต่อประสิทธิภาพของเครื่องยนต์โดยตรง กล่าวคือ การฉีดเชื้อเพลิงในแต่ละครั้งเครื่องยนต์จะวัดค่าในรูปของปริมาตร ดังนั้นเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะให้กำลังและโอกาสที่จะเกิดควันได้มากกว่า เนื่องจากมีมวลของเชื้อเพลิงที่เผาไหม้มากกว่า โดยทั่วไปความหนาแน่นที่ยอมรับได้จะมีค่าระหว่าง 0.80-0.86 กรัม/มิลลิลิตร

ความหนาแน่นอาจอยู่ในรูปความถ่วงจำเพาะ API สำหรับน้ำซึ่งมีความหนาแน่นเท่ากับ 1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จะมีองศา API เท่ากับ 10.0 องศา ซึ่งจะเห็นว่าหากค่าความถ่วงจำเพาะมีค่าสูงจะทำให้ความถ่วงจำเพาะ API มีค่าต่ำทำให้ความถ่วงจำเพาะ API นิยมใช้วัดความหนาแน่นของของเหลวที่เบากว่าน้ำ

### 3. ค่าเกี่ยวกับความสะอาด

#### ก. สี (Color)

น้ำมันดีเซลปกติจะมีสีชาอ่อนเพื่อป้องกันการปลอมปน จึงมีข้อกำหนดให้น้ำมันดีเซลหมุนเร็วมีสีไม่เกิน 2.0 ส่วนน้ำมันดีเซลหมุนช้าให้มีสีเข้มมาก คือ 4.5-7.5

#### ข. ปริมาณคาร์บอนคงเหลือและปริมาณเถ้า (Carbon residue and Ash content)

ปริมาณคาร์บอนคงเหลือและปริมาณเถ้าเป็นค่าที่บอกถึง สารเหลืออยู่หลังจากการเผาไหม้ในรูปของกากคาร์บอนและสารอนินทรีย์ตามลำดับ

#### ค. ปริมาณกำมะถัน (Sulfur content)

ปริมาณกำมะถันส่วนใหญ่จะบอกเป็นร้อยละโดยน้ำหนักของกำมะถันในน้ำมันดีเซล ซึ่งปริมาณกำมะถันที่สูงเกินไปจะทำให้ประสิทธิภาพของสารหล่อลื่นเพิ่มขึ้น และมีการปล่อยแก๊ส  $SO_x$  ( $SO_2$  และ  $SO_3$ ) มาก ซึ่งแก๊สดังกล่าวนอกจากจะเป็นมลพิษแล้วยังทำให้เกิดการกัดกร่อน

และเหนียวทำให้เกิดคราบคาร์บอนในกระบอกสูบอีกด้วย ดังนั้นในปัจจุบันปริมาณกำมะถันจึงถูกกำหนดให้มีค่าสูงไม่เกินร้อยละ 0.05

ง. ค่าอื่นๆ เช่น ค่าเก่า ปริมาณน้ำ จัดเป็นข้อกำหนดเพิ่มเติมในด้านความสะอาด

#### 4. คุณภาพการจุดติดไฟ (Ignition Quality)

การจุดระเบิดหรือติดไฟได้เองจะเร็วหรือช้าขึ้นกับประเภทของไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในน้ำมัน โดยพาราฟินติดไฟได้เร็วที่สุดตรงกันข้าม พวกแอโรแมติกจะติดไฟได้ช้า โดยเฉพาะแอโรแมติกที่มีจำนวนวงแหวนมาก การวัดจึงใช้ไฮโดรคาร์บอนสองประเภทดังกล่าวเป็นหลักเรียกว่า ค่าซีเทน

##### ก. ค่าซีเทน (Cetane number)

ค่าซีเทน คือ ค่าที่บอกถึงคุณภาพของการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงโดยจะใช้อุณหภูมิติดไฟได้เอง (Auto-ignition Temperature, AIT) ของน้ำมันเป็นตัววัด ซึ่งอุณหภูมินี้เป็นอุณหภูมิที่เชื้อเพลิงสามารถลุกไหม้ได้เองในบรรยากาศที่ปราศจากประกายไฟ เนื่องจากเครื่องยนต์ดีเซลใช้หลักการ จุดระเบิดด้วยการอัดอากาศให้มีอุณหภูมิสูงจนเชื้อเพลิงสามารถจุดระเบิดได้เองแทนการจุดระเบิดด้วยหัวเทียน ทำให้ค่านี้มีความสำคัญต่อน้ำมันดีเซล โดยเลขซีเทนจะมีสารอ้างอิงมาตรฐาน แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 สารมาตรฐานสำหรับเลขซีเทน [Song, 2000]

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

สำหรับซีเทน (Cetane) และ 1-เมทิลแนฟทาซีน (1-methylnaphthalene) เป็นสารมาตรฐานดั้งเดิม ซึ่งเลขซีเทนมีค่าเท่ากับร้อยละโดยปริมาตรของซีเทนที่ละลายในเมทิลแนฟทาซีน และให้สมบัติการเผาไหม้เหมือนกับน้ำมันที่มีเลขซีเทนเท่ากัน แต่เนื่องจากเมทิลแนฟทาซีนบริสุทธิ์สลายตัวง่ายระหว่างการเก็บรักษา เนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน จึงได้กำหนดสารมาตรฐานใหม่คือ เฮปตะเมทิลโนเนน (Heptamethylnonane) ซึ่งมีเลขซีเทนเท่ากับ 15 และเลขซีเทน (CN) จะมีค่าตามสมการ

$$\text{Cetane no.} = \text{vol\% of cetane} + (0.15)(\text{vol\% of Heptamethylnonane}) \quad (2.2)$$

โดยทั่วไปน้ำมันดีเซลมีองค์ประกอบเป็นสารไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดผสมกันซึ่งอุณหภูมิติดไฟได้เองของสารประกอบต่างๆ มีค่าตามลำดับดังนี้ สารประกอบแอโรแมติก < สารประกอบ

แอลเคนไซกิ้ง < สารประกอบแอลเคนแบบวง < สารประกอบแอลเคนไซตรง โดยลำดับดังกล่าว ตรงข้ามกับกรณีของค่าซีเทน

สำหรับสารที่มีค่าซีเทนต่ำทำให้การจุดระเบิดล่าช้า เนื่องจากเชื้อเพลิงต้องดูดความร้อนในปริมาณมากจนสามารถจุดระเบิดได้เอง ทำให้เชื้อเพลิงบางส่วนไม่ถูกเผาไหม้ ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดการสะสม และจุดระเบิดพร้อมกันทีเดียว ส่งผลให้ความดันภายในกระบอกสูบเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว และเครื่องยนต์หยุดชักเนื่องจากเสียดังหวัะ ในทางตรงข้ามน้ำมันดีเซลมีเลขซีเทนสูงมากทำให้เครื่องยนต์มีกำลังต่ำเกินไป และยังทำได้ยากอีกด้วย ดังนั้นค่ามาตรฐานของเลขซีเทนจึงมักกำหนดเฉพาะค่าต่ำสุดเท่านั้น ซึ่งมีค่าประมาณ 45

### ข. ดัชนีซีเทน

เนื่องจากการวัดค่าซีเทนจำเป็นต้องใช้เครื่องยนต์ และเสียเวลามากจึงใช้วิธีคำนวณ (Calculated Index Formula) แทน ซึ่งประมาณค่าจากค่าความถ่วงจำเพาะและช่วงอุณหภูมิการกลั่นที่ 50 เปอร์เซ็นต์ ค่าที่ได้เรียกดัชนีซีเทน มีค่าใกล้เคียงกับค่าซีเทนมาก สามารถใช้แทนกันได้

## 2.3 การใช้้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงทดแทน [Fangrui et al., 1999]

### 2.3.1 การใช้น้ำมันพืชเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลโดยตรง

การใช้ไขมันและน้ำมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์ เป็นแหล่งทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลโดยตรง มักจะใช้น้ำมันพืชเท่านั้น เนื่องจากมีสมบัติที่สัมพันธ์กับการเป็นแหล่งเชื้อเพลิงที่ดี และเหมาะสมกว่าไขมันสัตว์ มีประสิทธิภาพการใช้งานทดแทนสูงกว่า นอกจากนี้แล้วไขมันสัตว์มีจุดหลอมเหลวสูงกว่า และมีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้องซึ่งเป็นอุปสรรคสำคัญในการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงดีเซล เพราะจะทำให้เกิดความยุ่งยากในการเตรียมไขมันสัตว์สำหรับการใช้งานโดยตรง

ปัญหาหลักของการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง คือ ความหนืด ซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลประมาณ 10-20 เท่า ซึ่งการแก้ปัญหาดังกล่าวอาจทำได้โดยวิธีการ ดังต่อไปนี้

1. การเจือจางน้ำมันพืช
2. การทำเป็นของผสมไมโครอิมัลชัน
3. การแตกตัวของน้ำมันพืชด้วยความร้อน
4. การแตกตัวของสบู่ของน้ำมันพืชด้วยความร้อน

#### การเจือจางน้ำมันพืช (Diluting)

การเจือจางหรือการผสมตามส่วนของน้ำมันพืชสามารถนำมาละลายเข้ากันได้กับของเหลวบางชนิดเท่านั้น เช่น น้ำมันเชื้อเพลิงดีเซล ตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอน และแอลกอฮอล์ที่มี

สายใช้คาร์บอนสั้น ๆ เช่น Ziejewski และคณะ (1986) มีการศึกษาเกี่ยวกับการเจือจางของน้ำมัน คอกทานตะวันโดยใช้น้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลเป็นตัวทำละลายในอัตราส่วน 1:3 โดยปริมาตร และ ความหนืดที่ได้มีค่าเท่ากับ 4.88 เซนติสโตก ที่ 40 องศาเซลเซียส ในขณะที่มาตรฐาน ASTM มีค่า เท่ากับ 4.0 เซนติสโตก ที่ 40 องศาเซลเซียส ซึ่งของผสมดังกล่าวมีสมบัติไม่เหมาะสมกับเครื่อง ยนต์แบบ Direct injection ซึ่งเป็นเครื่องยนต์ที่ใช้กับรถยนต์ สำหรับการใช้เป็นระยะเวลาาน เนื่องจากจุดเดือดของตัวทำละลายต่ำกว่าน้ำมันพืชมาก ทำให้มีการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงผสมไม่ หมด ทำให้เกิดการสะสมของคราบคาร์บอน ซึ่งเมื่อทดสอบกับเครื่องยนต์พบว่าเชื้อเพลิงชนิดนี้ทำ ให้เกิดคราบเขม่าที่หัวฉีด และแหวนลูกสูบมาก และอาจมีปัญหาหลังจากการนำไปใช้ต่างๆ มาก มายแสดงดังตารางที่ 2.4

Ali และ Hanna (1994) ศึกษาผลของเอทานอลผสมเพื่อลดความหนืดของเมทิลเอสเทอร์ ของไขมันวัว ซึ่งความหนืดของไฮเอสเทอร์มีค่า 5.5 mPa.s ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส และที่ อุณหภูมิเดียวกันน้ำมันดีเซลเบอร์ 2 มีค่าความหนืด 2.4 mPa.s จึงได้เติมเอทานอลไปไฮเอสเทอร์ ในสัดส่วน 35 เปอร์เซ็นต์ โดยปริมาตรเพื่อทำให้ความหนืดลดลงเป็น 2.4 mPa.s และพบว่า จาก เอทานอลที่เติมไปนั้น ค่าซีเทนของไฮเอสเทอร์-เอทานอล-น้ำมันดีเซลมีค่า 62.5 เทียบกับน้ำมัน ดีเซลเบอร์ 2 ที่มีค่าซีเทนเป็น 44

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.4 ปัญหาและสาเหตุที่น่าจะเกิดขึ้นกับเครื่องยนต์เมื่อใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิง  
[Harwood,1984]

ปัญหาที่เกิดขึ้น	สาเหตุอาจมาจาก
<u>ปัญหาที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ในระยะสั้น</u>	
การติดเครื่องที่ภาวะอากาศหนาวเย็น	น้ำมันพืชมีความหนืดสูง มีค่าซีเทนและค่าจุดวาบไฟ (flash point) ที่ต่ำ
การอุดตันและเกิดยางเหนียวของไส้กรองน้ำมันและหัวฉีด	ยางเหนียว(คือ phosphatide) ที่มีตามธรรมชาติในน้ำมันพืช
เครื่องยนต์ดับ	ค่าซีเทนที่ต่ำมากในน้ำมันพืชบางชนิด
<u>ปัญหาที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ในระยะยาว</u>	
การเกิดตะกอนที่มาจากกาเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของหัวฉีดที่กระบอกสูบ	ความหนืดที่สูงของน้ำมันพืช การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิงและการเผาไหม้ที่ไม่ดีนักในบางส่วนของน้ำมันพืช
เกิดคราบเขม่าที่กระบอกสูบ	ความหนืดที่สูงของน้ำมันพืช การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิงและการเผาไหม้ที่ไม่ดีนักในบางส่วนของน้ำมันพืช
การเสื่อมสภาพของน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์	การเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของน้ำมันพืชไม่อิมิตัวละมในข้อเหวี่ยงใต้ห้องเครื่องยนต์

#### การทำเป็นของผสมไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

ไมโครอิมัลชันเป็นอีกวิธีหนึ่งในการแก้ปัญหาความหนืดของน้ำมัน ซึ่งของเหลวสองชนิดที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันให้ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ได้สารคอลลอยด์ที่เสถียร มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1-150 มิลลิเมตร มีองค์ประกอบเป็น น้ำมันพืช แอลกอฮอล์ สารลดแรงตึงผิว และสารเพิ่มค่าซีเทน (cetane improver) [Schuchardt et al.,1998]

รูปแบบทางกลศาสตร์ของไมโครอิมัลชันแตกต่างกันที่การเกิดไมโครอิมัลชัน เสถียรภาพของอิมัลชันวัดได้จากพลังงานที่วัดเข้าไป ชนิดและปริมาณของอิมัลซิไฟเออร์ จะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการ

Goering และคณะ (1982) ศึกษาการเตรียมน้ำมันผสมที่มีลักษณะใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลเบอร์ 2 แม้ว่าน้ำมันผสมนี้จะมีเลขซีเทนต่ำกว่าไมโครอิมัลชัน แต่เชื้อเพลิงผสมที่มีน้ำมันพืชอยู่มีความหนืดต่ำ การทำไมโครอิมัลชัน จะให้เลขซีเทน และค่าความร้อนต่ำ เมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซลเบอร์ 2

แม้ไมโครอิมัลชันจะสามารถแก้ปัญหาเรื่องความหนืด และใช้กับเครื่องยนต์ได้ดี แต่ก็ยังไม่สามารถหลีกเลี่ยงปัญหาที่เกิดขึ้นเช่น การเกิดเขม่าเกาะเครื่องยนต์เป็นจำนวนมาก เกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์และทำให้น้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์มีความหนืดเพิ่มขึ้น [Ziejewski et al., 1984]

#### การแตกตัวน้ำมันพืชด้วยความร้อน (Pyrolysis or Thermal cracking)

ไพโรไลซิสเป็นการเปลี่ยนสารหนึ่งไปเป็นสารอื่นๆ มากกว่าหนึ่งสารโดยให้ความร้อนที่อับอากาศ [Fangrui et al., 1999] หรือมีตัวเร่งปฏิกิริยาช่วยทำให้น้ำมันที่มีโมเลกุลใหญ่แตกเป็นโมเลกุลที่เล็กลง เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอน กรดคาร์บอนิก และสารประกอบเอโรแมติก [Srivastava et al., 2000]

ข้อดีของวิธีนี้คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีลักษณะทางเคมีคล้ายคลึงกับน้ำมันปิโตรเลียม และน้ำมันดีเซล แต่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนี้ต้องใช้อุปกรณ์ที่มีราคาค่อนข้างสูงประกอบด้วยต้องใช้อุณหภูมิสูงมากในการทำปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานเป็นอย่างมาก

#### การแตกตัวสบู่ของน้ำมันพืชด้วยความร้อน

การทำน้ำมันพืชให้เป็นสบู่ก่อนแตกโมเลกุลด้วยความร้อนจะช่วยลดขนาดโมเลกุลของน้ำมันพืชลง ซึ่งส่งผลให้พลังงานที่ใช้ในการแตกตัวน้อยกว่าการแตกตัวของน้ำมันพืชโดยตรง เนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดสบู่สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิต่ำและความดันไม่สูงมาก

จากการค้นคว้าพบว่าการแตกตัวของสบู่ 68 กิโลกรัมจะให้ผลิตภัณฑ์เหลวประมาณ 50 ลิตร ซึ่งเมื่อนำไปกลั่นแยกแล้วจะได้ผลิตภัณฑ์หลัก เป็นน้ำมันดีเซล และน้ำมันก๊าดรวมกับน้ำมันเบนซินอีกเล็กน้อย ซึ่งกระบวนการเป็นไปตามสมการที่ 2.3 และ 2.4 ตามลำดับ

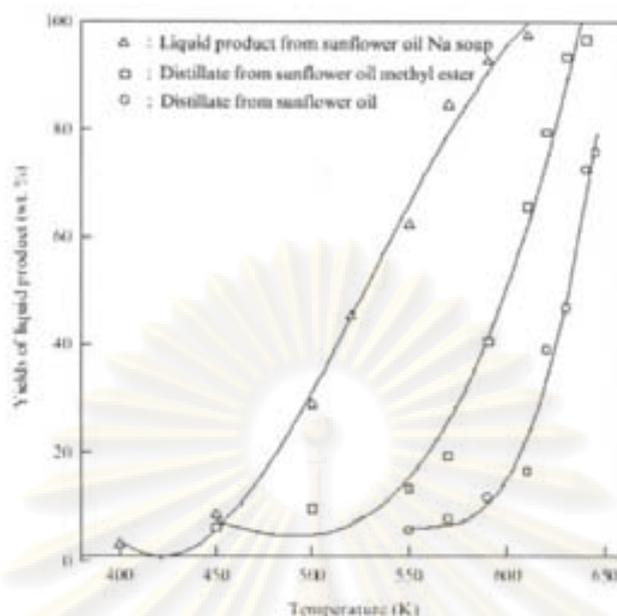
#### สะพอนิฟิเคชัน (Saponification)



#### การแตกตัวสบู่ (Soap pyrolysis or decarboxylation)



สำหรับผลิตภัณฑ์จากกระบวนการนี้สัมพันธ์กับอุณหภูมิและปัจจัยอื่นเช่นเดียวกับการไพโรไลสน้ำมันพืชโดยตรงแสดงดังตารางที่ 2.5 ร้อยละผลิตภัณฑ์มีค่าใกล้เคียงกันสำหรับน้ำมันพืชแต่ละชนิดเช่นเดียวกับการไพโรไลสน้ำมันพืชโดยตรง



รูปที่ 2.1 ผลได้ของผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการกลั่นน้ำมันพืช, ผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชและการไพโรไลส์สบู่ [Badal et al., 1996]

จากรูปที่ 2.1 และตารางที่ 2.5 ผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการกลั่นน้ำมันพืช การไพโรไลส์สบู่ และผลิตภัณฑ์จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืช (กล่าวในหัวข้อถัดไป) ให้เส้นโค้งการกลั่นแตกต่างกัน โดยผลิตภัณฑ์ของเหลวจากการไพโรไลส์สบู่มีช่วงจุดเดือดต่ำและกว้างที่สุด แสดงว่ามีการกระจายตัวของน้ำหนักโมเลกุลสูง ต่างจากผลิตภัณฑ์จากน้ำมันพืชที่มีน้ำหนักโมเลกุลมากจึงไม่สามารถกลั่นได้หมดและมีการกระจายตัวต่ำ

ตารางที่ 2.5 ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการไพโรไลส์สบู่ที่อุณหภูมิต่างๆ [Badal et al., 1996]

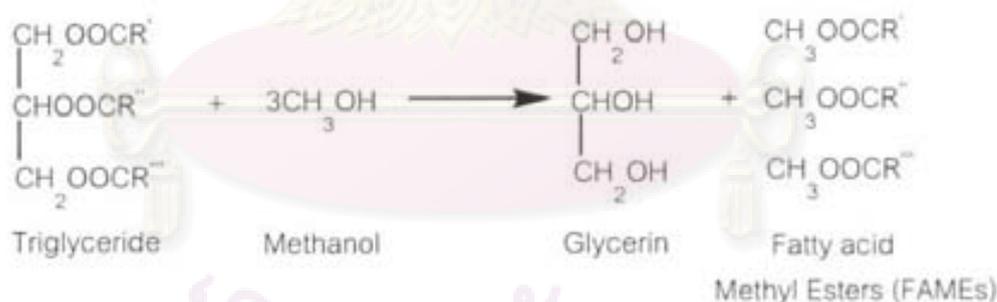
Temperature(K)	Sunflower oil	Corn oil	Cottonseed oil	Soybean oil
400	2.8	2.3	3.1	2.9
450	8.4	8.6	8.5	8.8
500	29	28.5	31.5	32.6
520	45.4	46.2	48	49.2
550	62.4	65.5	67.2	68
570	84.6	84	83.9	85.1
590	92.7	93	93.5	93.4
610	97.5	97.1	97.5	97.8

#### 2.4 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [Badal et al.,1996, Meher et al.,2004]

เป็นที่ทราบกันดีว่า ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification reaction) ถูกคิดค้นขึ้นในปี 1864 เมื่อ Rochleder ได้อธิบายการเตรียมไกลคอลโดยการเกิดเอทานอลในไลซิลของน้ำมันละหุ่ง

ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มีความหมายในเชิงเคมีคือ ปฏิกริยาการเปลี่ยนหมู่แอลคอกซิล (alkoxyl group, RO-) ของเอสเทอร์ด้วยแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลเล็กกว่า หรืออาจเรียกว่า ปฏิกริยาการแยกสลายด้วยแอลกอฮอล์(alcoholysis reaction) กระบวนการนี้นิยมใช้กันอย่างกว้างขวาง เพื่อปรับปรุงคุณภาพทางเชื้อเพลิงที่พัฒนาจากไตรกลีเซอไรด์ให้ดีขึ้น โดยเฉพาะลดค่าความหนืดของเชื้อเพลิง ในกระบวนการปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ส่วนใหญ่จะใช้แอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่คาร์บอนสั้นในการทำปฏิกริยา โดยเฉพาะเมทานอลซึ่งเป็นแอลกอฮอล์ที่มีข้อได้เปรียบในเชิงพาณิชย์สูง เช่น มีราคาถูกและมีสมบัติทางกายภาพและเคมีที่เหมาะสม คือเป็นแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่สั้นที่สุด และเป็นของเหลวมีจุดสูง ซึ่งช่วยเพิ่มอัตราในการทำปฏิกริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้มากที่สุด

ตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ อุณหภูมิ ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกริยา สัดส่วนของแอลกอฮอล์ต่อไตรกลีเซอไรด์และอัตราการกวน จากปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแสดงดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [Srivastava and Prasad 1999]

โดยทางทฤษฎีแล้วปริมาณสัมพันธ์ (stoichiometry) ของปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันประกอบด้วยอัตราส่วนโดยโมลของสารตั้งต้น 3:1 ระหว่างแอลกอฮอล์ต่อกลีเซอไรด์ แต่ในทางปฏิบัติพบว่า ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถผันกลับได้ ดังนั้นถ้าต้องการเพิ่มผลิตภัณฑ์แอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน(FAMEs)หรือไบโอดีเซล ต้องเพิ่มจำนวนโมลแอลกอฮอล์ด้วย เพื่อ

ระดับต้นให้ภาวะสมดุลเคลื่อนเข้าใกล้ผลิตภัณฑ์มากที่สุด ปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเพิ่มอัตราเร็วด้วยตัวเร่งปฏิริยาหลายชนิด เช่น กรด เบส หรือเอนไซม์ก็ได้ [วิกาวดี, 2546]

#### 2.4.1 วิธีผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

วิธีผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบ่งเป็น 2 วิธีหลักๆ คือ

1. วิธีที่ใช้ตัวเร่งปฏิริยาในการทำปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
2. วิธีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิริยาในการทำปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

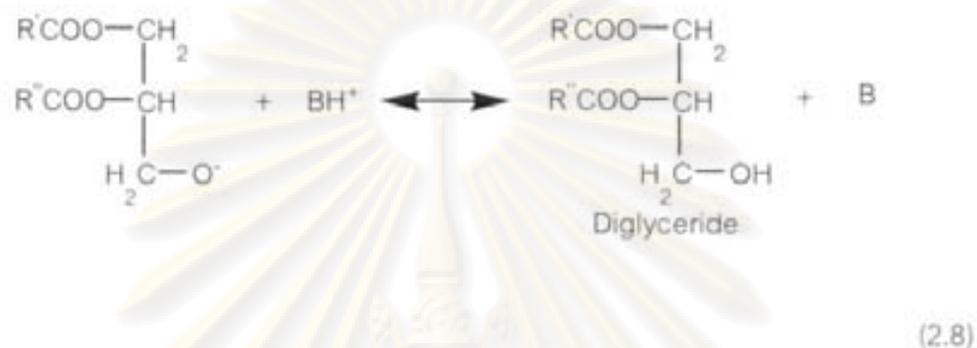
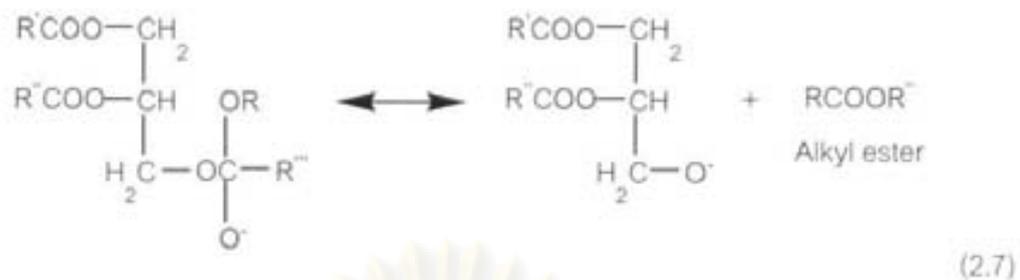
#### วิธีที่ใช้ตัวเร่งปฏิริยาในการทำปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

การทำปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีการเติมตัวเร่งปฏิริยาในการผลิตไบโอดีเซลนั้นมีอยู่หลายวิธี ซึ่งตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้ อาจจะเป็นสารเคมีที่มีสมบัติเป็นกรด เบส หรือเป็นตัวเร่งปฏิริยาที่มาจากสิ่งมีชีวิต

1. วิธีที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิริยา (alkaline catalyst) วิธีนี้จะใช้ตัวเร่งปฏิริยาที่มีสมบัติเป็นเบส โดยทั่วไปมักจะใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นต้น โดยกลไกของปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิริยาแสดงดังรูปที่ 2.3



ศูนย์วิทยุทยาการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย (2.6)



รูปที่ 2.3 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [Schuchardt et al., 1998]

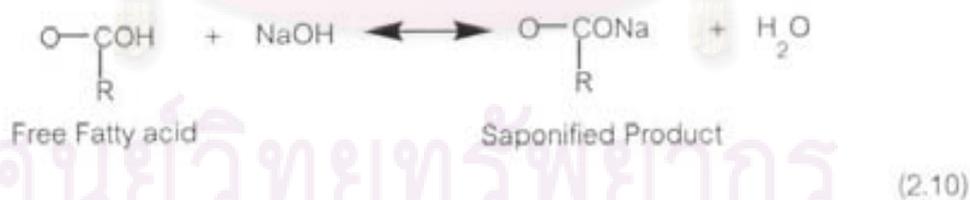
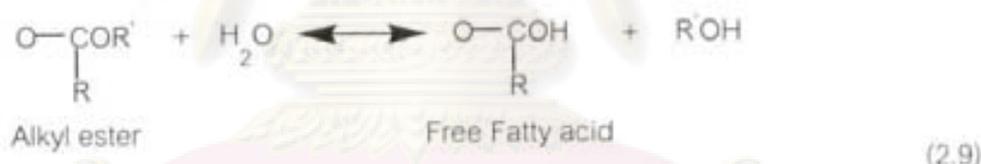
กลไกจะเริ่มต้นจากการที่แอลกอฮอล์สูญเสียโปรตอนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส ดังสมการ 2.5 ในรูปที่ 2.3 หลังจากนั้นแอลกอฮอล์ที่สูญเสียโปรตอนจะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ตามสมการ 2.6 ผลจากการเข้าทำปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์จะทำให้ได้แอลคิลเอสเทอร์และแอนไอออน (anion) ของไตรกลีเซอไรด์ดังสมการ 2.7 ต่อจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับโปรตอนจากสมการ 2.5 จะให้โปรตอนกับแอนไอออนของไตรกลีเซอไรด์ตามสมการ 2.8 ซึ่งจะทำให้เกิดไตรกลีเซอไรด์ขึ้น หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะกลับเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์อีกครั้งตามสมการ 2.5 จนสุดท้ายจะได้เป็นกลีเซอรอลและแอลคิลเอสเทอร์

วิธีนี้จะมีข้อเสียคือ ใช้เวลานานในการทำปฏิกิริยา น้ำมันพืชหรือสัตว์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต้องมีลักษณะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยานั้นคือ ต้องมีกรดไขมันอิสระในปริมาณน้อย เพราะกรดไขมันอิสระจะเกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (saponification) กับเบสเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการคือ สบู่ (soap or saponified product) ทำให้ไบโอดีเซลที่ได้ลดลงและยังเป็นการสิ้นเปลืองตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก ถ้ามีกรดไขมันอิสระอยู่ [Kusdiana et al., 2004] อีกทั้งในน้ำมันควรมีน้ำปนอยู่น้อย เพราะน้ำจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) กับแอลคิลเอสเทอร์บางตัว เกิดเป็นกรดไขมันอิสระ (free fatty acids) ดังสมการ 2.9 รูปที่ 2.4 ส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันจากกรดไขมันอิสระดังสมการ 2.10 [Schuchardt et al., 1998] และขั้นตอนในการผลิตไบโอดีเซลของวิธีนี้มีขั้นตอนมากและยุ่งยากอีกด้วย

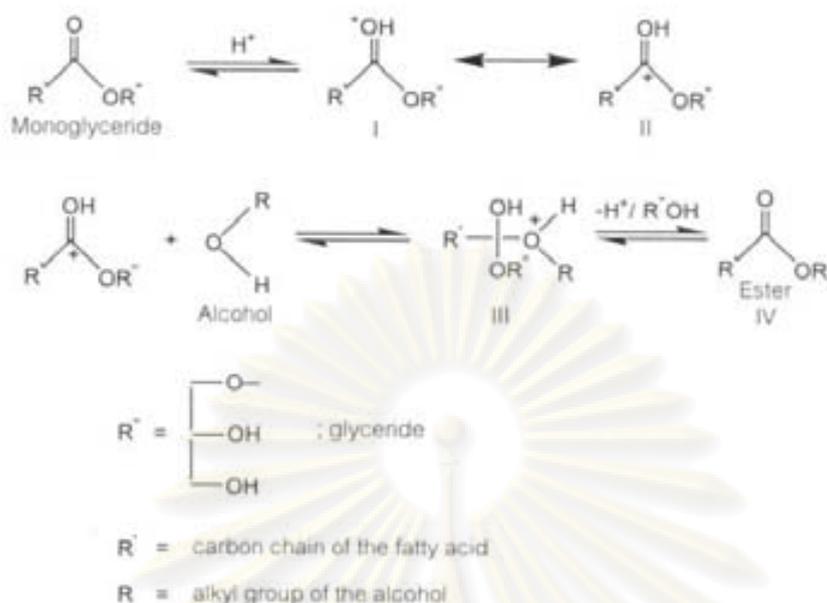
2. วิธีที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (acid catalyst) วิธีนี้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรดโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มักจะใช้กัน ได้แก่ กรดซัลฟูริก ( $H_2SO_4$ ) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) เป็นต้น

กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.5 โดยหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) ของโมโนกลีเซอไรด์จะรับโปรตอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดตามรูปในขั้นตอนที่ I หลังจากเสร็จสิ้นขั้นตอนที่ I แล้วจะทำให้โมเลกุลเกิดการจัดรูปดังขั้นที่ II ส่วนในขั้นที่ III แอลกอฮอล์เข้ามาทำปฏิกิริยาเพื่อกำจัดกลีเซอรอลและโปรตอนออก ได้เป็นเอสเทอร์ในขั้นตอนที่ IV ซึ่งกลไกดังรูปที่ 2.5 จะเป็นของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของโมโนกลีเซอไรด์เท่านั้น แต่ก็สามารถใช้อธิบายได้กับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ได้เช่นกัน

ข้อเสียที่เกิดขึ้นจากวิธีนี้คือ ต้องใช้เวลานานมากในการทำปฏิกิริยา การมีน้ำในน้ำมันพืชหรือสัตว์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะทำให้ปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้ลดลง เพราะน้ำส่งผลให้แอลคิลเอสเทอร์เปลี่ยนไปเป็นกรดไขมันอิสระดังรูปที่ 2.4 [Schuchardt et al., 1998] อีกทั้งการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ค่อยเหมาะสมสำหรับการผลิตในระดับอุตสาหกรรมเพราะว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสร้างความสึกกร่อนต่ออุปกรณ์ต่างๆ ได้มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส



รูปที่ 2.4 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



(2.11)

**รูปที่ 2.5** กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [Schuchardt et al., 1998]

3. วิธีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากสิ่งมีชีวิต (biocatalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาของวิธีนี้คือ เอนไซม์ที่ได้มาจากพืช วา แบคทีเรียหรือสัตว์ต่างๆ การผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีนี้เป็นที่สนใจเนื่องจากข้อดีได้แก่ ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ไม่ต้องสิ้นเปลืองพลังงานเหมือนกับ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดหรือเบส อีกทั้งยังมีขั้นตอนในการล้างผลิตภัณฑ์ที่ไม่ยุ่งยาก เป็นต้น ตัวอย่างของเอนไซม์ที่นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซลได้แก่ เอนไซม์ไลเปส (lipase) ส่วนปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อการผลิตไบโอดีเซลจากการใช้เอนไซม์ได้แก่ อุณหภูมิ ค่า pH ชนิดของเอนไซม์และปริมาณน้ำกับตัวทำละลายที่ใช้

การใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลมีข้อเสียคือ เอนไซม์ที่ใช้ยังมีราคาที่สูงมากและการเติมสารบางชนิดเข้าในกระบวนการผลิตอาจไปขัดขวางการทำงานของเอนไซม์หรืออาจทำให้เอนไซม์เสียสภาพไปได้ เช่น เมทานอลไปขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ไลเปสถ้าเติมในปริมาณที่มากเกินไป นอกจากนี้ข้อดีข้อเสียต่างๆ ของวิธีนี้ได้แสดงดังตารางที่ 2.6 ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบกับ การใช้สารเคมีที่มีสมบัติเป็นกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 2.6 เปรียบเทียบระหว่างวิธีผลิตไบโอดีเซลที่ใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับวิธีที่ใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [Fukuda et al., 2001]

	วิธีผลิตที่ใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีผลิตที่ใช้เอนไซม์ (เอนไซม์ไลเปส) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา	สูง (ประมาณ 60-70 °C)	ต่ำ (ประมาณ 30-40 °C)
การมีกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชหรือสัตว์	ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาในทางลบ และในการผลิตโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการเกิดขึ้น	ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาในทางบวก เพราะกรดไขมันอิสระจะเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซล
การมีน้ำในน้ำมัน	ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาในทางลบ	ไม่ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยา
การแยกสารเพื่อให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์	ต้องทำการแยกหลายขั้นตอน	ไม่ต้องแยกหลายขั้นตอน เหมือนวิธีที่ใช้กรดหรือเบส
ราคาของตัวเร่งปฏิกิริยา	ถูก	ค่อนข้างแพง
ผลิตภัณฑ์ที่ได้	ปกติ	สูงกว่าวิธีที่ใช้กรดหรือเบส

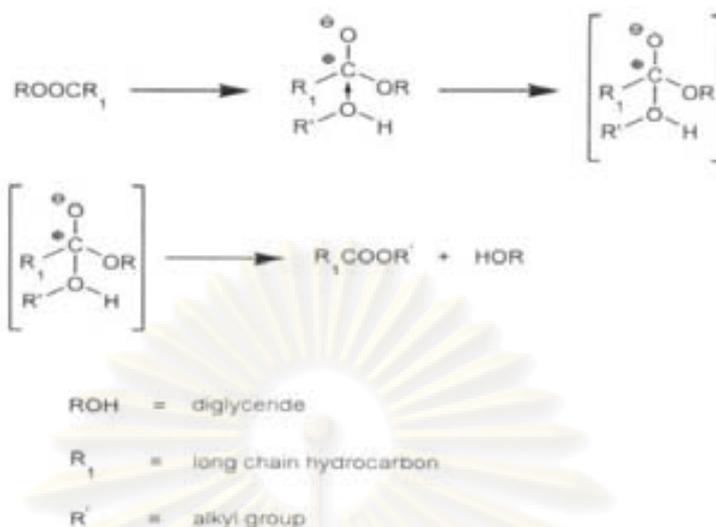
#### วิธีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

การผลิตไบโอดีเซลในวิธีนี้คือมีการนำของไหลที่ภาวะเหนือจุดวิกฤต (Supercritical fluid) เข้ามาประยุกต์ใช้ โดยในการผลิตต้องทำให้แอลกอฮอล์ที่ใช้ทำปฏิกิริยาอยู่ในภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อผลิตไบโอดีเซล โดยใช้แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตจะมีอยู่ 2 ปฏิกิริยาคือ

1. ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์
2. ปฏิกิริยาแอลคิลเอสเทอร์ิฟิเคชัน (alkyl esterification) ของกรดไขมันอิสระ

โดยปฏิกิริยาทั้ง 2 สามารถเกิดขึ้นได้ในวิธีการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต และวิธีการผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากสิ่งมีชีวิตเท่านั้น วิธีการผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสไม่สามารถเกิดปฏิกิริยานี้ได้ เนื่องจากกรดไขมันอิสระในน้ำมันลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสลง และยังทำให้เกิดสารที่ไม่ต้องการ อีกทั้งยังเกิดปัญหาในการแยกผลิตภัณฑ์อีกด้วย [Kusdiana et al., 2004]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



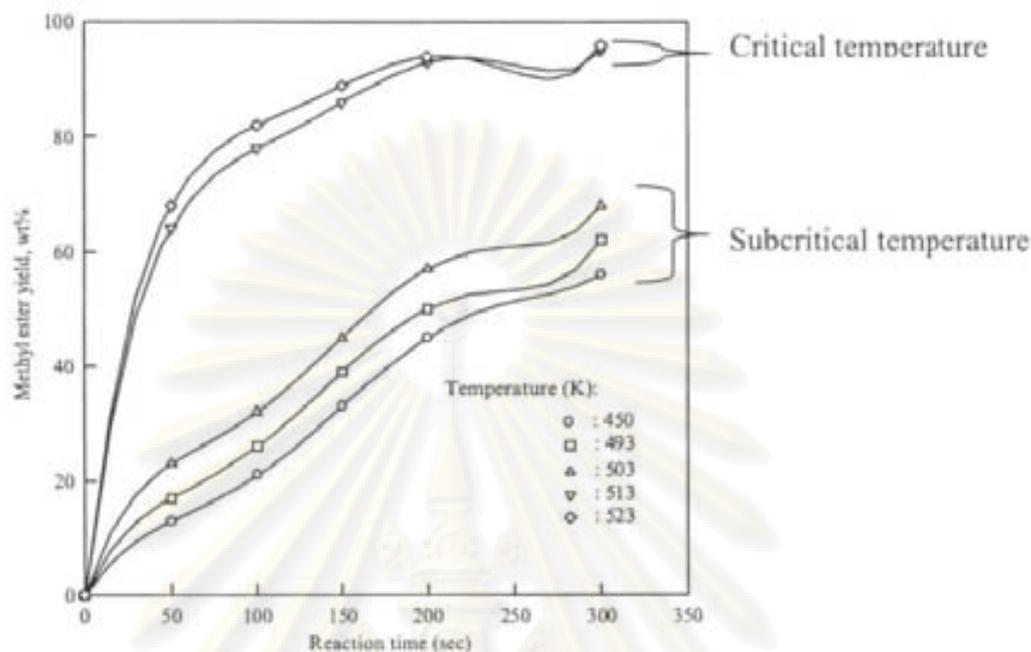
**รูปที่ 2.6** กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต [Schuchardt et al., 1998]

กลไกในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์แสดงดังรูปที่ 2.6 โดยในขั้นตอนแรกโมเลกุลของแอลกอฮอล์ที่อยู่ในภาวะเหนือวิกฤตเข้าไปทำปฏิกิริยาที่คาร์บอนอะตอมของไตรกลีเซอไรด์อันเป็นผลมาจากการที่อยู่ในภาวะที่มีความดันสูงดังรูป ซึ่งทำให้ได้ผลิตภัณฑ์คือ แอลคิลเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์ออกมา ต่อจากนั้นโมเลกุลของแอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ต่อไปจนสุดท้าย ได้กลีเซอรอลและ แอลคิลเอสเทอร์

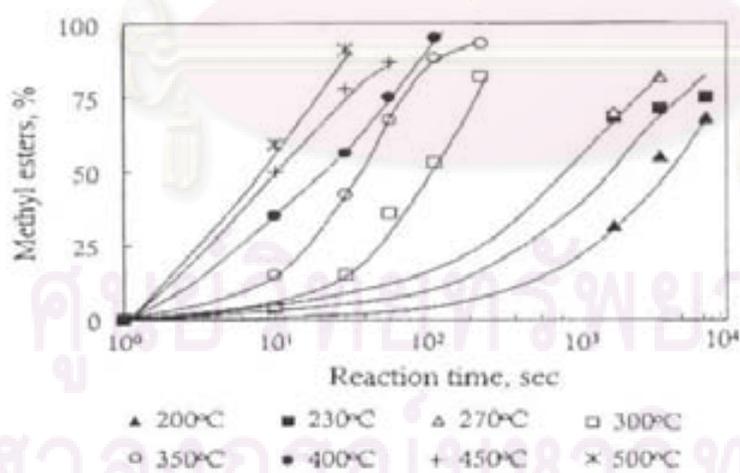
## 2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต

### 1. อุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้ที่ภาวะเหนือวิกฤต Demirbas และคณะ (2003) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในของฮาเซลนัทในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ผลการศึกษาพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิวิกฤตของแอลกอฮอล์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา ทำให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลมากกว่าการผลิตที่อุณหภูมิต่ำกว่าจุดวิกฤตแสดงดังรูปที่ 2.7 แต่การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงก็ไม่ได้ส่งผลดีเสมอไป Kusdiana และคณะ (2001) รายงานการใช้อุณหภูมิที่สูงมากในการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันเมล็ดเรพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ไม่สามารถทำให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น ทั้งยังทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ลดลงดังรูปที่ 2.8 จากรูปเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณไบโอดีเซลมากที่สุด แต่ถ้าอุณหภูมิที่ใช้เกิน 400 องศาเซลเซียส ซึ่งก็คือ 450 องศาเซลเซียสและ 500 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณไบโอดีเซลลดลง อันเป็นเหตุมาจากการที่น้ำมันที่ใช้ในการทดลองเกิดการสลายตัวอันเนื่องมาจากความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 400 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.7 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันสาเซลนัทกับเมทานอล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ 1:41 ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน [Demirbas, 2003]



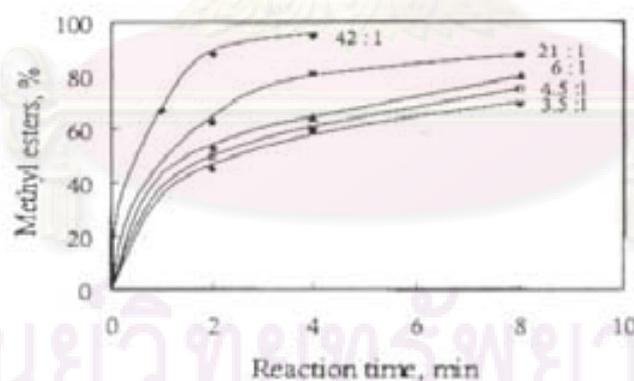
รูปที่ 2.8 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ [Kusdiana et al., 2001]

## 2. เสถียรภาพของภาวะเหนือวิกฤต

เสถียรภาพของภาวะเหนือวิกฤตของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการผลิตสามารถส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลได้ Kusdiana และคณะ (2001) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต พบว่าความไม่เสถียรของเมทานอลในภาวะเหนือวิกฤตส่งผลให้เมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นมีปริมาณน้อย ดังจะเห็นได้จากรูปที่ 2.8 อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงที่เมทานอลในภาวะเหนือวิกฤตมีความไม่เสถียร มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกับอุณหภูมิต่ำกว่าวิกฤต (อุณหภูมิวิกฤตของเมทานอลอยู่ที่ 239 องศาเซลเซียส) นั่นคืออุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส และ 230 องศาเซลเซียส

## 3. อัตราส่วนน้ำมันพืชหรือสัตว์ต่อแอลกอฮอล์

อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้ ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อ เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เท่ากับ 3:1 แต่สำหรับการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต [Kusdiana et al., 2001] พบว่า การใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันเมล็ดเรพต่อเมทานอลที่ 1:42 แสดงดังรูปที่ 2.9 ได้ปริมาณไบโอดีเซลสูงสุด เพราะการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ เป็นการเพิ่มพื้นที่สัมผัสในการทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์และเมทานอล

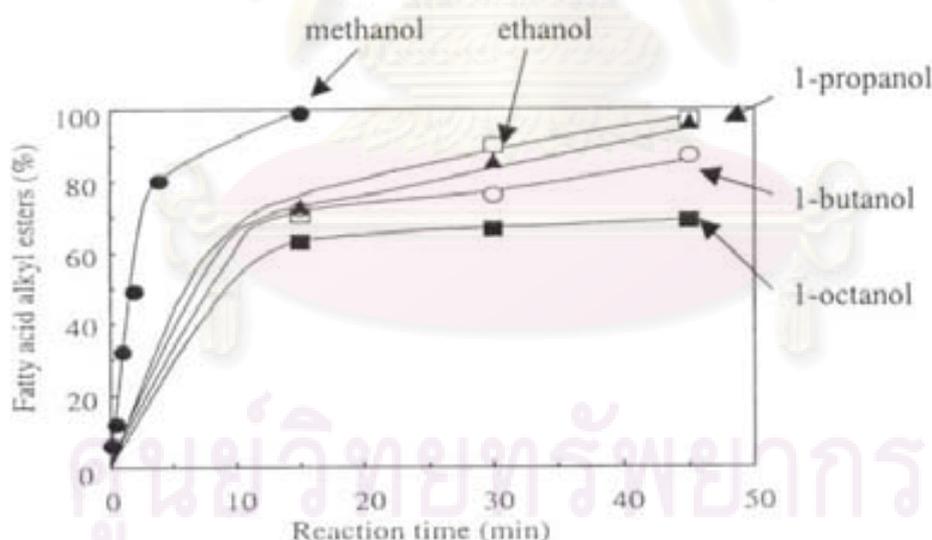


รูปที่ 2.9 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันเมล็ดเรพต่อเมทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ กัน [Kusdiana et al., 2001]

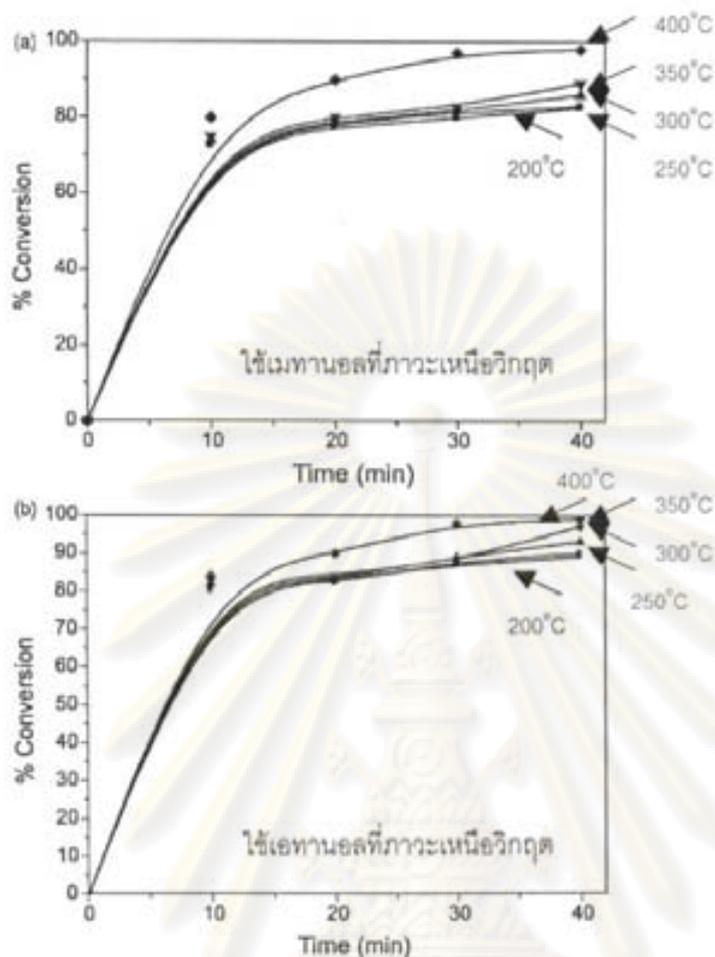
#### 4. ชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้

ชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันนั้นก็เป็นปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่งที่ส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซล Warabi และคณะ (2004) ศึกษาทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรพกับแอลกอฮอล์ 5 ชนิด ได้แก่ เมทานอล เอทานอล 1-โพรพานอล 1-บิวทานอล และ 1-ออกทานอล พบว่า ในบรรดาแอลกอฮอล์ทั้ง 5 ชนิด ได้ปริมาณไบโอดีเซลมากที่สุดเมื่อใช้เมทานอลในการทำปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 2.10 ส่วนเหตุผลนั้นเป็นเพราะว่าเมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ที่สั้นที่สุดในบรรดาแอลกอฮอล์ทั้ง 5 ชนิดซึ่งแอลกอฮอล์ที่มีสายสั้นมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่ยาว

Madras และคณะ (2004) ค้นพบสิ่งที่แตกต่างไปจาก Warabi และคณะ (2004) โดยพบว่าการใช้เอทานอลในภาวะเหนือวิกฤตจากการผลิตไบโอดีเซลในน้ำมันทานตะวันให้ปริมาณไบโอดีเซลมากกว่าการใช้เมทานอลในภาวะเหนือวิกฤต ดังรูปที่ 2.11 เมื่อเปรียบเทียบผลระหว่างการใช้เมทานอลและเอทานอลในภาวะเหนือวิกฤตแล้ว การใช้เอทานอลในภาวะเหนือวิกฤตให้ไบโอดีเซลมากกว่าเมทานอลที่ทุกๆ อุณหภูมิ โดย Madras และคณะ (2004) อธิบายว่า เอทานอลสามารถละลายเข้ากับน้ำมันทานตะวันได้ดีกว่าเมทานอลเพราะมีค่าการละลาย (solubility parameter) ที่ใกล้เคียงกัน



รูปที่ 2.10 ร้อยละแอลคิลเอสเตอร์ที่ผลิตได้จากแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ [Warabi et al., 2004]

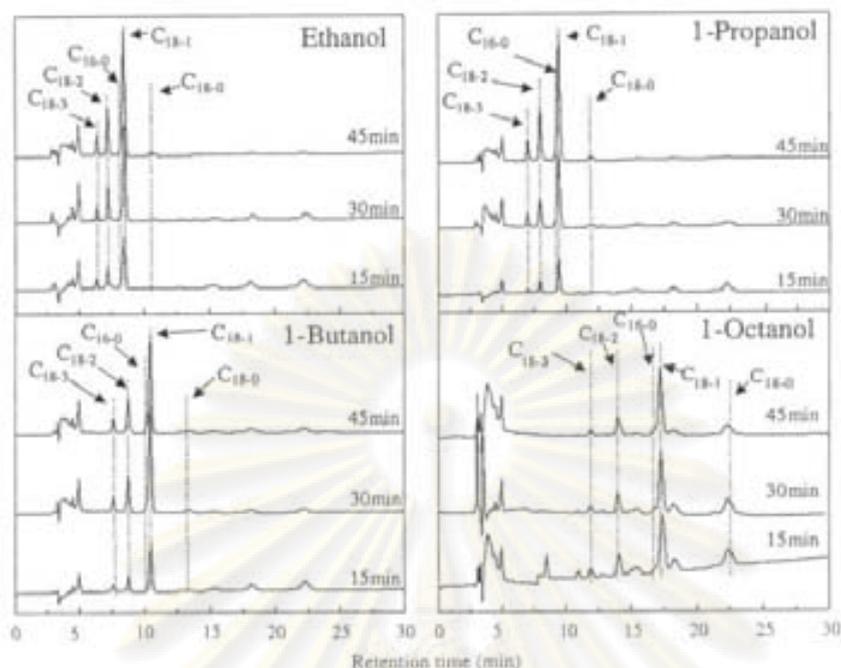


รูปที่ 2.11 เปรียบเทียบร้อยละการแปรผันไปเป็นผลิตภัณฑ์ระหว่างการใช้เมทานอลและเอทานอล ในภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ [Madras et al., 2004]

### 5. ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสามารถส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้เช่นกัน Warabi และคณะ (2004) พบว่า การใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้น ปริมาณของไบโอดีเซลจะเพิ่มขึ้น จากโครมาโทแกรมของเครื่อง HPLC ดังรูปที่ 2.12 เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันเมล็ดเรพกับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ในภาวะเหนือวิกฤตให้มากขึ้นจาก 15 นาทีไปเป็น 30 และ 45 นาที โครมาโทแกรมที่แสดงปริมาณแอลคิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.12 โครมาโทแกรมของแอลคิลเอสเทอร์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันเมล็ดเรพกับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ [Warabi et al., 2004]

#### 6. ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยา

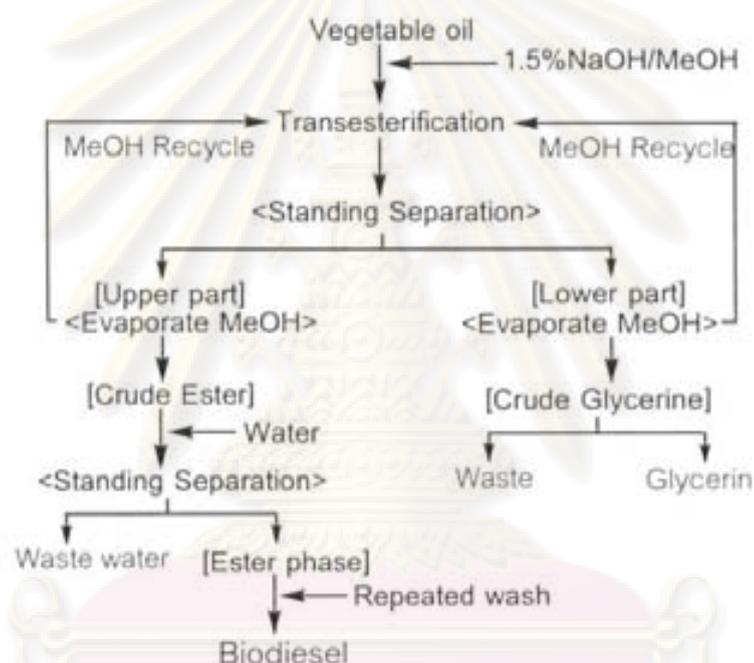
ปริมาณกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันมีผลอย่างมากต่อการผลิตไบโอดีเซลที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส [Kusdiana et al., 2004] ซึ่งปริมาณของกรดไขมันอิสระจะส่งผลต่อการผลิตเมื่อใช้แอลกอฮอล์ในภาวะเหนือวิกฤต เนื่องจากกรดไขมันอิสระสามารถเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอลกลายเป็นเมทิลเอสเทอร์

#### 7. ปริมาณน้ำในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยา

ปริมาณน้ำในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันก็สามารถส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลได้เช่นเดียวกับกรดไขมันอิสระ [Kusdiana et al., 2004] การมีน้ำในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยาจะยิ่งส่งผลต่อการผลิตไบโอดีเซลเกือบทุกวิธี ยกเว้นการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้แอลกอฮอล์ในภาวะเหนือวิกฤต แต่การที่มีน้ำจะยิ่งทำให้ขั้นตอนในการแยกไบโอดีเซลหลังจากการทำปฏิกิริยาละดวกยิ่งขึ้น นอกจากนี้การใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้ประโยชน์จากน้ำ [Kaieda et al., 1999] ซึ่งมีงานวิจัยพบว่า การเพิ่มปริมาณน้ำสามารถเพิ่มเมทิลเอสเทอร์ได้มากขึ้นถึง 80-90 เปอร์เซ็นต์

## 2.6 เปรียบเทียบกระบวนการที่ใช้และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [Saka et al., 2001]

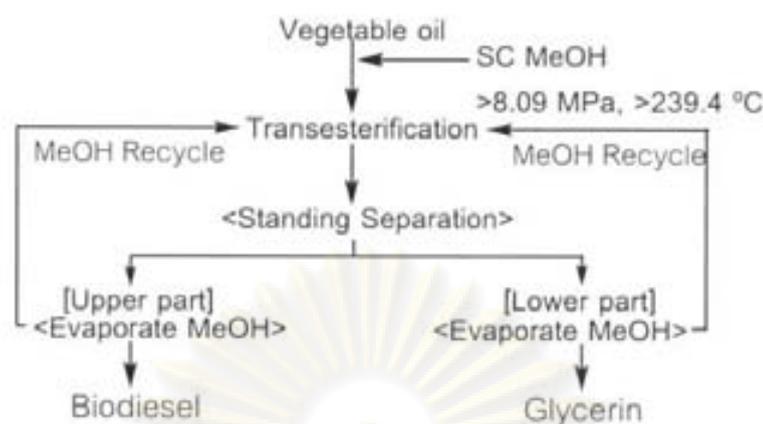
จากที่กล่าวมาจะเห็นว่ากระบวนการที่ใช้หรือไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่างมีข้อดีและข้อเสียที่ต่างกัน แม้ว่ากระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้อุณหภูมิและความดันที่สูงกว่ากระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาก แต่กระบวนการนี้สามารถหลีกเลี่ยงปัญหาจากปฏิกิริยาข้างเคียงได้ซึ่งช่วยลดขั้นตอนการทำผลิตภัณฑ์และผลพลอยได้ให้บริสุทธิ์ลงได้มาก และทำให้เกิดของเสียออกจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลน้อยลงเช่นกัน ซึ่งแสดงเปรียบเทียบดังแผนภูมิรูปที่ 2.13 ตามลำดับ



รูปที่ 2.13 แผนผังแสดงการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบส

[Saka et al., 2001]

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.14 แผนผังแสดงการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [Saka et al., 2001]

ข้อดีและข้อเสียของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ในภาวะเหนือวิกฤตเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสรุปและเปรียบเทียบได้ดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 การเปรียบเทียบระหว่างวิธีการผลิตไบโอดีเซลแบบปกติกับวิธีที่ผลิตโดยใช้แอลกอฮอล์ในภาวะเหนือวิกฤต [Saka et al., 2001]

	วิธีการผลิตแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีการผลิตโดยใช้แอลกอฮอล์ในภาวะเหนือวิกฤต
เวลาในการทำปฏิกิริยา	1-8 ชั่วโมง	5-30 นาที
การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา(จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด เบสหรือที่มาจากสิ่งมีชีวิต)	ไม่ต้องใช้
การมีกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชหรือสัตว์	ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาในทางลบ และในการผลิตโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการเกิดขึ้น	ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาในทางบวก เพราะกรดไขมันอิสระจะเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซล
ผลิตภัณฑ์ที่ได้	ปกติ	สูงกว่าวิธีปกติ
การแยกสารเพื่อให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์	ต้องทำการแยกแอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการที่เกิดขึ้นออก	ต้องทำการแยกแอลกอฮอล์ ออกเพียงอย่างเดียว
กระบวนการผลิต	ซับซ้อนและยุ่งยาก	ไม่ซับซ้อน

## 2.7 มาตรฐานของไบโอดีเซล

ในประเทศที่มีการใช้ไบโอดีเซลจะมีการทดสอบสมบัติต่างๆ ทั้งทางกายภาพและทางเคมีของไบโอดีเซล ซึ่งการทดสอบสมบัติต่างๆ ของไบโอดีเซลในบางข้อ แต่ละประเทศจะใช้มาตรฐานและวิธีการทดสอบที่แตกต่างกันออกไป ตัวอย่างมาตรฐานไบโอดีเซลของประเทศเยอรมนี และสหรัฐอเมริกา แสดงดังตารางที่ 2.8 และ 2.9 ตามลำดับ

ตารางที่ 2.8 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน DIN E 51606 ของประเทศเยอรมนี  
[คณะกรรมการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร, 2545]

สมบัติน้ำมันเชื้อเพลิง	หน่วย	วิธีทดสอบ	เกณฑ์ต่ำสุด	เกณฑ์สูงสุด
ค่าความตึงผิวเฉพาะที่ 15 องศาเซลเซียส	กรัม/มิลลิลิตร	ISO 3675	0.88	0.90
ค่าความหนืดที่ 40 องศาเซลเซียส	มม <sup>2</sup> /วินาที	ISO3104	3.50	5.00
จุดวาบไฟ (ตามวิธี Pensky-Marten Closed Tester)	องศาเซลเซียส	ISO2719	100.00	-
ปริมาณกำมะถัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ISO4260	-	0.01
ค่าซีเทน		ISO5165	49.00	-
เถ้า	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ISO6245	-	0.01
น้ำ	มิลลิกรัม/กิโลกรัม	ASTM D 1744	-	300.00
มลพิษทั้งหมด	มิลลิกรัม/กิโลกรัม	DIN 51419	-	20.00
การกัดกร่อนทองแดงที่ 50 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง		ISO2160	-	1.00
ค่าไอโอดีน	กรัมไอโอดีน/100 กรัม	DIN 53241	-	115.00
ฟอสฟอรัส	มิลลิกรัม/กิโลกรัม	part 1 ยังไม่ได้มาตรฐาน	-	10.00

ตารางที่ 2.9 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM D6751 ของประเทศสหรัฐอเมริกา [คณะกรรมการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร, 2545]

สมบัติน้ำมันเชื้อเพลิง	หน่วย	วิธีทดสอบ	เกณฑ์ต่ำสุด	เกณฑ์สูงสุด
จุดวาบไฟ(ตามวิธี Pensky-Marten Closed Tester)	องศาเซลเซียส	ASTM D93	130.00	-
น้ำและตะกอน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ASTM D2709	-	0.050
ค่าความหนืดที่ 40 องศาเซลเซียส	มม <sup>2</sup> /วินาที	ASTM D445	1.900	6.000
เถ้าซิลิเกต	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ASTM 874	-	0.020
ปริมาณกำมะถัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ASTM 5453	-	0.050
การกัดกร่อนทองแดง		ASTM 130	-	No.3
ค่าซีเทน		ASTM 613	47.000	-
ปริมาณฟอสฟอรัส	มิลลิกรัม/กิโลกรัม	ASTM D4951	-	0.001

ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะถูกนำไปผสมเป็นหลายๆ สูตร โดยสูตรที่ผสมมักพบเป็นดังนี้

1. ไบโอดีเซล สูตร B 2 คือ น้ำมันที่มาจากการผสมไบโอดีเซล ร้อยละ 2 ต่อน้ำมันดีเซล ร้อยละ 98 สูตรนี้จะมีจำหน่ายในประเทศสหรัฐอเมริกา ณ มลรัฐมินนิโซตา
2. ไบโอดีเซล สูตร B 5 คือ น้ำมันที่มาจากการผสมไบโอดีเซล ร้อยละ 5 ต่อน้ำมันดีเซล ร้อยละ 95 สูตรนี้จะพบในประเทศฝรั่งเศส
3. ไบโอดีเซล สูตร B 20 คือ น้ำมันที่มาจากการผสมไบโอดีเซล ร้อยละ 20 ต่อน้ำมันดีเซล ร้อยละ 80 สูตรนี้นิยมใช้ในประเทศสหรัฐอเมริกาและเป็นสูตรที่คณะกรรมการไบโอดีเซลแห่งชาติและสำนักงานป้องกันสิ่งแวดล้อมของประเทศสหรัฐอเมริกาแนะนำให้ใช้
4. ไบโอดีเซล สูตร B 40 คือ น้ำมันที่มาจากการผสมไบโอดีเซล ร้อยละ 40 ต่อน้ำมันดีเซล ร้อยละ 60 เป็นสูตรที่ประเทศฝรั่งเศสใช้ในรถขนส่งมวลชน

5. ไบโอดีเซล สูตร B 100 คือ น้ำมันไบโอดีเซล ร้อยละ 100 ซึ่งใช้ในประเทศออสเตรเลีย และเยอรมันนี้

### 2.7.1 ประโยชน์ในด้านสิ่งแวดล้อม

1. สามารถลดมลพิษทางอากาศที่มาจากกาเผาไหม้ในเครื่องยนต์ได้ถ้าใช้ไบโอดีเซล โดยที่คณะกรรมการไบโอดีเซลแห่งชาติ (National Biodiesel Board) และสำนักงานป้องกันสิ่งแวดล้อม (US Environmental Protection Agency) ของประเทศสหรัฐอเมริกาได้ทำการวิจัยโดยการใช้น้ำมัน ไบโอดีเซลสูตรต่าง ๆ กับเครื่องยนต์พบว่า ไบโอดีเซลสูตร B 100 และ B 20 สามารถลดมลพิษจากการเผาไหม้ได้จริง แสดงดังตารางที่ 2.10 ส่วนในประเทศเยอรมนีก็ได้มีการศึกษาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจากการใช้ไบโอดีเซลเช่นกัน และพบว่าไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันเมล็ดเรพ จะมีมลพิษน้อยกว่าไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันดีเซล ยกเว้นแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NO<sub>x</sub>) แสดงดังตารางที่ 2.11

2. สามารถลดการปล่อยแก๊สเรือนกระจกได้

3. ถ้าน้ำมันพืชที่ใช้แล้วมาผลิตเป็นไบโอดีเซลจะช่วยลดปัญหาในการกำจัดน้ำมันพวกนี้และยังป้องกันไม่ให้เกิดการนำน้ำมันพืชที่ใช้แล้วซึ่งจะมีสารก่อมะเร็ง จำพวกสารไดออกซิน มาประกอบอาหารซ้ำหรือนำไปผลิตเป็นอาหารสัตว์

### 2.7.2 ประโยชน์ในด้านเศรษฐศาสตร์

1. สามารถลดการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศได้บางส่วนซึ่งจะช่วยให้ประเทศไทยลดการสูญเสียเงินตราต่างประเทศเพราะปัจจุบันไทยต้องนำเข้าน้ำมันดิบที่มีมูลค่ากว่า 300,000 ล้านบาทต่อปี

2. ช่วยรองรับผลิตผลทางการเกษตรจากเกษตรกรและช่วยรองรับในกรณีที่มีผลิตผลทางการเกษตรล้นตลาดโดยทั้งหมดจะส่งผลดีต่อเกษตรกร

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.10 เปรียบเทียบผลการใช้ไบโอดีเซล 100% (B100) และน้ำมันดีเซลซึ่งผสมด้วยไบโอดีเซล 20% (B20) [คณะกรรมการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร, 2545]

มลพิษในไอเสีย	ไบโอดีเซล 100%	น้ำมันดีเซลที่มีไบโอดีเซล 20%(B 20)
แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์	ลดลง 43.2%	ลดลง 12.6%
ไฮโดรคาร์บอน	ลดลง 56.3%	ลดลง 11.0%
ฝุ่นละออง	ลดลง 55.4%	ลดลง 18.0%
แก๊สไนโตรเจนออกไซด์	เพิ่มขึ้น 5.8%	เพิ่มขึ้น 1.2%
สารก่อมะเร็ง	ลดลง 80-90%	ลดลง 20%

ตารางที่ 2.11 มลพิษในไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซล (จากน้ำมันเมล็ดเรพ) [คณะกรรมการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร, 2545]

มลพิษในไอเสีย	ผลจากการใช้ไบโอดีเซลเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล
แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์	เทียบเท่ากับน้ำมันดีเซล
ไฮโดรคาร์บอน	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 40
แก๊สไนโตรเจนออกไซด์	สูงกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 15
ฝุ่นละออง	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 40
สารก่อมะเร็ง	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 50

### 2.7.3 ประโยชน์ในด้านสมรรถนะเครื่องยนต์

1. เพราะในไบโอดีเซลมีออกซิเจนผสมอยู่ 10 เปอร์เซ็นต์ ทำให้การผสมระหว่างน้ำมันกับอากาศมีการกระจายตัวได้ดีและทำให้อัตราส่วนปริมาณของอากาศต่อน้ำมันนั้นเหมาะสมขึ้น จึงทำให้ประสิทธิภาพในการเผาไหม้ดีขึ้น
2. ช่วยเพิ่มความหล่อลื่นให้กับน้ำมันดีเซลได้ถ้าผสมไบโอดีเซล 1-2 เปอร์เซ็นต์ลงในน้ำมันดีเซล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.8 กลีเซอรอล (Glycerol)

กลีเซอรอล (กลีเซอริน หรือ กลีเซอรอล) คือ ผลิตภัณฑ์ร่วมของการผลิตไบโอดีเซล มีลักษณะใส ไม่มีสี ไม่มีพิษ หนืด ค่อนข้างคงตัวต่อการเกิดออกซิเดชัน ทำให้สามารถเก็บรักษาโดยไม่มีกลิ่น รส สีได้นาน กลีเซอรอลที่จะนำไปจำหน่ายต้องผ่านการทำให้เป็นกลาง ซึ่งในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา กลีเซอรอลที่ได้สามารถทำให้เป็นกลางโดยใช้กรดไฮโดรคลอริก กรดฟอสฟอริกหรือไฮเดียมคลอไรด์ สำหรับสีของกลีเซอรอลสามารถจัดออกได้โดยการกรองผ่านถ่าน

กลีเซอรอลเมื่อถูกทำให้เย็นจะเป็น supercooled แต่ไม่แข็งตัว เนื่องจากกลีเซอรอลสามารถละลายได้ดีทั้งในน้ำและแอลกอฮอล์ จึงเป็นตัวทำละลายที่ดีสำหรับองค์ประกอบในอุตสาหกรรมต่างๆ และเนื่องจากมีความหนืดสูงจึงมักใช้เป็น thickening agent หรือ bodying agent กลีเซอรอลที่มีความเข้มข้น 57-75 เปอร์เซ็นต์ จะมีรสหวาน สามารถใช้เป็นสารให้ความหวานแทนน้ำตาลได้ กลีเซอรอลเป็นสาร hygroscopic ดูดซับความชื้นจากอากาศได้ดี จึงนำไปใช้ในผลิตภัณฑ์ที่ต้องการความนุ่ม (Softness) ความหยุ่นตัว (Flexibility) และความเป็นครีม (creaminess) ในทางการค้ามีการใช้กลีเซอรอลเป็นสารรักษาความชุ่มชื้น เป็นตัวเพิ่มสภาพพลาสติกชนิดที่ช่วยเก็บรักษาความอ่อนนุ่มและความหนืด ใช้ในผลิตภัณฑ์เกี่ยวกับช่องปาก เช่น ยาสีฟัน น้ำยาบ้วนปาก เนื่องจากสมบัติในการเป็นสารดูดความชื้น และการระเหยต่ำ ใช้เพื่อป้องกันไม่ให้ยาสีฟันแห้งแข็งในหลอด กลีเซอรอลส่วนใหญ่ที่ใช้ในผลิตภัณฑ์อาหารและเครื่องสำอางเป็นตัวทำละลายและเป็นสารดูดความชื้น ใช้โมโนกลีเซอไรต์ที่ได้จากกลีเซอรอลเป็นสารอิมัลชัน และสารเพิ่มความคงตัวในผลิตภัณฑ์ประเภทมาการีน น้ำสลัด และลูกกวาด ในผลิตภัณฑ์ยาสูบบุหรี่ จะใช้กลีเซอรอลเพื่อรักษาความชื้นให้กับใบยาสูบและใช้เป็นส่วนผสมในไส้กรอง ในอุตสาหกรรมยาใช้กลีเซอรอลเป็นสารให้ความหวานและเป็นสารให้ความนุ่ม ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางใช้เป็นสารอิมัลชัน

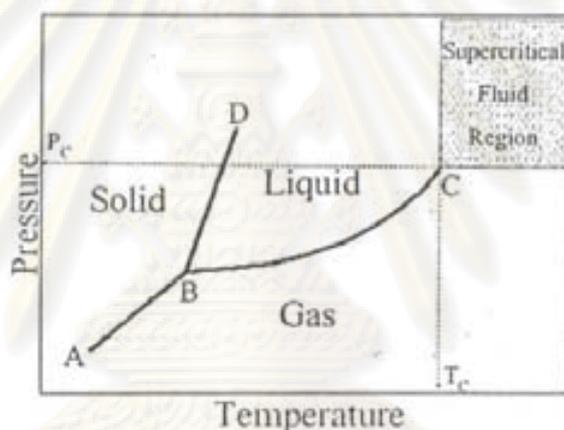
## 2.9 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต

ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (supercritical fluid) คือ ของไหลที่ ณ ขณะนั้นมีอุณหภูมิ และความดันที่สูงกว่าอุณหภูมิ และความดันวิกฤตของของไหลเอง เนื่องจากในภาวะเหนือวิกฤต ของไหลจะมีสมบัติที่พิเศษ และแตกต่างไปจากในภาวะปกติ ตัวอย่างเช่น ของไหลจะมีความสามารถในการทำละลายที่เหนือกว่าตัวทำละลายที่เป็นของเหลวหรือสามารถเลือกสกัดสารที่ต้องการโดยมีสารปนเปื้อนในปริมาณที่น้อยกว่าการสกัดในแบบปกติ เป็นต้น จึงมีการนำของไหลภาวะเหนือวิกฤตมาใช้ในการประเภทต่างๆ อย่างกว้างขวาง ไม่ว่าจะเป็นในกระบวนการสกัดสาร (supercritical fluid extraction) หรือในการวิเคราะห์ทางเคมี (supercritical fluid chromatography) แม้ว่าในปัจจุบัน การนำของ

ไหลภาวะเหนือวิกฤตมาใช้ยังไม่เป็นที่แพร่หลายมากนักในประเทศไทย แต่ในต่างประเทศโดยเฉพาะอย่างยิ่งในสหรัฐอเมริกา และประเทศในแถบยุโรปมีการนำของไหลภาวะเหนือวิกฤตมาใช้ในระดับอุตสาหกรรมแล้ว เช่น บริษัท Kraft General Foods ในสหรัฐอเมริกา ได้นำคาร์บอนไดออกไซด์ภาวะเหนือวิกฤตมาใช้ในการสกัดสารคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟ หรือในประเทศเยอรมนี ฝรั่งเศสและอังกฤษได้นำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตชา กาแฟ เบียร์ และเครื่องเทศ เป็นต้น

### 2.9.1 จุดวิกฤตและของไหลภาวะเหนือวิกฤต

จุดวิกฤตคือ จุดที่สูงที่สุดที่สารจะมีอุณหภูมิและความดันที่อยู่ในสมดุลระหว่างแก๊ส และของเหลวได้ ดังแสดงในแผนภาพความดันและอุณหภูมิดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ความดัน-อุณหภูมิ ซึ่งแสดงจุดวิกฤตของสารบริสุทธิ์ [Luque de Castro et al., 1994]

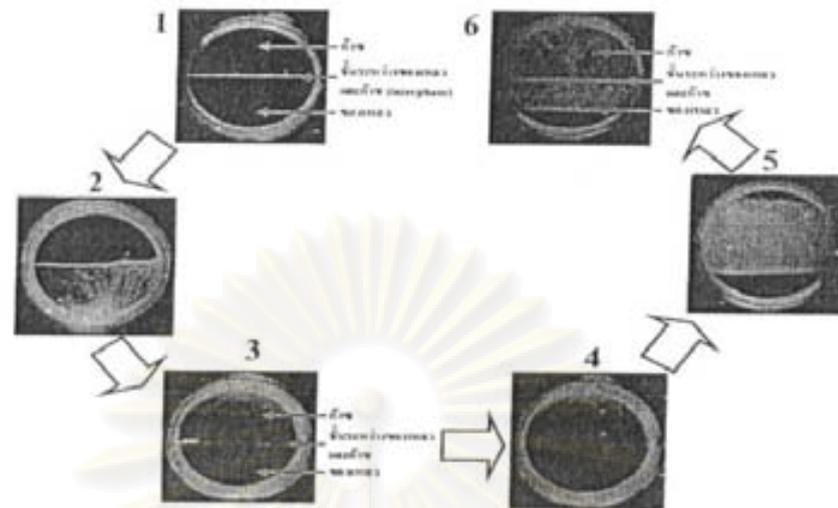
เส้นทึบในรูปจะแบ่งแผนภาพออกเป็น 3 ส่วนได้แก่ ส่วนที่เป็นบริเวณของแข็ง ของเหลว และแก๊ส เมื่อเส้นทึบอยู่ระหว่าง 2 สถานะจะหมายถึง สมดุลระหว่างสองสถานะนั้น ๆ โดยเส้นสมดุลระหว่างของแข็ง และแก๊ส คือเส้น AB เส้นสมดุลระหว่างแก๊ส และของเหลวคือ เส้น BC ส่วนเส้น BD คือ เส้นสมดุลระหว่างของแข็งกับของเหลว จุดวิกฤตก็คือจุด C เมื่อเลยจุดวิกฤตไปแล้วจะเป็นภาวะที่เรียกว่า ภาวะเหนือวิกฤต ในภาวะนี้จะไม่สามารถจำแนกได้ว่าสารที่อยู่ในบริเวณนี้เป็น ของเหลวหรือแก๊ส จึงเรียกสารที่อยู่ในบริเวณนี้ว่าของไหล (fluid) แทน ดังรูปที่ 2.16 ซึ่งเป็นรูปของของไหลที่อยู่ในภาวะเหนือวิกฤต จากรูปจะพบว่าไม่สามารถมองเห็นเส้นระหว่างของเหลว และแก๊สได้

รูปที่ 2.17 เป็นการแสดงการเปลี่ยนแปลงของของไหลในภาวะปกติ ไปเป็นของไหลที่ภาวะเหนือวิกฤต โดยในขั้นที่ 1 ของไหลยังอยู่ในภาวะปกติซึ่งในภาวะนี้ยังสามารถจำแนกได้ว่า ส่วนไหนที่เป็นแก๊ส หรือส่วนไหนเป็นของเหลว ต่อมาในขั้นที่ 2 เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิขึ้น จะเห็นได้ว่า ของเหลวมีการขยายตัวเกิดขึ้นและเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปในระดับหนึ่ง (แต่ยังไม่เกินอุณหภูมิวิกฤตของของไหล) การจำแนกสถานะเริ่มทำได้ยากเพราะรูปในขั้นที่ 3 จะเห็นได้ว่าชั้นระหว่างแก๊ส และของเหลวเริ่มมองเห็นได้ไม่ชัด และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปจนถึง และเลยจุดวิกฤตของสารดังรูปในขั้นตอนที่ 4 ของไหลได้อยู่ในภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งจะไม่สามารถบ่งบอกได้ว่าเป็นสถานะอะไร เมื่อทำการลดอุณหภูมิลงต่ำกว่าจุดวิกฤตลงมาจะสามารถเริ่มเห็นชั้นระหว่างของ 2 สถานะได้ดังในรูปของขั้นที่ 5 และเมื่อทำการลดอุณหภูมิให้ต่ำลงมาอีกดังขั้นที่ 6 จะเห็นได้ชัดว่า สามารถบ่งบอกสถานะของไหลได้ดังเดิม



รูปที่ 2.16 ของไหลภาวะเหนือวิกฤต [Anonymous, 2005]

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.17 การเปลี่ยนแปลงของของไหลภาวะปกติไปเป็นของไหลภาวะเหนือวิกฤต [Anonymous, 2005]

### 2.9.2 สมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤต

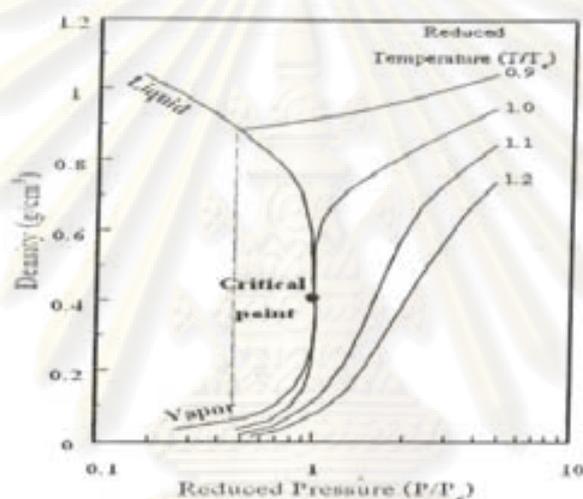
ของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะมีสมบัติที่อยู่ระหว่างแก๊สกับของเหลว ดังแสดงในตารางที่ 2.12 จากตารางจะเห็นว่าความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตใกล้เคียงของเหลว ในขณะที่สัมประสิทธิ์การแพร่และความหนืดของของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีค่าใกล้เคียงแก๊ส

แม้ว่าความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะมีค่าใกล้เคียงกับของเหลว แต่ค่าความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นอย่างมาก ถ้าทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ หรือความดันเพียงเล็กน้อยในบริเวณใกล้เคียงกับจุดวิกฤตซึ่งแตกต่างจากของเหลวที่ความหนาแน่นจะไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิ หรือความดันเพียงเล็กน้อยดังที่แสดงอยู่ในรูปที่ 2.18 เส้นกราฟที่แสดงความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่บริเวณใกล้กับจุดวิกฤตจะเปลี่ยนแปลงค่ามากกว่าในบริเวณอื่นๆ

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.12 สมบัติของแก๊ส ของเหลวและของไหลภาวะเหนือวิกฤต [Charoenchaitrakool, 2001]

สมบัติ	สถานะ		
	แก๊ส	ของไหลภาวะเหนือวิกฤต	ของเหลว
ความหนาแน่น ( $\text{g/cm}^3$ )	$(0.6-2) \times 10^{-3}$	0.2-1.0	0.6-1.6
สัมประสิทธิ์การแพร่ ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )	0.1-0.4	$(2-7) \times 10^{-4}$	$(0.2-2) \times 10^{-5}$
ความหนืด (cP)	0.01-0.03	0.01-0.09	0.2-3.0



รูปที่ 2.18 การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ [Luque de Castro, 1994]

ส่วนสมบัติอื่นๆ ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตก็เช่นกัน สามารถเปลี่ยนแปลงไปได้เป็นอย่างมากเพียงทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ หรือความดันเพียงเล็กน้อยในบริเวณที่ใกล้กับจุดวิกฤต เช่น ความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์ในรูปที่ 2.19 ค่าความหนืดในบริเวณใกล้กับจุดวิกฤตจะมีการเปลี่ยนแปลงมากกว่าในบริเวณอื่นๆ และสัมประสิทธิ์การแพร่ก็เช่นเดียวกันที่ความดัน และอุณหภูมิใกล้กับจุดวิกฤต คาร์บอนไดออกไซด์จะมีสัมประสิทธิ์การแพร่ที่เปลี่ยนแปลงเป็นอย่างมากแสดงดังรูปที่ 2.20

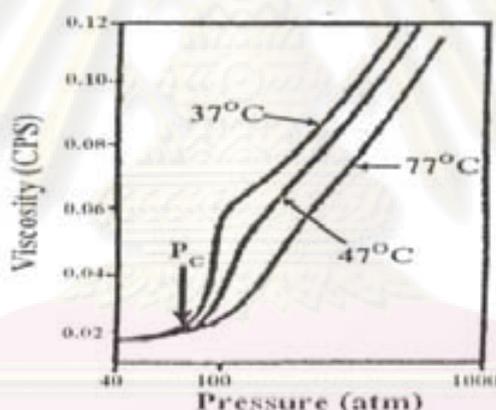
ค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของของไหลภาวะเหนือวิกฤตสัมพันธ์กับความดัน และอุณหภูมิดังรูปที่ 2.20 โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกเกี่ยวข้องกับความสามารถในการละลาย ถ้าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำหมายความว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าสถิต (electrostatic potential) ระหว่างไอออนลดลง ซึ่งส่งผลให้ของไหลนั้นมีพฤติกรรมคล้ายกับสารที่ไม่มีขั้ว ถึงแม้ว่าปกติของไหลนั้นเป็นพวก

ที่มีช่วงก็ตาม จากรูปที่ 2.21 เมื่อลดความดันลง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะลดลง ซึ่งทำให้ของไหลมีความไม่เป็นขั้วมากขึ้นตามลำดับ และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าที่แตกต่างกันไปในแต่ละอุณหภูมิ โดยการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น

จากสมบัติข้างต้นที่กล่าวมาสามารถสรุปสมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตได้ดังนี้

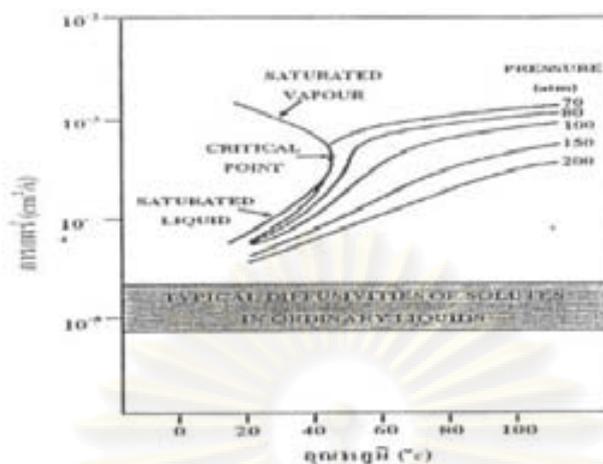
1. มีสมบัติในการถ่ายโอน (transport properties) ที่ดี เนื่องจากการที่ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนืดต่ำ และมีสัมประสิทธิ์การแพร่ที่สูงเหมือนแก๊ส จึงทำให้สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับน้ำมันในการผลิตไบโอดีเซลได้เป็นอย่างดี

2. มีความสามารถในการทำละลาย (solvating power) ที่สูง นั่นเป็นเพราะของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความหนาแน่นที่สูงใกล้เคียงกับของเหลว ซึ่งความสามารถในการทำละลายที่ภาวะเหนือวิกฤตนี้จะขึ้นกับความหนาแน่นโดยตรง จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีความสามารถในการทำละลายสูง

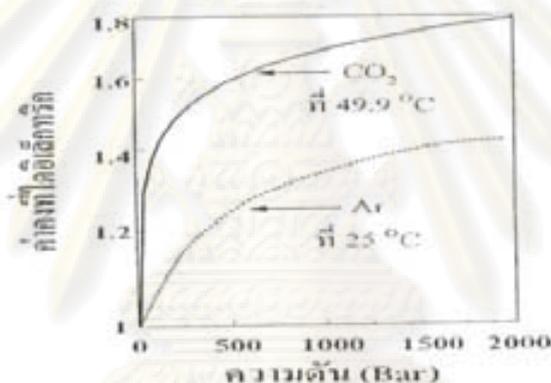


รูปที่ 2.19 การเปลี่ยนแปลงความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ [Luque de Castro, 1994]

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.20 การเปลี่ยนแปลงสัมประสิทธิ์การแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์ [Luque de Castro, 1994]



รูปที่ 2.21 ผลกระทบของความดันที่มีต่อค่าคงที่ไดอิลิกทริก [Luque de Castro, 1994]

### 2.10 ตัวทำละลายร่วม (co-solvent)

การเติมตัวทำละลายร่วม (co-solvent) หรือการเติมสารตัวที่สามลงไปในระบบเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการละลายได้มากขึ้น การใช้ตัวทำละลายร่วมในการสกัดสารมีประโยชน์อย่างสูงในการผลิตในระดับอุตสาหกรรมเพราะนอกจากเป็นการปรับปรุงกระบวนการให้ดีขึ้นแล้วยังจะเป็นการช่วยประหยัดเวลาในการผลิตเนื่องจากเกิดการละลายได้ดีขึ้น

การพิจารณาเลือกใช้ตัวทำละลายร่วมนั้นยังมีปัจจัยที่สำคัญดังต่อไปนี้ คือ เลือกเตตระไฮโดรฟูแรนและเฮกเซน เพื่อลดความหนืดของน้ำมันพืช เนื่องจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่เหมาะสม ควรทำในกระบวนการแบบต่อเนื่อง หากน้ำมันพืชมีความหนืดสูงส่งผลต่อปั๊มแรงดันสูง ส่วนคาร์บอนไดออกไซด์ที่เลือกใช้เป็นตัวทำละลายร่วม เนื่องจากการผลิตไบโอดีเซลด้วย

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ใช้อุณหภูมิประมาณ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 10-20 เมกะพาสคัล ซึ่งเป็นภาวะที่รุนแรง จึงเลือกใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วมเพื่อลดภาวะในการเกิดปฏิกิริยา

#### **เตตระไฮโดรฟูแรน**

1. เป็นสารที่เชื่อมต่อกับปฏิกิริยาจึงน่าจะไม่มีเกิดปฏิกิริยากับน้ำมันพืชและเมทานอลในภาวะเหนือวิกฤต

2. มีจุดเดือดใกล้เคียงกับเมทานอลสามารถกลั่นแยกจากผลิตภัณฑ์ได้พร้อมกับเมทานอล
3. สามารถลดความหนืดของน้ำมันพืชได้ [เรืองวิทย์, 2547]
4. ช่วยเพิ่มสมบัติการละลายของเมทานอลในน้ำมันพืชได้

#### **เฮกเซน (Hexane)**

1. สามารถลดความหนืดของน้ำมันพืชได้ [เรืองวิทย์, 2547]
2. ช่วยเพิ่มสมบัติการละลายของเมทานอลในน้ำมันพืชได้ [Yin et al., 2007]

#### **คาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>)**

1. สามารถลดภาวะการเกิดปฏิกิริยาได้ [Han et al., 2005]
2. ช่วยเพิ่มสมบัติการละลายของเมทานอลในน้ำมันพืชได้ [Yin et al., 2007]

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2.11 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Kusdiana และคณะ (2001) ศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยกระบวนการแบบแบตช์ (batch process) ซึ่งศึกษาทั้งภาวะต่ำกว่าวิกฤตและเหนือวิกฤต โดยอุณหภูมิอยู่ในช่วง 200-500 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันเมล็ดเรพต่อเมทานอล 1:3.5-1:42 เครื่องปฏิกรณ์ทำด้วยโลหะประเภท Inconel-625 ขนาด 5 มิลลิเมตร ทำงานได้สูงสุด 500 องศาเซลเซียส และ 200 เมกะพาสคัล ในช่วงต่ำกว่าจุดวิกฤตให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์โดยใช้น้ำมัน ส่วนภาวะเหนือวิกฤตใช้อ่างตีบุง (tin bath) ผลการศึกษาอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล เวลา 240 วินาที อัตราส่วนโดยโมล 1:42 ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ 95 โดยน้ำหนัก ในขณะที่อัตราส่วนโดยโมล 1:6 และ 1:3.5 เกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ สำหรับผลของอุณหภูมิพบว่าที่อุณหภูมิ 200 และ 230 องศาเซลเซียส ให้อัตราการเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ต่ำ เนื่องจากอยู่ในช่วงต่ำกว่าจุดวิกฤตสภาพความมีตัวของเมทานอลยังคงสูงอยู่ และอุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส อัตราการเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ยังคงต่ำอยู่ ซึ่งอาจเกี่ยวข้องกับเสถียรภาพของภาวะเหนือวิกฤต เพราะอุณหภูมินี้มีความดัน 14 เมกะพาสคัล ซึ่งอยู่ใกล้จุดวิกฤต เป็นไปได้ที่เมทานอลในภาวะนี้ยังมีสภาพความมีตัวสูงจึงเกิดปฏิกิริยาได้น้อย ในขณะที่อุณหภูมิ 300 และ 350 องศาเซลเซียส ให้ผลได้สูงถึงร้อยละ 80 และ 95 โดยน้ำหนัก ซึ่งถือเป็นภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง และเพื่อหาค่าคงที่อัตราเร็วได้สมมติให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งและกำหนดให้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลเป็น 1:42 จากนั้นหาค่าคงที่อัตราเร็วโดยติดตามการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบที่ไม่ใช่เมทิลเอสเทอร์ในแต่ละช่วงเวลา พบว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง โดยค่าคงที่อัตราเร็วเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ และภาวะที่เหมาะสมสำหรับผลิตเมทิลเอสเทอร์ คือ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 เวลาในการทำปฏิกิริยา 240 วินาที

Kusdiana และคณะ (2004) ศึกษาผลของปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต เปรียบเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรด คือ  $H_2SO_4$  และ เบสคือ  $NaOH$  พบว่าปริมาณน้ำและกรดไขมันที่สูงขึ้นไม่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล แต่ทำให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากกระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดลดลง โดยปริมาณน้ำจะมีผลลบต่อตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรดมากกว่าเนื่องจากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของน้ำมันพืชมากขึ้น ส่วนปริมาณกรดไขมันมีผลต่อตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสมากกว่าเนื่องจากกรดไขมันจะเกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันกับเบส ซึ่งทำให้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาไม่สามารถใช้งานได้ นอกจากนี้พบว่ากระบวนการภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลที่มีการเพิ่มน้ำลงไปในการตั้งต้นร้อยละ 5-10 ทำให้ผลิตภัณฑ์แยกชั้นเร็วขึ้น

Warabi และคณะ (2004) ศึกษาความว่องไวของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification reaction) กับกรดไขมัน และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันจากเมล็ดเรพในภาวะเหนือวิกฤตของแอลกอฮอล์ คือ เมทานอล เอทานอล 1- โพรพานอล 1- บิวทานอล และ 1-ออกทานอล ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ชุดเดียวกับงานวิจัยของ Kusdiana และคณะ (2001) พบว่าปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันว่องไวกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช และไม่ขึ้นกับชนิดของกรดไขมัน เนื่องจากกรดไขมันสามารถละลายในแอลกอฮอล์ได้ดีกว่าน้ำมันพืช จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายกว่า สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ความว่องไวจะขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ ซึ่งเมทานอลจะมีความว่องไวสูงสุด และ 1-ออกทานอลมีความว่องไวน้อยที่สุด ทั้งนี้อาจเป็นเพราะจุดวิกฤตของแอลกอฮอล์โมเลกุลใหญ่มีค่าสูงกว่าแอลกอฮอล์โมเลกุลเล็ก ซึ่งอุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส 1- ออกทานอลยังอยู่ในภาวะต่ำกว่าวิกฤต

Demirbas (2002) ศึกษาการเตรียมเมทิลเอสเทอร์โดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ใช้น้ำมันพืช 4 ชนิด คือ น้ำมันเมล็ดฝ้าย (cotton seed) น้ำมันเมล็ดในถั่วเฮเซล (hazelnut kernel) น้ำมันเมล็ดดอกคำฝอย (safflower seed) และน้ำมันดอกทานตะวัน (sunflower seed) ในกระบวนการแบบแบตช์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 100 มิลลิลิตร และให้ความร้อนด้วยไฟฟ้า ผลการทดลองพบว่า อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลที่เหมาะสม คือ 1:41 อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส เวลา 300 วินาที ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ 95

Saka และคณะ (2001) ศึกษาการเตรียมไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยกระบวนการแบบแบตช์ ใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาด 5 มิลลิลิตรทำจากโลหะประเภท Inconel -625 ทำงานได้สูงสุด 200 เมกะพาสคัล และ 550 องศาเซลเซียส โดยใช้เมล็ดเรพ (rapeseed) กับเมทานอล อัตราส่วนโดยโมล 1:42 จากผลการทดลองพบว่า อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล เวลา 240 วินาที ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ถึง 95 โดยน้ำหนัก

Cao และคณะ (2005) ศึกษาการเตรียมไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันถั่วเหลืองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ขนาด 250 มิลลิลิตร โดยใช้สารตั้งต้นเป็นน้ำมันถั่วเหลืองปริมาตร 50-70 มิลลิลิตร เมทานอลปริมาตร 60-80 มิลลิลิตร และโพรเพน (Propane) เป็นตัวทำละลายร่วม เนื่องจากน้ำมันพืชสามารถละลายได้ดีที่ภาวะเหนือวิกฤตของโพรเพน พบว่าการเติมตัวทำละลายร่วมทำให้สมบัติวิกฤตของสารผสมในระบบมีค่าลดลง ช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้น อัตราส่วนโดยโมลของโพรเพนต่อเมทานอล ต้องมีค่าสูงกว่า 0.05 จะทำให้ปฏิกิริยาเกิด

ขึ้นสมบูรณ์ได้ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลสูงกว่า 1:24 และอุณหภูมิสูงกว่า 280 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่ากระบวนการที่ไม่มีการเติมตัวทำละลายร่วมถึง 70 องศาเซลเซียส จึงส่งผลให้การใช้พลังงานในการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลเหนือวิกฤตลดลง

Han และคณะ (2005) ศึกษาการเตรียมไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันถั่วเหลืองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ขนาด 250 มิลลิลิตร โดยใช้สารตั้งต้นเป็นน้ำมันถั่วเหลืองปริมาตร 50-70 มิลลิลิตร เมทานอลปริมาตร 60-80 มิลลิลิตร และคาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>) เป็นตัวทำละลายร่วม เนื่องจากน้ำมันพืชสามารถละลายได้ดีที่ภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์พบว่า การเติมตัวทำละลายร่วมทำให้สมบัติวิกฤตของสารผสมในระบบมีค่าลดลง ช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้น อัตราส่วนโดยโมลของคาร์บอนไดออกไซด์ต่อเมทานอล มีค่าสูงกว่า 0.1 ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์ได้ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลสูงกว่า 1:24 และอุณหภูมิสูงกว่า 280 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่ากระบวนการที่ไม่มีการเติมตัวทำละลายร่วมถึง 70 องศาเซลเซียส จึงส่งผลให้การใช้พลังงานในการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลเหนือวิกฤตลดลง

Yin และคณะ (2007) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากน้ำมันถั่วเหลืองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ขนาด 250 มิลลิลิตร โดยมีเฮกเซนและคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วม พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที กรณีที่ใช้เฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม ในอัตราส่วนเมทานอลต่อเฮกเซน 2.5 ทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มจาก 67.7 เป็น 85.5 ส่วนการใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วม ในอัตราส่วนเมทานอลต่อคาร์บอนไดออกไซด์ 0.2 ทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มจาก 67.7 เป็น 90.6 ซึ่งการเติมเฮกเซนและคาร์บอนไดออกไซด์ช่วยเพิ่มความสามารถในการละลายระหว่างเมทานอลและน้ำมันได้

Bunyakiat และคณะ (2005) ศึกษาภาวะที่เหมาะสมสำหรับผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันมะพร้าวและน้ำมันเมล็ดในปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบต่อเนื่อง ทดลองที่อุณหภูมิ 270 300 และ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลอยู่ในช่วง 1:6 ถึง 1:42 และศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชทั้งสองเพื่อหาค่าคงที่อัตราเร็ว พบว่าภาวะที่เหมาะสมสำหรับผลิตเมทิลเอสเทอร์ จากน้ำมันมะพร้าวและน้ำมันเมล็ดในปาล์มคืออุณหภูมิ 350 อุณหภูมิ อัตราส่วนโดยโมล 1:42 โดยกรณีใช้น้ำมันมะพร้าวเป็นสารตั้งต้นได้ร้อยละ 90 ส่วนน้ำมันเมล็ดในปาล์มได้ 85 ที่เวลาสเปซ 400 วินาที สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันมะพร้าวและน้ำมันเมล็ดในปาล์มเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งโดยอัตราเร็วของปฏิกิริยาของน้ำมันพืชทั้งสอง

เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ โดยเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีสมบัติทางเชื้อเพลิงอยู่ในส่วนกำหนดของมาตรฐานไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลหมุนช้า

Sawangkeaw และคณะ (2007) ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากน้ำมันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ขนาด 250 มิลลิลิตรและ 5.5 มิลลิลิตร โดยใช้เตตระไฮโดรฟูแรนและเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 12-42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 0-5 อุณหภูมิ 290-350 องศาเซลเซียส พบว่า ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ขนาด 250 มิลลิลิตร ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 42 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที ส่วนในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ขนาด 5.5 มิลลิลิตร ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 42 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 10 นาที และตัวทำละลายร่วมทั้ง 2 ชนิดไม่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์แต่สามารถลดความหนืดของน้ำมันพืชได้



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

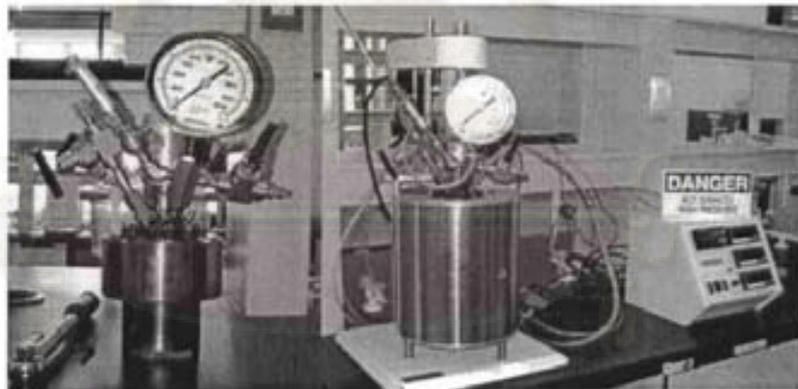
### เครื่องมือและวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการทดลองในห้องปฏิบัติการ เพื่อศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมต่อการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต และตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ พร้อมทั้งทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ จากเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

#### 3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์การทดลอง

##### 1. เครื่องปฏิกรณ์ (Reactor)

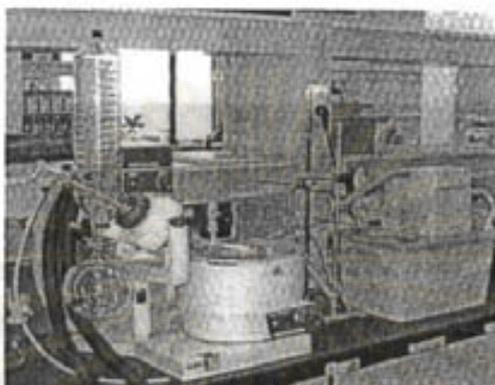
เครื่องปฏิกรณ์ ผลิตโดย Parr Instrument Company model 4843 แสดงดังรูปที่ 3.1 ปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำจากเหล็กกล้าเหนียวไร้สนิม SUS 316 ประกอบไปด้วย เทอร์โมคัปเปิลพร้อมชุดควบคุมอุณหภูมิ (Temperature Controller) อุปกรณ์วัดความดันซึ่งประกอบด้วย มาตรฐานวัดความดัน และอุปกรณ์วัดความดันแบบดิจิทัล (Pressure Transducer) ในกวนพร้อมอุปกรณ์กำหนด และวัดความเร็วรอบของใบกวน ทำงานที่อุณหภูมิสูงสุด 500 องศาเซลเซียส และความดันสูงสุด 34 เมกะพาสคัล



รูปที่ 3.1 เครื่องปฏิกรณ์ Parr Reactor Model 4843

## 2. เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary Evaporator)

เครื่องระเหยแบบหมุน Buchi Rotavapor R-200 แสดงดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 เครื่องระเหยแบบหมุน

## 3. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC)

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แสดงดังรูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วัด ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ และปริมาณตัวทำละลายรวมในเมทานอลจากบริษัท Shimadzu จำกัด รุ่น GC-14 B SPL ประกอบกับ เครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติ (Auto injector) รุ่น AOC-17 โดยใช้ Capillary column รุ่น DB – Wax จากบริษัท Phenomenex จำกัด ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร ซึ่งใช้ Polyethylene glycol (PEG) หนา 0.25 ไมโครเมตรเป็นวัฏภาคนิ่ง (Stationary phase) สามารถใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิ 20 – 250 องศาเซลเซียส โดยใช้ FID (Flame Ionization Detector) เป็นดีเทคเตอร์ โดยภาวะในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1 และ 3.2 สำหรับการหา ร้อยละ เมทิลเอสเทอร์ และปริมาณตัวทำละลายรวมในเมทานอลตามลำดับ

โดยภาวะที่ทำการวิเคราะห์ดังตารางที่ 3.2 ใช้วิเคราะห์เฉพาะเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอน C8:0-C18:2 และ ไม่สามารถวิเคราะห์เอสเทอร์ของกรดไขมันที่มีคาร์บอนสูงกว่า C18 ได้ เนื่องจากข้อจำกัดของข้อกำหนด

ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

ตารางที่ 3.1 ภาวะการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเฮลเทอริในผลิตภัณฑ์

Condition	Value
Carrier Gas (He) Flow rate	1.0 mL/min
Make Up Gas (He) Pressure	80 kPa
Hydrogen and Air Pressure (for FID)	60 and 10 kPa
Detector Temperature	300 °C
Split Ratio	5:10
Injection Temperature	250 °C
Inject Volume	0.2 $\mu$ L
Column Initial Temperature	130 °C
Temperature Program Rate	15 °C/min hold 3 min, 6 °C/min hold 20 min
Column Final Temperature	190 °C

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.2 ภาวะการวิเคราะห์ปริมาณเมทานอลและตัวทำละลายร่วม

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

#### 4. เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองการกลั่น (Simulated Distillation Gas Chromatograph, DGC)

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองการกลั่นรุ่น 6890N ประกอบด้วยเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติรุ่น 7683 Series แสดงดังรูปที่ 3.4 โดยใช้ Capillary column จากบริษัท Analytical Control จำกัด รุ่น Simdis 2887 ขนาด 0.53 มิลลิเมตร ยาว 5 เมตร ซึ่งมี 100% Dimethylpolysiloxane หนา 2.65 ไมโครเมตร เป็นวัสดุภาคนี้ ซึ่งสามารถใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิ -60-350 องศาเซลเซียส โดยใช้ FID (Flame Ionization Detector) เป็นดีเทคเตอร์ สำหรับภาวะในการวิเคราะห์ทำตามมาตรฐาน ASTM D2887



รูปที่ 3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองการกลั่น

### 5. เครื่องวัดค่าความร้อน (Heating value)

ค่าความร้อน วิเคราะห์ด้วยเครื่อง Bomb Calorimeter model 1341 เป็นเครื่องมือสำหรับวิเคราะห์หาปริมาณความร้อนของสารอินทรีย์ที่เกิดจากการเผาไหม้สมบูรณ์ ซึ่งเป็นการวัดปริมาณความร้อนที่เกิดขึ้นในระบบปิดไม่สูญเสียความร้อน (adiabatic) วัดอุณหภูมิด้วยเทอร์มิสเตอร์ที่อ่านได้ละเอียดถึง  $0.0001^{\circ}\text{C}$  แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 เครื่อง Bomb Calorimeter model 1341

### 6. เครื่องวัดความหนืด (Viscometer)

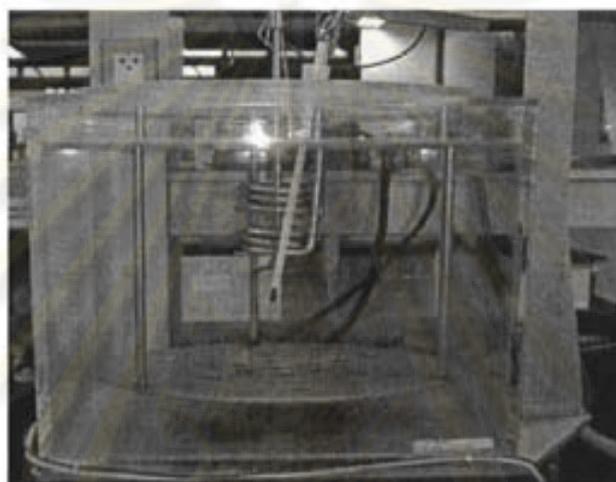
เครื่องวัดความหนืด ใช้หลักการวัดความหนืดด้วย Capillary Viscometer เป็นเครื่องวัดความหนืดที่วัดโดยให้ตัวอย่างไหลผ่าน Capillary และจับเวลาการไหลจากขีดด้านบนของหลอด capillary เหนือกระเปาะลงจนถึงขีดล่างของกระเปาะ ระหว่างจุดที่ 1 และจุดที่ 2 แสดงดังรูปที่ 3.6



รูปที่ 3.6 เครื่องวัดความหนืด

### 7. เครื่องวัดความถ่วงจำเพาะ API (API Gravity)

เครื่องวัดความถ่วงจำเพาะ API การวัดค่าความถ่วง เอ พี ไอ (API Gravity) โดยวิธีไฮโดรมิเตอร์ (Hydrometer Method) ครอบคลุมถึงการหาค่าความหนาแน่น (Density) ความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity) และความถ่วง เอ พี ไอ ของน้ำมันดิบ ผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียมและรวมถึงส่วนผสมของปิโตรเลียมกับของเหลวที่ไม่ใช่ปิโตรเลียม โดยใช้เครื่องมือที่เรียกว่าไฮโดรมิเตอร์ (Hydrometer) และค่าที่ได้จากระบบหนึ่งระบบใดจากในสามระบบนี้สามารถเปลี่ยนแปลงกลับไปยังอีกสองระบบที่เหลือได้



รูปที่ 3.7 เครื่องวัดความถ่วงจำเพาะ

### 8. เครื่องวิเคราะห์จุดวาบไฟ

เครื่องวิเคราะห์จุดวาบไฟ แบบ Pensky Martens opened Cup Tester วิธีทดสอบของเหลวที่มีจุดวาบไฟ (Flash point) วัดโดยเครื่องมือ Pensky Martens opened Cup tester

#### 3.2 สารที่ใช้ในการทดลอง

1. น้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil)
3. น้ำมันปาล์มโอเลอินเกรดบริโภค (Olein palm oil)
4. เมทานอล (Methanol, analytical and commercial grade)
5. เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, analytical and commercial grade)
6. เฮกเซน (Hexane, commercial grade)
7. คาร์บอนไดออกไซด์ (CO<sub>2</sub>)
8. สารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ผสม (Standard methyl esters)

### 3.3 การออกแบบการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ต่อผลได้ร้อยละ เมทิลเอสเทอร์ในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์วิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอิน

ในส่วนแรกของงานวิจัยทำการออกแบบการทดลองเป็นแบบแฟกทอเรียล 2 ระดับ เพื่อกรองปัจจัยที่มีอยู่ให้เหลือน้อยลง โดยปัจจัยที่นำมาศึกษาในการทดลองเบื้องต้นของการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต คือ อัตราส่วนน้ำมันพืชต่อเมทานอล อัตราส่วนเมทานอลต่อตัวทำละลายร่วม อุณหภูมิ และเวลา โดยตารางที่ 3.3 แสดงปัจจัยของการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต สำหรับตารางที่ 3.4 แสดงการทดลองเบื้องต้น 16 การทดลองและออกแบบการทดลองแบบ  $2^4$  แฟกทอเรียลตามลำดับ

ตารางที่ 3.3 ตัวแปรและระดับของตัวแปรที่ทำการศึกษของการทดลองเบื้องต้นสำหรับการศึกษาการผลิตไบโอดีเซล

ตัวแปร	ระดับต่ำ(-)	ระดับสูง(+)
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล, A	1:24	1:42
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม, B	1:6	1:24
อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส), C	280	350
เวลา (นาที), D	10	30

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.4 การทดลองเบื้องต้นของการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

การทดลอง	การออกแบบแฟกทอเรียล	ปัจจัย			
		น้ำมันพืชต่อเมทานอล	น้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม	อุณหภูมิ (°C)	เวลา (min.)
1	(1)	1:24	1:6	280	10
2	a	1:42	1:6	280	10
3	b	1:24	1:24	280	10
4	ab	1:42	1:24	280	10
5	c	1:24	1:6	350	10
6	ac	1:42	1:6	350	10
7	bc	1:24	1:24	350	10
8	abc	1:42	1:24	350	10
9	d	1:24	1:6	280	30
10	ad	1:42	1:6	280	30
11	bd	1:24	1:24	280	30
12	abd	1:42	1:24	280	30
13	cd	1:24	1:6	350	30
14	acd	1:42	1:6	350	30
15	bcd	1:24	1:24	350	30
16	abcd	1:42	1:24	350	30

3.4 ศึกษาผลของตัวแปรในการผลิตไบโอดีเซล ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม อุณหภูมิ และเวลา

- ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล

ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:24-1:42 ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม 1:6 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที และความดัน 19 เมกะพาสคัล

- ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม

ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม 1:6-1:24 ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที และความดัน 19 เมกะพาสคัล

- ศึกษาผลของอุณหภูมิ

ศึกษาผลของอุณหภูมิ 280-350 องศาเซลเซียส ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม 1:6 เวลา 30 นาที และความดัน 19 เมกะพาสคัล

- ศึกษาผลของเวลา

ศึกษาผลของเวลา 10 ถึง 30 นาที ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม 1:6 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และความดัน 19 เมกะพาสคัล

### 3.5 ศึกษาผลของความดัน

ศึกษาผลของความดัน 19, 20 และ 25 เมกะพาสคัล ทำการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม 1:6 เวลา 20 นาที และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

### 3.6 การดำเนินการทดลอง

ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ขนาด 250 มิลลิลิตร ความดัน 19 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:24-1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม 1:6-1:24 อุณหภูมิ 280-350 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 10-30 นาที โดยคำนวณปริมาณสารตั้งต้นจากสมการของ Redlich-Kwong (ภาคผนวก ค)

#### 3.6.1 ขั้นตอนการทดลอง

1. ผสมน้ำมันพืช เมทานอล และตัวทำละลายรวมในเครื่องปฏิกรณ์
2. ให้ความร้อนจนได้อุณหภูมิตามต้องการ และปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาจนถึงเวลาที่กำหนด
3. นำเครื่องปฏิกรณ์ใส่อย่างน้ำเย็นเพื่อหยุดปฏิกิริยา
4. นำผลิตภัณฑ์มาระเหยเมทานอลกับตัวทำละลายรวมออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน
5. ตั้งทิ้งไว้ให้ผลิตภัณฑ์แยกชั้นจะได้ ส่วนบนคือ เมทิลเอสเทอร์ และส่วนล่างคือ กลีเซอรอล
6. นำเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล ไปวิเคราะห์หาร้อยละเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

### 3.6.2 การวิเคราะห์สมบัติต่างๆ ของการผลิตไบโอดีเซล

1. วิเคราะห์ชนิดและปริมาณกรดไขมัน (fatty acid composition) ตามมาตรฐาน AOCS Ce – 2 -66
2. ค่าความหนืด (Kinematics Viscosity) ตามมาตรฐาน ASTM D 445
3. ค่าความร้อน (Heating Value) ตามมาตรฐาน ASTM D 240
4. ความถ่วงจำเพาะ API (API Gravity) ตามมาตรฐาน ASTM D 2052
5. ค่าดัชนีซีเทน (Cetane Index) ตามมาตรฐาน ASTM D 976 ซึ่งใช้ค่าความถ่วงจำเพาะ API และค่าอุณหภูมิการกลั่นตามมาตรฐาน ASTM D 2052 และ D 2887 ตามลำดับ
6. จุดวาบไฟ (Flash Point) ตามมาตรฐาน ASTM D 93

### 3.7 การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์

การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ซึ่งภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1 เนื่องจากน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอิน มีปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันโดยเฉลี่ยใกล้เคียงกัน การทำ Calibration curve ของเมทิลเอสเทอร์จึงใช้สารมาตรฐาน ซึ่งมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์เทียบเคียงกับปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันทั้งสอง ลำดับการออกมาของเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิด สามารถทราบได้จากการนำสารมาตรฐานดังกล่าวไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีโดยใช้คอลัมน์ชนิดเดียวกัน

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ผลการทดลองและการอภิปรายผล

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์สำหรับการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยออกแบบการทดลองแบบแฟกทอเรียล 2 ระดับคือ ระดับสูงและระดับต่ำ [Montgomery, 2001] ซึ่งปัจจัยที่นำมาศึกษาคือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม เวลา และอุณหภูมิ

ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปวิเคราะห์ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) เพื่อวิเคราะห์หาร้อยละเมทิลเอสเทอร์

4.1 สมบัติของน้ำมันพืช

4.1.1 สมบัติทางกายภาพและเคมี

น้ำมันพืชที่นำมาศึกษา คือ น้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil) และน้ำมันปาล์มโอเลอิน (Olein palm oil) ผลการวิเคราะห์สมบัติของน้ำมันพืชเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สมบัติของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอิน

Properties	High speed Diesel	Low speed Diesel	Crude palm oil	Olein palm oil
Kinematic Viscosity at 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	4.10	5.32	32.60	31.80
°API Gravity	33.20	26.11	24.32	24.85
Cetane Index	54.24	46.24	32.00	34.30
Flash Point (°C)	75	78	210	217
Heating Value (MJ/kg)	43.70	42.10	33.50	32.40
Iodine Value (g I <sub>2</sub> /100 g oil)	-	-	12.40	12.70

จากตารางที่ 4.1 จะเห็นว่าน้ำมันพืชตัวอย่างมีสมบัติทางเชื้อเพลิง ทางกายภาพและทางเคมีใกล้เคียงกัน เมื่อเปรียบเทียบสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชทั้งสองกับน้ำมันดีเซลพบว่า ดีกว่าน้ำมันดีเซลเนื่องจากมีดัชนีซีเทนและค่าความร้อนต่ำกว่า ยกเว้นจุดวาบไฟที่มีค่าสูงกว่า ซึ่งถือเป็นข้อได้เปรียบในเรื่องความปลอดภัยในการเก็บรักษา อย่างไรก็ตามความหนืดของน้ำมัน

พืชมีค่าสูงกว่ามาตรฐาน แสดงให้เห็นว่าการใช้น้ำมันพืชตัวอย่างทั้งสองเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงจะก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์ นอกจากสมบัติดังกล่าวมาข้างต้นความหนาแน่นของน้ำมันพืชเป็นอีกสมบัติหนึ่งที่สามารถบอกถึงขนาดโมเลกุลของน้ำมันพืชได้ โดยความหนาแน่นสูงโมเลกุลจะมีขนาดใหญ่ แสดงดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 ความหนาแน่นของเมทานอลและน้ำมันพืชตัวอย่าง

สารตั้งต้น	ความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร)
เมทานอล	0.791
น้ำมันปาล์มดิบ	0.907
น้ำมันปาล์มโอเลอิน	0.905

จากตารางที่ 4.2 จะเห็นว่าเมทานอลมีความหนาแน่นน้อยกว่าน้ำมันพืชทั้งสองชนิด เมื่อนำสารทั้งสองชนิดมาผสมกัน เมทานอลจะแยกชั้นอยู่ด้านบน ส่วนน้ำมันพืชอยู่ด้านล่างและในภาวะปกติสารทั้งสองชนิดไม่ทำปฏิกิริยากัน จึงจำเป็นต้องลดสภาพความมีขี้ขงของเมทานอลลง เพื่อให้สารทั้งสองชนิดละลายเป็นเนื้อเดียวกันทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น

#### 4.1.2 ชนิดและปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืชตัวอย่าง

จากการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืชตัวอย่างทั้งสองตามมาตรฐาน AOCS Ce-2-66 ได้ผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ชนิดและองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันพืชตัวอย่าง

Fatty acid	Carbon Number	Degree of Unsaturation	MW	CPO	OPO
				wt. %	wt. %
Lauric acid	12	0	170	0.30	0.46
Myristic acid	14	0	198	1.00	1.22
Palmitic acid	16	0	226	40.90	47.94
Stearic acid	18	0	252	4.30	4.23
Oleic acid	18	1	251	41.70	37.00
Linoleic acid	18	2	250	11.80	9.15
Total				100	100
Average Molecular weight				874	874

จากตารางที่ 4.3 องค์ประกอบของน้ำมันพืชทั้ง 2 ชนิด ทำให้ชี้ชัดได้ว่าในน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันปาล์มโอเลอิน มีองค์ประกอบของกรดปาล์มิติก (C16:0) และ กรดโอเลอิก (C18:1) รวมร้อยละ 82.6 และ 84.94 ตามลำดับ โดยองค์ประกอบกรดไขมันมีความอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวสมดุลกัน จากข้อมูลที่ได้สามารถคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอิน ได้เท่ากับ 874 และการประมาณค่าสมบัติวิกฤตแสดงในภาคผนวก ค

#### 4.1.3 สมบัติวิกฤตของตัวทำละลาย

ในงานวิจัยนี้ทำการทดลองในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล ซึ่งมีอุณหภูมิวิกฤต 239.6 องศาเซลเซียสและความดันวิกฤต 8.09 เมกะพาสคัล

Kusdiana และคณะ (2001) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลทั้งภาวะต่ำกว่าวิกฤตและเหนือวิกฤต พบว่าอุณหภูมิต่ำกว่าวิกฤตร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าต่ำ เนื่องจากสภาพความมีขี้ของเมทานอลยังคงสูงอยู่ และที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ยังคงต่ำอยู่ อาจเกี่ยวข้องกับเสถียรภาพของภาวะเหนือวิกฤต เพราะที่อุณหภูมินี้มีความดัน 14 เมกะพาสคัล อยู่ใกล้จุดวิกฤตเป็นไปได้ที่เมทานอลในภาวะนี้ยังมีสภาพความมีขี้สูงจึงเกิดปฏิกิริยาได้น้อย ในขณะที่อุณหภูมิ 300 และ 350 องศาเซลเซียสให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 80 และ 95 ตามลำดับ ซึ่งเป็นภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง [Cao et al., 2005] แต่ได้มีการเตรียมไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยใช้ตัวทำละลายร่วม พบว่าการเติมตัวทำละลายร่วมจะทำให้สมบัติวิกฤตของสารผสมในระบบมีค่าลดลง ซึ่งจะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้น ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:24 และอุณหภูมิสูงกว่า 280 องศาเซลเซียส ซึ่งต่ำกว่ากระบวนการที่ไม่เติมตัวทำละลายร่วมถึง 70 องศาเซลเซียส และได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 97 ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงศึกษาอุณหภูมิในช่วง 280-350 องศาเซลเซียส จากค่าวิกฤตดังตารางที่ 4.4 นำไปคำนวณค่าวิกฤตของสารผสม เพื่อหาจำนวนโมลของสารผสมมาใช้ในการทดลอง วิธีการคำนวณในภาคผนวก ค

ตารางที่ 4.4 สมบัติวิกฤตของตัวทำละลาย [Demirbas (2003), www.energy.go.th]

Properties	MeOH	THF	Hexane	CO <sub>2</sub>	Unit
Bp	337.7	339	342	195	K
Tc	512.6	540.2	507.6	304.2	K
Pc	8.09	5.12	3.06	7.28	MPa
Vc	0.118	0.224	0.373	0.17	L/mole
MW	32.042	72.17	86.177	44.01	Mole
D	0.791	0.889	0.659	0.777	g/ml

#### 4.2 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อความหนืดของน้ำมันพืช

เนื่องจากในงานวิจัยนี้ศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมต่อผลได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอิน จุดประสงค์หลักของงานวิจัยนี้เลือกใช้เตตระไฮโดรฟูแรนและเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม เพื่อลดความหนืดของน้ำมันพืช เนื่องจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่เหมาะสม ควรทำในกระบวนการแบบต่อเนื่อง หากน้ำมันพืชมีความหนืดสูงจะส่งผลต่อปั๊มแรงดันสูงได้ ดังนั้นตัวทำละลายร่วมที่ใช้จึงต้องช่วยลดความหนืดของน้ำมันพืชตัวอย่างได้ ทำการทดลองวัดความหนืดของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วมที่อัตราส่วนโดยโมล 1:0, 1:3, 1:6, 1:12, 1:18, 1:24, 1:30, 1:36 และ 1:42 แสดงดังตารางที่ 4.5-4.6 และรูปที่ 4.1 พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมจะอยู่ในช่วง 1:6-1:24 เนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วมที่มากกว่า 1:24 มีผลต่อความหนืดน้อยมากจึงเลือกอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6-1:24 มาใช้ในการทดลอง

กรณีใช้น้ำมันปาล์มดิบโดยมีเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม เตตระไฮโดรฟูแรนสามารถลดความหนืดของน้ำมันปาล์มดิบได้จาก 46.44 เหลือ 2.13 cSt ที่อัตราส่วนโดยโมล 0-24

กรณีใช้น้ำมันปาล์มโอเลอินโดยมีเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม เตตระไฮโดรฟูแรนสามารถลดความหนืดของน้ำมันปาล์มโอเลอินได้จาก 57.37 เหลือ 3.56 cSt ที่อัตราส่วนโดยโมล 0-24

กรณีใช้น้ำมันปาล์มดิบโดยมีเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม เฮกเซนสามารถลดความหนืดของน้ำมันปาล์มดิบได้จาก 46.44 เหลือ 1.17 cSt ที่อัตราส่วนโดยโมล 0-24

กรณีใช้น้ำมันปาล์มโอเลอินโดยมีเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม เฮกเซนสามารถลดความหนืดของน้ำมันปาล์มโอเลอินได้จาก 57.37 เหลือ 1.65 cSt ที่อัตราส่วนโดยโมล 0-24

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

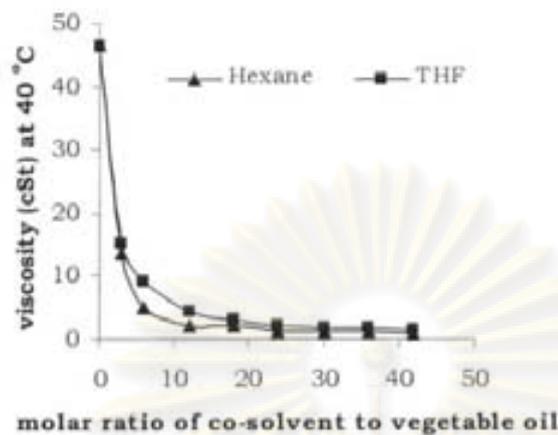
ตารางที่ 4.5 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อความหนืดของน้ำมันปาล์มดิบ

อัตราส่วนโดยโมล ของน้ำมันพืชต่อ ตัวทำละลายร่วม	ความหนืดของน้ำมันปาล์มดิบผสมต่อตัวทำละลายร่วม (cSt at 40 °C)	
	THF	Hexane
1:0	46.44	46.44
1:3	15.18	13.68
1:6	9.15	5.07
1:12	4.32	2.16
1:18	3.15	2.09
1:24	2.13	1.17
1:30	1.91	1.15
1:36	1.90	1.13
1:42	1.67	0.89

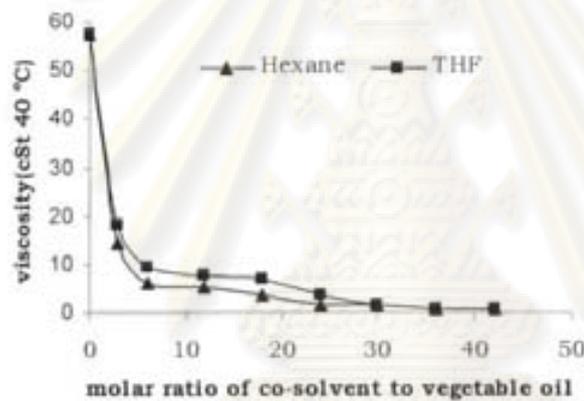
ตารางที่ 4.6 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อความหนืดของน้ำมันปาล์มโอเลอิน

อัตราส่วนโดยโมล ของน้ำมันพืชต่อ ตัวทำละลายร่วม	ความหนืดของน้ำมันปาล์มโอเลอินผสมต่อตัวทำละลายร่วม (cSt at 40 °C)	
	THF	Hexane
1:0	57.37	57.37
1:3	18.37	14.54
1:6	9.34	6.21
1:12	8.04	5.36
1:18	7.09	3.74
1:24	3.56	1.65
1:30	1.63	1.55
1:36	1.01	0.87
1:42	0.82	0.75

ก.)



ข.)

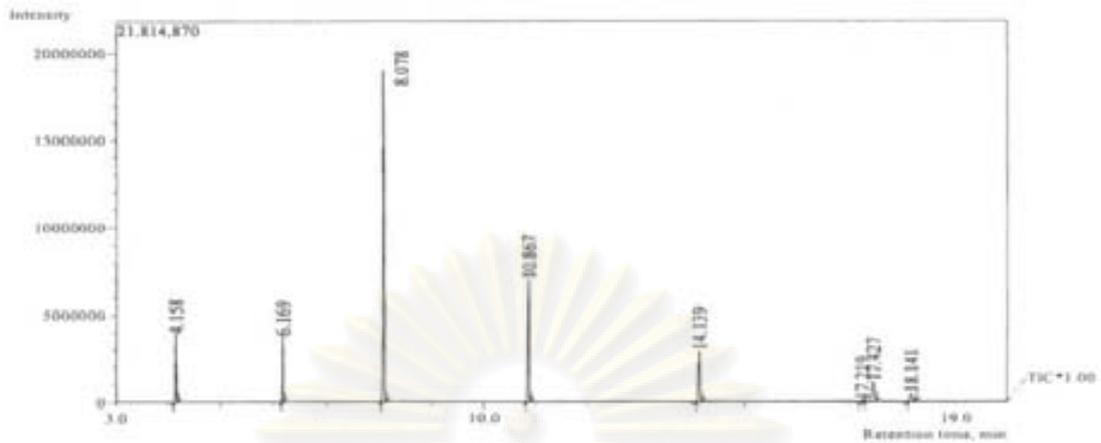


รูปที่ 4.1 ผลของตัวทำละลายร่วมต่อความหนืดของน้ำมันพืช ก.) น้ำมันปาล์มดิบ ข.) น้ำมันปาล์มโอเลอิน

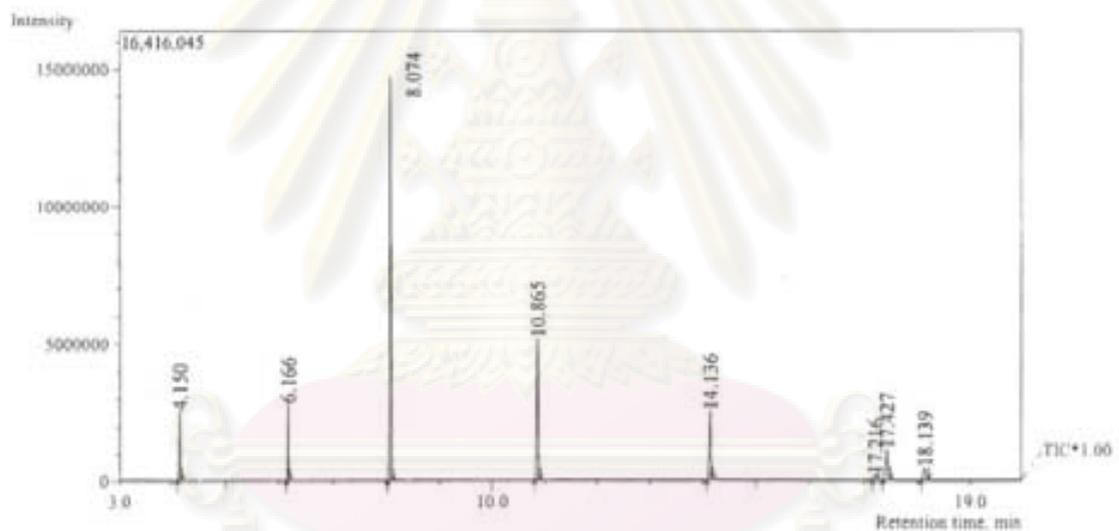
#### 4.3 การเติมตัวทำละลายร่วมเข้าสู่ระบบ

##### 4.3.1 ผลของการเติมเตตระไฮโดรฟูแรน

ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟประกอบด้วยแมสสเปกโตรมิเตอร์ แสดงดังรูปที่ 4.2, 4.3 และ 4.4 เมื่อเปรียบเทียบรูปที่ 4.2 และ 4.3 กับรูปที่ 4.4 จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยายังคงเป็นเมทิลเอสเทอร์ และไม่มีสารอื่นเกิดขึ้น สำหรับโครมาโทแกรมของตัวทำละลายที่ได้หลังจากการเกิดปฏิกิริยาของกระบวนการที่เติมเตตระไฮโดรฟูแรน แสดงดังรูปที่ 4.5 ซึ่งจะเห็นว่าไม่พบสารอื่นนอกจากเมทานอลและเตตระไฮโดรฟูแรนเช่นกัน และพืชของตัวทำละลายทั้งสองแยกกันอย่างสมบูรณ์

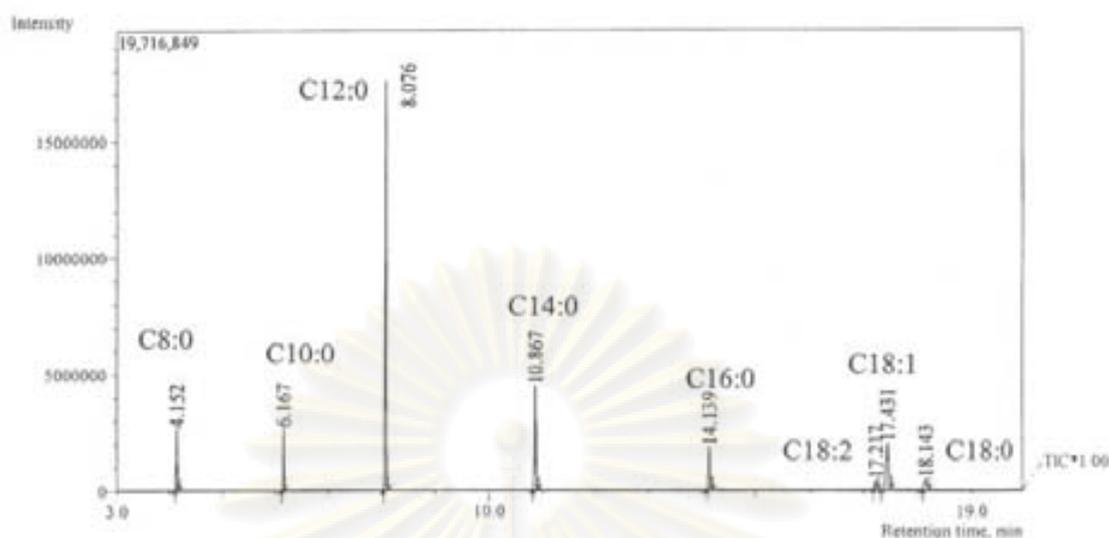


รูปที่ 4.2 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ผลิตจากกระบวนการที่ไม่เติมเตตระไฮโดรฟูแรน

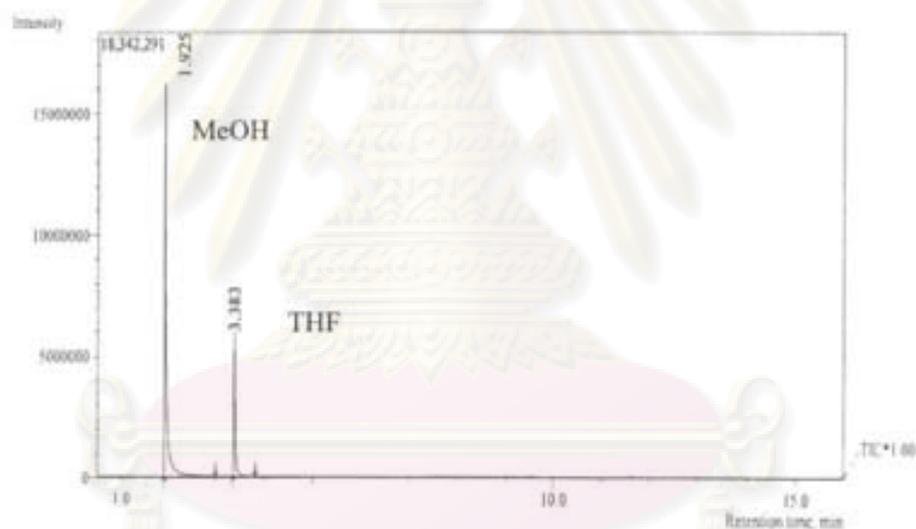


รูปที่ 4.3 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ผลิตจากกระบวนการที่เติมเตตระไฮโดรฟูแรน

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.4 โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ไขมัน

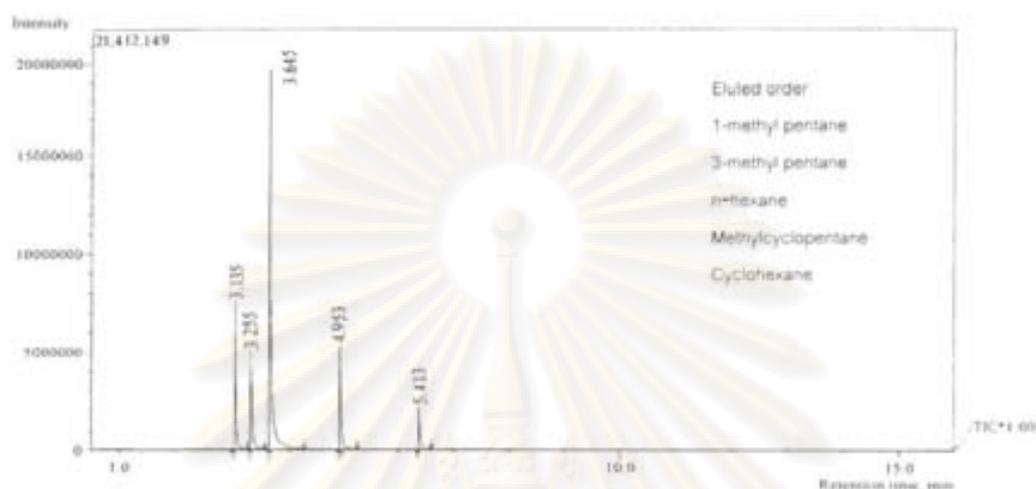


รูปที่ 4.5 โครมาโทแกรมของตัวทำละลายที่แยกจากผลิตภัณฑ์จากกระบวนการเติมเตตระไฮโดรฟูแรน

#### 4.3.2 ผลของการเติมเฮกเซน

การทดลองนี้ใช้เฮกเซนเกรดการค้า เป็นตัวทำละลายร่วม เนื่องจากผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองชั้นเมทานอลและชั้นเฮกเซนไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน จึงนำส่วนของเฮกเซนไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟพร้อมกับแมสสเปกโตรมิเตอร์ แสดงดังรูปที่ 4.6 ซึ่งการใช้เฮกเซนเป็น

ตัวทำละลายร่วม ไม่ปรากฏในไบโอดีเซลที่ผลิตได้ แสดงว่าไม่มีตัวทำละลายร่วมไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน



รูปที่ 4.6 โครมาโทแกรมของตัวทำละลายที่แยกจากผลิตภัณฑ์ จากกระบวนการเติมเฮกเซน

#### 4.4 การทดลอง 2<sup>4</sup> แฟกทอเรียลของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม

การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ทำการทดลองเบื้องต้นเพื่อใช้ในการพิจารณาภาวะที่เหมาะสมในการทดลองต่อไป ผลการทดลองเบื้องต้นที่ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:24 และ 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6 และ 1:24 เวลา 10 และ 30 นาที อุณหภูมิ 280 และ 350 องศาเซลเซียส

ผลการทดลอง 2<sup>4</sup> แฟกทอเรียล สำหรับน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอินโดยใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม แสดงดังตารางที่ 4.7 และตารางที่ 4.8 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าสูงสุดที่ 85.8 และ 90.5 ตามลำดับ ส่วนตารางที่ 4.9 และ ตารางที่ 4.10 เป็นผลการวิเคราะห์ความแปรปรวน (Analysis of Variance) ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ จากการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลองเบื้องต้นพบว่า ตัวแปร A คือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล ตัวแปร C คือ เวลา และตัวแปร D คือ อุณหภูมิ มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ส่วนตัว

แปร B คือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์

ตารางที่ 4.7 การทดลอง 2<sup>4</sup> แฟกทอเรียลของการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบซึ่งมีเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม

ปัจจัย		เวลา (นาที),	อุณหภูมิ (°C),	ร้อยละ เมทิลเอสเทอร์
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำ มันพืชต่อเมทานอล,	อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมัน พืชต่อตัวทำละลายร่วม,			
A	B	C	D	
1:24	1:6	10	280	43.9
1:42	1:6	10	280	57.7
1:24	1:24	10	280	43.8
1:42	1:24	10	280	56.7
1:24	1:6	30	280	55.4
1:42	1:6	30	280	65.3
1:24	1:24	30	280	54.8
1:42	1:24	30	280	67.6
1:24	1:6	10	350	68.7
1:42	1:6	10	350	75.7
1:24	1:24	10	350	70.8
1:42	1:24	10	350	76.9
1:24	1:6	30	350	74.1
1:42	1:6	30	350	84.2
1:24	1:24	30	350	75
1:42	1:24	30	350	85.8

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.8 การทดลอง 2<sup>4</sup> แฟกทอเรียลของการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอินซึ่งมีเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม

ปัจจัย				ร้อยละ
อัตราส่วนโดยโมลของ น้ำมันพืชต่อเมทานอล,	อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมัน พืชต่อตัวทำละลายร่วม,	เวลา (นาที),	อุณหภูมิ (°C),	เมทิลเอสเทอร์
A	B	C	D	
1:24	1:6	10	280	46.2
1:42	1:6	10	280	58.7
1:24	1:24	10	280	44.5
1:42	1:24	10	280	60.3
1:24	1:6	30	280	56
1:42	1:6	30	280	66.6
1:24	1:24	30	280	54.5
1:42	1:24	30	280	68.7
1:24	1:6	10	350	71.9
1:42	1:6	10	350	83.4
1:24	1:24	10	350	72.9
1:42	1:24	10	350	79.2
1:24	1:6	30	350	82.5
1:42	1:6	30	350	89.3
1:24	1:24	30	350	78.3
1:42	1:24	30	350	90.5

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบซึ่งมีเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม (A = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล, B = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม, C = เวลา, D = อุณหภูมิ)

Source of Variation	Sum of Square	Degree of Freedom	Mean Square	Fo	P-value
A	770.28	1	770.28	174.41	<0.0001
B	16.53	1	16.53	3.74	0.0636
C	492.98	1	492.98	111.62	<0.0001
D	3663.68	1	3663.68	829.54	<0.0001
Error	11.54	16	0.33		
Total	5062.72	31			

ตารางที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอดีอิน ซึ่งมีเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม (A = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล, B = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม, C = เวลา, D = อุณหภูมิ)

Source of Variation	Sum of Square	Degree of Freedom	Mean Square	Fo	P-value
A	949.39	1	949.39	148.47	<0.0001
B	1.24	1	1.24	0.19	0.6631
C	551.95	1	551.95	86.31	<0.0001
D	4987.51	1	4987.51	779.95	<0.0001
Error	20.94	16	1.44		
Total	6662.72	31			

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 4.5 การทดลอง 2' แฟกทอเรียลของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม

การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ทำการทดลองเบื้องต้นเพื่อใช้ในการพิจารณาภาวะที่เหมาะสมในการทดลองต่อไป ผลการทดลองเบื้องต้นที่ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:24 และ 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6 และ 1:24 เวลา 10 และ 30 นาที อุณหภูมิ 280 และ 350 องศาเซลเซียส

ผลการทดลอง 2' แฟกทอเรียล สำหรับน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอินโดยใช้เฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม แสดงดังตารางที่ 4.11 และตารางที่ 4.12 จะเห็นได้ว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าสูงสุดที่ 89.3 และ 91.9 ตามลำดับ ส่วนตารางที่ 4.13 และตารางที่ 4.14 เป็นผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนร้อยละเมทิลเอสเทอร์ จากการวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้จากการทดลองเบื้องต้น พบว่าให้ผลเช่นเดียวกับกรณีที่ใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม นั่นคือ ตัวแปร A คือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล ตัวแปร C คือ เวลา และตัวแปร D คือ อุณหภูมิ มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ส่วนตัวแปร B คือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.11 การทดลอง 2<sup>4</sup> แฟกทอเรียลของการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบซึ่งมีเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม

ปัจจัย				ร้อยละ
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำ มันพืชต่อเมทานอล,	อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมัน พืชต่อตัวทำละลายร่วม,	เวลา (นาที),	อุณหภูมิ (°C),	เมทิลเอสเทอร์
A	B	C	D	
1:24	1:6	10	280	46.2
1:42	1:6	10	280	62.8
1:24	1:24	10	280	46.3
1:42	1:24	10	280	63.2
1:24	1:6	30	280	57.7
1:42	1:6	30	280	68.9
1:24	1:24	30	280	57.2
1:42	1:24	30	280	71.8
1:24	1:6	10	350	78.3
1:42	1:6	10	350	81.3
1:24	1:24	10	350	76.9
1:42	1:24	10	350	82.3
1:24	1:6	30	350	78.7
1:42	1:6	30	350	87.2
1:24	1:24	30	350	77.3
1:42	1:24	30	350	89.3

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.12 การทดลอง 2<sup>4</sup> แฟกทอเรียลของการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มไฮเลอินซึ่งมีเอทเธนเป็นตัวทำละลายร่วม

ปัจจัย		ร้อยละ		
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำ มันพืชต่อเมทานอล, A	อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมัน พืชต่อตัวทำละลายร่วม, B	เวลา (นาที), C	อุณหภูมิ (°C), D	เมทิลเอสเทอร์
1:24	1:6	10	280	48.2
1:42	1:6	10	280	66.7
1:24	1:24	10	280	49.1
1:42	1:24	10	280	66.1
1:24	1:6	30	280	59.8
1:42	1:6	30	280	69.8
1:24	1:24	30	280	58.4
1:42	1:24	30	280	74.5
1:24	1:6	10	350	79.2
1:42	1:6	10	350	83.9
1:24	1:24	10	350	77.4
1:42	1:24	10	350	87.4
1:24	1:6	30	350	81
1:42	1:6	30	350	91.2
1:24	1:24	30	350	83.4
1:42	1:24	30	350	91.9

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.13 ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบ ซึ่งมีเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม (A = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล, B = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม, C = เวลา, D = อุณหภูมิ)

Source of Variation	Sum of Square	Degree of Freedom	Mean Square	Fo	P-value
A	1388.65	1	1388.65	257.84	<0.0001
B	7.80	1	7.80	1.54	0.2422
C	426.32	1	426.32	79.16	<0.0001
D	4588.32	1	4588.32	852.04	<0.0001
Error	23.02	16	0.68		
Total	6760.30	31			

ตารางที่ 4.14 ผลการวิเคราะห์ความแปรปรวนสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอิน ซึ่งมีเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม (A = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล, B = อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม, C = เวลา, D = อุณหภูมิ)

Source of Variation	Sum of Square	Degree of Freedom	Mean Square	Fo	P-value
A	868.40	1	868.40	316.09	<0.0001
B	5.36	1	5.36	1.95	0.1770
C	263.93	1	263.93	96.07	<0.0001
D	3795.38	1	3795.38	1381.48	<0.0001
Error	5.31	16	1.31		
Total	5181.67	31			

ศูนย์วิทยุโทรพยากรณ์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 4.6 การผลิตไบโอดีเซลจากการเติมและไม่เติมตัวทำละลายร่วม

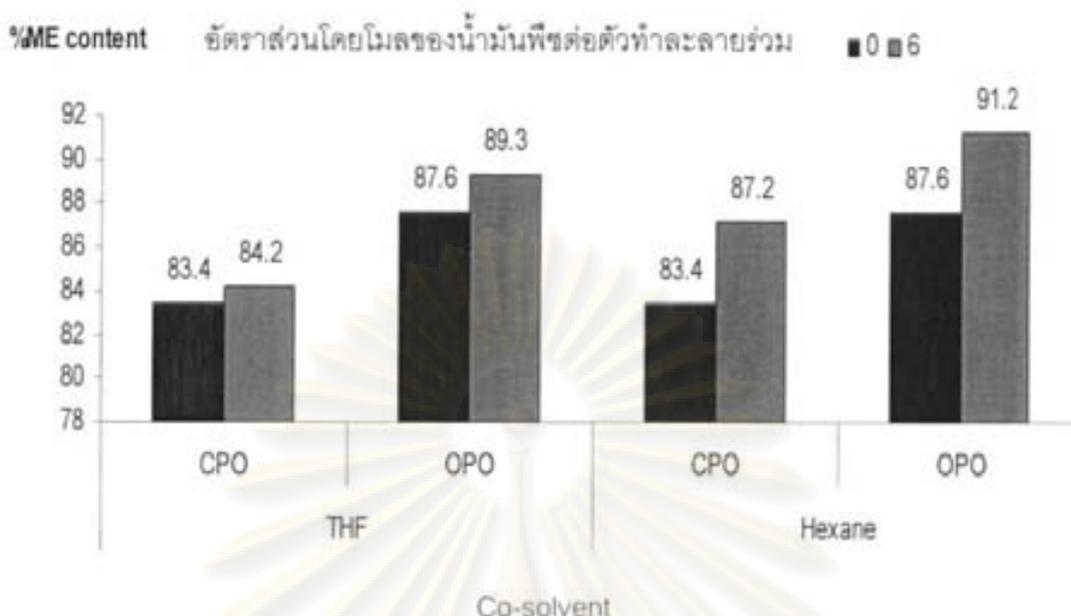
การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ทำการทดลองเพื่อศึกษาผลจากการเติมและไม่เติมตัวทำละลายร่วมต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:0 และ 1:6 แสดงดังตารางที่ 15, 16 และรูปที่ 4.7

ตารางที่ 4.15 การผลิตไบโอดีเซลจากการเติมและไม่เติมเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:0 และ 1:6

ปัจจัย				ร้อยละเมทิลเอสเทอร์	
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล	อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม	เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (°C)	CPO	OPO
1:42	1:0	30	350	83.4	87.6
1:42	1:6	30	350	84.2	89.3

ตารางที่ 4.16 การผลิตไบโอดีเซลจากการเติมและไม่เติมเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:0 และ 1:6

ปัจจัย				ร้อยละเมทิลเอสเทอร์	
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล	อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม	เวลา (นาที)	อุณหภูมิ (°C)	CPO	OPO
1:42	1:0	30	350	83.4	87.6
1:42	1:6	30	350	87.2	91.2



รูปที่ 4.7 การผลิตไบโอดีเซลจากการเติมและไม่เติมตัวทำละลายรวม ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม 1:0 และ 1:6

จากการทดลองพบว่าการเติมเตตระไฮโดรฟูแรนทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยหรืออาจไม่มีนัยสำคัญ แต่การเติมเฮกเซนทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นทั้งในกรณีใช้น้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอิน โดยร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 83.4 เป็น 87.2 และ 87.6 เป็น 91.2 ตามลำดับ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

สอดคล้องกับงานวิจัยของ Yin และคณะ (2007) พบว่าการเติมเฮกเซนสามารถเพิ่มร้อยละเมทิลเอสเทอร์ได้จาก 67.7 เป็น 85.5 ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเฮกเซน 1:2.5 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส เวลา 10 นาที ซึ่งการเติมเฮกเซนช่วยเพิ่มความสามารถในการละลายของเมทานอลและน้ำมันพืชได้ดีขึ้น ปฏิกริยาจึงเกิดเร็วขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

จากการทดลองเบื้องต้นของการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตทั้งกรณีที่ใช้เตตระไฮโดรฟูแรนและเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วม พบว่า

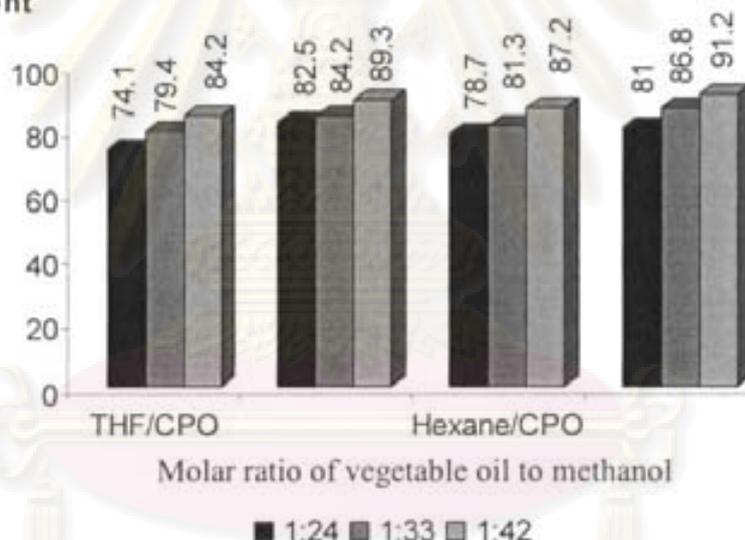
- อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล
- อุณหภูมิ
- เวลา

มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการทดลองดังนั้นในลำดับต่อไปจึงทำการศึกษาดูแปรแต่ละตัวเพิ่มเติมต่อไป

#### 4.7 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล

การศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล พิจารณาที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:24, 1:33 และ 1:42 แสดงดังรูปที่ 4.8

%ME content



รูปที่ 4.8 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล

ซึ่งอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญ จากรูปที่ 2.1 จะเห็นว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันต้องการอัตราส่วนไตรกลีเซอไรด์ต่อแอลกอฮอล์ คือ 1:3 แต่ในการทดลองต้องการอัตราส่วนไตรกลีเซอไรด์ต่อแอลกอฮอล์ที่มีค่ามากเกินไป เพื่อเป็นการผลักดันสมดุลของปฏิกิริยาให้เกิดผลได้ของเอสเทอร์สูงสุด

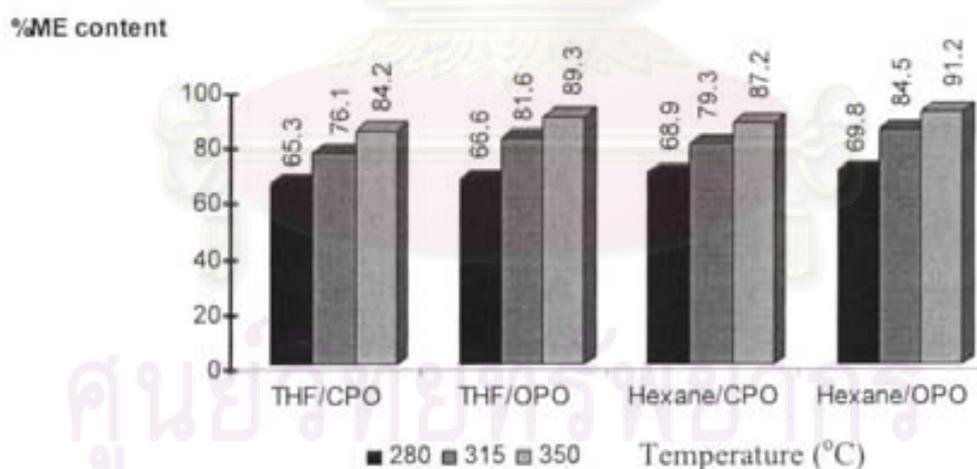
จากการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล พบว่าต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลสูงถึง 1:42 จึงจะส่งผลดีต่อการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลที่สูงนั้น โมเลกุลของน้ำมันพืชจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของเมทานอลมากกว่า ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสในการทำปฏิกิริยา สอดคล้องกับงานวิจัย Kusdiana และคณะ (2001) ที่กล่าวว่า อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุด

กรณีใช้น้ำมันปาล์มดิบและปาล์มโอเลอินโดยมีเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วมได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 84.2 และ 89.3 ตามลำดับที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42

กรณีใช้น้ำมันปาล์มดิบและปาล์มโอเลอินโดยมีเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วมได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 87.2 และ 91.2 ตามลำดับที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42

#### 4.8 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

การศึกษาผลของอุณหภูมิ พิจารณาที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6 เวลา 30 นาที ความดัน 19 เมกะพาสคัล และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 280, 315 และ 350 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6 เวลา 30 นาที ความดัน 19 เมกะพาสคัล

การศึกษาผลของอุณหภูมิพบว่า ที่อุณหภูมิสูงได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงกว่าภาวะอุณหภูมิต่ำ เพราะเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าลดลง โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกสัมพันธ์กับความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนของเมทานอล ซึ่งความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น เมทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิสูงจึงเกิดได้มากกว่าอุณหภูมิต่ำ และอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับผลิตเมทิลเอสเทอร์ในงานวิจัยนี้ คือ 350 องศาเซลเซียส

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้ในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่ง Demibas (2003) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในของฮาเซลนัทในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ผลการทดลองพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิวิกฤตของแอลกอฮอล์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา ทำให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลที่มากกว่าการใช้อุณหภูมิต่ำ แต่การเพิ่มอุณหภูมิที่สูงก็ไม่ได้ส่งผลดีเสมอไป โดย Kusdiana and Saka (2001) พบว่าการใช้อุณหภูมิที่สูงมากในการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันจากเมล็ดเรพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ไม่สามารถทำให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น ทั้งยังทำให้เมทิลเอสเทอร์ลดลง โดยที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ได้ปริมาณไบโอดีเซลมากที่สุด แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิเกิน 400 องศาเซลเซียส คือ 450 องศาเซลเซียส และ 500 องศาเซลเซียส ปริมาณไบโอดีเซลกลับลดลง เนื่องจากน้ำมันที่ใช้ในการทดลองเกิดการสลายตัว

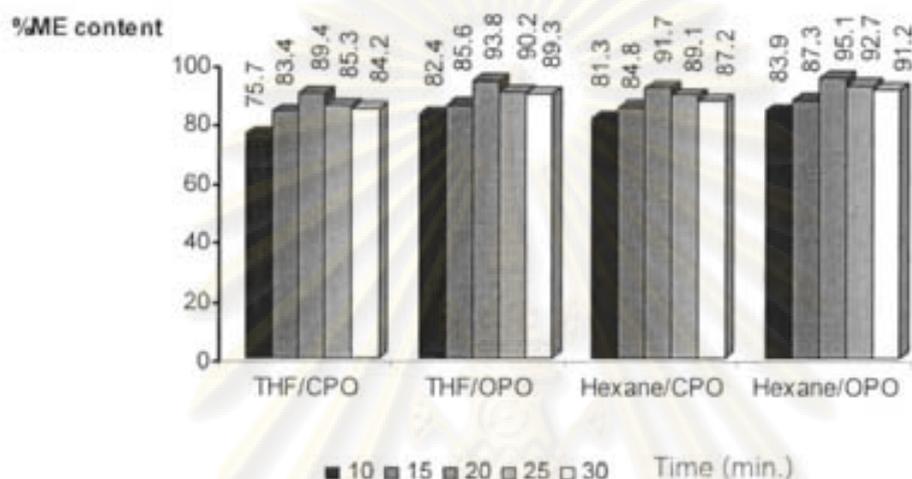
กรณีใช้น้ำมันปาล์มดิบและปาล์มโอเลอินโดยมีเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วมได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 84.2 และ 89.3 ตามลำดับที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

กรณีใช้น้ำมันปาล์มดิบโดยมีเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วมได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 87.2 และ 91.2 ตามลำดับที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

#### 4.9 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา

การศึกษาผลของเวลา พิจารณาที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม 1:6 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 10, 15, 20, 25 และ 30 นาที แสดงดังรูปที่ 4.10



รูปที่ 4.10 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม 1:6 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล

จากการทดลองพบว่า ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 15 และ 20 นาที ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นตามเวลา เพราะเมทานอลในภาวะเหนือวิกฤตมีเวลาในการสัมผัสกับน้ำมันพืชมากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 25 และ 30 นาที ร้อยละเมทิลเอสเทอร์กลับลดลง อาจเนื่องมาจากการสลายตัวของน้ำมันพืช สังเกตได้จากโครมาโทแกรมที่เวลา 30 นาที พบว่ามีพีคเล็กๆเพิ่มขึ้น ซึ่งแตกต่างจาก โครมาโทแกรมที่เวลา 20 นาที ซึ่งไม่ปรากฏพีคดังกล่าว ตัวอย่างโครมาโทแกรมแสดงดังภาคผนวก ค

งานวิจัยของ Warabi และคณะ (2004) กล่าวว่า การใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานขึ้น ปริมาณของไบโอดีเซลจะเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาของน้ำมันเมล็ดเรพในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตจาก 15, 30 และ 45 นาที โครมาโทแกรมที่แสดงปริมาณแอลคิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้น แต่ในงานวิจัยนี้พบว่าเวลาที่เหมาะสมในเครื่องปฏิกรณ์ที่ทดลองนี้คือ 20 นาที

กรณีใช้น้ำมันปาล์มดิบและปาล์มโอเลอินโดยมีเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วมได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 89.4 และ 93.8 ตามลำดับที่เวลา 20 นาที

กรณีใช้น้ำมันปาล์มดิบและปาล์มโอเลอินโดยมีเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วมได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 91.7 และ 95.1 ตามลำดับที่เวลา 20 นาที

กรณีใช้น้ำมันโดยมีเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วมได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด ที่เวลา 20 นาที

#### 4.10 ผลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

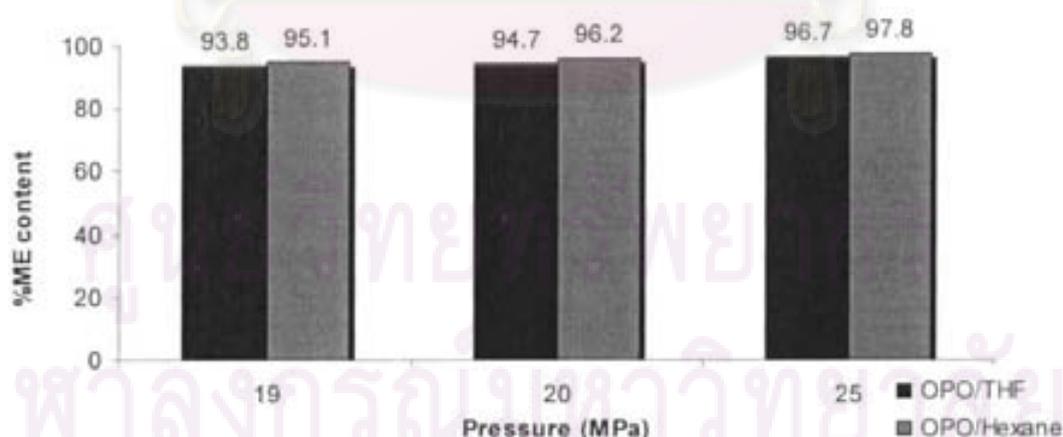
จากการทดลองพบว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ 19 เมกะพาสคัล ยังให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำกว่ามาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงาน (96.5%)

กรณีใช้น้ำมันปาล์มดิบและปาล์มโอเลอินโดยมีเตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วมได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 89.4 และ 93.8 ตามลำดับ

กรณีใช้น้ำมันปาล์มดิบและปาล์มโอเลอินโดยมีเฮกเซนเป็นตัวทำละลายร่วมได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 91.7 และ 95.1 ตามลำดับ

ดังนั้นจึงศึกษาผลของความดัน เพื่อเพิ่มร้อยละเมทิลเอสเทอร์

ในเบื้องต้นเลือกใช้น้ำมันปาล์มโอเลอินมาทำการทดลอง ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6 เวลา 20 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และความดัน 19, 20 และ 25 เมกะพาสคัล ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.11 ผลของความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6 เวลา 20 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

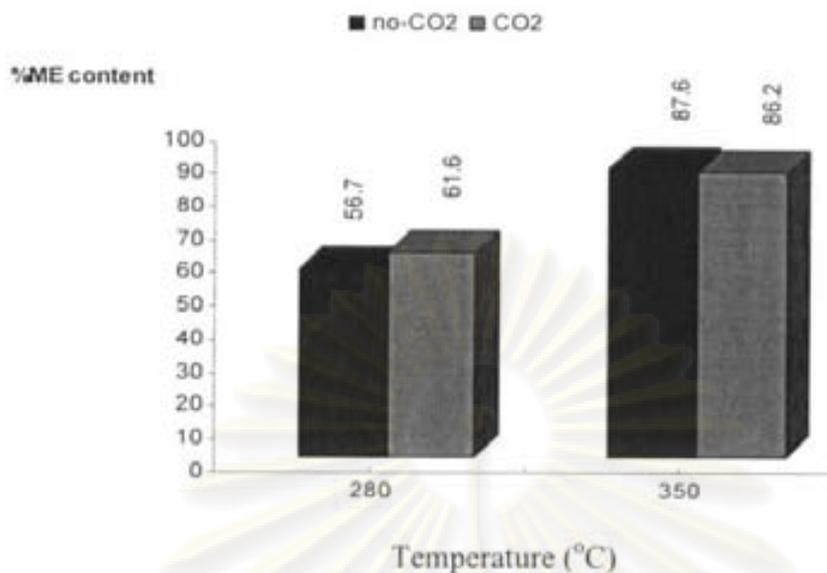
จากการทดลองใช้น้ำมันปาล์มโอเลอินมาผลิตไบโอดีเซลเพื่อศึกษาผลของความดัน พบว่า การเพิ่มความดันจาก 19 เป็น 25 เมกะพาสคัล ทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มสูงขึ้น จาก 93.8 เป็น 96.7 กรณีใช้เตตระไฮโดรฟูแรนเป็นตัวทำละลายร่วม ส่วนในกรณีใช้เฮกเซนเป็นตัวทำละลาย ร่วมร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มจาก 95.1 เป็น 97.8 ซึ่งความดัน 25 เมกะพาสคัลได้ร้อยละเมทิลเอส เทอร์ตามมาตรฐานกรมธุรกิจพลังงาน (96.5) กำหนดไว้

งานวิจัยของ Kusdiana และคณะ (2001) ได้กล่าวว่า ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส ความดัน 14 เมกะพาสคัล เกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ เนื่องจากภาวะนี้ เป็นภาวะเหนือวิกฤตที่ไม่ เสถียร เพราะความดันและอุณหภูมิอยู่ใกล้จุดวิกฤต และในงานวิจัยของสุกัญญา (2002) ได้ ทดลองใช้ความดัน 10 เมกะพาสคัล พบว่าที่ความดันนี้ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำกว่าการทดลอง ที่ใช้ความดัน 19 เมกะพาสคัล และในงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ He และคณะ (2007) โดยศึกษาผลของความดันจากการผลิตไบโอดีเซลที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันถั่วเหลืองต่อ เมทานอล 1:42 อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที พบว่าการเพิ่มความดันจาก 15.5 เป็น 25 เมกะพาสคัล ทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มจาก 56.1 เป็น 81.7 ตามลำดับ

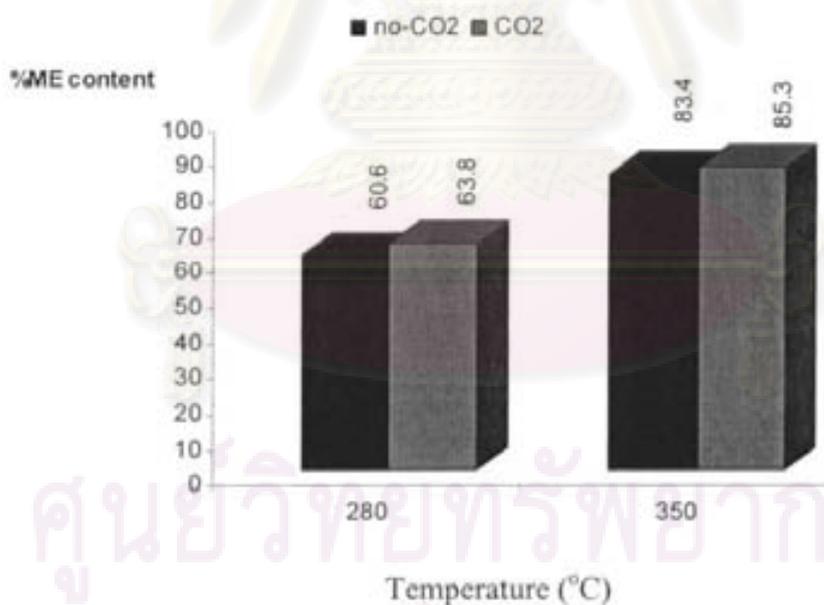
#### 4.11 การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วม

การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มักใช้อุณหภูมิประมาณ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 10-20 เมกะพาสคัล ซึ่งเป็นภาวะที่รุนแรง จึงได้ทดลองใช้ คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วมเพื่อลดภาวะในการเกิดปฏิกิริยา และเลือกภาวะการ ทดลองคือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 เวลา 20 นาที โดยอัตราส่วนโดย โมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:4.2 [Han et al., 2005] อุณหภูมิ 280 และ 350 องศา เซลเซียส ความดัน 19 เมกะพาสคัล เปรียบเทียบผลที่ได้กับกรณีที่ไม่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ ผล การทดลองแสดงดังรูปที่ 4.12 และ 4.13

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.12 ผลของการเติมคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วมจากน้ำมันปาล์มดิบ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:4:2 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:4.2 เวลา 20 นาที



รูปที่ 4.13 ผลของการเติมคาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วมจากน้ำมันปาล์มโเลอิน ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:4:2 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:4.2 เวลา 20 นาที

จากผลการทดลองพบว่า การเติมคาร์บอนไดออกไซด์ไม่สามารถลดภาวะการเกิดปฏิกิริยาได้ คือ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย และเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิเดียวกัน การเติมคาร์บอนไดออกไซด์ไม่สามารถเพิ่มร้อยละเมทิลเอสเทอร์ได้อย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งขัดแย้งกับการทดลองของ Han และคณะ (2005) พบว่า การเติมคาร์บอนไดออกไซด์ทำให้สมบัติวิกฤตของสารผสมในระบบมีค่าลดลง ซึ่งช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ง่ายขึ้นและงานวิจัยของ Yin และคณะ (2007) พบว่าการเติมคาร์บอนไดออกไซด์ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อคาร์บอนไดออกไซด์ 0.2 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 42 ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 67.7 เป็น 90.6

ซึ่งงานวิจัยของ ชินนัท (2549) ผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดทานตะวันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ในภาวะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลาง ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอล 1:42 ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ 12.41 พบว่าสาเหตุอาจมาจากการที่ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันเมล็ดทานตะวันและเมทานอลเกิดขึ้นได้ยาก เพราะที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นอุณหภูมิที่อยู่เหนือจุดวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์เท่านั้น ขณะที่น้ำมันพืชและเมทานอลไม่สามารถละลายเข้ากันได้ที่อุณหภูมินี้ การเติมคาร์บอนไดออกไซด์ลงไปไม่ได้ช่วยให้ของผสมทั้งหมดรวมตัวกัน น้ำมันพืชกับเมทานอลจึงมีโอกาสสัมผัสกันและเกิดปฏิกิริยาได้น้อย

#### 4.12 ผลการศึกษาสมบัติของเมทิลเอสเทอร์

เมทิลเอสเทอร์เป็นสารประกอบที่ได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชกับเมทานอลเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล ดังนั้นสมบัติของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จำเป็นต้องทำการศึกษาก่อนนำไปใช้เพื่อป้องกันผลกระทบที่มีต่อเครื่องยนต์ภายหลังจากการใช้เชื้อเพลิงชนิดนี้ ซึ่งในปัจจุบันมีการกำหนดมาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์หรือที่รู้จักกันในชื่อไบโอดีเซลแล้ว แสดงดังตารางที่ 4.17

ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลของงานวิจัยนี้คือ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และเวลา 20 นาที จากการนำเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ไปทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิง แสดงผลดังตารางที่ 4.18 สมบัติของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากน้ำมันพืชทั้งสองชนิดมีค่าตรงตามมาตรฐานของไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลหมุนช้า ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับสมบัติของน้ำมันพืชที่ใช้เป็นสารตั้งต้น พบว่าการนำน้ำมันพืชมาผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถลดความหนืดของน้ำมันพืชทั้ง 2 ชนิดได้และสามารถใช้ผลิตทดแทนที่ทดแทนน้ำมันดีเซลได้ในอนาคต โดยเหมาะสมกับเครื่องยนต์ความเร็วรอบต่ำทั้งนี้เพราะเมทิลเอส

เทอร์ที่ได้มีค่าความร้อนและค่าครรณีซีเทนต่ำกว่าน้ำมันดีเซล อาจเกิดปัญหาเร่งเครื่องยนต์ไม่ขึ้น  
กับเครื่องยนต์ความเร็วรอบสูง

ตารางที่ 4.17 มาตรฐานน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล (กรมธุรกิจพลังงาน)

สมบัติ	ค่าสูงต่ำ	มาตรฐานน้ำมันดีเซล		มาตรฐาน ไบโอดีเซล	วิธี ทดสอบ ASTM
		ดีเซลหมุนเร็ว	ดีเซลหมุนช้า		
Kinematic Viscosity (cSt)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	1.8	-	3.5	D 445
Specific Gravity at 15.6/15.6 °C	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	0.81	-	0.86	D 1298
Cetane Index	ไม่ต่ำกว่า	47	47	51	D 976
Flash Point (°C)	ไม่ต่ำกว่า	52	52	120	D 93
Heating Value (MJ/kg)	-	-	46	-	D 240

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.18 สมบัติของเมทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม 1:6 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 20 นาที

Properties	Results of biodiesel fuel			
	CPO/ THF	OPO/ THF	CPO/ Hexane	OPO/ Hexane
Kinematic Viscosity (cSt)	3.96	3.51	3.89	3.42
Specific Gravity at 15.6/15.6 °C	0.871	0.88	0.874	0.879
Cetane Index	45.2	44.0	42.3	45.2
Flash Point (°C)	125	120	127	125.3
Heating Value (MJ/kg)	35.6	34.5	36.3	34.8

#### 4.13 การเปรียบเทียบผลการทดลองกับงานวิจัยที่ผ่านมา

ตารางที่ 4.19 เป็นการเปรียบเทียบผลงานวิจัยการผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤตที่ผ่านมา กับผลงานวิจัยนี้

จากงานวิจัยของ Cao และคณะ (2005) ใช้คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายรวมสามารถลดภาวะในการเกิดปฏิกิริยาได้ แตกต่างจากงานวิจัยนี้คือไม่สามารถลดภาวะในการเกิดปฏิกิริยาได้

แต่โดยรวมแล้วงานวิจัยนี้มีภาวะการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์คล้ายกับงานวิจัยที่ผ่านมาคืออัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 และอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และการเติมตัวทำละลายรวมเตตระไฮโดรฟูแรนและเฮกเซน ไม่ส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้ ดังนั้นการขยายขนาดกำลังการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวทำละลายรวมทั้งสองชนิดในการช่วยลดความหนืดจึงน่าจะได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เหมือนกับการทดลองนี้ถ้าใช้ภาวะการทดลองที่ใกล้เคียงกัน

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.19 การเปรียบเทียบผลการทดลองของงานวิจัยที่ผ่านมา

	Year	Reactor	Oil	Co-solvent	Condition	Time (sec)	%ME	
Saka	2001	Batch (5ml)	Rapeseed oil	-	1:42,350°C,19MPa	240	95	
Demirbas	2002	Batch	Cottonseed oil	-	1:41,350°C,19MPa	300	95	
Bunyakiat	2005	Continuous	Coconut oil	-	1:24,350°C,19MPa	400	95	
			Palm kernel oil	-	1:24,350°C,19MPa	400	96	
Madras	2004	Batch (8ml)	Sunflower oil		1:40,400°C,20MPa	1800	96	
CaO	2005	Batch (250ml)	Soybean oil	Propane	1:24,280°C,12.8MPa	300	98	
			Soybean oil	CO <sub>2</sub>	1:24,280°C,14.3MPa	600	98	
Sawangkeaw	2007	Batch (250ml)	Palm kernel oil	THF	1:42,350°C,19MPa	600	84.9	
			Palm kernel oil	Hexane	1:42,350°C,17.7MPa	600	88.1	
			Crude palm oil	THF	1:42,350°C,25MPa	1200	94.3	
This work	Batch (250ml)		Crude palm oil	Hexane	1:42,350°C,25MPa	1200	95.6	
				CO <sub>2</sub>	1:42,350°C,19MPa	1200	83.4	
				Olein palm oil	THF	1:42,350°C,25MPa	1200	96.7
				Hexane	1:42,350°C,25MPa	1200	97.8	
				CO <sub>2</sub>	1:42,350°C,19MPa	1200	86.2	

## บทที่ 5

### สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมต่อการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลในช่วง 1:24-1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6-1: 24 เวลา 10-30 นาที อุณหภูมิ 280- 350 องศาเซลเซียส และความดัน 19-25 เมกะพาสคัล โดยศึกษาผลของปัจจัยต่างๆ ที่มีต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีการทดลองเชิงแฟกทอเรียลแบบ 2<sup>3</sup> สรุปผลได้ดังนี้

#### 5.1 สรุปผลการทดลอง

1. เตตระไฮโดรฟูแรนที่ใช้เป็นตัวทำละลายร่วม ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ แต่สามารถลดความหนืดของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอินได้
2. เฮกเซนที่ใช้เป็นตัวทำละลายร่วม สามารถเพิ่มร้อยละเมทิลเอสเทอร์ได้และสามารถลดความหนืดของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอินได้
3. คาร์บอนไดออกไซด์ที่ใช้เป็นตัวทำละลายร่วม ไม่สามารถลดภาวะการทำปฏิกิริยาคือ อุณหภูมิ ความดันและอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลลดลงได้ และไม่สามารถส่งผลกระทบต่อการผลิตไบโอดีเซลได้
4. จากการศึกษามลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล ทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลเป็นการเพิ่มพื้นที่สัมผัสในการทำปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลและไตรกลีเซอไรด์
5. จากการศึกษามลของอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม พบว่าการเติมเตตระไฮโดรฟูแรนทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเพียงเล็กน้อยหรืออาจไม่มีนัยสำคัญ แต่การเติมเฮกเซนทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นทั้งในกรณีใช้น้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอิน โดยร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจาก 83.4 เป็น 87.2 และ 87.6 เป็น 91.2 ตามลำดับ ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 เวลา 30 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส
6. จากการศึกษามลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากอุณหภูมิสูงขึ้น ทำให้ความสามารถในการละลายของสารตั้งต้นมีมากขึ้น ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจึงสูงขึ้น
7. จากการศึกษามลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพบว่า เวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที ทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด

8. ภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในงานวิจัยนี้คือ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 เวลา 20 นาที อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และความดัน 25 เมกะพาสคัล

## 5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เนื่องจากงานวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ต่อการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งควรศึกษาผลของตัวทำละลายร่วมในระบบการแบบต่อเนื่อง เพื่อนำไปใช้ในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

2. เนื่องจากงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาเฉพาะข้อเท็จจริง และความเป็นไปได้ทางวิทยาศาสตร์และวิศวกรรมศาสตร์เท่านั้น ซึ่งในทางปฏิบัติจริงข้อมูลอีกด้านที่ต้องนำมาพิจารณา คือข้อมูลทางด้านเศรษฐศาสตร์ ซึ่งจะช่วยให้สามารถทราบถึงความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเชิงพาณิชย์



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

คณะกรรมการกิจการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร. พลังงานทดแทน เอทานอล และไบโอดีเซล. หนังสือเฉลิมพระเกียรติพระบาทสมเด็จพระเจ้าอยู่หัวเนื่องในวโรกาสวันเฉลิมพระชนมพรรษา 5 ธันวาคม ,2545.

จินนทัต ลินประเสริฐโชค. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะเหนือวิกฤตเป็นตัวกลาง. บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ เพื่อความสมบูรณ์แห่งปริญญาวิศวกรรมศาสตร์ มหาบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี), 2549

ปราโมทย์ ไชยเวช. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. กรุงเทพมหานคร: โรงพิมพ์สุนทรออฟเซต, 2537. หน้า 201-208

เรืองวิทย์ สว่างแก้ว. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเมทานอลสถานะเหนือวิกฤตอย่างต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์ระดับน้ำร้อน. วิทยานิพนธ์ปริญญา มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547

จิภาวดี บริพัฒน์ไพโรจน์. การผลิตเมทิลเอสเทอร์จากไฮปาล์มโดยใช้เอนไซม์ไลเปสตรึงรูป วิทยานิพนธ์วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตร์มหาบัณฑิต สาขาวิชาเทคโนโลยีชีวภาพ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์, 2546

ศศิเกษม ทองยงค์และพรรณิ เดชกำแหง. เคมีอาหารเบื้องต้น. กรุงเทพมหานคร: สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์, 2530. หน้า 119-142.

สุกัญญา มากมี. การทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชในเมทานอลสถานะเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบต่อเนื่อง. วิทยานิพนธ์ปริญญา มหาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2545

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาษาอังกฤษ

- Ali, Y. and Hanna, M. A. Alternative diesel fuel from vegetable oils, Bioresource Technology. 50 (1994): 153 – 163.
- Anonymous, Supercritical Fluids. Available Source. March 27, 2005
- Antolin, G., Tinaut, F.V., Briceno, Y., Castano, V. Perez, C., Ramirez, A.I. Optimisation of biodiesel production by sunflower oil transesterification. Bioresource Technology. 83 (2002): 111-114.
- AOCS Official Method, Ce – 2 – 66 , Preparation of Methyl Esters of Fatty Acids; American Oil Chemical Society. U.S.A., 1997
- ASTM Standard, D 93. Flash Point by Pensky-Martens Closed Tester : American society for testing and materials. U.S.A., 1989
- ASTM Standard, D 240. Heat of Combustion of Liquid Hydrocarbon Fuel By Bomb Calorimeter : American society for testing and materials. U.S.A., 1989
- ASTM Standard, D 445. Kinematics Viscosity of Transparent and Opaque Liquids : American society for testing and materials. U.S.A., 1989
- ASTM Standard, D 976. Calculated Cetane Index of Distillate Fuels : American society for testing and materials. U.S.A., 1989
- ASTM Standard, D 1298. API Gravity of Crude Petroleum and Petroleum products by Hydrometer Method : American society for testing and materials. U.S.A., 1989
- Bailey Industrial Oil and Fat Products Volume 1, 1<sup>st</sup> ed. New York : John Wiley and son, Chap. 2, 1979
- Bunyakiat, K., Makmee, S., Sawangkeaw, R., Ngamprasertisth, S. Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol. Energy & Fuel. 20 (2006): 812-817.
- Cao, W., Han, H. and Zhang, J., Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. Fuel. 84 (2005): 347-351.
- Dehgnani, F. Extraction of rare earth metals using the dense gas process. Ph.D. thesis the university of New South Wales, 1996
- Demirbas, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterification and other methods: a survey. Energy Conversion and Management. 44 (2003): 2093-2109.

- Espinosa, S., Fornari, T., Botini, S.B., Brignole, E.A. Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model. Journal of Supercritical Fluids. 23 (2002): 91-102.
- Fangrui, M., Hanna, M. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, 70 (1999):1-15.
- Freedman, B., Butterfield, R.O., Pryde, E.H. Transesterification kinetic of soybean oil. JAACS.63 (1986):1375-1380.
- Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H. Biodiesel fuel production by tranesterification of oils. J. Biosci Bioeng. 92 (2001): 405-416.
- Goering, C.E., Campion, R.N., Schwab, A.W., Pryde, E.H. The international conference on plant and vegetable oils as fuels. In vegetable oil fuel. American Society of Agricultural Engineers, Fargo, North Dakota. (1982): 279-286.
- Kaieda, M., Samukawa, T., Matsumoto, T., Ban, T., Kondo, A., Shimada, Y., Noda, H., Nomoto, F., Ohtsuka, K., Lzumoto, E. And Fakuda, H. Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus Oryzae* lipase in a water containing system without an organic solvent. J. Biosci.Bioeng. 88 (1999): 627-631.
- Handbook of chemical engineering calculation, 2<sup>nd</sup> ed. New York: McGraw-Hall (1994)pp.4-8.
- Harwood, H.J. Oleochemicals as a fuels. Mechanical and economic feasibility.JAACS. 61 (1984): 315-324.
- Kusdiana, D.,Saka, S. Kinetic of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. Fuel. 80 (2001): 693-698.
- Kusdiana, D. and Saka, S., Effect of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. Bioresource Technology. 91(2004): 289-295.
- Luque de Castro, M.D., Valcarcel, M., and Tena, M.T., Analytical Supercritical Fluid Extraction. Germany: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- Ma, F., and Hanna M. A., Biodiesel production: A review. Bioresource Technology. 70 (1999):1-15.
- Madras, G., Kolluru, C. and Kumar, R., Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. Fuel. 83 (2004): 2028-2033.

- Montgomery, D., Design and Analysis of Experiments, 5<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley and Son Chap. 8 and 11, 2001.
- Perry's chemical engineers' handbook, 7<sup>th</sup> ed. New York: McGraw-Hill pp. 227-246. c1997.
- Saka, S., Kusdiana, D. Biodiesel fuel from rapessed oil as prepared in supercritical methanol. Fuel. 80 (2001): 225-231.
- Sawangkeaw, R., Bunyakiat, K., Ngamprasertsith, S. Effect of co-solvents on production of biodiesel via transesterification in supercritical methanol. Green Chemistry. 9 (2007): 679-685
- Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. Journal of Brazilian Chemical Society. 9 (1998):199-210.
- Song, C., Chang, S.H., Lsao, M. Chemistry of Diesel fuels. 1<sup>st</sup>ed. London: Taylor & Francis. (2000)13 – 22.
- Srivastava, A. and Pasad, R., Triglycerides-based diesel fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 4 (2000): 111-133.
- 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.
- Ziejewski, M., Ranfman. K.R., Schwab, A.W., Pryde, E.H. Diesel engine evaluation of anonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion. JAOCS. 61 (1986):1620-1626.

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

### การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์

#### 1. ความหนืด

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

1. เลือกขนาดของ viscosity ให้เหมาะสมกับชนิดและความหนืดของน้ำ
2. ปรับอุณหภูมิของอ่างน้ำมันที่ใช้แช่ viscosity ให้ได้อุณหภูมิเท่ากับ 40 องศาเซลเซียส
3. นำน้ำมันมากรองสิ่งสกปรกและฝุ่นละอองออกก่อนทำการทดลอง
4. ใส่น้ำมันลงใน viscometer ประมาณ ¾ ของกระเปาะด้านล่าง
5. นำ viscometer ไปแช่ในอ่างน้ำมันประมาณ 20 นาที เพื่อให้น้ำมันมีอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส
6. ให้อุณหภูมิของน้ำมันขึ้นมาให้พ้นขีดบนของกระเปาะแรกแล้วปล่อยให้ลงมา
7. เริ่มจับเวลาเมื่อน้ำมันผ่านขีดล่างของกระเปาะแรก นำเวลาที่ได้อ่านบนหน้าค่าความหนืด
8. ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกินร้อยละ 0.35 ของค่าเฉลี่ย

$$P = K \cdot t$$

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

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

$t$  = เวลาที่ใช้, วินาที

#### 2. ความถ่วงจำเพาะ

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

1. นำน้ำมันที่ต้องการจะทดสอบปริมาณ 500 มิลลิลิตร
2. นำกระบอกวัดปริมาตรที่มีน้ำมันบรรจุใส่ลงในอ่างน้ำเย็นเพื่อลดอุณหภูมิให้ได้ 15.6 องศาเซลเซียส

3. นำไฮโดรมิเตอร์ (hydrometer) หย่อนลงในน้ำมันซ้ำๆ ระวังอย่าให้ไฮโดรมิเตอร์กระทบกับก้นของกระบอกวัดปริมาตรและอย่าให้ผิวด้านข้างของไฮโดรมิเตอร์สัมผัสกับผนังกระบอกวัดปริมาตรด้วยเช่นกัน โดยให้ไฮโดรมิเตอร์ลอยอยู่เหนือก้นของกระบอกวัดปริมาตร แล้วอ่านตัวเลขที่ก้านไฮโดรมิเตอร์ ค่าที่อ่านคือ ค่า API

4. ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกิน 0.2 °API

5. ค่า °API ที่ได้สามารถนำมาคำนวณหาค่า sp.gr.(ASTM D 1298) ได้โดย

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

6. ถ้าไม่สามารถลดอุณหภูมิของน้ำมันได้ที่ 60 ฟาเรนไฮต์ หรือ 15.6 องศาเซลเซียส ให้ลดอุณหภูมิให้ได้มากที่สุดโดยยังไม่เกิดไข จากนั้นนำค่า API ที่ได้มาคำนวณเปลี่ยนให้เป็นที่อุณหภูมิ 60 ฟาเรนไฮต์ หรือ 15.6 องศาเซลเซียส

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

API(60 °F) = ค่า API จากการคำนวณ เปลี่ยนมาเป็นที่ 60 ฟาเรนไฮต์  
 T = อุณหภูมิต่ำสุดที่สามารถทำได้โดยไม่เกิดไข  
 API(T) = ค่า API ที่อุณหภูมิใดๆ

### 3. ซีเทน

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

หาได้โดยการคำนวณจากสมการที่ 1

$$\text{CI} = -420.34 + 0.016 G^2 + 0.192 G \log M + 65.01 (\log M)^2 - 1.809 \times 10^4 M^2 \quad (1)$$

โดย G = ค่า API

M = อุณหภูมิการกลั่น 50 เปอร์เซนต์, เคลวิน

#### 4. จุดวาบไฟ (Flash Point)

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

1. ใส่น้ำมันตัวอย่างลงในถ้วยทองเหลืองให้พอดีกับขีดและอย่าให้มีฟองอากาศ
2. นำถ้วยทองเหลืองใส่ลงในเครื่องทดสอบ
3. เปิดเครื่อง ตั้งโปรแกรม ASTM แล้วกด Start
4. เริ่มจุดไฟทดสอบเมื่อน้ำมันมีอุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส และเริ่มทดสอบ
5. ถ้าไฟยังไม่ติดให้ทดสอบทุกๆ 2 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเปลวไฟติด
6. เมื่อเกิดเปลวไฟขึ้น บันทึกอุณหภูมิที่อ่านได้ อุณหภูมิที่อ่านได้ คือจุดวาบไฟ
7. ทำการทดลองอย่างน้อยสองครั้ง ค่าที่ได้ไม่ควรแตกต่างกันเกิน 5 องศาเซลเซียส

#### 5. ค่าความร้อน

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

1. เปิดเครื่องหลังเครื่องและเลือกเมนู Calorimeter Operation จากนั้นกดปุ่มให้ Heater and Pump ทำงาน (เมื่อเปิดเครื่องครั้งแรกจะใช้เวลาประมาณ 20 นาที ในการ warm up) สังเกตจากปุ่ม start ว่าเมื่อเครื่องพร้อมใช้งานแล้วไฟจะสว่างที่ปุ่ม start
2. เปิดสวิตซ์เครื่อง water handling และตั้งอุณหภูมิที่ 27 องศาเซลเซียส
3. เตรียมตัวอย่างโดยชั่งตัวอย่างประมาณ 1 กรัม แล้วนำไปชั่งอย่างละเอียดในถ้วยตัวอย่าง
4. ตัด fuse wire 10 เซนติเมตร ผูกเข้ากับขั้วไฟฟ้า
5. เติมน้ำลงใน Combustion bomb ประมาณ 1 มิลลิลิตร เพื่อทำหน้าที่ละลายออกไซด์ของไนโตรเจน ซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ของอากาศภายใน แล้วจึงปิดฝา bomb ให้แน่น
6. เติม  $O_2$  ลงใน Combustion bomb โดยตั้งความดันไว้ที่ 450 psi จากนั้นเชื่อมต่อตัว oxygen connection เข้ากับหัว bomb และกดปุ่ม  $O_2$  FILL เครื่องจะทำการเติม  $O_2$  เองโดยอัตโนมัติใช้เวลาประมาณ 1 นาที
7. เติมน้ำลงใน bucket 2000 มิลลิลิตร โดยไซออกจาก pipette ที่ติดอยู่กับ water handling
8. นำ bucket วางลงในเครื่องให้ถูกต้องตรงตำแหน่งที่กำหนดไว้ จากนั้นใส่ combustion bomb ลงใน bucket สังเกตว่ามีฟองอากาศรั่วออกมาหรือไม่ ถ้ามีฟองอากาศรั่วออกมา ห้ามทำ

การทดลองต่อเพราะแสดงว่า combustion bomb มีการรั่วเกิดขึ้น ให้สังเกตฟองอากาศว่ารั่วออกมาที่จุดใดแล้วทำการเปลี่ยนอะไหล่ตรงจุดนั้น

9. ทำการเชื่อมต่อสายไฟฟ้าทั้ง 2 ขั้วให้ครบวงจรแล้วปิดฝาเครื่อง calorimeter

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

11. หลังจากป้อนค่าเสร็จเครื่องจะเริ่มทำงานโดยเริ่มจากช่วง PREPERIOD เพื่อปรับปรุองอุณหภูมิให้คงที่ จากนั้นจะได้ยินเสียงสัญญาณในการ Firing และเข้าสู่ช่วง POSTPERIOD เพื่อเสร็จสิ้นกระบวนการ

12. กดปุ่ม Report เพื่อแสดงผลการทดลอง

13. เปิดฝาเครื่องกรองสายไฟออกมา combustion และ bucket ออกจากเครื่อง จากนั้นเปิดวาล์วที่หัว bomb เพื่อทำการระบายความดันออก เมื่อความดันถูกระบายออกหมดแล้ว ให้เปิดฝาท่อเพื่อดูว่าตัวอย่างเผาไหม้หมดหรือไม่ ถ้าเผาไหม้ไม่หมดถือว่าการทดลองล้มเหลว นำน้ำใน bucket ใส่คืนลงใน water handing

14. ล้าง combustion bomb ถ้าต้องการไทเทรตให้นำน้ำที่ได้จากการล้างไปไทเทรตต่อ

15. เมื่อเสร็จสิ้นการทดลองแล้วให้ปิดสวิทช์ด้านหลังเครื่อง

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ข

## การหาชนิดและปริมาณเมทิลเอสเทอร์

## การหาชนิดและปริมาณเมทิลเอสเทอร์

การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิด ทำได้โดยใช้ Calibration curve ของ เมทิลเอสเทอร์มาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน

## ก. การคำนวณปริมาณเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิด

$$W_{MFA} = \frac{CxWp}{D}$$

โดย

$W_{MFA}$  = น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (กรัม)

$C$  = ความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดที่ได้ จาก Calibration curve (มิลลิกรัม/ลิตร)

$Wp$  = น้ำหนักผลิตภัณฑ์ทั้งหมด (กรัม)

$D$  = ความเข้มข้นที่เจือจาง (กรัม/มิลลิลิตร)

## ข. การคำนวณน้ำหนักไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมันแต่ละชนิด

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

โดย

$W_{TG(Fa)}$  = น้ำหนักไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมัน

$W_o$  = น้ำหนักน้ำมันเริ่มต้นที่ใช้ (กรัม) (อัตราการไหล (มิลลิกรัม/ลิตร) × เวลาในการเก็บตัวอย่าง (min) × ความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร))

$\%Fatty\ acid$  = ร้อยละของกรดไขมันแต่ละชนิดในน้ำมันพืช ซึ่งได้จากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอย่างสมบูรณ์ และวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ทั้งหมด โดยร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแต่ละชนิดจะเท่ากับร้อยละของกรดไขมันชนิดนั้นในน้ำมันพืชตัวอย่าง

### ค. การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

ปริมาณองค์ประกอบของกรดไขมันโดยเฉลี่ยของน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันปาล์มโอเลอิน มีค่าใกล้เคียงกัน

อัตราส่วนพื้นที่ peak = พื้นที่ peak ของสารมาตรฐาน/พื้นที่ peak ของ internal standard (ค.1)

อัตราส่วนโดยโมล(mol/mol) = ปริมาณของสารมาตรฐาน/ปริมาณของ internal standard (ค.2)

#### การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

1. เตรียมตัวอย่างในขวดเตรียมสาร (vial) ขนาด 2 มิลลิลิตร โดยทำการชั่งสารตัวอย่าง internal standard และตัวทำละลายสารตัวอย่าง ให้มีสัดส่วนที่เหมาะสม
2. บันทึกน้ำหนักของสารตัวอย่าง และ internal standard วิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
3. นำผลของพื้นที่พีคของเดกเคนและตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์ คัดเฉพาะองค์ประกอบของกรดไขมันที่มีปริมาณสูง 4 ชนิด คือ เมทิลคาไพเรต เมทิลลอเรต เมทิลไมริสเตตและเมทิลปาล์มิเตต คิดเป็นอัตราส่วนพื้นที่เอสเทอร์แต่ละชนิดกับเดกเคน
4. นำอัตราส่วนพื้นที่ของเอสเทอร์แต่ละชนิดและเดกเคนไปเทียบกับ Calibration curve ของเอสเทอร์แต่ละชนิด
5. จากข้อมูลที่ได้นำไปคำนวณหาร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในสมการ ค.1

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ค

### การคำนวณสมบัติวิกฤตของน้ำมันพืช

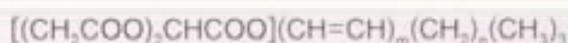
#### 1. การประมาณค่าสมบัติวิกฤตของน้ำมันพืช

การคำนวณปริมาตรของของผสมระหว่างน้ำมันพืชและเมทานอล จำเป็นต้องใช้สมบัติวิกฤตของสารทั้งสอง แต่เนื่องจากน้ำมันพืชเป็นสารที่ระเหยยาก มีความอยู่ตัวทางความร้อนสูง และมีสูตรโมเลกุลไม่แน่นอนทำให้การทดลองหาสมบัติวิกฤตของน้ำมันพืชทำได้ยาก

วิธีการหนึ่งที่สามารถใช้แก้ปัญหานี้คือ การประมาณสูตรโมเลกุลของน้ำมันพืชโดยให้มีค่าน้ำหนักโมเลกุลและความไม่อิ่มตัวค่าเดียว (Single pseudo-component) และประมาณค่าสมบัติวิกฤตจากหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ในโมเลกุลโดยใช้วิธี Group Contribution method [Espinosa, 2002; Handbook of chemical engineering calculation, 1994; Perry's chemical engineers' handbook, c1997]

#### ก. การประมาณสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืช [Espinosa, 2002]

โดยทั่วไปน้ำมันพืชจะเป็นโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งประกอบด้วยกรดไขมัน 3 โมเลกุล และกลีเซอรอล 1 โมเลกุล แต่กรดไขมันในโมเลกุลน้ำมันพืชสามารถเปลี่ยนแปลงชนิดและตำแหน่งบนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ได้อย่างอิสระ ทำให้ต้องมีการประมาณสูตรโมเลกุลโดยใช้ปริมาณของกรดไขมันแต่ละชนิด ซึ่งจะเขียนสูตรโมเลกุลใหม่เป็น



โดย ค่า  $m$  จะเป็นตัวบอกความไม่อิ่มตัวของน้ำมันพืชแต่ละชนิด และ ค่า  $n$  จะบ่งบอกถึงแนวโน้มน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืช ซึ่งค่าทั้งสองจะได้จากสมการด้านล่าง

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

โดย  $x_i$  คือสัดส่วนโมลของกรดไขมันแต่ละชนิด ทำให้ได้ค่า  $m$  และ ค่า  $n$  ดังตาราง ค1 ซึ่งข้อมูลสำหรับคำนวณสูตรโมเลกุลของน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันปาล์มโอเลอินแสดงดังตาราง

ค2

ตาราง ค1 ค่า  $n$  และ  $m$  สำหรับน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันปาล์มโอเลอิน

Crude palm Oil		Olein palm Oil	
$n$	$m$	$n$	$m$
45.37	1.92	44.89	1.66
45	2	45	2

เมื่อได้สูตรโมเลกุลโดยเฉลี่ยแล้วทำการประมาณค่าสมบัติวิกฤตตามหมู่ฟังก์ชันต่อไป

ตาราง ค2 ข้อมูลสำหรับคำนวณสูตรโมเลกุลของน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันปาล์มโอเลอิน

Fatty Acid Name	$n_i$	$m_i$	CPO	OPO
			$x_i$	$x_i$
Lauric acid (12:0)	30	0	0.003	0.005
Myristic acid (14:0)	36	0	0.01	0.01
Palmitic acid (16:0)	42	0	0.41	0.48
Stearic acid (18:0)	48	0	0.04	0.04
Oleic acid (18:1)	48	3	0.42	0.37
Linoleic acid (18:2)	48	6	0.12	0.09

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

จากสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืชทำให้ทราบว่า มีหมู่ฟังก์ชันใดเป็นองค์ประกอบ ซึ่งหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิดจะมีค่าคงที่สำหรับคำนวณสมบัติวิกฤตดังแสดงในตาราง ค3

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตาราง ค3 ค่าคงที่ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ในน้ำมันพืช

Group Type	$\Delta T$	$\Delta P$	$\Delta V$
(-CH <sub>3</sub> -)	0.02	0.227	55
(-CH <sub>2</sub> -)	0.02	0.227	55
(-CH-)	0.12	0.21	51
(=CH)	0.018	0.198	45
(-COO-) (ester)	0.047	0.47	80

จากนั้นจะประมาณค่าสมบัติวิกฤตจากจำนวนหมู่ฟังก์ชันดังตารางการคำนวณ ค4

ตาราง ค4 ผลการคำนวณสมบัติวิกฤตสำหรับน้ำมันปาล์มดิบ และน้ำมันปาล์มโอเลอิน

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

จากสมการด้านล่างจะได้ค่าสมบัติวิกฤตของน้ำมันพืชทั้งสองชนิดดังตาราง ค4

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

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

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

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

เมื่อ  $T_b$  คือ จุดเดือดของน้ำมันพืช ในหน่วย เคลวิน ซึ่งจุดเดือดของน้ำมันพืชไม่สามารถหาข้อมูลได้จึงประมาณจากจุดเดือดของ Tripalmitin โดยมีค่าเท่ากับ 583 เคลวิน

MW คือ มวลโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืช ซึ่งได้จากหัวข้อ ก

ตาราง ค5 สมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์มดิบและน้ำมันปาล์มโอเลอิน

Critical Properties	Vegetable Oil		Unit
	CPO	OPO	
$T_c$	1616	1616	K
$P_c$	5.189	5.189	atm
$V_c$	3.096	3.096	L/gmole

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

การคำนวณปริมาตรต่อโมลของของผสมระหว่างน้ำมันพืช เมทานอลและตัวทำละลายร่วม ที่ภาวะเหนือวิกฤตจะคำนวณตามสมการของ Redlich-Kwong ซึ่งมีรูปทั่วไปดังสมการ

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

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

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

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

โดยเลือก Lorentz-Berthelot-type combining rule ตามสมการ

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

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

หลังจากได้สมบัติวิกฤตของสารผสมแล้ว จะสามารถหาค่าคงที่ a และ b ได้ซึ่งค่าที่ได้จะถือเป็นค่าคงที่ของสารผสม สุดท้ายจะสามารถคำนวณปริมาตรของสารผสมได้ตามสมการ

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

ซึ่งจะได้คำตอบของสมการ 3 ค่า โดยเป็นจำนวนจริงเพียงค่าเดียว ซึ่งคือปริมาตรต่อโมลของสารผสม ที่อัตราส่วนโดยโมล, อุณหภูมิที่กำหนด

ตัวอย่างการคำนวณ กรณีใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วม

ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:6 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

	Tc(K)	Pc(atm)	Vc(ml/g.mole)	Zc	MW
CPO (i)	1616	5.19	3096	0.12	874
MeOH (j)	512.6	79.9	118	0.224	32.042
THF (k)	540	51.2	224	0.529	72.17

$$R = 82.0562 \text{ ml atm/mol.k}$$

$$V = 250 \text{ ml}$$

$$T = 350 \text{ }^{\circ}\text{C} = 623 \text{ K}$$

$$P = 190 \text{ atm}$$

จาก Lorentz-Berthelot-type combining rule จะได้

$$\begin{aligned} T_{cij} &= \sqrt{(T_{ci})(T_{cj})} \\ &= \sqrt{(1616)(512.6)} \\ &= 910.14 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{cik} &= \sqrt{(T_{ci})(T_{ck})} \\ &= \sqrt{(1616)(540)} \\ &= 934.15 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{cjk} &= \sqrt{(T_{cj})(T_{ck})} \\ &= \sqrt{(512.6)(540)} \\ &= 526.13 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{cij}^{1/3} &= \frac{1}{2} (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}) \\ &= \frac{1}{2} (3096^{1/3} + 118^{1/3}) \\ &= 9.74 \end{aligned}$$

$$V_{cij} = 923.95$$

$$V_{cik}^{1/3} = \frac{1}{2} (V_{ci}^{1/3} + V_{ck}^{1/3})$$

$$V_{cik}^{1/3} = \frac{1}{2} (3096^{1/3} + 224^{1/3})$$

$$= 10.32$$

$$V_{cik} = 1100.37$$

$$V_{cjk}^{1/3} = \frac{1}{2} (V_{cj}^{1/3} + V_{ck}^{1/3})$$

$$= \frac{1}{2} (118^{1/3} + 224^{1/3})$$

$$= 5.49$$

$$V_{cjk} = 165.38$$

$$P_{cij} = \frac{1}{V_{cij}} \sqrt{(P_{ci})(P_{cj})(V_{ci})(V_{cj})}$$

$$= \frac{1}{923.95} \sqrt{(5.19)(79.9)(3096)(118)}$$

$$= 13.32$$

$$P_{cik} = \frac{1}{V_{cik}} \sqrt{(P_{ci})(P_{ck})(V_{ci})(V_{ck})}$$

$$= \frac{1}{1100.37} \sqrt{(5.19)(51.2)(3096)(224)}$$

$$= 12.34$$

$$P_{cjk} = \frac{1}{V_{cjk}} \sqrt{(P_{cj})(P_{ck})(V_{cj})(V_{ck})}$$

$$= \frac{1}{165.38} \sqrt{(79.9)(51.2)(118)(224)}$$

$$= 62.88$$

$$Z_{cij} = 0.5(Z_{ci} + Z_{cj})$$

$$= 0.5(0.12 + 0.224)$$

$$= 0.172$$

$$Z_{cik} = 0.5(Z_{ci} + Z_{ck})$$

$$= 0.5(0.12 + 0.529)$$

$$= 0.324$$

$$Z_{cjk} = 0.5(Z_{cj} + Z_{ck})$$

$$= 0.5(0.224 + 0.529)$$

$$= 0.376$$

$$V_{cm} = x_i^2 V_{ci} + x_i x_j V_{cij} + x_j^2 V_{cj} + x_i x_k V_{cik} + x_j x_k V_{cjk} + x_k^2 V_{ck}$$

$$= (1/49)^2 3096 + ((1/49)(42/49)(923.95)) + (42/49)^2 118 + ((1/49)(6/49)(1100.37) +$$

$$((42/49)(6/49)(165.38)) + (6/49)^2 224$$

$$V_{cm} = 119.86$$

$$T_{cm}V_{cm} = x_i^2 T_{ci} V_{ci} + x_i x_j T_{cij} V_{cij} + x_j^2 T_{cj} V_{cj} + x_i x_k T_{cik} V_{cik} + x_j x_k T_{cjk} V_{cjk} + x_k^2 T_{ck} V_{ck}$$

$$= ((1/49)^2 (1616)(3096)) + ((1/49)(42/49)(910.14)(923.95)) + ((42/49)^2 (512.6)(118)) + ((1/49)(6/49)(934.15)(1100.37)) + ((42/49)(6/49)(526.13)(165.38)) + ((6/49)^2 (540)(224))$$

$$= 70312.57$$

$$T_{cm} = 586.59$$

$$Z_{cm} = x_i^2 Z_{ci} + x_i x_j Z_{cij} + x_j^2 Z_{cj} + x_i x_k Z_{cik} + x_j x_k Z_{cjk} + x_k^2 Z_{ck}$$

$$= (1/49)^2 0.12 + ((1/49)(42/49)(0.172)) + (42/49)^2 0.224 + ((1/49)(6/49)(0.324)) + ((42/49)(6/49)(0.376)) + (6/49)^2 0.529$$

$$= 0.199$$

$$P_{cm} = \frac{Z_{cm} R T_{cm}}{V_{cm}}$$

$$= \frac{(0.199)(82.0562)(586.59)}{119.86}$$

$$= 80.21$$

$$a = \frac{0.42748 R^2 T_{cm}^{2.5}}{P_{cm}}$$

$$= \frac{0.4278(82.0562)^2 (586.59)^{2.5}}{86.12}$$

$$= 2.99 \times 10^8$$

$$b = \frac{0.08664 R T_{cm}}{P_{cm}}$$

$$= \frac{0.08664(82.0562)(586.59)}{86.12}$$

$$= 51.99$$

$$P = \frac{RT}{\frac{V}{m} - b} - \frac{a}{\sqrt{T} \frac{V}{m} (\frac{V}{m} + b)}$$

$$m = 2.19$$

$$\text{moleรวม} = 49$$

$$\begin{aligned} \text{oil} &= 1 \quad \text{เพราะฉะนั้น} \quad \frac{1 \times 2.19}{49} = 0.044 \text{ mole} \times \frac{874 \text{ g}}{1 \text{ mole}} = 38.46 \text{ g} \\ \text{MeOH} &= 42 \quad \text{เพราะฉะนั้น} \quad \frac{42 \times 2.19}{49} = 1.88 \text{ mole} \times \frac{32.042 \text{ g}}{1 \text{ mole}} = 60.15 \text{ g} \\ \text{THF} &= 6 \quad \text{เพราะฉะนั้น} \quad \frac{6 \times 2.19}{49} = 0.268 \text{ mole} \times \frac{72.17 \text{ g}}{1 \text{ mole}} = 19.35 \text{ g} \end{aligned}$$

ตัวอย่างการคำนวณ กรณีใช้  $\text{CO}_2$  เป็นตัวทำละลายร่วม

ที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายร่วม 1:4.2 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

	Tc(K)	Pc(atm)	Vc(ml/g.mole)	Zc	MW
CPO (i)	1616	5.19	3096	0.12	874
MeOH (j)	512.6	79.9	118	0.224	32.042
$\text{CO}_2$ (k)	304.2	72.8	170	0.293	44.01

$$R = 82.0562 \text{ ml atm/mol.k}$$

$$V = 250 \text{ ml}$$

$$T = 350^\circ\text{C} = 623 \text{ K}$$

$$P = 190 \text{ atm}$$

จาก Lorentz-Berthelot-type combining rule จะได้

$$\begin{aligned} T_{cij} &= \sqrt{(T_{ci})(T_{cj})} \\ &= \sqrt{(1616)(512.6)} \\ &= 910.14 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{cik} &= \sqrt{(T_{ci})(T_{ck})} \\ &= \sqrt{(1616)(304.2)} \\ &= 701.18 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{cjk} &= \sqrt{(T_{cj})(T_{ck})} \\ &= \sqrt{(512.6)(304.2)} \\ &= 394.88 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} V_{cij}^{1/3} &= \frac{1}{2} (V_{ci}^{1/3} + V_{cj}^{1/3}) \\ &= \frac{1}{2} (3096^{1/3} + 118^{1/3}) \end{aligned}$$

$$V_{cij}^{1/3} = 9.74$$

$$V_{cij} = 923.95$$

$$\begin{aligned} V_{cik}^{1/3} &= \frac{1}{2} (V_{ci}^{1/3} + V_{ck}^{1/3}) \\ &= \frac{1}{2} (3096^{1/3} + 170^{1/3}) \\ &= 10.06 \end{aligned}$$

$$V_{cik} = 1017.26$$

$$\begin{aligned} V_{cjk}^{1/3} &= \frac{1}{2} (V_{cj}^{1/3} + V_{ck}^{1/3}) \\ &= \frac{1}{2} (118^{1/3} + 170^{1/3}) \\ &= 5.22 \end{aligned}$$

$$V_{cjk} = 142.42$$

$$\begin{aligned} P_{cij} &= \frac{1}{V_{cij}} \sqrt{(P_{ci})(P_{cj})(V_{ci})(V_{cj})} \\ &= \frac{1}{923.95} \sqrt{(5.19)(79.9)(3096)(118)} \\ &= 13.32 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{cik} &= \frac{1}{V_{cik}} \sqrt{(P_{ci})(P_{ck})(V_{ci})(V_{ck})} \\ &= \frac{1}{1017.26} \sqrt{(5.19)(72.8)(3096)(170)} \\ &= 13.86 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{cjk} &= \frac{1}{V_{cjk}} \sqrt{(P_{cj})(P_{ck})(V_{cj})(V_{ck})} \\ &= \frac{1}{142.42} \sqrt{(79.9)(72.8)(118)(170)} \\ &= 75.84 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z_{cij} &= 0.5(Z_{ci} + Z_{cj}) \\ &= 0.5(0.12 + 0.224) \\ &= 0.172 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z_{cik} &= 0.5(Z_{ci} + Z_{ck}) \\ &= 0.5(0.12 + 0.293) \\ &= 0.2065 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} Z_{cjk} &= 0.5(Z_{cj} + Z_{ck}) \\ &= 0.5(0.224 + 0.293) \end{aligned}$$

$$Z_{cjk} = 0.2585$$

$$\begin{aligned} V_{cm} &= x_i^2 V_{ci} + x_i x_j V_{cij} + x_j^2 V_{cj} + x_i x_k V_{cik} + x_j x_k V_{cjk} + x_k^2 V_{ck} \\ &= (1/49)^2 3096 + ((1/49)(42/49)(923.95)) + (42/49)^2 118 + ((1/49)(4.2/49)(1017.26)) \\ &\quad + ((42/49)(4.2/49)(142.42)) + (4.2/49)^2 170 \\ &= 127.86 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} T_{cm} V_{cm} &= x_i^2 T_{ci} V_{ci} + x_i x_j T_{cij} V_{cij} + x_j^2 T_{cj} V_{cj} + x_i x_k T_{cik} V_{cik} + x_j x_k T_{cjk} V_{cjk} + \\ &\quad x_k^2 T_{ck} V_{ck} \\ &= ((1/49)^2 (1616)(3096)) + ((1/49)(42/49)(910.14)(923.95)) + \\ &\quad ((42/49)^2 (512.6)(118)) + ((1/49)(4.2/49)(701.18)(1017.26)) \\ &\quad + ((42/49)(4.2/49)(394.88)(142.42)) + ((4.2/49)^2 (304.2)(170)) \\ &= 72817.05 \end{aligned}$$

$$T_{cm} = 569.49$$

$$\begin{aligned} Z_{cm} &= x_i^2 Z_{ci} + x_i x_j Z_{cij} + x_j^2 Z_{cj} + x_i x_k Z_{cik} + x_j x_k Z_{cjk} + x_k^2 Z_{ck} \\ &= (1/49)^2 0.12 + ((1/49)(42/49)(0.172)) + (42/49)^2 0.224 + ((1/49)(4.2/49)(0.2065)) \\ &\quad + ((42/49)(4.2/49)(0.2585)) + (4.2/49)^2 0.293 \\ &= 0.201 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} P_{cm} &= \frac{Z_{cm} R T_{cm}}{V_{cm}} \\ &= \frac{(0.201)(82.0562)(569.49)}{127.86} \\ &= 75.13 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} a &= \frac{0.42748 R^2 T_{cm}^{2.5}}{P_{cm}} \\ &= \frac{0.4278(82.0562)^2 (569.49)^{2.5}}{75.13} \\ &= 2.96 \times 10^8 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} b &= \frac{0.08664 R T_{cm}}{P_{cm}} \\ &= \frac{0.08664(82.0562)(569.49)}{75.13} \\ &= 53.89 \end{aligned}$$

$$P = \frac{RT}{\frac{V}{m} - b} - \frac{a}{\sqrt{T}} \frac{V}{\frac{V}{m} (\frac{V}{m} + b)}$$

$$m = 2.015$$

	D(g/ml)	mole	g	ml
CPO	0.9046	1	37.47	41.42
MeOH	0.791	42	57.69	72.93
CO <sub>2</sub>		4.2		

$$V = 250 - 41.42 - 72.93 = 135.65 \text{ ml}$$

$$R = 82.0562 \text{ ml atm/mol.k}$$

$$T = 30^\circ\text{C} = 303 \text{ K}$$

$$n = 0.18$$

หาจำนวน CO<sub>2</sub> จาก

$$P = \frac{nRT}{V}$$

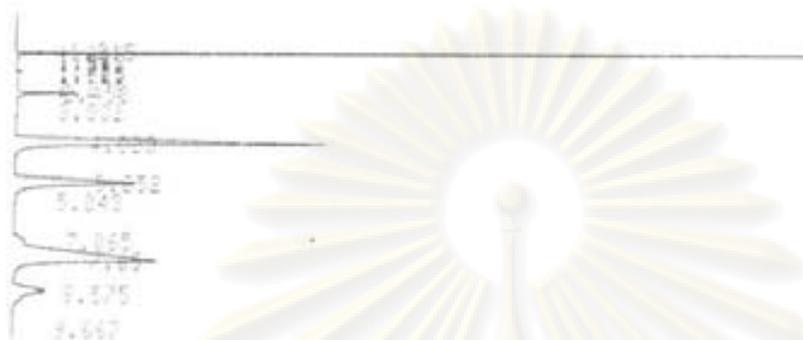
$$= \frac{(0.18)(82.0562)(303)}{135.75}$$

$$P = 32.97 \text{ atm} \times 14.7 = 484.62 \text{ psi}$$

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## 2. เปรียบเทียบผลของโครมาโทแกรมของเวลาในการทำปฏิกิริยา

ตัวอย่างโครมาโทแกรมที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม 1:6 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 20 นาที



ตัวอย่างโครมาโทแกรมที่อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1:42 อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อตัวทำละลายรวม 1:6 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส เวลา 30 นาที



ศูนย์วิจัยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ต้นฉบับไม่มีหน้าี่

NO THIS PAGE IN ORIGINAL

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสุภาพร สุทธิภักดี สำเร็จการศึกษาปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์พอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์ ปีการศึกษา 2547 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตร วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ภาคปลาย ปีการศึกษา 2548



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย