การประเมินวัฏจักรชีวิตของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์ม ในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

นางสาวศันสนีย์ ธีรวิทัต

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2554

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)

เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository(CUIR)

are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

LIFE CYCLE ASSESSMENT OF BIOFUEL PRODUCTION FROM PALM OIL

IN SUPERCRITICAL METHANOL/ETHANOL

Miss Sunsanee Teeravitud

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 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	การประเมินวัฏจักรชีวิตของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต
โดย	นางสาวศันสนีย์ ธีรวิทัต
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	รองศาสตราจารย์ ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้นับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญามหาบัณฑิต

………………………………………….. คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

……………………………………………ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์)

………………………………………….. อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

…………………………………………… อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

(รองศาสตราจารย์ ดร. พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์)

…………………………………………… กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

…………………………………………… กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.อนุรักษ์ วินิตสร)

ศันสนีย์ ธีรวิทัต : การประเมินวัฏจักรชีวิตของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต (LIFE CYCLE ASSESSMENT OF BIOFUEL PRODUCTION FROM PALM OIL IN SUPERCRITICAL METHANOL /ETHANOL) อ .ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์, อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: รศ.ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์, 151 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาการประเมินวัฏจักรชีวิตของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยเริ่มจากการศึกษาปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 10-15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 3:1-24:1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 นาที ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ พบว่าที่ภาวะดังกล่าวเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เอสเทอริฟิเคชัน และการแตกตัวทางความร้อนของไตรกลีเซอไรด์ขึ้นพร้อมกันและปฏิกิริยาทั้งหมดเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ การวิเคราะห์หาองค์ประกอบและหาช่วงจุดเดือดของเชื้อเพลิงชีวภาพสามารถสรุปอัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยากับน้ำมันปาล์มเป็น 12:1 และ 18:1 สำหรับการผลิตในเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตตามลำดับ โดยมีค่าร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์มากกว่า 98 และมีผลได้ทางเชื้อเพลิงเพิ่มมากขึ้น เชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จากเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 1.2 ลิตร มีสมบัติทางเชื้อเพลิงอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน ยกเว้นค่าความเป็นกรด ปริมาณเอสเทอร์และกลีเซอรีน จากนั้นจึงใช้การประเมินวัฏจักรชีวิตเป็นเครื่องมือสำหรับการศึกษาผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมระหว่างการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 42:1 และการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตในภาวะที่เหมาะสมจากการทดลองนี้ ผลการศึกษาพบว่าการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบบใหม่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส สามารถลดภาระทางสิ่งแวดล้อมลงได้ถึง 2 เท่า เนื่องจากพลังงานสำหรับการนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่มีค่าลดลง และพบว่าการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากเอทานอลส่งผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมมากกว่าการใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น

ภาควิชา เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อนิสิต
สาขาวิชา เคมีเทคนิค	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
ปีการศึกษา 2554	ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม

5272655523 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY
KEYWORDS : LCA/ Biofuel/ Supercritical alcohol/ Palm oil/ FAME / FAEE

SUNSANEE TEERAVITUD: LIFE CYCLE ASSESSMENT OF BIOFUEL PRODUCTION FROM PALM OIL IN SUPERCRITICAL METHANOL/ETHANOL. ADVISOR: ASSOC.PROF SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Ph.D., CO-ADVISOR: ASSOC.PROF PORMPOTE PIUMSOMBOON, Ph.D., 151 pp.

This research focused on life cycle assessment (LCA) of biofuel production from palm oil in supercritical methanol (SCM) /supercritical ethanol (SCE). The experiments were performed at 400 °C, 10-15 MPa, 3:1-24:1 alcohol to oil molar ratio and 10 minutes of the reaction times in batch reactor. Under selected conditions, near complete oil conversion was achieved with the transesterification of trigleceride, esterification of free fatty acid and thermal decomposition of unsaturated methyl esters and glycerol. The optimal alcohol to oil molar ratio of 12:1 and 18:1 for the SCM and SCE process, respectively. The triglycerides conversion was over 98% and fuel yield was enhanced. Furthermore, the biofuel samples obtained from the optimal alcohol to oil molar ratio in 1.2 L batch reactor were largely accord with the biodiesel standard specifications, except for the higher acid value, ester and free glycerol contents. Then, This process is simulated using the process simulator Hysys 3.2 and the potential environmental impacts (PEI's) are evaluated using the LCA methodology by Simapro. Compared with the conventional supercritical alcohol process at 300 °C 20 MPa and 42:1 alcohol to oil molar ratio, the low excess of alcohol process at 400 °C gave a 2-fold lower environmental load in alcohol recovery unit and improved environmental performance of biofuel production. However, SCE process had higher environmental load than SCM process.

Department : Chemical Technology	Student's Signature ....
Field of Study : Chemical Technology	Advisor's Signature ....
Academic Year : 2011	Co-Advisor's Signature ....

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และ รองศาสตราจารย์ ดร.พรพจน์ เปี่ยมสมบูรณ์ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วมวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทาง และให้การสนับสนุนจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี รวมถึงขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ให้ความรู้และคำแนะนำต่างๆ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตศานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และ ดร.อนุรักษ์ วินิตสร กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ ดร.เรืองวิทย์ สว่างแก้ว ที่ให้คำปรึกษา ให้ความรู้ และชี้แนะแนวทางที่เป็นประโยชน์ตั้งแต่เริ่มทำวิจัยตลอดจนการเขียนเล่มวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง สำหรับทุนการศึกษาและวิจัย

ขอบคุณเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการและบุคลากรทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ทำให้การทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง ที่คอยดูแล ช่วยเหลือ เป็นกำลังใจอย่างดีและให้การสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา รวมทั้งขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ทุกคนที่ให้กำลังใจ ช่วยเหลือและให้คำแนะนำด้วยดีเสมอมา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย.. ง

บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.. จ

กิตติกรรมประกาศ.. ฉ

สารบัญ.. ช

สารบัญตาราง.. ฎ

สารบัญภาพ.. ฐ

บทที่ 1 บทนำ.. 1

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.. 1

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.. 3

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.. 3

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.. 3

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.. 3

บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.. 5

2.1 แนวคิดและทฤษฎี.. 5

2.2 น้ำมันปาล์ม.. 6

2.3 เอสเทอร์ของกรดไขมัน.. 9

2.4 การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.. 11

2.5 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต.. 16

2.5.1 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยเมทานอล ภาวะเหนือวิกฤต.. 17

2.6 การทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิง.. 27

2.6.1 ค่าเกี่ยวกับการไหล.. 27

2.6.2 คุณภาพการจุดติดไฟ.. 29

2.6.3 ค่าเกี่ยวกับการระเหย.. 31

2.6.4 ค่าเกี่ยวกับความสะอาด.. 32

หน้า

2.6.5 ค่าที่เกี่ยวกับสมบัติทางเคมีของไบโอดีเซล.. 32
2.7 การประเมินวัฏจักรชีวิต... 35
2.7.1 ความหมายของการประเมินวัฏจักรชีวิต.. 35
2.7.2 หลักการใช้ LCA... 36
2.7.3 ประวัติความเป็นมาของ LCA... 36
2.7.4 อนุกรมมาตรฐาน ISO 14040... 37
2.7.5 กรอบการดำเนินงานของ LCA.. 39
2.7.6 ขั้นตอนการประเมินวัฏจักรชีวิต... 40
2.7.6.1 การกำหนดเป้าหมายและขอบเขต....................................... 40
2.7.6.2 การวิเคราะห์บัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อม........................... 41
2.7.6.3 การประเมินผลกระทบตลอดวัฏจักรชีวิตผลิตภัณฑ์............... 42
2.7.6.4 การแปลผล... 46
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.. 47

บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.. 51
3.1 สารที่ใช้ในการทดลอง.. 51
3.1.1 สารที่ใช้ในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ... 51
3.1.2 สารที่ใช้ในการวิเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ................................. 51
3.1.3 น้ำมันตัวอย่างมาตรฐานใช้เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์................... 51
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง... 51
3.3 วิธีดำเนินการทดลอง... 53
3.3.1 การหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ.......................... 53
3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของเชื้อเพลิงชีวภาพ.............................. 53
3.3.2.1 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยเครื่อง
แก๊สโครมาโทกราฟ แมสสเปกโทรมิเตอร์............................... 53
3.3.2.2 การหาช่วงจุดเดือดการกลั่นของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโคร
มาโทกราฟจำลองการกลั่น... 54
3.3.2.3 การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ใน
ผลิตภัณฑ์ และร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของ
ไตรกลีเซอไรด์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ..................... 55

หน้า

3.3.3 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในภาวะที่เหมาะสมด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบ แบตช์ชนิดทนแรงดันสูงขนาด 1.2 ลิตร.. 57
3.3.3.1 การวิเคราะห์หาผลิตภัณฑ์แก๊ส ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ. 58
3.3.4 การวิเคราะห์หาสมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพ.................... 59
3.4 การประเมินวัฏจักรชีวิตของกระบวนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพจาก น้ำมันปาล์มในเมทานอล /เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต................................ 59
3.4.1 การเตรียมข้อมูล.. 59
3.4.2 การกำหนดเป้าหมาย…………………………………………………...... 60
3.4.3 การกำหนดขอบเขตและหน่วยการใช้งาน…………………………….... 60
3.4.4 การเก็บรวบรวมข้อมูล – ขั้นการทำบัญชีรายการสารและพลังงาน....... 62
3.4.5 การประเมินผลกระทบตลอดวัฏจักรชีวิต... 63
3.4.6 การแปลผลการศึกษา………………………………………………….. 63

บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล…………………………………………………………… 64
4.1 ผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโท กราฟ-แมสสเปกโทรมิเตอร์.. 64
4.2 ผลการวิเคราะห์การหาช่วงจุดเดือดการกลั่นของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊ส โครมาโทกราฟจำลองการกลั่น... 70
4.3 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ และร้อยละ การเปลี่ยนเป็นของไตรกลีเซอไรด์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ................. 72
4.4 ผลการวิเคราะห์หาสมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพ........................ 76
4.5 การทำดุลมวลของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์ม ในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ด้วยเครื่อง ปฏิกรณ์แบบแบตช์ ชนิดทนแรงดันสูง ปริมาตร 1.2 ลิตร............................ 79
4.6 การจำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ ภาวะเหนือวิกฤต.. 80
4.6.1กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล ภาวะเหนือวิกฤต แบบดั้งเดิม... 82

หน้า

4.6.2 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่.. 86
4.6.3 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต แบบดั้งเดิม………………………………………………….. 89
4.6.4 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่………………………………………………..... 92
4.7 ผลการวิเคราะห์บัญชีรายการสารและพลังงาน.. 96
4.8 ผลการประเมินผลกระทบตลอดวัฏจักรชีวิตของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/ เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต 100
4.9 การแปลผลการศึกษา (Interpretation) ของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต………….... 111
4.10 เปรียบเทียบผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม เชื้อเพลิงชีวภาพจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ และการผลิตไบโอดีเซลจากเมทานอลแบบดั้งเดิมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากงานวิจัยของชูศักดิ์และคณะ………………………… 115

บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ……………………….................... 117
5.1 สรุปผลการวิจัย... 117
5.2 ข้อเสนอแนะ.. 118

รายการอ้างอิง.. 119
ภาคผนวก 127
ภาคผนวก ก.. 128
ภาคผนวก ข.. 136
ภาคผนวก ค.. 140
ภาคผนวก ง.. 148

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.. 151

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2.1 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม.. 6
2.2 ชื่อเรียกและสูตรเคมีทั่วไปของเอสเทอร์ของกรดไขมัน.................................... 10
2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลจากลิปิดในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต.. 19
2.4 อัตราส่วนโดยโมลและสัดส่วนโมลของสารขาเข้าระบบและสารขาออกจากระบบในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดท่อ โดยสมมติร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่สารขาออกจากระบบเป็น 100………………………………………………….. 25
2.5 กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552 ตามประกาศกรมธุรกิจพลังงาน…………………………….. 33
3.1 ภาวะการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยเครื่อง GC-MS……………………………………………………………………….. 54
3.2 ภาวะการวิเคราะห์หาเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ของเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยเครื่อง GC…………………………………………………………...…… 56
3.3 ภาวะการวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์…….. 57
4.1 ปฏิกิริยาข้างเคียงที่มีโอกาสเกิดขึ้นในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล... 69
4.2 สมบัติทางเชื้อเพลิงของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) เอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAEE) และเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1 (M12) และเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 18:1 (E18)... 76
4.3 ดุลมวลสารของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต หรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ภาวะ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล.. 80
4.4 สมบัติที่ภาวะเหนือวิกฤตและโครงสร้างที่ใช้ในฟังก์ชัน UNIFAC ของสารต่างๆ. 82
4.5 ปริมาณสารและพลังงานที่ใช้ในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแต่ละกระบวนการ.. 98

ตารางที่		หน้า
4.6	ผลการประเมินค่าการเกิดผลกระทบ (Characterization) ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A......................................	103
ก1	ข้อมูลสำหรับการคำนวณหาสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันปาล์ม......................	129
ก2	ค่าคงที่ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ในน้ำมันพืช...	130
ก3	การคำนวณค่าคงที่ต่างๆเพื่อประมาณสมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์ม................	130
ก4	สมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์ม เมทานอล และเอทานอล.................................	133
ก5	การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและเมทานอล ภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (673 K) ความดัน 150 บาร์ (148.04 atm) และปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มต่างๆ..	134
ก6	การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและเอทานอล ภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (673 K) ความดัน 150 บาร์ (148.04 atm) และปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มต่างๆ..	135
ค1	กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี..	140
ค2	กระบวนการเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี..	142
ค3	กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี………………………………..……	144
ค4	กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี……………………….………	146

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
2.1	ปริมาณวัตถุดิบที่ใช้ในการปลูกปาล์มดิบ 1 ตัน..	5
2.2	ปริมาณวัตถุดิบและพลังงานต่างๆ ในการผลิตน้ำมันปาล์ม 1 ตัน.....................	7
2.3	โครงสร้างของเมทิลเอสเทอร์...	10
2.4	โครงสร้างของเอทิลเอสเทอร์...	10
2.5	สมการแสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์........	12
2.6	ปฏิกิริยาการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นไดกลีเซอไรด์โมโนกลีเซอไรด์และเมทิลเอสเทอ..	13
2.7	ปฏิกิริยาทั่วไปในการกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (ก) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) (ข) ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) (ค) ปฏิกิริยาสปอนนิฟิเคชั(Saponification)...	13
2.8	แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมด้วยการปรับปรุงคุณภาพของไตรกลีเซอไรด์ด้วยกรด และตามด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส หรือการผลิตผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน 2 ขั้นตอนของกรด-เบส: (A) เครื่องปฏิกรณ์ (B) หน่วยแยกผลิตภัณฑ์และหน่วยการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ (C) หน่วยการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำ (D) หน่วยการแยกผลิตภัณฑ์ และ (E) หน่วยกำจัดน้ำออกจากไบโอดีเซล..	14
2.9	แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต: (A) เครื่องปฏิกรณ์ และ (B) หน่วยแยกผลิตภัณฑ์และหน่วยการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่..	16
2.10	ตัวอย่างการประเมินวัฏจักรชีวิตผลิตภัณฑ์รถยนต์..	35
2.11	กรอบการดำเนินงาน LCA ตามอนุกรมมาตรฐาน 14040................................	38
2.12	กรอบการดำเนินงาน LCA ของ UNEP………………………………………	39
2.13	ตัวอย่างผังแสดงสารขาเข้าและสารขาออกจากกระบวน................................	41
2.14	ขั้นตอนการทำการประเมินผลกระทบตลอดวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์ (LCIA) ตามมาตรฐาน ISO 14042...	43
2.15	ภาพรวมการจำแนกข้อมูลเข้าไปอยู่ในกลุ่มของผลกระทบต่างๆ.......................	45
3.1	อ่างทรายฟลูอิไดซ์สำหรับให้ความร้อน และแผงควบคุมอุณหภูมิ....................	52

ภาพที่		หน้า
3.2	เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อ	52
3.3	เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดทนแรงดันสูง	52
3.4	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ แมสสเปกโทรมิเตอร์ (Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)	54
3.5	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองการกลั่น (Distillation Gas Chromatograph, DGC).....	55
3.6	เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น CP-3800 ของ varian................................	56
3.7	ขอบเขตการศึกษากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต..	61
4.1	โครมาโทแกรมจากเครื่อง GC-MS ของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเป็น (ก) 0:1, (ข) 3:1, (ค) 6:1, (ง) 9:1, (จ) 12:1, (ฉ) 15:1 และ (ช) 18:1, รวมถึง (ซ) ตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) โดยข้อมูลที่แสดงมาจากการทำซ้ำ 2 ครั้ง..	65
4.2	โครมาโทแกรมจากเครื่อง GC-MS ของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเป็น (ก) 0:1, (ข) 6:1, (ค) 9:1, (ง) 12:1, (จ) 15:1, (ฉ) 18:1, (ช) 21:1 และ (ซ) 24:1 รวมถึง (ฌ) ตัวอย่างเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAEE) โดยข้อมูลที่แสดงมาจากการทำซ้ำ 2 ครั้ง..	66
4.3	การจำลองจุดเดือดการกลั่นของเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มใน (ก) เมทานอลภาวะเหนือวิกฤต และ (ข) เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล สำหรับเมทานอล (M) หรือเอทานอล (E) ที่อัตราส่วนโดยโมลเป็น 0:1, 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 18:1, 21:1 และ 24:1 รวมถึงตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) และเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAEE) โดยข้อมูลที่แสดงเป็นค่าเฉลี่ยและทำซ้ำ 2 ครั้ง......	71
4.4	ร้อยละองค์ประกอบเอสเทอร์ และร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์ ของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันตั้งแต่ 3:1 ถึง 24:1 :ข้อมูลแสดงค่าเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ 2 ตัวอย่างต่อ 1	

ภาพที่		หน้า
	อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน และการเบี่ยงเบนค่ามาตรฐาน (standard deviation) มีค่า ±1(Kruskall-Wallis; Mann-Whitney U test with Holm's correction)	73
4.5	ร้อยละองค์ประกอบของกลีเซอไรด์ (มอนอ- , ได-, ไตร-กลีเซอไรด์) ในเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มใน (ก) เมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (ข) เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ภาวะ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล ที่อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันต่างๆ :ข้อมูลแสดงค่าเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ 2 ตัวอย่าง และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) มีค่า ±1..............	75
4.6	แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี.......................................	83
4.7	แผนภาพกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี...................................	87
4.8	แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี.......................................	91
4.9	แผนภาพกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี...................................	94
4.10	แผนภาพสารและพลังงานขาเข้าและออกจากกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ..	97
4.11	การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม (environmental impacts) 11 ชนิดของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /Characterization...	104
4.12	การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม (environmental impacts) ของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /damage assessment......................................	105
4.13	การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม (environmental impacts) 11 ชนิดหลังจากการเทียบหน่วยของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /Normalization................	107

ภาพที่		หน้า
4.14	การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม (environmental impacts) หลังจากการเทียบหน่วยของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /Normalization…………..	108
4.15	การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมเป็นค่าคะแนนเชิงเดี่ยว (Single score) ของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /Single score..	109
4.16	การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมเป็นค่าคะแนนเชิงเดี่ยว (Single score) ด้วยความต่างของการใช้สารตั้งต้นเป็นเมทานอลหรือเอทานอล ในปริมาณที่เท่ากัน ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /Single score...	110
4.17	การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมเป็นค่าคะแนนเชิงเดี่ยว (Single score) ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /Single score……………………………………….….	116
ข1	เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานโมโนโอเลอิน………………………………	136
ข2	เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไดโอเลอิน…………………………......	137
ข3	เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไตรโอเลอิน………………………........	137
ข4	เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานกลีเซอรอล…………………….............	138

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

น้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากแหล่งปิโตรเลียมเป็นแหล่งพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัด น้ำมันพืชเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนและได้รับความสนใจในปัจจุบันเพราะเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียน (renewable energy) ที่สามารถหาได้ง่าย การนำน้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสามารถนำมาใช้ได้โดยตรง การผสมกับน้ำมันดีเซล การทำเป็นสารคอลลอยด์ การแตกตัวด้วยความร้อน หรือการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification reaction) เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างน้ำมันพืชให้เป็นโมโนแอลคิลเอสเทอร์ (mono-alkyl ester) ของกรดไขมันหรือไบโอดีเซล ซึ่งมีสมบัติทางเชื้อเพลิงที่เหมาะสมกับการนำมาใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน สามารถเกิดขึ้นได้ที่ความดันบรรยากาศ และอุณหภูมิต่ำกว่าจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด เบส หรือเอนไซม์ นอกจากนี้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันยังเกิดขึ้นได้โดยใช้ภาวะเหนือวิกฤต (supercritical condition) ของแอลกอฮอล์ โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิธีการผลิตไบโอดีเซลด้วยเทคโนโลยีการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตนั้นเป็นทางเลือกหนึ่งที่ทำให้ได้ร้อยละเอสเทอร์ที่สูงในเวลาอันสั้น อีกทั้งยังสามารถใช้ได้กับวัตถุดิบน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูงเพราะปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระไม่มีผลต่อร้อยละเอสเทอร์ [1] เนื่องจากเมทานอลมีจุดวิกฤตที่อุณหภูมิ 239 องศาเซลเซียส ความดัน 8.09 เมกะพาสคัล ส่วนเอทานอลมีจุดวิกฤตที่อุณหภูมิ 241 องศาเซลเซียส ความดัน 6.3 เมกะพาสคัล ดังนั้นอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจึงเป็นอุณหภูมิและความดันเหนือวิกฤต เพื่อให้แอลกอฮอล์มีสภาพขั้วลดลง เป็นผลให้แอลกอฮอล์กับน้ำมันพืชรวมเป็นเนื้อเดียวกันและทำปฏิกิริยากันได้อย่างสมบูรณ์ ภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้ได้ร้อยละเอสเทอร์สูงสุดในการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตอยู่ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 20-35 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช 42:1 [2-5]

จากการประเมินวัฏจักรชีวิต (Life Cycle Assessment: LCA) ของกระบวนการผลิตไบโอ-ดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 20-35 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช 42:1 พบว่าการใช้เมทานอลในปริมาณมากทำให้สิ้นเปลืองพลังงานสำหรับการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ ส่งผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่ากระบวนการแบบดั้งเดิม [6] แนวทางหนึ่งในการลดอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันพืชลงคือการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส [7-9] ซึ่งจะทำให้อัตราส่วนเมทานอลต่อ

น้ำมันพืชลดลงเหลือ 3:1-9:1 นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและกรดไขมันไม่อิ่มตัวบางส่วนเปลี่ยนเป็นสารที่ช่วยปรับปรุงสมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซล ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส ได้แก่ ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันและทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน การแตกตัวทางความร้อนของพันธะคู่ในกรดไขมันไม่อิ่มตัว ปฏิกิริยาไฮไดรไลซิส (Hydrolysis) ปฏิกิริยาอีเทอริฟิเคชัน (etherification) ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นสมบูรณ์แล้วจะรวมตัวเป็นเฟสเดียวกัน ทำให้ผลได้เชื้อเพลิง (fuel yield) มากกว่าการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพียงอย่างเดียว [7]

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส ส่งผลให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลมีค่าน้อยกว่า 96.5 ซึ่งต่ำกว่าค่ามาตรฐานของไบโอดีเซล [10] เพราะกรดไขมันไม่อิ่มตัวบางส่วนเกิดการสลายตัวทางความร้อน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะตรวจสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการนี้ เนื่องจากมีงานวิจัยอ้างว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อนและปฏิกิริยาอีเทอริฟิเคชันช่วยปรับปรุงสมบัติทางเชื้อเพลิงแต่ยังไม่มีผลการทดลองยืนยัน [8-9]

การทำปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส ในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตของกรดไขมันไม่อิ่มตัวทำให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ลดลงเหลือประมาณร้อยละ 80 และเกิดเมทิลเอสเทอร์ที่มีขนาดเล็กลงในช่วง C_8-C_{14} ส่วนกลีเซอรอลเกิดการแตกตัวทางความร้อนโดยสูญเสียน้ำภายในโมเลกุล (dehydrate) ทำให้ได้เป็นแอลกอฮอล์ที่เล็กลง เช่น1,2-โพรเพนไดออล (1,2-propanediol) 2-โพรพานอล (2-propanol) และไดกลีเซอรอล (diglycerol) เป็นต้น

ปฏิกิริยาอีเทอริฟิเคชันคือปฏิกิริยาที่ผลิตสารประกอบอีเทอร์จากโมเลกุลแอลกอฮอล์ 2 ชนิดทำปฏิกิริยากัน กลีเซอรอลทำปฏิกิริยากับเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส เกิดเป็นสารประกอบอีเทอร์ เช่น ไตรเมทิลกลีเซอรอลอีเทอร์ (trimethyl glycerol ethers) 2-โพรพานอล, 1-โพรพอกซี (2-propanol,1-propoxy) 1,2-โพรเพนไดออล, 3 เมทอกซี (1,2-propanediol, 3 methoxy) และ 2-โพรพานอล, 1,3 ไดเมทอกซี (2-propanol, 1,3 dimethoxy) เป็นต้น [8,9] ซึ่งเป็นสารที่ช่วยปรับปรุงสมบัติทางเชื้อเพลิง

ในการประเมินวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์เป็นกระบวนการวิเคราะห์และประเมินค่าผลกระทบของผลิตภัณฑ์ที่มีต่อสิ่งแวดล้อมตลอดช่วงชีวิตผลิตภัณฑ์ โดยมีการระบุถึงปริมาณพลังงานและวัตถุดิบที่ใช้ รวมถึงของเสียที่ปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม เพื่อหาวิธีในการปรับปรุงผลิตภัณฑ์ให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด

ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาการทำปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 10-15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลหรือเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 3:1-24:1 และนำตัวอย่างที่ได้มาทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิง ตลอดจนประเมินวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1. ศึกษาปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 10-15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลหรือเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 3:1-24:1

1.2.2. จำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในโปรแกรม HYSYS และประเมินวัฏจักรชีวิตของกระบวนการผลิตด้วยโปรแกรม Simapro

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 10-15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลหรือเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 3:1-24:1 และทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ จำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยโปรแกรม HYSYS พร้อมทั้งประเมินวัฏจักรชีวิตของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพดังกล่าว

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

ทราบถึงภาวะที่เหมาะสมพอสังเขปของการผลิตน้ำมันชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต สมบัติทางเชื้อเพลิงและนำข้อมูลที่ได้จากการประเมินวัฏจักรชีวิตไปปรับปรุงกระบวนการเพื่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1.5.1. ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

1.5.2. ศึกษาวิธีการทดลองและการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ รวมถึงโปรแกรมคอมพิวเตอร์ที่ใช้ในการคำนวณ

1.5.3. วางแผนการดำเนินการทดลองและเตรียมอุปกรณ์ สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1.5.4. ศึกษาปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 10-15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 3:1-24:1 พร้อมเก็บตัวอย่างที่ได้จากการทดลองเพื่อนำไปทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิง

1.5.5. จำลองกระบวนการโดยใช้โปรแกรม HYSYS

1.5.6. ประเมินวัฏจักรชีวิตด้วยโปรแกรม Simapro

1.5.7. วิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผลการทดลอง

1.5.8. เขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2
เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ปัจจุบันน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากแหล่งปิโตรเลียมเป็นแหล่งพลังงานที่มีอยู่อย่างจำกัด การนำน้ำมันพืชหรือไขมันจากสัตว์มาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนได้รับความสนใจเนื่องจากเป็นแหล่งพลังงานหมุนเวียนที่สามารถหาได้ง่าย การใช้ไขมันและน้ำมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์เป็นแหล่งทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลโดยตรงมักจะใช้น้ำมันพืช เนื่องจากมีสมบัติที่สัมพันธ์กับการเป็นแหล่งเชื้อเพลิงที่ดีและเหมาะสมกว่าไขมันสัตว์ มีประสิทธิภาพการใช้งานทดแทนสูงกว่า นอกจากนี้แล้วไขมันสัตว์มีจุดหลอมเหลวสูงกว่า และมีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้องซึ่งเป็นอุปสรรคสำคัญในการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิง ปัญหาหลักของการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง คือ ความหนืด ซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลประมาณ 10-20 เท่า ซึ่งการแก้ปัญหาดังกล่าวอาจทำได้โดยวิธีการ ดังต่อไปนี้

1) วิธีเจือจางน้ำมันพืช (Blending)

การนำน้ำมันพืชมาผสมกับน้ำมันดีเซลที่มีอัตราส่วนโดยมวลต่างกันเพื่อทำให้ความหนืดของน้ำมันพืชลดลงสามารถผสมกับน้ำมันพืชได้ตั้งแต่ 10 เปอร์เซ็นต์ขึ้นไปตามความเหมาะสมของน้ำมันพืชที่ใช้

2) วิธีไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

การกระจายอนุภาคของเหลวที่แขวนลอยในตัวกลางของเหลวอีกชนิดหนึ่งอย่างสมดุลด้วยการผสมน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่สั้น เช่น เมทานอลหรือเอทานอล ซึ่งของเหลวทั้งสองชนิดไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันแต่กระจายอยู่ได้ด้วยสารลดแรงตึงผิว และสารเพิ่มค่าซีเทน

3) วิธีไพโรไลซิส (Pyrolysis)

การนำน้ำมันพืชมาให้ความร้อนในบรรยากาศที่มีปริมาณออกซิเจนน้อยเพื่อทำให้น้ำมันที่มีโมเลกุลใหญ่มีขนาดเล็กลงโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เช่น zeolite หรือ Na_2CO_3 เมื่อเกิดปฏิกิริยาเป็นเวลานานจะเกิดการรวมตัวกันของเถ้าอย่างเสถียร ทำให้ต้องใช้พลังงานมากขึ้นในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดนี้

4) วิธีทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification)

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เป็นกระบวนการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ให้เป็นสารประกอบเอสเทอร์โดยใช้แอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลสั้นในภาวะที่ใช้หรือไม่ใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยานี้ใช้เตรียมเอสเทอร์ในกรณีที่ไม่สามารถเตรียมผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเค-ชัน (Esterification) โดยตรงได้ จึงถูกนำมาใช้เตรียมเอสเทอร์ของกรดไขมันจากน้ำมันพืช

จากที่กล่าวมาในขั้นต้นจะเห็นว่าการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงหรือการผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยกระบวนการต่างๆ ทำให้เชื้อเพลิงที่ได้มีสมบัติคล้ายกับน้ำมันดีเซล สำหรับวิธีการที่สามารถทำให้ได้เชื้อเพลิงทดแทนจากน้ำมันพืชที่มีสมบัติใกล้เคียงน้ำมันดีเซลและตรงกับค่าที่กำหนดไว้ในมาตรฐานมากที่สุดคือการนำน้ำมันพืชมาผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

2.2 น้ำมันปาล์ม

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่ขึ้นในเขตร้อนชื้น ดังนั้นจึงเจริญเติบโตได้ดีในภาคใต้ของไทย และบริเวณที่ปลูกมากที่สุดอยู่ที่จังหวัดกระบี่ สุราษฎร์ธานี ชุมพร สตูลและตรัง เป็นพืชน้ำมันที่ให้ปริมาณน้ำมันสูงถึง 0.6 - 0.8 ตัน/ไร่/ปี เมื่อเปรียบเทียบกับพืชน้ำมันชนิดอื่น น้ำมันปาล์มแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ น้ำมันปาล์มดิบ (Crude Palm Oil) สกัดได้จากส่วนเปลือกสดของผลปาล์มน้ำมันและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม (Crude Palm Kernel Oil) สกัดได้จากเมล็ดในของผลปาล์มน้ำมัน น้ำมันปาล์มมีองค์ประกอบของกรดไขมันแสดงดังตารางที่ 2.1 น้ำมันปาล์มและน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่สกัดได้จากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์ม เป็นน้ำมันปาล์มดิบยังไม่สามารถบริโภคได้ต้องนำไปทำการกลั่นให้เป็นน้ำมันบริสุทธิ์ด้วยกระบวนการแยกยางเหนียว ลดกรด ฟอกสี และดูดกลิ่นได้เป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และมีผลพลอยได้ คือ กรดไขมัน ซึ่งผลผลิตทั้งหมดนี้เรานำไปใช้เพื่อการอุปโภคบริโภคได้อย่างมากมาย เช่น ทำเป็นน้ำมันปรุงอาหาร น้ำมันทอด ผลิตนมข้น เนย เนยโกโก้ ครีมเทียม สบู่ เทียนไข ผงซักฟอก ยาสีฟัน และใช้ในอุตสาหกรรมโอลิโอเคมิคัลอย่างกว้างขวาง

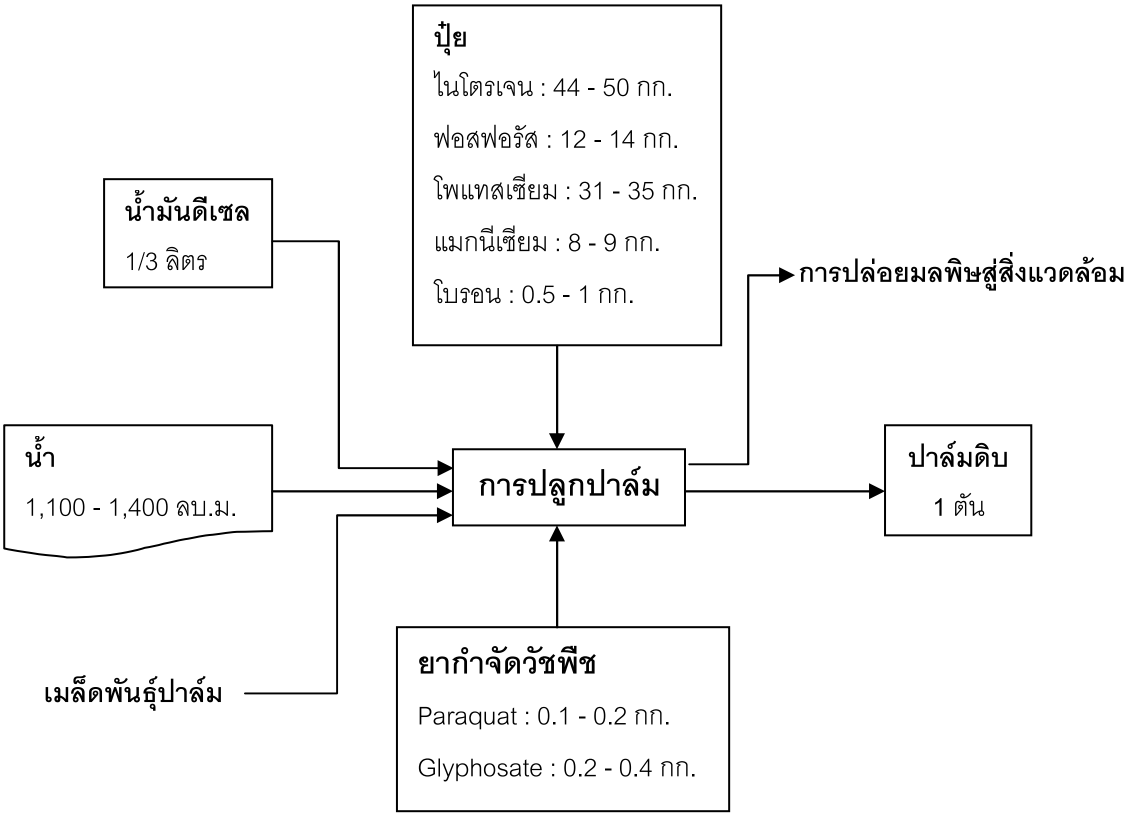
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม [11]

ชนิดของกรดไขมัน	ร้อยละองค์ประกอบ
Palmitic saturated C16	44.3
Stearic saturated C18	4.6
Myristic saturated C14	1.0
Oleic monounsaturated C18	38.7
Linoleic polyunsaturated C18	10.5
Other/Unknown	0.9

การผลิตน้ำมันปาล์ม [12]

1) ขั้นตอนการปลูกปาล์ม

การศึกษากรรมวิธีในการผลิตน้ำมันปาล์ม เริ่มต้นพิจารณาจากการปลูกปาล์มเพื่อผลิตปาล์มดิบ (Fresh fruit bunch; FFB) ปริมาณ 1 ตัน สารตั้งต้นในการผลิตปาล์มและพลังงานที่ต้องใช้แสดงดังภาพที่ 2.1 สารตั้งต้นดังกล่าวได้แก่ น้ำ ปุ๋ย ยาฆ่าแมลง ยากำจัดศัตรูพืช และน้ำมันดีเซล เป็นต้น มีรายละเอียดดังต่อไปนี้ โดยต้นปาล์มผลิตจากเมล็ดปาล์มมีอยู่ประมาณ 21-22 ต้นต่อไร่ (1 ไร่มี 1600 ตารางเมตร) และน้ำที่ใช้ปลูกปาล์มส่วนใหญ่มาจากแหล่งน้ำตามธรรมชาติ เช่น น้ำฝน เป็นต้น ส่วนปุ๋ยที่ใส่ต้นปาล์มใช้ปุ๋ยชนิดไนโตรเจน (N) มาจากแอมโมเนียมซัลเฟต (21-0-0) ชนิดฟอสฟอรัส (P) มาจากหินใต้ดินฟอสเฟต (0-3-0) ชนิดโพแทสเซียม (K) มาจากโพแทสเซียมคลอไรด์ (0-0-60) ชนิดแมกนีเซียม (Mg) มาจากคีซีไรต์ (มีองค์ประกอบของแมกนีเซียมออกไซด์ร้อยละ 26) ปุ๋ยเหล่านี้ใช้ใส่ต้นปาล์มทุกๆปีแต่อัตราการใช้ปุ๋ยแต่ละชนิดมีความแตกต่างในการใช้งานตามอายุของต้นปาล์ม



ภาพที่ 2.1 ปริมาณวัตถุดิบที่ใช้ในการปลูกปาล์มดิบ 1 ตัน

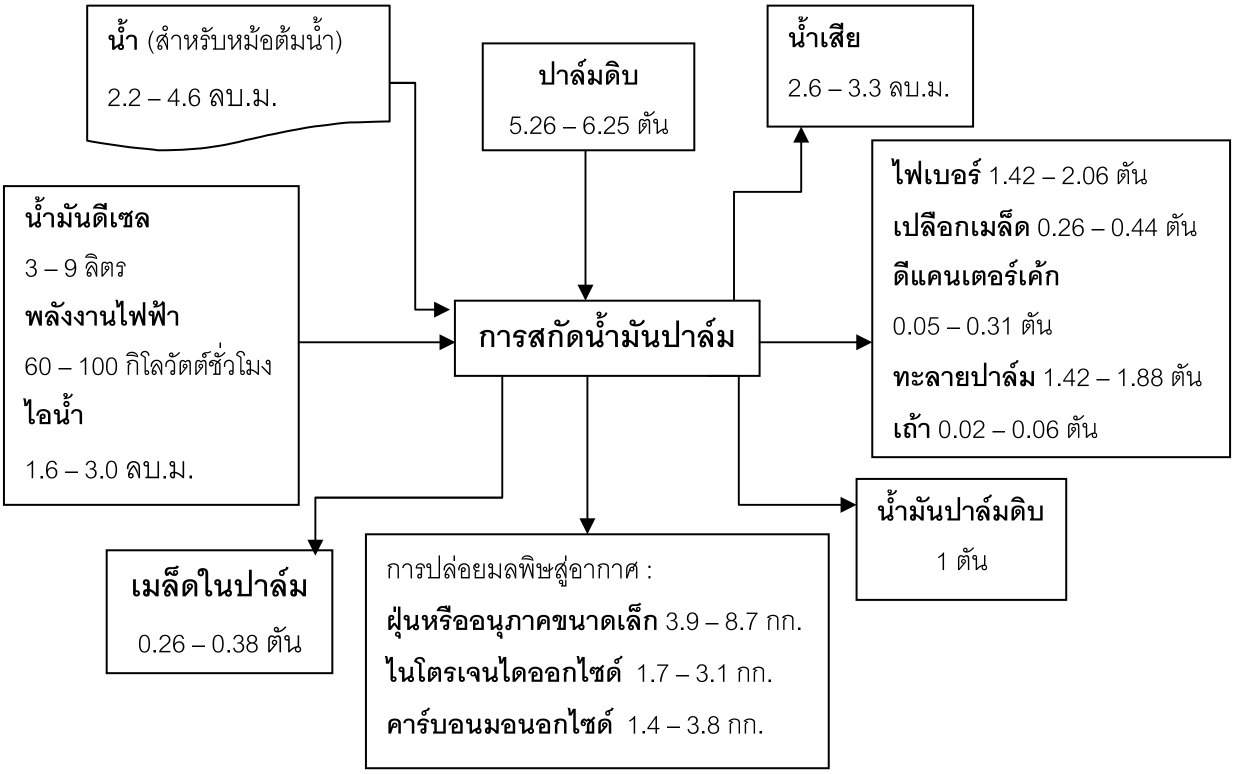
ยากำจัดวัชพืชได้แก่ Paraquat และ Glyphosate ถูกใช้ 1-3 ครั้งต่อปี ประมาณ 0.1-0.2 กิโลกรัมต่อไร่ต่อครั้ง และ 0.3-0.5 กิโลกรัมต่อไร่ต่อครั้ง ตามลำดับ ส่วนยาฆ่าแมลงได้แก่ Furadan มีการใช้กำจัดแมลงตอนเพาะเมล็ดปาล์มเท่านั้น ต้นปาล์มเริ่มเก็บเกี่ยวผลปาล์มได้เมื่อมีอายุ 2 ปีครึ่ง ถึง 3 ปี และสามารถเก็บปาล์มดิบได้ 2-3 ครั้งต่อเดือน และถูกส่งไปยังโรงสกัดน้ำมันปาล์มโดยใช้รถบรรทุกความจุ 3 ตัน ดังนั้นจึงต้องใช้น้ำมันดีเซลสำหรับการขนส่ง ซึ่งอาจก่อให้เกิดมลพิษจากขนส่งปาล์มดิบแต่ในการศึกษานี้ไม่ถูกนำมาพิจารณา

2) ขั้นตอนการสกัดน้ำมันปาล์ม

โรงสกัดน้ำมันปาล์มมีความสามารถในการผลิตน้ำมันปาล์มในอัตรา 45 ตันของปาล์มดิบต่อชั่วโมง หรือประมาณ 1000 ตันของปาล์มดิบ ต่อวัน โดยขั้นตอนการผลิตน้ำมันปาล์มประกอบด้วย

- การนึ่งปาล์ม (Sterilization) เพื่อหยุดการทำงานของเอนไซม์ที่เร่งการเกิดกรดไขมันอิสระ นอกจากนั้นแล้ว การนึ่งผลปาล์มจะช่วยให้ผลปาล์มหลุดออกจากก้านทะลายปาล์มได้ง่ายขึ้น และเนื้อปาล์มนุ่ม ง่ายต่อการบีบอัดน้ำมันออก ทั้งนี้ผลปาล์มถูกนึ่งด้วยไอน้ำเป็นเวลา 1 ชั่วโมง 40 นาที ด้วยความร้อน 120-130 องศาเซลเซียส กระบวนการนี้ทำให้เกิดน้ำเสียจากไอน้ำกลั่นตัวเกิดขึ้น
- การแยกผลปาล์ม (Bunch stripping) ขั้นตอนนี้จะทำการแยกผลปาล์มออกจากทะลายเปล่า (Empty fruit bunch; EFB) ทะลายเปล่าที่แยกออกถูกส่งไปใช้เป็นเชื้อเพลิงต่อไป
- การฉีกย่อยผลปาล์ม (Shredding) เพื่อให้ผลปาล์มพร้อมต่อการสกัดน้ำมันออก โดยใช้เครื่องบดภายใต้ไอน้ำร้อน
- การสกัดน้ำมัน (Crude palm oil extraction) เป็นการสกัดน้ำมันออกจากเปลือกนอกของผลปาล์ม
- การกรอง เพื่อแยกส่วนที่เป็นของแข็ง ได้แก่ ดีแคนเตอร์เค้ก (Decanter cake)และน้ำเสียออก
- การกำจัดน้ำ น้ำมันที่ผ่านการกรองแล้ว จะถูกส่งผ่านเข้าเครื่องระเหยน้ำ ภายใต้ความดันต่ำกว่าบรรยากาศเพื่อกำจัดน้ำ และความชื้นในน้ำมันเพื่อให้น้ำมันมีอายุการเก็บรักษายาวนานขึ้น
- การกลั่น เพื่อให้เป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ โดยวิธีการแยกกรดไขมันปาล์ม และไขปาล์มบริสุทธิ์ ส่วนข้นหรือปาล์มสเตรินออก ส่วนน้ำมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการกลั่นแล้วจะได้เป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ส่วนใสหรือน้ำมันปาล์มโอเลอินใช้ในการบริโภค

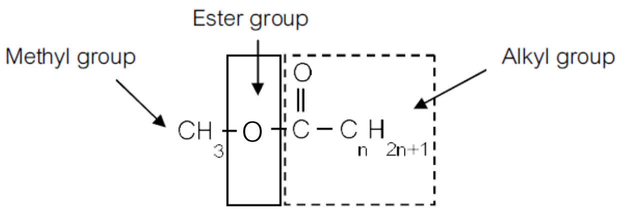
นอกจากน้ำมันปาล์มที่สกัดได้จากปาล์มดิบแล้ว ยังมีผลพลอยได้ชนิดอื่นๆ ได้แก่ไฟเบอร์ (Fibre) สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในหม้อต้มน้ำสำหรับการให้ความร้อนแก่เครื่องจักร เมล็ดในปาล์ม (Kernel) ถูกแยกออกจากส่วนที่เป็นเปลือกเมล็ด (Shell) เพื่อนำเมล็ดในปาล์มมาสกัดน้ำมันจากเมล็ดในปาล์ม ส่วนเปลือกเมล็ดสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงเผาให้พลังงานความร้อนต่อไปได้ โดยสามารถสรุปปริมาณวัตถุดิบ พลังงานต่างๆ ที่เข้าและออกสู่ระบบการผลิตน้ำมันปาล์มดังภาพที่ 2.2

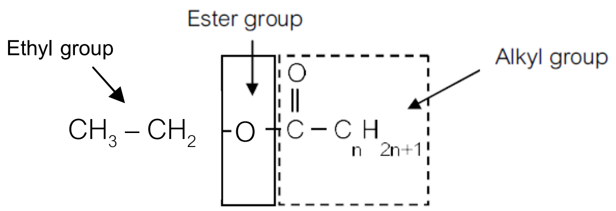


ภาพที่ 2.2 ปริมาณวัตถุดิบและพลังงานต่างๆ ในการผลิตน้ำมันปาล์ม 1 ตัน

2.3 เอสเทอร์ของกรดไขมัน

ในที่นี้ขอกล่าวถึงเมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) และเอทิลเอสเทอร์ (Ethyl ester) ของกรดไขมันเท่านั้น เนื่องจากสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่มีในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ทำปฏิกิริยากับเมทานอลเพื่อผลิตเมทิลเอสเทอร์ หรือไตรกลีเซอไรด์กับเอทานอลเพื่อผลิตเอทิลเอสเทอร์ นอกจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแล้ว สามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันระหว่างกรดไขมันและเมทานอล หรือเอทานอล ตามลำดับ ได้อีกด้วย เมทิลและเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเป็นสารอินทรีย์ประเภทเอสเทอร์ที่มีสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนยาวมีสูตรโครงสร้างแสดงดังภาพที่ 2.3 และ 2.4 ตามลำดับ





ภาพที่ 2.3 โครงสร้างของเมทิลเอสเทอร์

ภาพที่ 2.4 โครงสร้างของเอทิลเอสเทอร์

โดยปกติสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของเอสเทอร์ของกรดไขมันจะมีจำนวนอะตอมคาร์บอนในช่วง C_8-C_{18} แสดงตัวอย่างในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ชื่อเรียกและสูตรเคมีทั่วไปของเอสเทอร์ของกรดไขมัน [13]

ชื่อเอสเทอร์ของกรดไขมัน	จำนวน C อะตอมของหมู่แอลคิล (R group)	สูตรเคมีทั่วไป
(M)ethyl caprylate	8	(M)ethyl-OCOC$_7$H$_{15}$
(M)ethyl caprate	10	(M)ethyl-OCOC$_9$H$_{19}$
(M)ethyl laurate	12	(M)ethyl-OCOC$_{11}$H$_{23}$
(M)ethyl myristate	14	(M)ethyl-OCOC$_{13}$H$_{27}$
(M)ethyl palmitate	16	(M)ethyl-OCOC$_{15}$H$_{31}$
(M)ethyl Stearate	18:0	(M)ethyl-OCOC$_{18}$H$_{35}$
(M)ethyl Oleate	18:1	(M)ethyl-OCOC$_{18}$H$_{33}$
(M)ethyl linoleate	18:2	(M)ethyl-OCOC$_{18}$H$_{31}$

เอสเทอร์ของกรดไขมันดังกล่าวสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงไบโอดีเซลหรือเป็นสารตัวกลาง (Intermediates) ในอุตสาหกรรมโอลิโอเคมิคอล (Oleochemical industry) เพื่อผลิตสารมูลค่าเพิ่มชนิดต่างๆ เช่น สารลดแรงตึงผิว อิมัลซิฟายเออร์ สารเติมแต่งในอาหาร สารหล่อลื่น เป็นต้น

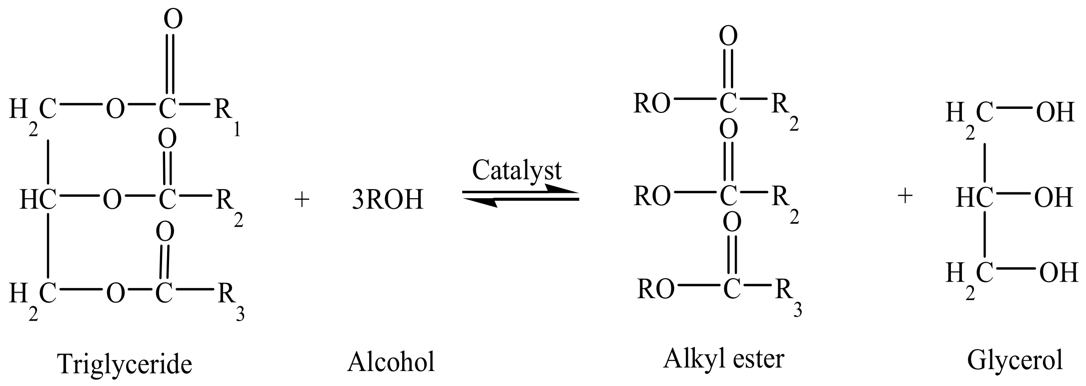
2.4 การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [14]

ไบโอดีเซล (Biodiesel) หรือเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid-alcohol esters) โดยทั่วไปผลิตได้จากไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ และเมทานอลหรือเอทานอล ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกที่ผลิตมาจากแหล่งพลังงานหมุนเวียน มีความเหมาะสมกับการใช้งานในเครื่องยนต์ดีเซล ความต้องการของไบโอดีเซลมีปริมาณเพิ่มขึ้นเนื่องจากคุณค่าทางเศรษฐศาสตร์และด้านผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งผลจากน้ำมันปิโตรเลียมที่มีปริมาณการใช้งานอย่างจำกัดมีราคาสูงขึ้น และมีความผันผวนตลอดเวลา ก่อนคริสตศักราช 1990 ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชบริสุทธิ์มีราคาค่อนข้างสูง ทำให้กระบวนการผลิตไบโอดีเซลพัฒนาไปอย่างช้าๆ และไม่สามารถแข่งขันกับน้ำมันดีเซลได้ [15] แต่ในปัจจุบันราคาน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง และผลจากภาวะโลกร้อนทำให้ไบโอดีเซลได้รับความสนใจมากขึ้น [16] เพราะไบโอดีเซลมีวัฏจักรของคาร์บอนแบบปิด และสามารถลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) จากการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ในระบบขนส่งและอุตสาหกรรมได้ โดยพบว่าไบโอดีเซลลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้ถึงร้อยละ 78 เมื่อเปรียบเทียบกับดีเซล [17-18] ยิ่งไปกว่านั้นไบโอดีเซลยังลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) และไฮโดรคาร์บอนตกค้าง (Unburned Hydrocarbons) ได้มากกว่าน้ำมันดีเซล [19] จะเห็นได้ว่าไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีศักยภาพ และผลิตขึ้นจากแหล่งทรัพยากรที่สามารถหมุนเวียนได้ ดังนั้นงานวิจัยเกี่ยวกับเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลจึงได้รับความสนใจเป็นที่แพร่หลายอย่างต่อเนื่องในปัจจุบัน

โดยปกติในน้ำมันพืชดิบประกอบไปด้วยกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) ฟอสโฟลิปิด (Phospholipids) สเตรอล (Sterols) น้ำและสิ่งเจือปนอื่นๆ ดังนั้นในการนำน้ำมันมาใช้เป็นเชื้อเพลิงจำเป็นต้องผ่านกระบวนการต่างๆ เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างให้เป็นสายโซ่ตรงและหนึ่งในกระบวนนั้นคือปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน หรือปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis) เป็นการนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่มีสมบัติทางเคมีเป็นไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ไปทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างจากไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นโมโนแอลคิลเอสเทอร์ (Mono alkyl ester) ได้แก่ เมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) หรือ เอทิลเอสเทอร์ (Ethyl ester) และกลีเซอรอล (Glycerol) เป็นผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ ดังภาพที่ 2.5 โดยวิธีการผลิตไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสามารถแบ่งได้เป็น 2 วิธีหลักๆ คือ

1. วิธีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิม (Conventional process) ส่วนใหญ่จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous catalysts) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ และกรดซัลฟิวริก เป็นต้น

2. วิธีไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งใช้แอลกอฮอล์ที่ภาวะเหนือวิกฤตมาทำปฏิกิริยากับน้ำมันพืชผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

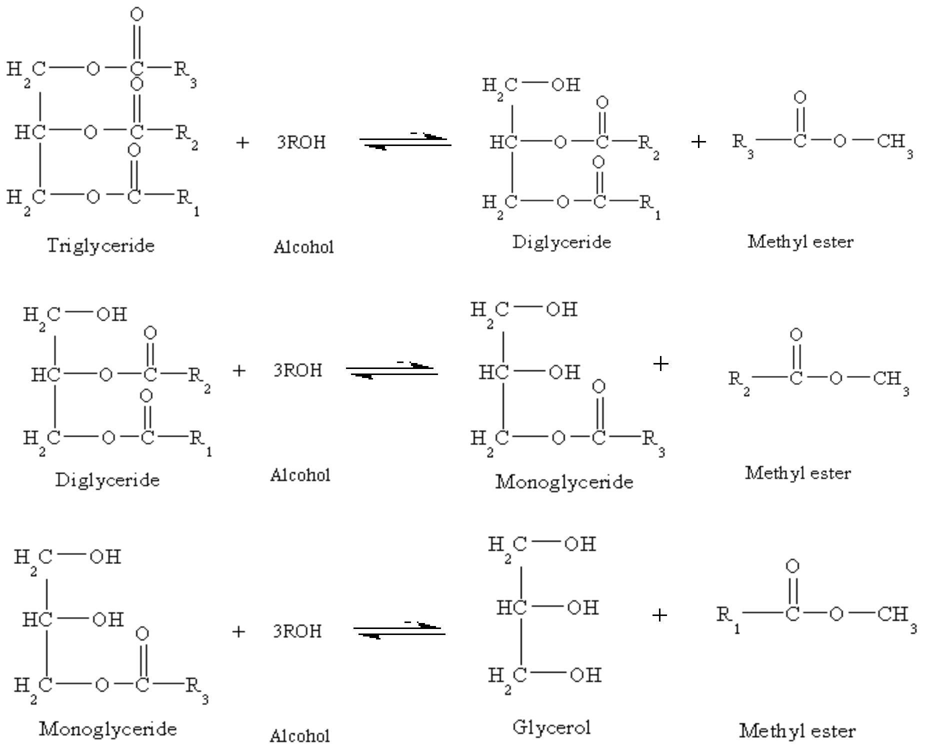


ภาพที่ 2.5 สมการแสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์

จากภาพที่ 2.5 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันพบว่า 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 3 โมลของแอลกอฮอล์ แต่อย่างไรก็ตามเนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้จึงควรใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ให้มากเกินพอ เพื่อให้สมดุลเลื่อนไปทางขวาทำให้ได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์สูง

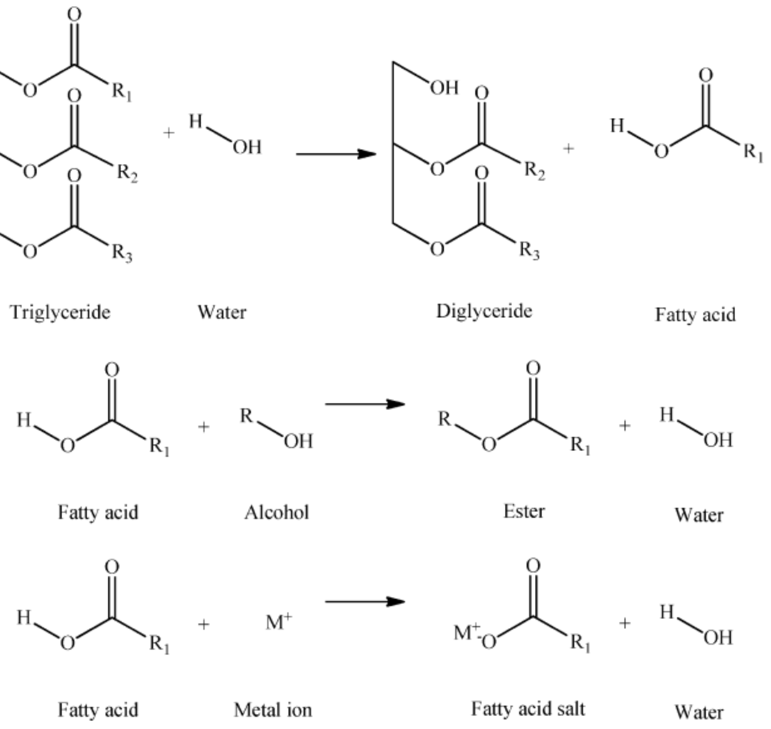
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจะเกิดเป็นขั้นตอนย่อยๆและปฏิกิริยาที่เกิดผันกลับได้ ปฏิกิริยาเปลี่ยนจากไตรกลีเซอไรด์เป็นไดกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์และกลีเซอรอลในที่สุดในแต่ละขั้นจะมีเมทิลเอสเทอร์ออกมา (ถ้าใช้เมทานอลเป็นสารป้อน) โดยสามารถแบ่งปฏิกิริยาออกเป็น 3 ขั้นตอน ดังภาพที่ 2.6

ในกรณีที่มีน้ำอยู่ในระบบพบว่าไตรกลีเซอไรด์สามารถเกิดปฏิกิริยากับน้ำได้เป็นกรดไขมันและไดกลีเซอไรด์ ภายใต้ภาวะที่เหมาะสม (ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือที่ภาวะเหนือวิกฤต) แสดงดังภาพ 2.7 (ก) กรดไขมันเหล่านี้รวมถึงกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในสารป้อนสามารถเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้ ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน แสดงในภาพ 2.7 (ข) หรือเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการคือเกลือของกรดไขมันหรือสบู่ แสดงในภาพ 2.7 (ค)



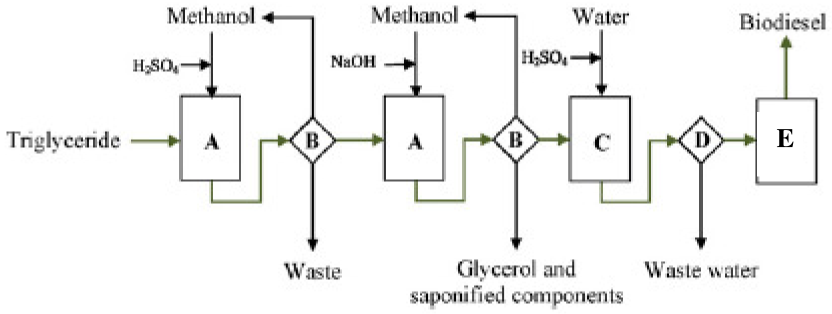
ภาพที่ 2.6 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นไดกลีเซอไรด์, โมโนกลีเซอไรด์และเมทิลเอสเทอร์

(ก)



ภาพที่ 2.7 ปฏิกิริยาทั่วไปในการกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (ก) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) (ข) ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) (ค) ปฏิกิริยาสปอนนิฟิเคชัน (Saponification)

การผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมแสดงดังภาพที่ 2.8 เมื่อใช้ไตรกลีเซอไรด์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วเป็นสารป้อนเข้าจะทำให้เครื่องปฏิกรณ์ หน่วยแยกผลิตภัณฑ์ และหน่วยการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ หน่วยที่หนึ่งไม่มีความจำเป็นต่อกระบวนการผลิต



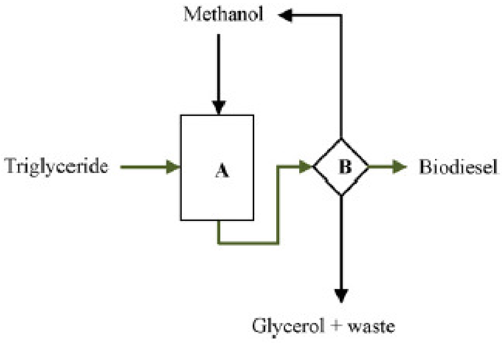
ภาพที่ 2.8 แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมด้วยการปรับปรุงคุณภาพของไตรกลีเซอไรด์ด้วยกรด และตามด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส หรือการผลิตผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน 2 ขั้นตอนของกรด-เบส: (A) เครื่องปฏิกรณ์ (B) หน่วยแยกผลิตภัณฑ์และหน่วยการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ (C) หน่วยการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำ (D) หน่วยการแยกผลิตภัณฑ์ และ (E) หน่วยกำจัดน้ำออกจากไบโอดีเซล

การผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมมีข้อเสียในด้านผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม ประสิทธิภาพทางการผลิต และข้อจำกัดของสารป้อน [20-22] ข้อเสียแรกพบว่าการผลิตแบบดั้งเดิมก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมาก และเกิดสบู่เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม จึงต้องผ่านการบำบัดน้ำเสียก่อนปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม หรือเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ในระบบ รวมถึงผลจากสารเคมีที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้เป็นสารปรับค่าความเป็นกรด–เบสกำจัดออกจากกระบวนการได้ยาก ข้อเสียที่สองการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมที่ใช้ไตรกลีเซอไรด์แบบปรับปรุงคุณภาพเป็นสารป้อนแบ่งออก 4 ขั้นตอน คือ การเกิดปฏิกิริยา การแยกผลิตภัณฑ์ การล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำ และการกำจัดน้ำออกจากไบโอดีเซล กระบวนการทั้งหมดใช้เวลามากกว่า 4 ชั่วโมง ขั้นตอนการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำเพื่อกำจัดสบู่ในไบโอดีเซลที่ผลิตได้นั้นใช้เวลานานมากที่สุด เนื่องจากสบู่เป็นตัวขัดขวางในการแยกวัฏภาค ข้อเสียที่สามพบว่าการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมต้องใช้สารป้อนที่มีความชื้นต่ำกว่าร้อยละ 0.06 โดยปริมาตร และกรดไขมันอิสระมีค่าต่ำกว่าร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก จะเห็นได้ว่าราคาของไบโอดีเซลที่เพิ่มขึ้นและความเหมาะสมของไบโอดีเซลที่ผลิตจากกระบวนการแบบดั้งเดิมมีค่าลดลง เนื่องมาจากต้องใช้น้ำมันพืชบริสุทธิ์

แม้ว่าการผลิตไบโอดีเซลด้วยการผลิตผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน 2 ขั้นตอนของกรด-เบสสามารถใช้สารป้อนที่มีราคาถูกและน้ำมันที่ใช้แล้วได้ แต่การผลิตค่อนข้างซับซ้อน ใช้เวลามาก และทำให้เกิดของเสียมากกว่าการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว [23-24]

การผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalysts) และเอนไซม์ไลเปส(Lipase enzyme) พัฒนาขึ้นเพื่อแก้ปัญหาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถแยกออกจากระบบได้ง่ายและนำกลับมาใช้งานได้ อย่างไรก็ตามพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สามารถสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้หลังจากการใช้งานหลายครั้ง [25-28] การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไลเปสสามารถใช้กับสารป้อนที่ปนเปื้อนได้และยังแก้ปัญหาความยุ่งยากในขั้นตอนการแยกผลิตภัณฑ์ได้ แต่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มค่อยๆลดลงหลังจากการใช้เป็นเวลานาน เพราะผลจากเมทานอล น้ำ และกลีเซอรอลซึ่งทำลายประสิทธิภาพเอนไซม์ได้ [29-34] นอกจากนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไลเปสมีราคาแพงแต่มีประสิทธิภาพน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบดั้งเดิม [35]

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตสามารถแก้ปัญหาจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือสารเคมีใดๆ และพบว่าไม่มีของเสียเกิดขึ้นในกระบวนการผลิตจึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม [36-39] กระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแสดงได้ดังภาพที่ 2.9 เมื่อพิจารณาในแง่ของประสิทธิภาพพบว่ากระบวนการผลิตดังกล่าวมีขั้นตอนการผลิตที่ไม่ซับซ้อน เนื่องจากการปรับปรุงคุณภาพของสารตั้งต้น เช่น การกำจัดน้ำ และกรดไขมันออกจากสารป้อนไม่มีความจำเป็น รวมถึงไม่ต้องมีการปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ เช่น การทำให้ระบบมีฤทธิ์เป็นกลาง การล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำ และการกำจัดน้ำออกจากไบโอ-ดีเซล เป็นต้น ดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจึงใช้ระยะเวลาในกระบวนการผลิตสั้นและไม่มีข้อจำกัดของการใช้สารป้อน เนื่องจากปริมาณน้ำและกรดไขมันไม่ส่งผลต่อระบบ ยิ่งไปกว่านั้นพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤตมีค่าสูงมาก จึงใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดเล็กสำหรับกระบวนการผลิต อีกทั้งยังสามารถใช้สารตั้งต้นที่เป็นน้ำมันใช้แล้วหรือสารตั้งต้นคุณภาพต่ำได้



ภาพที่ 2.9 แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต: (A) เครื่องปฏิกรณ์ และ (B) หน่วยแยกผลิตภัณฑ์และหน่วยการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่

2.5 **ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต** [14]

ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical condition) เป็นภาวะที่ของไหลมีอุณหภูมิและความดันสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature) และความดันวิกฤต (Critical pressure) ซึ่งมีสมบัติทางกายภาพอยู่ระหว่างแก๊สและของเหลวคือมีความหนืดและอัตราการแพร่ใกล้เคียงกับแก๊ส และมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลว

เมทานอลมีจุดวิกฤตที่อุณหภูมิ 239 องศาเซลเซียส ความดัน 8.09 เมกะพาสคัล ส่วนเอทานอลมีจุดวิกฤตที่อุณหภูมิ 241 องศาเซลเซียส ความดัน 6.3 เมกะพาสคัล ดังนั้นอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจึงเป็นอุณหภูมิและความดันเหนือวิกฤตเพื่อให้แอลกอฮอล์มีสภาพขั้วลดลง เป็นผลให้แอลกอฮอล์กับน้ำมันพืชรวมเป็นเนื้อเดียวกันและทำปฏิกิริยากันได้อย่างสมบูรณ์ วิธีการผลิตไบโอดีเซลด้วยเทคโนโลยีการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตนั้นเป็นทางเลือกหนึ่งที่ทำให้ได้ร้อยละเอสเทอร์ที่สูงในเวลาอันสั้น อีกทั้งยังสามารถใช้ได้กับวัตถุดิบน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง เพราะปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระไม่มีผลต่อร้อยละเอสเทอร์ นอกจากนี้แล้วพบว่ากลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตจะมีความบริสุทธิ์มากกว่ากระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงเกิดของเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลน้อยลง

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตเป็นทางเลือกที่ดีกว่าการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากไม่พบของเสียที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตเช่น ผลิตภัณฑ์สบู่ และไม่มีการเสื่อมประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น อีกทั้งมีข้อดีเหนือกว่ากระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีอื่น เพราะใช้สารเคมีในการผลิตน้อย และไม่ต้องใช้สารเคมีสำหรับการกำจัดของ

เสียจากกระบวนการผลิต ถึงแม้ว่ากระบวนการผลิตต้องใช้พลังงานมาก ซึ่งทำให้ต้นทุนคงที่ค่อนข้างสูง แต่มีต้นทุนในการใช้สารเคมีต่ำ และมีกระบวนการผลิตที่ไม่ซับซ้อน เพราะไม่ต้องใช้หน่วยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา หน่วยทำให้ผลิตภัณฑ์มีฤทธิ์เป็นกลาง และหน่วยทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ เป็นต้น ด้วยเหตุที่ราคาไบโอดีเซลขึ้นกับราคาของสารตั้งต้น [16] ทำให้การผลิตไบโอดีเซลด้วยเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตมีข้อดีที่แข็งแกร่งในแง่ของความหลากหลายของสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการผลิต

ตัวแปรที่สำคัญในการดำเนินการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าการเปลี่ยนน้ำมันพืชและเมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์ให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันมากที่สุด และได้รับผลได้ของผลิตภัณฑ์มากนั้น ต้องมีการผลิตที่ความดันสูง (19-45 เมกะพาสคัล) อุณหภูมิสูง (320-350 องศาเซลเซียส) และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันสูง (40:1-42:1) [36-38] ในความเป็นจริงสำหรับการใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่ความดันและอุณหภูมิสูงนั้น ไม่เพียงต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีราคาสูงแล้ว แต่ยังต้องมีการจัดการพลังงานและความปลอดภัยที่สูงอีกด้วย ยิ่งไปกว่านั้นอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่จำเป็นต้องใช้ในปริมาณสูง ส่งผลให้พลังงานในการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่มีค่าสูงตามไปด้วย การใช้ภาวะในการผลิตดังกล่าวในเชิงพาณิชย์ส่งผลต่อค่าใช้จ่ายในการลงทุนที่สูงและมีค่ามากกว่าการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิม

ดังนั้นงานวิจัยในปัจจุบันสำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วยเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต จึงมุ่งเน้นที่จะลดความดัน อุณหภูมิ และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน ซึ่งในปัจจุบันมีเทคนิคในการลดภาวะการผลิตลงหลายวิธีเช่น การเติมตัวทำละลายร่วมหรือตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อปรับปรุงกระบวนการผลิตในภาวะเหนือวิกฤต เป็นต้น โดยแนวทางในการลดความดัน อุณหภูมิ และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันลงพร้อมกัน เป็นแนวทางที่ท้าทายที่สุดในการผลิตไบโอดีเซลด้วยเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ในขณะที่อีกแนวทางหนึ่งซึ่งตัวแปรเช่นความดัน อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน และระยะเวลาในการผลิต สามารถลดลงพร้อมๆกันได้ โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

2.5.1 ปัจจัยที่มีผลต่อกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

ภาวะดำเนินการทดลองเพื่อให้ได้ร้อยละผลได้เอสเทอร์ของกรดไขมันสูง สรุปในตารางที่ 2.3 ขอบเขตของปฏิกิริยาเสนอค่าองค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์หรือค่าการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์ โดยปริมาณเมทิลเอสเทอร์อ้างถึงเมทิลเอส

เทอร์ของกรดไขมันในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ผ่านการตรวจสอบด้วยเทคนิคต่างๆกัน ในขณะที่ร้อยละการเปลี่ยน (% conversion) ของไตรกลีเซอไรด์หมายถึงร้อยละของการเปลี่ยนเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง การอภิปรายปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการผลิตแสดงดังต่อไปนี้

1) อุณหภูมิ

รายงานการศึกษาต่างๆ พบว่าอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาคือตัวแปรสำคัญในการอธิบายถึงขอบเขตของปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุณหภูมิที่สูงกว่าจุดวิกฤตของเมทานอล (239 องศาเซลเซียส) จากอุณหภูมิ 200 องศาเซลเซียส ถึงอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดันและอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันมีค่าคงที่พบว่าองค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มมากขึ้น 2-3 เท่า อุณหภูมิมีผลอย่างมากต่ออัตราการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 210 องศาเซลเซียส ไปถึง 280 องศาเซลเซียส ความดัน 28 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 42:1 ทำให้อัตราการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์มีค่าเพิ่มขึ้นถึง 7 เท่า ส่วนพลังงานกระตุ้น (Activation energy) ที่อุณหภูมิ 210-230 องศาเซลเซียส (ภายใต้อุณหภูมิต่ำกว่าจุดวิกฤต)เพิ่มขึ้นจาก 11.2 กิโลจูลต่อโมล ไปเป็น 56.0 กิโลจูลต่อโมล ที่อุณหภูมิ 240-280 องศาเซลเซียส (ภาวะเหนือวิกฤต) ความดัน 28.0 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 42:1 [40]

ถึงแม้การเพิ่มอุณหภูมิทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าสูงขึ้นก็ตาม แต่การเพิ่มอุณหภูมิสูงเกินไปนั้น ส่งผลไม่ดีต่อองค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ เพราะการสลายตัวทางความร้อนของกรดไขมันไม่อิ่มตัว (Unsaturated fatty acids) ที่ช่วงอุณหภูมิ 320-350 องศาเซลเซียส ดังเช่นงานวิจัยของ Sawangkeaw และคณะ พบการสลายตัวทางความร้อนของกรดไขมันไม่อิ่มตัวในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ เนื่องด้วยความแตกต่างของอุณหภูมิระหว่างผนังเครื่องปฏิกรณ์และของไหล อย่างไรก็ตามสารตั้งต้น (น้ำมันเมล็ดในปาล์ม) มีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวน้อยส่งผลให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ลดลงเล็กน้อยเท่านั้น ในทางตรงกันข้ามเมื่อใช้น้ำมันถั่วเหลืองเป็นสารตั้งต้น ซึ่งมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวเป็นองค์ประกอบมากกว่าร้อยละ 80 พบว่าเกิดการสลายตัวทางความร้อนของกรดไขมันไม่อิ่มตัวอย่างมีนัยสำคัญ ทำให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด [52] จะเห็นได้ว่าการสลายตัวทางความร้อนของกรดไขมันไม่อิ่มตัวเป็นอุปสรรคที่สำคัญในการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต

ตารางที่ 2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลจากลิปิดในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต [14]

Researchers	T (°C)	P (MPa)	MeOH to oil molar ratio	Reaction time (min)	Oil type	Reactor type	Heating and cooling rate (°C/s)	ME content/conversion (%)
Saka and Kusdiana [36]	350	45	42:1	4	Rapeseed	5-mL BRsh	30 and −100	>95% ME content
Demirbas [37]	350	N/R	41:1	5	Hazelnut kernel and cottonseed	100-mL BR	0.33 and N/R	95% ME content
Madras et al. [50]	400	20	40:1	30	Sunflower	8-mL BR	N/R	97% conversion
Rathore and Mardras [51]	400	20	50:1	30	Palm and groundnut	11-mL BR	N/R	95% conversion
Sawangkeaw et al. [52]	350	20	42:1	30	Palm kernel	250-mL BRs	N/R	95% ME content
Bunyakiat et al. [2]	350	19	42:1	7-15	Coconut and palm kernel	251-mL TR	N/R	95% ME content
Yin et al. [53]	350	20	42:1	30	Soybean	250-mL BRs	0.33 and N/R	95% ME content
Minami and Saka [48]	350	20	42:1	30	Rapeseed	200-mL TR	N/R	87% ME content
He et al. [40]	280	25	42:1	30	Soybean	200-mL BRs	N/R	90% ME content
He et al. [41]	310	32	40:1	25	Soybean	MFR and 75-mL TR in series	N/R	77% ME content (uniform heating)
	100-320							96% ME content (gradual heating)
Anitescu et al. [7]	350-400	10.0-25.0	3:1-6:1	1-2.5	Soybean	7-mL TR	N/R	~98% conversion
Marulanda et al. [9]	400	30	9:1	6	Chicken fat	2-mL TR	N/R	80% ME content 99% conversion

N/R: not reported; BR: batch reactor; BRsh: batch reactor with shaking, BRs: batch reactor with stirrer, TR: tubular reactor, MFR: mixed flow reactor.

การให้ความร้อนอย่างช้าๆแก่สารผสม สามารถหลีกเลี่ยงการเกิดการสลายตัวทางความร้อนของกรดไขมันไม่อิ่มตัวได้ [41] ปฏิกิริยาถูกให้ความร้อนอย่างช้าๆในเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Plug flow reactor) จนถึงอุณหภูมิ 340 องศาเซลเซียส ผลปรากฏว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 77 (เมื่อให้ความร้อนคงที่ 310 องศาเซลเซียสโดยทันที) เป็นร้อยละ 96 (เมื่อค่อยๆให้ความร้อนจากอุณหภูมิ 100 ถึง 320 องศาเซลเซียส)

การศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์ลดลงอย่างมีนัยสำคัญ แต่ค่าจุดเกิดหมอก (Cloud point) และค่าความหนืด (Viscosity) มีค่าเพิ่มขึ้นเล็กน้อย [42, 43] ดังเช่นการศึกษาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันได้จากน้ำมันเมล็ดเรพ (Rapeseed) และเมล็ดของต้นแฟลกซ์ (Linseed) อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 40 นาที พบว่าน้ำมันดังกล่าวเกิดการสลายตัวทางความร้อนโดยประมาณร้อยละ 20 และ 50 โดยน้ำหนักตามลำดับ ในขณะที่จุดเกิดหมอกของน้ำมันเพิ่มขึ้นเพียง 1 หรือ 2 องศาเซลเซียส เท่านั้น และทำให้อาจสรุปว่าอุณหภูมิเหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในระบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal) คือน้อยกว่า 300 องศาเซลเซียส หรือแนะนำที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียส จะส่งผลให้ได้เมทิลเอสเทอร์สลายตัวน้อยที่สุด [42]

ในอีกทางหนึ่งการสลายตัวทางความร้อนช่วงอุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส ในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ของเอสเทอร์จากกรดไขมันไม่อิ่มตัว ไตรกลีเซอไรด์ และกลีเซอรอล ทำให้เกิดสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำหลายชนิด มีส่วนช่วยในการปรับปรุงค่าสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow properties) และค่าความหนืดของไบโอดีเซลได้ [9] เนื่องจากกรดไขมันไม่อิ่มตัวบางส่วนเกิดการสลายตัวทางความร้อน จึงป้องกันการเกิดปฏิกิริยากับออกซิเจนหรือมีเสถียรภาพในการเก็บรักษามากขึ้นด้วย และที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เกิดการสลายตัวทางความร้อนของเอสเทอร์จากกรดไขมันไม่อิ่มตัว พร้อมๆกับการเปลี่ยนเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีการเติมออกซิเจนของไตรกลีเซอไรด์และกลีเซอรอล ทำให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์มากกว่าร้อยละ 99.5 และไม่มีผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเกิดขึ้น ปฏิกิริยาการดึงน้ำออกจากโมเลกุลกลีเซอรอลไม่เพียงแต่เป็นการเพิ่มร้อยละผลได้ของน้ำมันเท่านั้น แต่ยังลดปริมาณกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง [44] เนื่องด้วยราคากลีเซอรอลมีค่าลดลงประมาณ 10 เท่าจากปี 2004 ถึง 2006 [45] ดังนั้นร้อยละผลได้ของกลีเซอรอลที่ลดลงจึงไม่ทำให้เกิดผลเสียในด้านกำไรจากผลพลอยได้ ในทางตรงกันข้ามการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของกลีเซอรอลได้สารองค์ประกอบทางเชื้อเพลิง ทำให้เกิดการเพิ่มผลได้การผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ยิ่งไปกว่านั้นการ

เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส ยังช่วยลดเวลาในการเกิดปฏิกิริยา และยกระดับจลนพลศาสตร์ทางเคมีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ สรุปว่าการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส ให้ข้อดีหลายข้อมากกว่าการมุ่งเน้นผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต เช่น การปรับปรุงสมบัติทางเชื้อเพลิง การเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของกลีเซอรอลได้สารองค์ประกอบทางเชื้อเพลิง และการเร่งความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาทางจลนพลศาสตร์

เชื้อเพลิงที่ผลิตขึ้นจากอุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลต่ำกว่ามาตรฐานสากลกำหนดไว้ (EN 14214) ซึ่งกำหนดว่าเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลต้องมีค่าไม่น้อยกว่าร้อยละ 96.5 ดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลในภาวะดังกล่าวอาจถูกพิจารณาเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuel) ทางเลือก และต้องมีการศึกษาถึงสมบัติทางเชื้อเพลิง และทดสอบการใช้งานในเครื่องยนต์ดีเซลต่อไป

2) **ความดัน**

ผลของความดันต่อการผลิตเอสเทอร์ของกรดไขมันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตมีข้อมูลจำกัดเนื่องจากความดันในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ไม่สามารถควบคุมได้ในขณะเกิดปฏิกิริยาเพราะความหนาแน่นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์มีค่าต่างกัน ในทางปฏิบัติความดันของปฏิกิริยาสามารถปรับเปลี่ยนได้จากปริมาณน้ำมันตั้งต้นและเมทานอลที่คำนวณได้จากสมการสถานะ (Equation of state) และกฎของการผสมกันของไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลที่เหมาะสม [46] แต่องค์ประกอบเปลี่ยนแปลงในระหว่างการทำปฏิกิริยา ดังนั้นความดันสุดท้ายมีค่าแตกต่างจากการคำนวณค่าที่ได้

อย่างไรก็ตามการศึกษาด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลต่อเนื่องชนิดท่อซึ่งสามารถควบคุมความดันได้ด้วยเครื่องควบคุมการปรับแรงดัน (Backpressure regulator) การศึกษาความดันจาก 10 ถึง 35 เมกะพาสคัล เพื่อตรวจสอบประสิทธิภาพการเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พบว่าภายในช่วงอุณหภูมิ 270-350 องศาเซลเซียส ความดันต่ำกว่า 20 เมกะพาสคัล มีผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอย่างมีนัยสำคัญ [40, 41] ดังตัวอย่างในงานวิจัยที่ศึกษาการเปลี่ยนแปลงความดันจาก 7.5 ไปเป็น 20 เมกะพาสคัล อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 42:1 พบว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญจากร้อยละ 55 ไปเป็นร้อยละ 85 ตามลำดับ และความดัน 35 เมกะพาสคัล ได้เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 91 นอกจากนี้มีการศึกษาความดันระหว่าง 10 และ 30 เมกะพาสคัล ที่อุณหภูมิ 400 องศา

เซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 3:1-9:1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 3-10 นาที พบว่าที่อุณหภูมิดังกล่าวความดันไม่มีผลต่อประสิทธิภาพของการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ แต่องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์มีการเปลี่ยนแปลง [9] และเกิดการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ได้อย่างสมบูรณ์ (ร้อยละการเปลี่ยนมากกว่า 99) [7, 8]

3) อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน

ตามปริมาณสารสัมพันธ์ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 3:1 ในการทดลองส่วนใหญ่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเริ่มต้นจาก 3:1 ถึง 42:1 จากตารางที่ 2.3 พบว่าการทดลองที่อุณหภูมิ 270-350 องศาเซลเซียส ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันสูงกว่า 40:1 ทำให้ไบโอดีเซลมีองค์ประกอบเมทิลเอสเทอร์มากกว่าร้อยละ 95 และในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 85 การใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลสูงทำให้เพิ่มพื้นที่สัมผัสในการทำปฏิกิริยาและลดอุณหภูมิแทรนซิชัน (Transition temperature) หรืออุณหภูมิที่สารเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างและสมบัติทางกายภาพลงได้ [36] อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันขึ้นจนถึง 50:1 จะไม่ส่งผลดีต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ [41] และเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1-9:1 อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส พบว่าสารตั้งต้นสามารถเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ได้สมบูรณ์ ส่วนเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสามารถเกิดปฏิกิริยาทางความร้อนอื่นได้ เช่น ปฏิกิริยาอีเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอล [9] เป็นต้น

การใช้เมทานอลปริมาณมากทำให้สิ้นเปลืองพลังงานในการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ ส่งผลต่อต้นทุนการผลิตและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมของการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ชูศักดิ์และคณะศึกษาวัฏจักรชีวิตการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต พบว่าพลังงานส่วนใหญ่ใช้สำหรับการนำเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่และมีปริมาณมากกว่าพลังงานไฟฟ้าจากปั๊มของสารป้อนและพลังงานความร้อนที่ให้แก่เครื่องปฏิกรณ์ ก่อให้เกิดภาระทางสิ่งแวดล้อม (Environmental load) สูง [6] เทคนิคในการลดปริมาณพลังงานในการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่จำเป็นต้องพัฒนาอย่างเร่งด่วน เพื่อกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่มีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

ยกตัวอย่างเช่น Diaz และคณะ [47] เสนอกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้ Flash drum ความดันปานกลางและปั๊มความร้อน (Heat pump) สำหรับขั้นตอนการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อ

น้ำมัน 24:1 หรือ 40:1 พบว่าการใช้ปั๊มความร้อนสามารถลดการใช้พลังงานและต้นทุนในการดำเนินการลงได้ การประเมินต้นทุนในการดำเนินงานตามอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 24:1 และ 40:1 มีค่าต่างกันเพียงเล็กน้อย

4) เวลาในการเกิดปฏิกิริยา

โดยทั่วไปผลการศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์สามารถพิจารณาได้ตั้งแต่เริ่มให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อเกิดปฏิกิริยา ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิกำหนดที่เวลาคงที่เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยา ต่อจากนั้นจึงทำให้เครื่องปฏิกรณ์เย็นลงเพื่อหยุดปฏิกิริยา ในทางตรงกันข้ามการศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในระบบแบบไหลต่อเนื่องสามารถประมาณได้จากอัตราการไหลเชิงปริมาตร (Volumetric flow rate) ขึ้นกับปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ และมีอิทธิพลของพฤติกรรมการไหลแบบไม่เป็นอุดมคติ (Non-ideal flow behavior) เวลาในการไหลผ่านเครื่องปฏิกรณ์ไม่ได้มีเพียงค่าเดียวแต่มักจะใช้เป็นค่าเฉลี่ยของเวลาดังแสดงในตารางที่ 2.3 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจึงถูกอภิปรายแบ่งเป็น 2 ส่วน ดังนี้

4.1) เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (Batch reactor)

ผลของประสิทธิภาพในการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตขึ้นกับเวลาในการเกิดปฏิกิริยาซึ่งเป็นไปตามกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยาทั่วไป เช่นผลการศึกษาองค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์มีค่าค่อยๆเพิ่มขึ้นตามเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจนมีค่าคงที่เมื่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์มีค่ามากที่สุด หรืออยู่ในภาวะที่เหมาะสม เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเหมาะสมอยู่ในช่วงเวลาระหว่าง 4 และ 30 นาที

อัตราการให้ความร้อนและอัตราการทำความเย็นของเครื่องปฏิกรณ์ควรมีค่ามาก เพื่อให้ได้ค่าการวัดเวลาแน่นอน ดังเช่นการศึกษาปฏิกิริยาโดย Saka และ Kusdiana [36] ทำการทดลองใช้อัตราการให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์อย่างรวดเร็ว (30 องศาเซลเซียสต่อวินาที) และอัตราการทำความเย็นของเครื่องปฏิกรณ์ (100 องศาเซลเซียสต่อวินาที) ในทางตรงกันข้ามการค่อยๆให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ช้าๆ (0.33 องศาเซลเซียสต่อวินาที) ทำให้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่ถูกต้องมีค่ามากกว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจริง เนื่องจากปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นก่อนอุณหภูมิกำหนดไว้มาถึง และการให้อัตราการทำความเย็นอย่างช้าๆ ทำให้ปฏิกิริยาสามารถดำเนินต่อไปได้จนกระทั่งถึง

อุณหภูมิห้อง เนื่องจาก Saka และ Kusdiana ใช้อ่างดีบุกหลอมเหลวในการให้ความร้อน ส่วนในงานวิจัยอื่นๆใช้ความร้อนจากขดลวดไฟฟ้า จึงเห็นได้ว่าแหล่งกำเนิดความร้อนมีผลต่ออัตราการให้ความร้อนและอัตราการทำความเย็น

เวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสม อธิบายได้ด้วยกฎอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งเป็นฟังก์ชันของอุณหภูมิและความเข้มข้น ดังนั้นเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมจึงไม่ขึ้นกับปริมาตร อย่างไรก็ตามเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่เหมาะสมในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ขนาดใหญ่สังเกตว่าต้องใช้เวลามากกว่างานวิจัยของ Saka และ Kusdiana ทดลองไว้ อาจเป็นผลจากปัจจัยอื่นๆ เช่น ความแรงในการผสม (mixing intensity) เป็นต้น

4.2) เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (Continuous reactor)

การคำนวณเวลาในการเกิดปฏิกิริยา (Residence time) ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง [2, 48] ส่วนใหญ่ใช้สมการ (2.1)

$$\tau = \frac{V}{F_M(\rho_M/\rho'_M) + F_O(\rho_O/\rho'_O)} \tag{2.1}$$

เมื่อ τ คือเวลาในการเกิดปฏิกิริยา V คือปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ F คืออัตราการไหลเชิงปริมาตรที่อุณหภูมิห้อง และ ρ/ρ' คืออัตราส่วนความ-หนาแน่นของสารระหว่างอุณหภูมิห้องและภาวะเหนือวิกฤต ตัวห้อย M และ O หมายถึงเมทานอลและน้ำมันพืช ตามลำดับ ความหนาแน่นของเมทานอลในภาวะเหนือวิกฤตทราบได้จากเอกสารอ้างอิง [49] ส่วนความหนาแน่นของน้ำมันพืชสมมติให้มีค่าคงที่จากอุณหภูมิห้องจนถึงภาวะของระบบ

อย่างไรก็ตามอัตราการไหลเชิงปริมาตรของของผสมที่เป็นของไหลถูกอัดได้ (Compressible fluid mixture) ขึ้นกับความหนาแน่นของสารผสม ซึ่งเป็นฟังก์ชันของความดัน อุณหภูมิ และองค์ประกอบของสารผสม ดังนั้นการเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโมลเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปและการลดลงของความดันมีอิทธิพลต่ออัตราการไหลเชิงปริมาตรในระบบอุณหภูมิคงที่ (Isothermal system) ตัวอย่างเช่น สัดส่วนโดยโมลขององค์ประกอบหลักแสดงดังตารางที่ 2.4 อธิบายถึงสัดส่วนโดยโมลของสารขาเข้าและขาออก จะเห็นได้ว่ามีค่าขึ้นตามอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน

ตารางที่ 2.4 อัตราส่วนโดยโมลและสัดส่วนโมลของสารขาเข้าระบบและสารขาออกจากระบบในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดท่อ โดยสมมติร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่สารขาออกจากระบบเป็น 100

MeOH:Oil	Molar ratio at inlet				Molar ratio at outlet			
	Methanol	Oil	FAMEs	Glycerol	Methanol	Oil	FAMEs	Glycerol
High	42	1	0	0	39	0	3	1
Medium[a]	24	1	0	0	21	0	3	1
Low[a]	6	1	0	0	3	0	3	1

MeOH:Oil	Mole fraction at inlet				Mole fraction at outlet			
	Methanol	Oil	FAMEs	Glycerol	Methanol	Oil	FAMEs	Glycerol
High	0.98	0.02	0.00	0.00	0.91	0.00	0.07	0.02
Medium[a]	0.96	0.04	0.00	0.00	0.84	0.00	0.12	0.04
Low[a]	0.86	0.14	0.00	0.00	0.43	0.00	0.43	0.14

[a] คาร์บอนไดออกไซด์เป็นตัวทำละลายร่วมในระบบ 0.1 โมลต่อโมลของเมทานอล แต่สัดส่วนของคาร์บอนไดออกไซด์ไม่ได้นำมาคิด

อย่างไรก็ตามสมการ (2.1) สามารถใช้คำนวณเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 42:1 ได้ เพื่อหลีกเลี่ยงการคำนวณที่ซับซ้อนโดยใช้สมบัติทางกายภาพของเมทานอลบริสุทธิ์เป็นหลักเพราะสมบัติของของไหลผสมมีค่าเปลี่ยนแปลงเพียงเล็กน้อยจากเมทานอลบริสุทธิ์

สมการ (2.1) ใช้ประมาณเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันสูงๆ (40:1-42:1) [2, 48] เวลาในการเกิดปฏิกิริยามีผลต่อการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์เมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 280 องศาเซลเซียส อย่างมีนัยสำคัญ เนื่องด้วยค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิดังกล่าว เช่นการศึกษาในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดท่อของ Bunyakiat และคณะ [2] พบว่าเวลาในการเกิดปฏิกิริยามีผลต่อการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์อย่างมากที่อุณหภูมิสูงกว่า 300 องศาเซลเซียส สอดคล้องกับงานวิจัยของ Minami และ

Saka [48] ศึกษาภาวะความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 42:1 ในอีกทางหนึ่ง He และคณะ [41] ศึกษาระบบเครื่องปฏิกรณ์ชนิด Mixed flow และชนิดท่อ แบบต่อเนื่อง รายงานค่าการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น เมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยามากขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 280 องศาเซลเซียส ความดัน 32 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมล 40:1 อย่างไรก็ตามงานวิจัยนี้ไม่ได้แสดงรายละเอียดของการคำนวณเวลาในการเกิดปฏิกิริยา และจะเห็นได้ว่าผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยามีความเกี่ยวข้องโดยตรงกับจลนพลศาสตร์ทางเคมีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

5) **ความแรงในการผสม** (Mixing intensity)

ผลการศึกษาความแรงในการผสมไม่ได้มีรายงานไว้ในตารางที่ 2.3 โดยตรงแต่ความแรงในการผสมมีส่วนช่วยในการถ่ายโอนความร้อนและมวลสารของระบบได้ดี สะท้อนถึงเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์สูงสุด

เมื่อใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่มีการเขย่าในระหว่างปฏิกิริยาดำเนินไป ให้ร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์สูงสุดในเวลาอันสั้น ตัวอย่างเช่น เมื่อใช้การเขย่าในการผสมสารในขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป ส่งผลให้เมทิลเอสเทอร์มีค่ามากกว่าร้อยละ 95 ใช้เวลาประมาณ 4 นาที [36] แต่การศึกษาโดยใช้สารตั้งต้นที่ต่างไปและใช้อุณหภูมิสูงขึ้นกลับใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาประมาณ 30 นาที [50 - 53] ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดใบพัดหมุน (250 มิลลิลิตร) ซึ่งคาดว่ามีพฤติกรรมการผสมกันได้ไม่ดี ในทางตรงกันข้ามการใช้เครื่องปฏิกรณ์ขนาดใหญ่และไม่มีการเขย่า ศึกษาโดย Demirbas พบว่าการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์มีค่าสูงร้อยละ 95 ในเวลา 5-11 นาที [38] จะเห็นได้ว่ามีความขัดแย้งกันของผลการทดลอง ดังนั้นควรมีการศึกษาเพิ่มเติมถึงกลไกการกวนผสมให้เข้ากันสำหรับการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

2.6 การทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิง

ไบโอดีเซลที่ดีควรมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมมากที่สุด ทั้งนี้เพื่อการนำไปใช้จะสามารถใช้ได้โดยตรงและไม่ต้องมีการดัดแปลงเครื่องยนต์ อีกทั้งไม่กระทบต่อเครื่องยนต์ เช่น ค่ามลพิษที่ออกมาจากเครื่องยนต์จะต้องไม่เกินค่ามาตรฐาน เป็นต้น ลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน แสดงได้ดังตารางที่ 2.5 [10] ซึ่งเป็นมาตรฐานตามประกาศกรมธุรกิจพลังงานของประเทศไทย จากมาตรฐานการทดสอบของประเทศสหรัฐอเมริกา จะเห็นว่าสมบัติที่สำคัญเกือบทั้งหมดของไบโอดีเซลจะอยู่ในช่วงเดียวกันกับน้ำมันดีเซล ค่าความหนืดของไบโอดีเซลจะอยู่ในช่วงเดียวกับมาตรฐานของน้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียม สำหรับค่าความร้อนของไบโอดีเซลจะต่ำกว่าของน้ำมันดีเซลประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ กล่าวคือไบโอดีเซลจะให้กำลังที่ต่ำกว่าเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันดีเซล อย่างไรก็ดีด้วยความใกล้เคียงของสมบัติอื่นๆ จึงทำให้ไบโอดีเซลสามารถใช้กับเครื่องยนต์โดยไม่เกิดปัญหา

จากตารางที่ 2.5 ค่าที่แสดงในตารางมีความหมายและผลกระทบต่อพฤติกรรมการเผาไหม้ของเชื้อเพลิง ซึ่งสามารถอธิบายได้พอสังเขปดังนี้

2.6.1 ค่าเกี่ยวกับการไหล (Fluidity)

ก. ค่าความหนืด (Viscosity)

ค่าความหนืดเป็นค่าแสดงความต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง เนื่องจากการเคลื่อนที่ของของไหล ซึ่งเกิดจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล ดังนั้นน้ำมันที่มีค่าความหนืดสูงจึงมีความต้านทานการไหลมากกว่าน้ำมันที่มีค่าความหนืดต่ำ ความหนืดมีหน่วยเป็นพอยส์ (Poise, P) ซึ่งมีค่าเท่ากับแรงที่ใช้เคลื่อนของไหลขนาดพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตรต่อวินาที สำหรับความหนืดไคเนติก (Kinetic viscosity) คืออัตราส่วนระหว่างความหนืดต่อความหนาแน่นที่มีหน่วยเป็นสโตก (Stoke, St) ค่าความหนืดทั้งสองนิยมรายงานเป็นเซนติพอยส์ (cP) และเซนติสโตก (cSt) ในหน่วย SI ดังสมการที่ (2.2)

$$\text{cP} = \text{cSt} \times \text{Density of the fluid} \qquad (2.2)$$

การวัดค่าความหนืดที่ใช้กันอย่างกว้างขวางตามมาตรฐาน ASTM D445 ใช้การจับเวลาที่ของไหลปริมาตรคงที่ค่าหนึ่งให้ไหลผ่านช่องเล็กๆ (Capillary) ด้วยแรงโน้มถ่วง ณ อุณหภูมิคงที่ สำหรับน้ำมันดีเซลความหนืดเป็นสมบัติสำคัญ เนื่องจากการฉีดน้ำมันที่มีความหนืดสูงจะได้หยดน้ำมันมีขนาดใหญ่จนไม่สามารถเผาไหม้ได้หมด ในการจุดระเบิดแต่ละครั้ง

ทำให้เกิดคราบคาร์บอนสะสมจนกระบอกสูบเกิดความเสียหายโดยเฉพาะที่อุณหภูมิต่ำซึ่งความหนืดจะมีค่าสูง สำหรับค่าความหนืดตามมาตรฐาน ASTM D975-91 สำหรับเครื่องยนต์ดีเซลทั่วไปและเครื่องยนต์รอบต่ำมีค่า 1.3-4.1 และ 5.5-2.4 เซนติสโตกตามลำดับ

ข. จุดไหลเท (Pour point)

จุดไหลเท คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันยังเป็นของเหลวพอที่จะไหลได้ การทดสอบทำตามวิธี ASTM D97 กล่าวคือ นำน้ำมันใส่หลอดแก้ว ที่ถูกลดอุณหภูมิลงเรื่อยๆ และสังเกตน้ำมันตัวอย่างจนถึงจุดที่น้ำมันเริ่มแข็งตัว และไม่ไหลเมื่อถือหลอดตามแนวนอนเป็นเวลา 5 วินาที จุดไหลเทหรือจุดเริ่มไหล จะเป็นอุณหภูมิสูงกว่านี้ 3 องศาเซลเซียส จุดไหลเทที่วัดได้บอกให้ทราบถึงอุณหภูมิต่ำสุดที่สามารถใช้น้ำมันตัวอย่างได้ เพราะไขที่เกิดขึ้นในน้ำมันจะแยกตัวออกมาอุดตันท่อน้ำมันและหม้อกรอง ทำให้อุปกรณ์ทำงานไม่ได้ จุดไหลเทจะสูงหรือต่ำขึ้นอยู่กับปริมาณ และลักษณะเฉพาะของไขที่มีอยู่ในน้ำมัน น้ำมันที่มีปริมาณไขสูงก็จะมีจุดไหลเทสูง

ค. จุดเกิดหมอก (Cloud point)

จุดเกิดหมอก คือ อุณหภูมิที่ไขของน้ำมันดีเซลรวมตัวจนสามารถมองเห็นเป็นกลุ่มคล้ายหมอกได้ ซึ่งสามารถอุดตันไส้กรองน้ำมันได้ และมีความสำคัญมากในเมืองหนาว สำหรับประเทศไทยไม่มีข้อกำหนดนี้ ทำการทดสอบได้โดยการใส่น้ำมันดีเซลไว้ในภาชนะใส แล้วลดอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่จนสามารถมองเห็นกลุ่มหมอกได้ซึ่งทำให้มีความคลาดเคลื่อนจากผู้ทดลองสูง โดยทั่วไปจุดเกิดหมอกจะมีค่าประมาณ 10 ถึง -20 องศาเซลเซียส

ง. ความหนาแน่น/ ความถ่วงจำเพาะ (Density/ Specific gravity)

ความหนาแน่นเป็นค่าที่บอกถึงน้ำหนักของเชื้อเพลิงต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรที่อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งจะมีผลต่อประสิทธิภาพของเครื่องยนต์โดยตรง กล่าวคือ การฉีดเชื้อเพลิงในแต่ละครั้ง เครื่องยนต์จะวัดค่าในรูปของปริมาตร ดังนั้นเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะให้กำลังและโอกาสที่จะเกิดควันได้มากกว่า เนื่องจากมีมวลของเชื้อเพลิงที่เผาไหม้มากกว่า โดยทั่วไปความหนาแน่นที่ยอมรับได้จะมีค่าระหว่าง 0.80-0.86 กรัม/มิลลิลิตร การหาความหนาแน่นหรือความถ่วงจำเพาะของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม ให้ใช้วิธีตาม ASTM D1298 ซึ่งเป็นวิธีการหาค่าโดยใช้หลักการของ Hydrometer จะเป็นการวัดในหน่วยใดก็สามารถใช้ Hydrometer ในหน่วยนั้นวัดได้ ซึ่งมีเครื่องมือมาตรฐานสำหรับการใช้วัด ในการวัดจะต้องอ่านอุณหภูมิด้วย เสร็จแล้วจึงนำไปปรับค่าเป็นอุณหภูมิมาตรฐาน โดย

การใช้ Petroleum Measurement Tables สมบัตินี้ของน้ำมันถือว่าสำคัญมาก โดยเฉพาะในด้านการซื้อขาย เพราะส่วนใหญ่จะทำการซื้อขายกันตามปริมาตรที่อุณหภูมิที่วัดได้เป็นปริมาตรที่อุณหภูมิมาตรฐาน หรือที่เรียกว่า Volume Correction Factor

ความถ่วงจำเพาะ (Relative density or Specific gravity) คือหน่วยของน้ำหนักต่อปริมาตรของเหลวที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส เทียบกับน้ำหนักของน้ำต่อปริมาตรของน้ำที่อุณหภูมิเดียวกัน โดยปกติการรายงานผลก็จะมีอุณหภูมิกำกับอยู่ เช่น 60/60 ^{o}F

ความถ่วง API คือหน่วยวัดที่ได้มีการพัฒนามาจากสถาบันปิโตรเลียมของอเมริกา (American Petroleum Institute) ซึ่งค่า API Gravity จะมีความสัมพันธ์กับค่าความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity) ตามสมการ (2.3)

$$\text{Deg. API Gravity at } 60\ ^{o}\text{F} = \frac{141.5}{(\text{Specific Gravity } 60/60\ ^{o}\text{F})} - 131.5 \qquad (2.3)$$

2.6.2 **คุณภาพการจุดติดไฟ** (Ignition Quality)

การจุดระเบิดหรือติดไฟได้เองจะเร็วหรือช้าขึ้นกับประเภทของไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในน้ำมัน โดยพาราฟินติดไฟได้เร็วที่สุด ตรงกันข้ามกับพวกแอโรแมติกจะติดไฟช้า โดยเฉพาะแอโรแมติกที่มีจำนวนวงเบนซีนมาก การวัดจึงใช้ไฮโดรคาร์บอนสองประเภทดังกล่าวเป็นหลักเรียกว่าค่าซีเทน

ก. เลขซีเทน (Cetane number)

เลขซีเทนคือค่าที่บอกถึงคุณภาพของการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงโดยจะใช้อุณหภูมิติดไฟได้เอง (Auto-ignition Temperature, AIT) ของน้ำมันเป็นตัววัด ซึ่งอุณหภูมินี้เป็นอุณหภูมิที่เชื้อเพลิงสามารถลุกไหม้ได้เองในบรรยากาศที่ปราศจากประกายไฟ เนื่องจากเครื่องยนต์ดีเซลใช้หลักการจุดระเบิดด้วยการอัดอากาศให้มีอุณหภูมิสูงขึ้นจนเชื้อเพลิงสามารถจุดระเบิดได้เองแทนการจุดระเบิดด้วยหัวเทียน ทำให้ค่านี้มีความสำคัญต่อน้ำมันดีเซล ค่าซีเทนเป็นเลขจำนวนเต็มที่คำนวณจากอัตราการผสมเป็นเปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรของนอร์มอลซีเทนกับเฮปตาเมทิลโนเนน ที่มีสมบัติการติดไฟเทียบเท่ากับน้ำมันตัวอย่างที่ต้องการหาค่าซีเทนโดยใช้เครื่องทดสอบมาตรฐาน และใช้สมการคำนวณตามสมการ (2.4)

$$\text{ค่าซีเทน} = \%\ \text{ของนอร์มอลซีเทน} + 0.15\ (\%\ \text{ของเฮปตาเมทิลโนเนน}) \qquad (2.4)$$

สำหรับสารที่มีเลขซีเทนต่ำจะทำให้การจุดระเบิดล่าช้าเนื่องจากเชื้อเพลิงต้องดูดความร้อนในปริมาณมากจนสามารถจุดระเบิดได้เอง ทำให้เชื้อเพลิงบางส่วนไม่ถูกเผาไหม้ ซึ่งเป็นสาเหตุให้เกิดการสะสมและจุดระเบิดพร้อมกันทีเดียว ส่งผลให้ความดันภายในกระบอกสูบเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและเครื่องยนต์หยุดชะงักเนื่องจากเสียจังหวะ ในทางตรงกันข้ามน้ำมันดีเซลที่มีเลขซีเทนสูงมากจะทำให้เครื่องยนต์มีกำลังต่ำเกินไป และยังทำได้ยากอีกด้วย ดังนั้นค่ามาตรฐานของเลขซีเทนจึงมักกำหนดเฉพาะค่าต่ำสุดเท่านั้น มีค่าประมาณ 45

ข. ดัชนีซีเทน (Cetane Index)

ดัชนีซีเทนเป็นสมบัติของน้ำมันดีเซล ได้จากการคำนวณโดยใช้สมบัติการกลั่นที่ 50% และค่าความถ่วงจำเพาะ API ค่าดัชนีซีเทนใช้ในการประมาณเลขซีเทนเมื่อไม่สามารถทดสอบหาเลขซีเทนโดยใช้เครื่องยนต์ทดสอบได้ ดัชนีซีเทนสามารถใช้ประมาณเลขซีเทนได้ใกล้เคียง เนื่องจากการวัดเลขซีเทนต้องทำการวัดกับเครื่องยนต์จริงจึงทำให้ใช้เวลานานและใช้เชื้อเพลิงในปริมาณมาก ดังนั้นการวัดเลขซีเทนที่ต้องทำการวัดเป็นประจำจึงมักใช้ค่าดัชนีซีเทน (Cetane Index, CI) ตามสมการ (2.5) และ (2.6)

$$\begin{aligned} CI = {} & 45.2 + 0.0892(T_{10} - 215) + 0.131(T_{50} - 260) + 0.0523(T_{90} - 310) \\ & + 0.901B(T_{50} - 260) - 0.420B(T_{90} - 310) + 0.0049(T_{10} - 215)^2 \\ & - 0.0049(T_{90} - 310)^2 + 107.0B + 60.0B^2 \end{aligned} \tag{2.5}$$

โดย $B = e^{[-3.5(D-0.85)]} - 1$

T_{10}, T_{50} และ T_{90} คือค่าอุณหภูมิการกลั่นที่ร้อยละ 10, 50 และ 90 องศาเซลเซียส ตามลำดับ

D คือความหนาแน่นตามมาตรฐาน ASTM D4052 (กิโลกรัมต่อลิตร ที่ 15 °C)

$$CI = -420.34 + 0.016G^2 + 0.192G\log T_{50} + 65.01(\log T_{50})^2 - 1.809 \times 10^{-4} T_{50}^2 \tag{2.6}$$

โดย T_{50} คือค่าอุณหภูมิการกลั่นที่ร้อยละ 50

G คือค่าความถ่วงจำเพาะ API

2.6.3 **ค่าเกี่ยวกับการระเหย** (Volatility)

ก. อุณหภูมิการกลั่น

อุณหภูมิการกลั่น คือความสามารถในการระเหยของน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งวัดโดยการกลั่น ความสามารถในการระเหยมีผลต่อการทำงานของน้ำมันเป็นอย่างมาก เพื่อจุดติดไฟง่าย อุ่นเครื่องเร็ว มีการขยายตัวของกระบอกสูบทุกอันได้เท่าๆกัน น้ำมันต้องไม่ระเหยมากเกินไปจนกลายเป็นไอระหว่างส่งเข้าตามท่อ ทำให้เนื้อน้ำมันเข้าสู่คาร์บูเรเตอร์ไม่ได้ และเครื่องสะดุดหยุดลงหรือที่เรียกว่า Vapor lock และต้องไม่หนักเกินไปจนเกิดการละลายลงในน้ำมันเครื่องได้ ดังนั้นจึงต้องมีข้อกำหนดเรื่องการกลั่น โดยทั่วไปช่วงการกลั่นของน้ำมันควรต่ำสุด ไม่ทำให้สมบัติทางด้านจุดวาบไฟ การลุกติดไฟ และค่าความร้อน เปลี่ยนไป

- การกลั่นร้อยละ 10 เป็นจุดที่จะทำให้การติดเครื่องยนต์ยากหรือง่าย ถ้าสูงเกินไปจะทำให้เครื่องยนต์ติดยาก จึงต้องมีข้อกำหนดจุดสูงสุดไว้ และถ้าต่ำมากเกินไปก็ทำให้เกิด Vapor lock ได้ง่ายเช่นกัน
- การกลั่นร้อยละ 50 เป็นจุดที่จะทำให้การอุ่นเครื่องยนต์ทำได้เร็ว การกระจายไอน้ำมันไปยังกระบอกสูบต่างๆ เป็นไปอย่างสม่ำเสมอ และปรับส่วนผสมของน้ำมันกับอากาศได้ถูกต้องตลอดเวลาทำให้เร่งเครื่องได้ดี เครื่องยนต์มีพลังงานสูง ข้อกำหนดสำหรับจุดนี้ต้องมีค่าทั้งต่ำสุดและสูงสุด เพื่อควบคุมให้กำลังพอดี
- การกลั่นร้อยละ 90 ได้กำหนดจุดสูงสุดไว้เพื่อความเหมาะสมกับการใช้งานให้ได้พลังงานสูงสุด และประหยัดเชื้อเพลิง
- จุดสุดท้าย (End point) และส่วนที่เหลือจากการกลั่น มีการกำหนดจุดสูงสุดไว้เพื่อกันไม่ให้น้ำมันที่เผาไหม้ละลายลงในน้ำมันเครื่องมากเกินไป ทำให้เกิดการสูญเสียและน้ำมันเครื่องเสื่อมประสิทธิภาพ

ข. จุดวาบไฟ (Flash point)

จุดวาบไฟคืออุณหภูมิที่น้ำมันดีเซลได้รับความร้อนแล้วสามารถทำให้เกิดของผสมระหว่างอากาศ และไอของน้ำมันเหนือของเหลวแล้วติดไฟได้เมื่อมีประกายไฟเพียงเล็กน้อย ซึ่งจุดวาบไฟเป็นค่าที่บอกถึงความปลอดภัยในการเก็บรักษา มีความสำคัญในด้านอันตรายจากอัคคีภัยในการขนส่ง และการใช้งานเท่านั้น แต่ไม่มีความสำคัญโดยตรงต่อการเผาไหม้และประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ นอกจากนี้ยังใช้จุดวาบไฟสำหรับตรวจสอบหากน้ำมันชนิดเบาเจือปนอยู่

ค. ค่าความร้อนขั้นสูง (Higher heating value)

ค่าความร้อนขั้นสูง คือปริมาณความร้อนที่เชื้อเพลิงปลดปล่อยออกมาเมื่อมีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งค่าความร้อนจะรวมความร้อนจากการควบแน่นไอน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาและความชื้นของเชื้อเพลิงด้วย ค่านี้แสดงถึงพลังงานสูงสุดของเครื่องยนต์ที่สามารถเป็นไปได้ในทางทฤษฎี เนื่องจากในเครื่องยนต์จริงต้องมีการสูญเสียไม่ว่าจากแรงเสียดทาน การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์หรืออื่นๆ โดยทั่วไปค่านี้จะนิยมวัดด้วยมาตรฐาน ASTM D4809 สำหรับน้ำมันดีเซลที่ใช้ในการขนส่งและตามมาตรฐาน ASTM D4868 สำหรับน้ำมันดีเซลที่ใช้กับเครื่องจักรในโรงงานจะมีค่าความร้อนขั้นสูงประมาณ 13400-14800 Btu/gal

2.6.4 ค่าเกี่ยวกับความสะอาด

ก. สี (Color)

น้ำมันดีเซลปกติจะมีสีชาอ่อนเพื่อป้องกันการปลอมปน จึงมีข้อกำหนดให้น้ำมันดีเซลหมุนเร็วมีสีไม่เกิน 2.0 ส่วนน้ำมันดีเซลหมุนช้าให้มีสีเข้มมากคือ 4.5-7.5

ข. ปริมาณคาร์บอนคงเหลือและปริมาณเถ้า (Carbon residue and Ash content)

ปริมาณคาร์บอนคงเหลือและปริมาณเถ้าเป็นค่าที่บอกถึงสารเหลืออยู่หลังจากการเผาไหม้ในรูปของกากคาร์บอนและสารอนินทรีย์ตามลำดับ

ค. ปริมาณกำมะถัน (Sulfur content)

ปริมาณกำมะถันส่วนใหญ่บอกเป็นร้อยละโดยน้ำหนักของกำมะถันในน้ำมันดีเซล ซึ่งปริมาณกำมะถันที่สูงเกินไปจะทำให้ประสิทธิภาพของสารหล่อลื่นเพิ่มขึ้น และมีการปล่อยแก๊ส SO_x (SO_2 และ SO_3) มาก แก๊สดังกล่าวนอกจากจะเป็นมลพิษแล้ว ยังทำให้เกิดการกัดกร่อนและเหนี่ยวนำให้เกิดคราบคาร์บอนในกระบอกสูบอีกด้วย ดังนั้นในปัจจุบันปริมาณกำมะถันจึงถูกกำหนดให้มีค่าสูงไม่เกินร้อยละ 0.05 และ 0.001 โดยน้ำหนักสำหรับน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล ตามลำดับ

2.6.5 ค่าที่เกี่ยวกับสมบัติทางเคมีของไบโอดีเซล

ก. ค่าไอโอดีน (Iodine value)

ค่าไอโอดีน หมายถึง จำนวนกรัมของไอโอดีนที่ถูกทำปฏิกิริยาโดยน้ำมัน 100 กรัม ค่าไอโอดีนบอกให้ทราบถึงความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันที่มีในน้ำมันไบโอดีเซล น้ำมันที่มี

ความไม่อิ่มตัวสูงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ได้ เช่นปฏิกิริยาการรวมตัวหรือถูกออกซิไดซ์ได้จากออกซิเจนในอากาศ ซึ่งเป็นปัญหาในการเก็บรักษาและการใช้เป็นเชื้อเพลิง

ข. ค่าของกรด (Acid value)

ค่าของกรดเป็นจำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่ทำให้กรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในไขมัน 1 กรัม สะเทินพอดี กรดไขมันอิสระที่มีในน้ำมัน เนื่องมาจากการสลายตัวของกลีเซอไรด์ทางเคมีหรือโดยการกระทำของแบคทีเรีย ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ว่าไตรกลีเซอไรด์ที่มีอยู่ในน้ำมันหรือไขมันถูกทำลายด้วยเอนไซม์ไลเปสเป็นกรดไขมันอิสระมากน้อยเพียงใด ถ้าค่าสูงแสดงว่าไตรกลีเซอไรด์ถูกทำลายได้เป็นกรดไขมันอิสระมาก

ตารางที่ 2.5 กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552 ตามประกาศกรมธุรกิจพลังงาน

รายการ	ข้อกำหนด	หน่วยวัด	ปริมาณที่กำหนด	วิธีทดสอบ
1	เมทิลเอสเตอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่ต่ำกว่า 96.5	EN 14103
2	ความหนาแน่น ที่ อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส	กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร	ไม่ต่ำกว่า 860 และ ไม่สูงกว่า 900	ASTM D 1298
3	ความหนืด ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	เซนติสโตกส์	ไม่ต่ำกว่า 3.5 และ ไม่สูงกว่า 5.0	ASTM D 445
4	จุดวาบไฟ	องศาเซลเซียส	ไม่ต่ำกว่า 120	ASTM D 93
5	กำมะถัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.0010	ASTM D 2622
6	กากถ่าน (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น)	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.30	ASTM D 4530
7	จำนวนซีเทน		ไม่สูงกว่า 51	ASTM D 613
8	เถ้าซัลเฟต	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.02	ASTM D 874
9	น้ำ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.050	ASTM D 2709
10	สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.0024	ASTM D 5452
11	การกัดกร่อนแผ่นทองแดง		ไม่สูงกว่า หมายเลข 1	ASTMD 130
12	เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส	ชั่วโมง	ไม่ต่ำกว่า 6	EN 14112
13	ค่าความเป็นกรด	มิลลิกรัมโปแตสเซียม-ไฮดรอกไซด์/กรัม	ไม่สูงกว่า 0.50	ASTM D 664

ตารางที่ 2.5 (ต่อ) กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552 ตามประกาศกรมธุรกิจพลังงาน

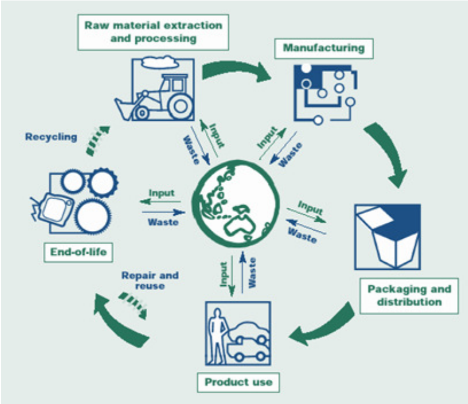
รายการ	ข้อกำหนด	หน่วยวัด	ปริมาณที่กำหนด	วิธีทดสอบ
14	ค่าไอโอดีน	กรัมไอโอดีน/100 กรัม	ไม่สูงกว่า 120	EN 1411
15	กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเตอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 12.0	EN 14103
16	เมทานอล	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.20	EN 14110
17	โมโนกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.80	EN 14105
18	ไดกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.20	EN 14105
19	ไตรกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.20	EN 14105
20	กลีเซอรีนอิสระ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.02	EN 14105
21	กลีเซอรีนทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.25	
22	โซเดียมและโปแตสเซียม	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ไม่สูงกว่า 5.0	EN 14108 และEN 14109
	แคลเซียมและแมกนีเซียม	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	ไม่สูงกว่า 5.0	prEN 14538
23	ฟอสฟอรัส	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ไม่สูงกว่า 0.10010	ASTM D 4951
24	สารเติมแต่ง (ถ้ามี)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน		

(ที่มา ประกาศกรมธุรกิจพลังงาน ในราชกิจจานุเบกษา เล่ม 126 ตอนพิเศษ 98 ง)

2.7 การประเมินวัฏจักรชีวิต [54-56]

2.7.1 ความหมายของการประเมินวัฏจักรชีวิต

การประเมินวัฏจักรชีวิต (Life Cycle Assessment: LCA) เป็นวิธีการประเมินหาปัญหาและผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในเชิงปริมาณที่เกี่ยวเนื่องกับผลิตภัณฑ์ทั้งวัฏจักรชีวิต ตั้งแต่การจัดหาพลังงานและวัตถุดิบ การผลิต การขนส่ง การใช้งานผลิตภัณฑ์ รวมทั้งการจัดการกับซากผลิตภัณฑ์ ซึ่งอาจกล่าวได้ว่าพิจารณาผลิตภัณฑ์ตั้งแต่เกิดจนตาย (Cradle to grave) โดยจะพิจารณาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่ครอบคลุมไปถึงระบบนิเวศ สุขอนามัยของมนุษย์และทรัพยากรธรรมชาติ ทั้งนี้เพื่อนำผลไปใช้ในการกำหนดนโยบาย การออกแบบผลิตภัณฑ์ การปรับปรุงกระบวนการผลิต หรือเพิ่มทางเลือกในการผลิต เพื่อลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมและให้มีการใช้ทรัพยากรอย่างมีประสิทธิภาพที่สุด อย่างไรก็ตาม LCA เป็นวิทยาการใหม่ที่คนไทยยังไม่มีความเข้าใจมากนัก ทำให้งานศึกษาวิจัยด้าน LCA ของประเทศไทยมีจำนวนน้อยมาก และเกือบทั้งหมดใช้ฐานข้อมูลจากต่างประเทศ สมาคมพิษวิทยาด้านสิ่งแวดล้อมและสารเคมี (Society of Environment Toxicology and Chemical: SETAC) ได้ให้นิยามของ LCA ว่า “เป็นกระบวนการที่ประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม โดยพิจารณาครอบคลุมถึงกระบวนการผลิตและกิจกรรมต่างๆ ที่เกี่ยวเนื่องกันในรูปของวัตถุดิบและพลังงาน ซึ่งการประเมินนี้จะทำตลอดทั้งวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์โดยละเอียด เช่น กระบวนการผลิต การบรรจุ การคัดแยก การบำรุงรักษา และการแปรรูปใช้ใหม่ รวมถึง กิจกรรมอื่นๆที่เกี่ยวข้องทั้งหมด โดยยึดหลักของระบบนิเวศ สุขอนามัย และการนำทรัพยากรมาใช้เป็นหลัก” ส่วนองค์กรระหว่างประเทศว่าด้วยมาตรฐาน (International Organization for Standardization: ISO) ได้นิยามความหมายของ LCA ไว้ในอนุกรมมาตรฐาน ISO 14040 ว่า “เป็นการเก็บรวบรวมและการประเมินค่าของสารขาเข้าและสารขาออกรวมถึงผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมที่มีโอกาสเกิดขึ้นในระบบผลิตภัณฑ์ตลอดวัฏจักรชีวิต”



ภาพที่ 2.10 ตัวอย่างการประเมินวัฏจักรชีวิตผลิตภัณฑ์รถยนต์

2.7.2 หลักการใช้ LCA

เทคนิคของการประเมินวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์นั้นจะแตกต่างจากเครื่องมือทางสิ่งแวดล้อมอื่นๆ ที่มีอยู่ ไม่ว่าจะเป็นการประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อม (Environment Impact Assessment: EIA) หรือการประเมินความเสี่ยง (Risk Assessment: RA) กล่าวคือ LCA เป็นกระบวนการประเมินค่าผลกระทบที่มีต่อสิ่งแวดล้อมของผลิตภัณฑ์ (Product) หรือหน้าที่ของผลิตภัณฑ์ (Function) ตลอดวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์นั้น โดยเน้นผลเชิงปริมาณชัดเจน จึงทำให้การศึกษา LCA มีความซับซ้อนมากกว่าเครื่องมือทางสิ่งแวดล้อมอื่นๆ เพราะต้องทำการวิเคราะห์ตั้งแต่แหล่งกำเนิดของทรัพยากรที่นำมาใช้ไปจนถึงขั้นตอนการทำลายซากผลิตภัณฑ์ ทั้งในระดับท้องถิ่น (Local Impact) ระดับภูมิภาค (Regional Impact) และระดับโลก (Global Impact) ที่เกิดขึ้น จากการทำลายทรัพยากร และมลสารหรือสารอันตรายที่ถูกปล่อยออกมาตลอดวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์นั้นๆ และนอกจากนี้ยังสามารถคำนวณผลกระทบที่เกิดขึ้น ด้วยค่าคะแนนเพียงค่าเดียว (Single Score) ทั้งนี้การวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อมที่เกิดขึ้นอาจแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับวิธีการคำนวณที่ใช้ศึกษา ซึ่งมีการให้ระดับความสำคัญหรือค่าน้ำหนักที่แตกต่างกัน ข้อมูลผลกระทบจากการศึกษา LCA ดังกล่าวถูกนำไปใช้ประกอบการตัดสินใจดำเนินการตามหลักการของการจัดการวัฏจักรชีวิต (Life Cycle Management: LCM) ประกอบด้วย 3 ขั้นตอน ดังนี้

1) การบ่งชี้และระบุปริมาณของภาระทางสิ่งแวดล้อม (Environmental Loads) ในทุกกิจกรรมที่เกี่ยวข้อง / ที่เกิดขึ้นตลอดวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์นั้นๆ เช่น พลังงานและวัตถุดิบที่ถูกใช้ปล่อยของเสียและการแพร่กระจายของมลพิษทางสิ่งแวดล้อม
2) การประเมินและการหาค่าของผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม (Environmental Impacts) ที่มีโอกาสเกิดขึ้น โดยพิจารณาจากปริมาณภาระทางสิ่งแวดล้อมต่างๆ ที่ถูกบ่งชี้มาในขั้นตอนแรก
3) การประเมินหาโอกาสในการปรับปรุงทางสิ่งแวดล้อม และใช้ข้อมูลที่มีการแสดงถึงผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมของกิจกรรมเหล่านี้เป็นองค์ประกอบในการตัดสินใจ

2.7.3 ประวัติความเป็นมาของ LCA

การศึกษา LCA เป็นผลสืบเนื่องมาจากวิกฤตการณ์พลังงานในช่วงปี ค.ศ. 1970 และจากนโยบายการประหยัดพลังงานของรัฐบาลประเทศต่างๆ ส่งผลกระทบหลักต่อการปลูกจิตสำนึกด้านสิ่งแวดล้อม การศึกษา LCA จึงถูกพัฒนาขนานไปกับแนวคิดที่ต้องการวิเคราะห์ความต้องการใช้พลังงานสำหรับแต่ละภาคอุตสาหกรรมอย่างละเอียด จากนั้นการศึกษา LCA ได้

ขยายเพิ่มเติมถึงการวิเคราะห์ทรัพยากรชนิดอื่นๆด้วย รวมถึงผลกระทบจากการแพร่มลพิษและของเสียที่เกิดขึ้น ไม่ได้วิเคราะห์แค่ทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไปเพียงอย่างเดียว

ความสนใจในเรื่อง LCA เริ่มมีมากขึ้นตั้งแต่ปี ค.ศ. 1980 เพราะมีการเปลี่ยนแปลงที่สำคัญ 2 เรื่องคือ 1) ภาครัฐของประเทศต่าง ๆ เริ่มนำผลการศึกษา LCA ไปใช้มากขึ้น 2) มีการพัฒนาวิธีการวิเคราะห์ปริมาณผลกระทบของผลิตภัณฑ์สำหรับเปรียบเทียบความรุนแรงของปัญหาที่ต่างประเภทกัน เช่น การทำให้โลกร้อนขึ้นและการลดลงของทรัพยากร

อย่างไรก็ตาม ผลการศึกษาที่แสดงในรายงานสิ่งแวดล้อมของผลิตภัณฑ์ชนิดเดียวกันอาจเกิดความขัดแย้งกัน เนื่องจากมีการใช้วิธีการ ข้อมูล และการใช้ถ้อยคำ ตีความที่ต่างกัน จึงต้องมีการกำหนดมาตรฐานในการจัดทำรายงานด้านสิ่งแวดล้อม ซึ่งหลังจากนั้นไม่นานได้มีการจัดประชุมระดับนานาชาติเกี่ยวกับวิธีการต่างๆ และหลักเกณฑ์การปฏิบัติสำหรับการจัดทำ LCA ขึ้นมา ซึ่งปัจจุบันอยู่ภายใต้การดูแลของสมาคม SETAC

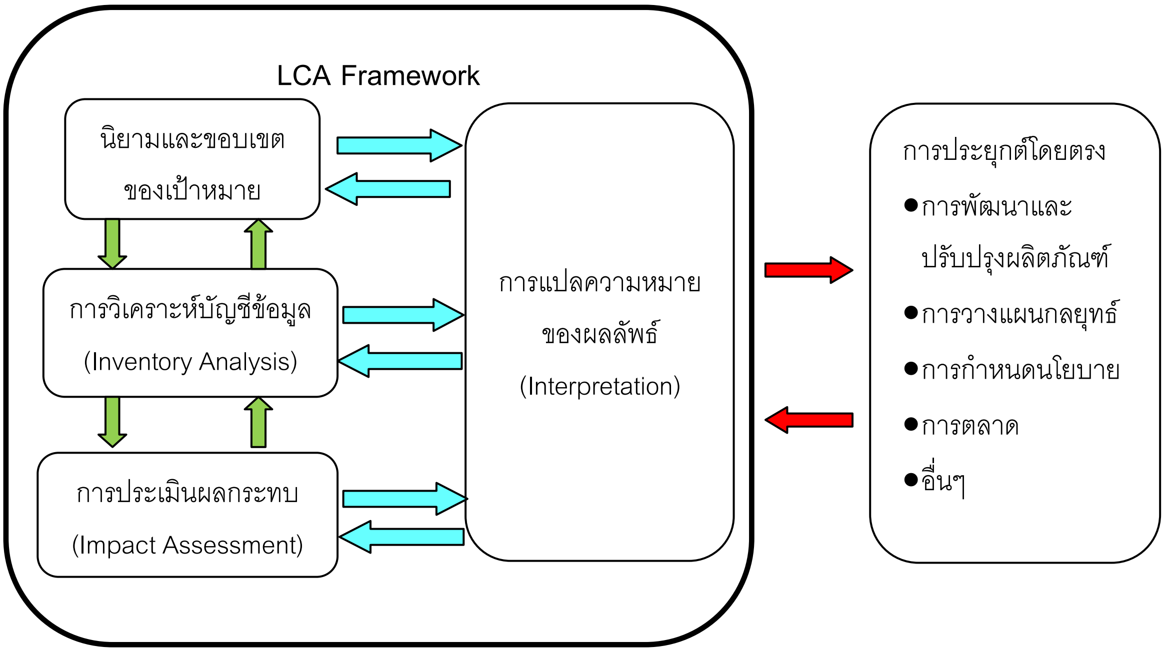
ปัจจุบันความรู้เกี่ยวกับ LCA ได้พัฒนาไปอย่างรวดเร็ว เป็นที่รู้จักและได้รับการยอมรับมากขึ้นโดยถูกนำมาใช้ในการกำหนดกลยุทธ์และการกำหนดนโยบายด้านสิ่งแวดล้อม เช่น โครงการด้านสิ่งแวดล้อมของสหประชาชาติ (United Nations Environment Programme: UNEP) ได้ส่งเสริมการจัดทำ LCA ภายใต้โครงการ Life Cycle Initiative นอกจากนี้ ยังมีบริษัทผู้ประกอบการในยุโรปกลุ่มหนึ่งได้ร่วมกันจัดตั้งองค์กรเอกชนในนามของ Society for the Promotion of Life Cycle Development (SPOLD) เพื่อส่งเสริมการนำแนวคิดการพัฒนาผลิตภัณฑ์โดยคำนึงถึงวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์ และองค์กรระหว่างประเทศว่าด้วยการมาตรฐาน (International Standards Organization: ISO) ได้ออกอนุกรมมาตรฐานการประเมินวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์ชุด ISO 14040 เพื่อกำหนดรูปแบบวิธีการและขั้นตอนการประเมินวัฏจักรชีวิตเพื่อเป็นมาตรฐานให้นักวิจัยด้าน LCA ได้ใช้ในการศึกษาต่อไป

2.7.4 อนุกรมมาตรฐาน ISO 14040

การประเมินวัฏจักรชีวิตผลิตภัณฑ์เป็นอีกหนึ่งเครื่องมือด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมที่ถูกบรรจุอยู่ในอนุกรมมาตรฐานการจัดการสิ่งแวดล้อม ISO 14000 โดยมีกรอบการดำเนินงานตามอนุกรมมาตรฐาน 14040 และมาตรฐานที่เกี่ยวข้องกับ LCA มีทั้งหมด 5 ฉบับ ดังนี้

- ISO 14040 – Life cycle assessment – Principles and framework เป็นมาตรฐานที่กล่าวถึง หลักการ นิยามศัพท์ และกรอบการดำเนินงานการประเมินวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์

- ISO 14044 – Life cycle assessment – Requirements and guidelines เป็นมาตรฐานเกี่ยวกับการกำหนดความต้องการและขั้นตอนที่จำเป็นในการประเมินวัฏจักรชีวิตผลิตภัณฑ์ ประกอบด้วย การกำหนดเป้าหมายและขอบเขตของการทำ LCA การวิเคราะห์บัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อมของผลิตภัณฑ์ (LCI) การประเมินค่าผลกระทบสิ่งแวดล้อม (LCIA) และการตีความผลการประเมิน ความสัมพันธ์ระหว่างขั้นตอนต่างๆ และข้อจำกัดของการทำ LCA รวมทั้งคุณภาพและลักษณะของข้อมูลต่างๆ ที่ได้มีการจัดเก็บรวบรวมด้วย
- ISO/TR 14047 – Life cycle assessment – Examples of application of ISO 14041 to goal and scope definition and inventory analysis เป็นรายงานวิชาการแสดงตัวอย่างของการประยุกต์ใช้อนุกรมมาตรฐาน ISO 14042 สำหรับวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อมตลอดวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์
- ISO/TS 14048 – Life cycle assessment – LCA Data documentation format เป็นรายงานวิชาการแสดงตัวอย่างรูปแบบเอกสารของข้อมูลด้าน LCA
- ISO/TR 14049 – Life cycle assessment – Examples of application of ISO 14041 to goal and scope definition and inventory analysis เป็นรายงานวิชาการแสดงตัวอย่างของการประยุกต์ใช้อนุกรมมาตรฐาน ISO 14041 สำหรับจัดทำบัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อมของผลิตภัณฑ์

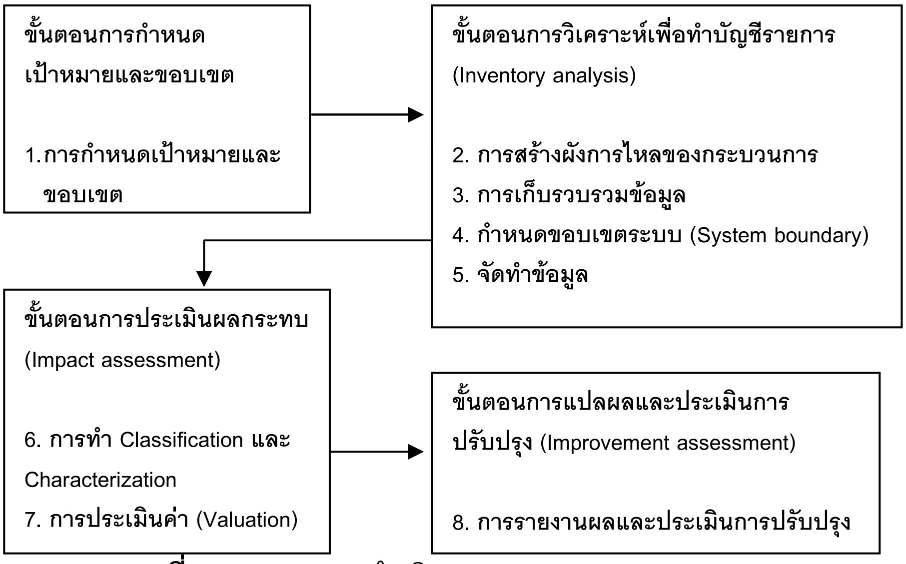


ภาพที่ 2.11 กรอบการดำเนินงาน LCA ตามอนุกรมมาตรฐาน 14040

2.7.5 **กรอบการดำเนินงานของ LCA**

โครงการด้านสิ่งแวดล้อมของสหประชาชาติ (UNEP) ได้แบ่งขั้นตอนการดำเนินงานของ LCA ออกเป็น 8 ขั้นตอนย่อยดังแสดงในภาพที่ 2.12

- ขั้นที่ 1 การกำหนดเป้าหมายและขอบเขตของผลิตภัณฑ์ที่จะทำการประเมินหน้าที่ของผลิตภัณฑ์ที่จะนำไปใช้งาน และรายละเอียดอื่น ๆ ตามที่ต้องการศึกษา
- ขั้นที่ 2-5 การวิเคราะห์บัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อมของผลิตภัณฑ์ประกอบด้วย การสร้างแผนผังการไหลของกระบวนการ การเก็บข้อมูล การกำหนดขอบเขตระบบ และการระบุชนิดและปริมาณของการใช้วัตถุดิบ น้ำ พลังงาน การปล่อยของเสียสู่สิ่งแวดล้อม และการใช้พื้นที่ในแต่ละกระบวนการ
- ขั้นที่ 6-7 การประเมินผลกระทบ ประกอบด้วย การจำแนกกลุ่มของผลกระทบ (Classification) และการทำ Characterization ซึ่งผลกระทบที่เกิดจากการใช้ทรัพยากรและการปล่อยของเสียทั้งหมดจะถูกจำแนกกลุ่มและระบุปริมาณในเชิงตัวเลขแยกตามประเภทของผลกระทบสิ่งแวดล้อม ซึ่งอาจมีการให้น้ำหนักความสำคัญ (Weighting) เพิ่มเติม
- ขั้นที่ 8 การประเมินการปรับปรุง เป็นการรายงานผลข้อมูลการศึกษา และผลการประเมินโอกาสที่เป็นไปได้ในการลดผลกระทบสิ่งแวดล้อมของผลิตภัณฑ์ต่อสิ่งแวดล้อมอย่างเป็นระบบ



ภาพที่ 2.12 กรอบการดำเนินงาน LCA ของ UNEP

(ที่มา: Life Cycle Assessment: What it is and How to do it, UNEP 1996)

2.7.6 ขั้นตอนการประเมินวัฏจักรชีวิต

2.7.6.1 การกำหนดเป้าหมายและขอบเขต

การศึกษา LCA ต้องทราบว่าอะไรคือสิ่งที่จะทำการศึกษาเพื่ออะไรและจะศึกษาอย่างไร ซึ่งผลของการศึกษาจะถูกนำไปใช้ประโยชน์ได้มากน้อยเพียงใดขึ้นกับการกำหนดขอบเขตและเป้าหมายของการศึกษานั่นเอง โดย LCA สามารถนำไปใช้กับเป้าหมายหลักๆ ที่มีความแตกต่างกันได้แก่

- เพื่อวิเคราะห์จุดแข็งและจุดอ่อนของผลิตภัณฑ์ ซึ่งต้องอาศัยข้อมูลด้านผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมด้านต่างๆ ที่เกิดขึ้นตลอดวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์
- เพื่อการปรับปรุงผลิตภัณฑ์ ซึ่งต้องอาศัยความรู้พื้นฐานของการออกแบบและข้อมูลในเชิงตัวเลขค่อนข้างมาก
- เพื่อการปรับปรุงผลิตภัณฑ์ ซึ่งต้องอาศัยข้อมูลผลกระทบสิ่งแวดล้อมตลอดวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์ ประกอบด้วยความรู้พื้นฐานของการออกแบบระดับแนวคิดและระดับการผลิตจริง

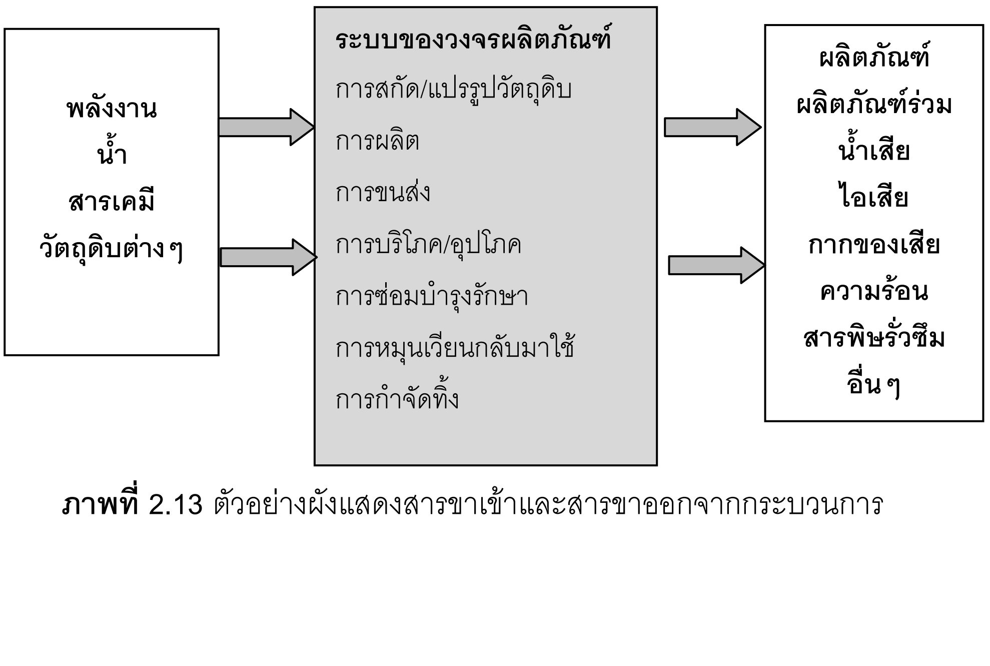
การศึกษา LCA เพื่อเป้าหมายหลักทั้ง 3 ข้อข้างต้นนี้จะทำให้ได้ข้อมูลในเชิงวิทยาศาสตร์ที่สามารถช่วยให้การวิเคราะห์ผลมีความน่าเชื่อถือมากขึ้น อันจะนำไปสู่การประยุกต์ใช้และการพัฒนาในด้านอื่นๆ เช่น การปรับปรุงกระบวนการผลิตของผลิตภัณฑ์ การออกแบบผลิตภัณฑ์ใหม่ และการจัดทำฉลากสิ่งแวดล้อม และจากเป้าหมายของการศึกษาดังกล่าวนี้เองจะเป็นตัวบ่งบอกระดับของรายละเอียดที่ต้องทำการศึกษา เช่น หากต้องการศึกษาเพื่อจัดทำฉลากสิ่งแวดล้อมและใช้เผยแพร่ข้อมูลสู่สาธารณะ อาจจำเป็นต้องมีหน่วยงานภายนอกเข้ามาประกันคุณภาพของข้อมูลด้วย หรือหากศึกษาเพื่อการออกแบบหรือปรับปรุงผลิตภัณฑ์ใหม่จะต้องมีขั้นตอนของการประเมินการปรับปรุงเพิ่มเข้ามาด้วยเช่นกัน แต่หากต้องการศึกษาเพื่อเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ที่คล้ายคลึงกัน และมีการใช้วัสดุที่ใกล้เคียงกัน การศึกษา LCA อาจศึกษาได้โดยการประเมินเปรียบเทียบเฉพาะส่วนที่แตกต่างกันเท่านั้น ซึ่งวิธีการนี้เรียกว่า “การวิเคราะห์ความแตกต่าง (Difference Analysis)”

ขอบเขตการศึกษา LCA จะสัมพันธ์กับความซับซ้อนของเป้าหมายการศึกษา และจะมีผลกระทบโดยตรงต่อระยะเวลาและค่าใช้จ่ายในการศึกษา นั่นคือ หากการศึกษาเป็นแบบครบทุกช่วงวัฏจักรชีวิต (Full LCA) ย่อมต้องอาศัยข้อมูลปริมาณมาก ย่อมทำให้ใช้ระยะเวลา และค่าใช้จ่ายในการดำเนินการสูงตามไปด้วยหรือกรณีที่ต้องการเผยแพร่ข้อมูลสู่

สาธารณะ จำเป็นต้องมีค่าใช้จ่ายในการตรวจสอบข้อมูลจากบุคคลภายนอกเพิ่มขึ้น ในการเปรียบเทียบทางเลือกของการผลิตผลิตภัณฑ์ต่างๆนั้น จะต้องมีหลักเกณฑ์ในการเลือกอย่างเหมาะสม ลักษณะหน้าที่การใช้งาน (Function) จึงเป็นพื้นฐานสำคัญที่สุดที่ต้องมีการกำหนดขึ้นมา ตัวอย่างเช่น บริษัทแห่งหนึ่งต้องการเลือกใช้ภาชนะกระดาษ 1 ใบกับถ้วยเซรามิก 1 ใบนั้น ไม่สามารถเปรียบเทียบกันได้ เนื่องจากความคงทนในการใช้งานของถ้วยกระดาษที่ใช้แล้วทิ้งกับถ้วยเซรามิกซึ่งมีอายุการใช้งานต่างกันมาก จึงควรเปรียบเทียบหน่วยเป็นต่อการดื่มกาแฟ 1 ถ้วย หรือการบริโภคเครื่องดื่มร้อนใน 1 ปีของพนักงาน หรือตัวอย่างเรื่องการขนส่ง อาจทำการเปรียบเทียบระหว่างรถยนต์นั่งขนาด 4 คน ซึ่งขับเคลื่อนโดยใช้เครื่องยนต์เปรียบเทียบกับรถยนต์ที่ขับเคลื่อนโดยการใช้พลังงานไฟฟ้า หน่วยการทำงาน (Functional Unit) ควรเป็นพลังงานที่ใช้ต่อระยะทาง 1,000 กิโลเมตร ของถนนส่วนบุคคล

2.7.6.2 **การวิเคราะห์บัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อม** (Life Cycle Inventory : LCI)

จุดประสงค์ของการวิเคราะห์บัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อม คือ การเก็บรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับสิ่งแวดล้อมจากกระบวนการต่างๆ ที่ได้กำหนดไว้ในขั้นตอนการกำหนดเป้าหมายและขอบเขต และคำนวณเพื่อหาปริมาณสารขาเข้า (Inputs) และสารขาออก (Outputs) ของระบบผลิตภัณฑ์ (Product System) ที่ทำการศึกษา ซึ่งสารขาเข้าและสารขาออกที่ได้เหล่านี้รวมถึงการใช้ทรัพยากรและการปล่อยสารสู่อากาศ น้ำ และดิน การเก็บข้อมูลควรอยู่ในรูปที่เข้าใจง่ายและควรประกอบด้วย รายละเอียดของกระบวนการผลิต ผังการไหลของกระบวนการและลักษณะของข้อมูล (เช่น คุณภาพ แหล่งที่มา ข้อจำกัดของข้อมูล)

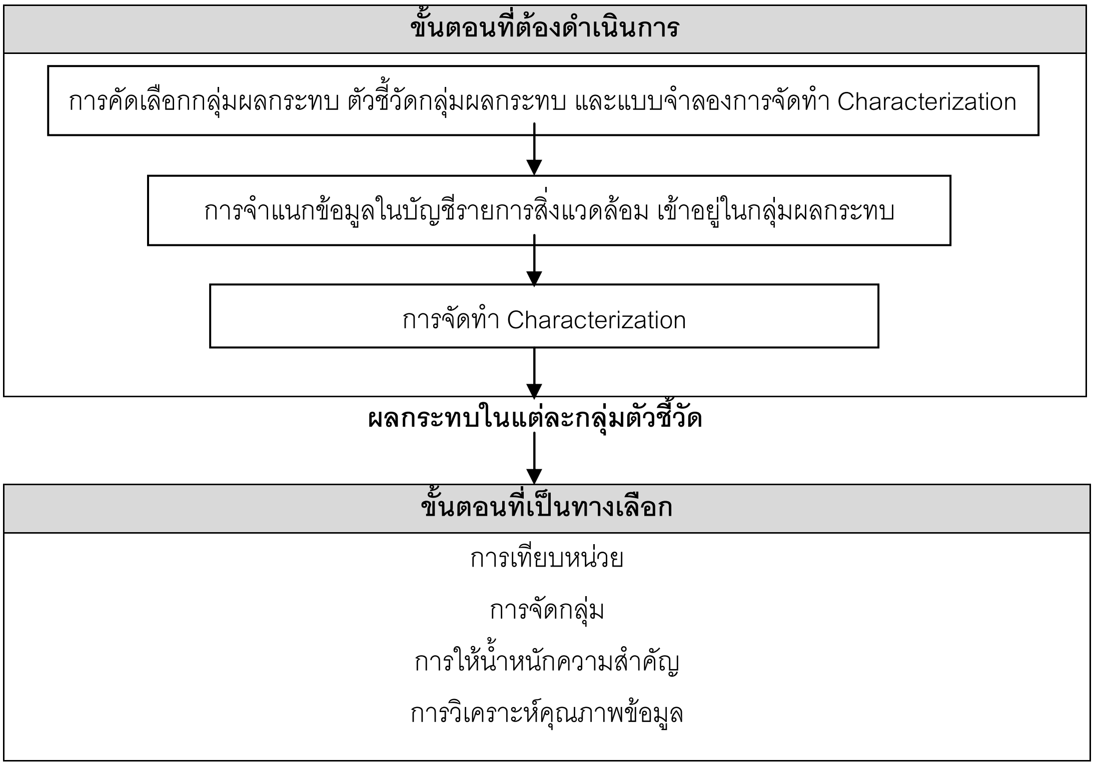


ภาพที่ 2.13 ตัวอย่างผังแสดงสารขาเข้าและสารขาออกจากกระบวนการ

ผลลัพธ์ที่ได้ของการทำบัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อมสามารถนำไปแปลผลให้สอดคล้องเป้าหมายและขอบเขตที่ทำการศึกษาได้ อย่างไรก็ตามการแปลผลควรทำด้วยความระมัดระวัง เนื่องจากการทำบัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อมเป็นการกล่าวถึงข้อมูลสารขาเข้าและสารขาออก ไม่ใช่ประเด็นปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมและไม่สามารถนำมาเปรียบเทียบกับผลิตภัณฑ์อื่นได้ นอกจากนี้ผลลัพธ์ของการทำบัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อมยังขึ้นกับความแน่นอนและความหลากหลายของข้อมูล ดังนั้นในการแปลผลควรรวมการประเมินคุณภาพของข้อมูล และการวิเคราะห์ความอ่อนไหวของข้อมูลไว้ด้วย

2.7.6.3 **การประเมินผลกระทบตลอดวัฏจักรชีวิตผลิตภัณฑ์**

การประเมินผลกระทบตลอดวัฏจักรชีวิตผลิตภัณฑ์ (Life Cycle Impact Assessment) จัดเป็นกระบวนการที่ต้องใช้เทคนิคเพื่อจัดการข้อมูลบัญชีรายการสิ่งแวดล้อม (LCI) ที่ได้จากขั้นต้นเพื่อนำมาจำแนกและประเมินผลกระทบที่เกิดขึ้นต่อระบบนิเวศ ทรัพยากร และสุขภาพของมนุษย์ วิธีการประเมินผลกระทบ (LCIA) 2 ขั้นตอนที่ต้องดำเนินการ ประกอบด้วย 1) การจำแนกข้อมูลเข้าไปอยู่ในกลุ่มของผลกระทบ (Classification) และ 2) การประเมินค่าการเกิดผลกระทบ (Characterization) และขั้นตอนที่เป็นทางเลือกให้ศึกษาเพิ่มเติม เช่น การเทียบหน่วย (Normalization) การจัดกลุ่มผลกระทบ (Grouping) และการให้น้ำหนักคะแนน (Weighting)



ภาพที่ 2.14 ขั้นตอนการประเมินผลกระทบตลอดวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์ (LCIA) ตามมาตรฐาน ISO 14042

ก.รายละเอียดขั้นตอนที่ต้องดำเนินการ

1) **การจำแนกข้อมูลเข้าไปอยู่ในกลุ่มของผลกระทบ (Classification)**

ในการประเมินผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมนั้น ขั้นตอนแรกที่ต้องการดำเนินการคือการจำแนกว่าระบบผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในเป้าหมายและขอบเขตการศึกษามีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในด้านใดบ้างและเกิดขึ้นในกระบวนการใด โดยการนำเอาข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์บัญชีรายการมาใช้วิเคราะห์และจำแนกผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมของสารขาเข้าและสารขาออกทั้งหมดอย่างเป็นหมวดหมู่แสดงภาพรวมได้ดังภาพที่ 2.15

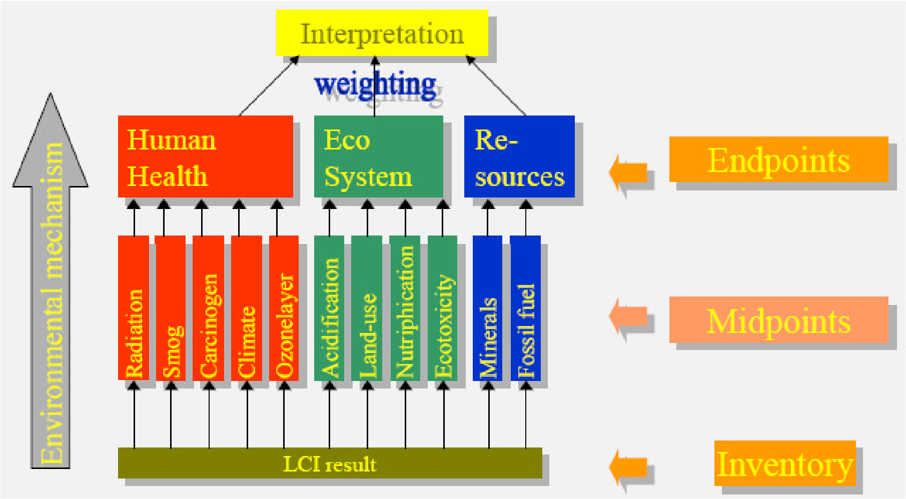
สำหรับผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่สำคัญและนิยมนำมาใช้ในการจำแนกเพื่อประเมินผลกระทบ ได้แก่

- การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ (climate change)
- การทำให้โลกร้อน (global warming)

- การทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศ (ozone depletion)
- การสิ้นเปลืองทรัพยากร (resource depletion)
- การสิ้นเปลืองพลังงาน (energy depletion)
- ออกซิเดชันที่เกิดจากปฏิกิริยาแสง-เคมี (photochemical oxidation)
- การก่อให้เกิดความเป็นกรดในดินและแหล่งน้ำ (acidification)
- การก่อให้เกิดสารพิษที่เป็นอันตรายต่อสุขภาพ (ecotoxicity)
- การก่อให้เกิดความเป็นพิษในมหาสมุทร (aquatic ecotoxicity)
- ภาวะการเพิ่มขึ้นของแร่ธาตุอาหารในแหล่งน้ำ (nutrification)

ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในการประเมินผลกระทบตลอดวัฏจักรชีวิตผลิตภัณฑ์ สามารถจำแนกได้เป็น 2 ประเภท คือ ผลกระทบขั้นกลาง (midpoint category) และ ผลกระทบปลายทาง (endpoint category) ตัวอย่างเช่น จากผลการจัดทำบัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อมพบว่าระบบผลิตภัณฑ์มีการปล่อยสารประกอบคลอรีนและฮาลอน ออกจากระบบผลิตภัณฑ์ ซึ่งสารทั้ง 2 ชนิด เมื่อระเหยขึ้นไปบนชั้นบรรยากาศ ส่งผลทำให้โอโซน ซึ่งทำหน้าที่ป้องกันรังสีอัลตราไวโอเลตที่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตถูกทำลาย เกิดปรากฏการณ์ช่องโหว่ของโอโซน ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในขั้นนี้เรียกว่า “ผลกระทบขั้นกลาง”

ผลจากการที่โอโซนถูกทำลาย รังสีอัลตราไวโอเลตจึงเข้ามาสู่โลกได้มากขึ้น ส่งผลอันตรายต่อมนุษย์ทั้งทางตรงและทางอ้อม เช่น ทำให้ผิวหนังไหม้ ตาพร่า ตาเป็นต้อ ผิวหนัง เหี่ยวย่นก่อนวัย มะเร็งผิวหนัง พืชผลทางการเกษตรลดลง ปริมาณปลาและสัตว์ทะเลลดลง เป็นต้น ผลกระทบในขั้นตอนนี้เรียกว่า “ผลกระทบปลายทาง” ผลกระทบปลายทางนี้อาจแบ่งออกเป็น 3 ประเภท ได้แก่ ผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยมนุษย์ (Human health) ผลกระทบต่อระบบนิเวศ (Eco system) และผลกระทบต่อการคงเหลือของทรัพยากร (Resources)



ภาพที่ 2.15 ภาพรวมการจำแนกข้อมูลเข้าไปอยู่ในกลุ่มของผลกระทบต่างๆ

2) **การประเมินค่าการเกิดผลกระทบ** (Characterization)

การประเมินค่าการเกิดผลกระทบเป็นขั้นตอนการนำข้อมูลปริมาณสารต่าง ๆ ที่ได้จากการทำบัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อมมาประเมินผลกระทบเชิงปริมาณตามกลุ่มของผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งการประเมินทำได้โดยการแปลงค่าสารแต่ละตัวในกลุ่มผลกระทบเดียวกันให้อยู่ในรูปตัวเลขที่บอกถึงค่าผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสารแต่ละตัวมีศักยภาพในการก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในระดับที่แตกต่างกัน จึงต้องนำมาเทียบอ้างอิงกับสารพื้นฐาน โดยดูจากค่าความสามารถในการก่อให้เกิดผลกระทบ (potential environmental impact) ซึ่งคำนวณจากความรู้ทางวิทยาศาสตร์และเทคนิคกระบวนการที่สามารถดำเนินการได้

ข.รายละเอียดขั้นตอนที่เป็นทางเลือกให้ศึกษาเพิ่มเติม

1) **การเทียบหน่วย** (normalization)

จากการประเมินค่าการเกิดผลกระทบจะทำให้ทราบถึงปริมาณของผลกระทบที่เกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ที่ทำการศึกษา ผู้วิจัยอาจต้องการศึกษาเพิ่มเติมต่อไปว่าผลกระทบแต่ละประเภทที่เกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์จะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในภาพรวมทั้งหมดอย่างไรบ้าง การเปรียบเทียบอาจทำโดยการเทียบกับปริมาณทั้งหมดที่เกิดขึ้นในช่วงเวลาที่กำหนด หรือเทียบต่อจำนวนประชากร 1 คน ว่าเป็นต้นเหตุในการเกิดผลกระทบมากน้อยเพียงใดในช่วงเวลาที่กำหนด เช่น ศึกษาการปล่อย CO_2 ที่เกิดขึ้นจากผลิตภัณฑ์ที่ทำการศึกษาว่ามีปริมาณเท่าใดเมื่อเทียบกับการปล่อย CO_2 ในระดับทวีปเอเชีย

2) **การจัดกลุ่ม** (grouping)

ผลที่ได้จากการทำการเทียบหน่วยสามารถนำมาจัดเป็นกลุ่มใหญ่ๆ ได้อีก โดยปกติมักนิยมแบ่งเป็นผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยมนุษย์ ผลกระทบต่อระบบนิเวศ และผลกระทบต่อการคงเหลือของทรัพยากร เพื่อให้ทราบว่ากลุ่มผลกระทบใดมีความสำคัญหรือรุนแรงที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากผลกระทบทั้ง 3 ด้าน จัดเป็นผลกระทบปลายทางที่เห็นชัดและคนทั่วไปสามารถเข้าใจได้ง่ายที่สุด

3) **การให้น้ำหนักความสำคัญ** (weighting)

หลังจากทำการจัดกลุ่มของผลกระทบออกเป็นกลุ่มใหญ่แล้ว หากต้องการทราบว่ากลุ่มใดส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมมากที่สุดหรือกลุ่มใดมีความสำคัญที่สุด สามารถทำได้โดยนำค่าแฟกเตอร์ความสำคัญ (Weighting factor) มาคูณ ซึ่งในการกำหนดน้ำหนักความสำคัญในแต่ละด้านนั้นมีความละเอียดอ่อนและขึ้นอยู่กับปัจจัยต่าง ๆ หลายประการ เช่น สภาพภูมิประเทศ ประเภทและระดับความรุนแรงของผลกระทบ ความสำคัญของผลกระทบที่ส่งผลต่อการศึกษาวิจัย โดยการดำเนินการให้น้ำหนักความสำคัญและวิธีการที่ใช้นั้นควรทำโดยระมัดระวังและควรแสดงให้เห็นถึงเหตุผลและเกณฑ์ในการให้คะแนนความสำคัญเพื่อแสดงถึงความโปร่งใส

2.7.6.4 **การแปลผล** (Interpretation)

ขั้นการแปลผลเป็นการนำผลการศึกษาที่ได้รับจากการวิเคราะห์บัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อม (LCI) และการประเมินผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม (LCIA) มาเชื่อมโยงเพื่อวิเคราะห์ผลลัพธ์ สรุปผล และจัดเตรียมข้อเสนอแนะที่มาจากผลลัพธ์ของการทำ LCA รวมถึงจัดทำรายงานสรุปการแปลผลการศึกษาให้สามารถเข้าใจได้ง่าย สมบูรณ์ครบถ้วน และมีความสอดคล้องกับเป้าหมายและขอบเขตของการศึกษาที่กำหนดไว้

ประโยชน์ของการทำ LCA

- สามารถนำ LCA ไปใช้ในการเปรียบเทียบผลิตภัณฑ์ หรือกระบวนการว่า ผลิตภัณฑ์หรือกระบวนการใดมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมมากน้อยกว่ากัน
- เป็นฐานข้อมูลที่สามารถนำไปใช้ในการออกแบบเชิงนิเวศ (EcoDesign) ต่อไป

- ผลที่ได้รับจากการศึกษา LCA สามารถนำไปเป็นข้อมูลหรือข้ออ้างอิงด้านสิ่งแวดล้อมให้เป็นไปตามกฎหมายสิ่งแวดล้อมของประเทศคู่ค้าเพื่อสนับสนุนการส่งออกของโรงงานและของประเทศไทย
- การศึกษาวิจัยด้าน LCA และ EcoDesign จะช่วยเตรียมความพร้อมของประเทศในการรองรับกับมาตรการด้านการค้าและการอนุรักษ์สิ่งแวดล้อมของประเทศคู่ค้าใหญ่ๆ ของไทย เช่น สหภาพยุโรปและญี่ปุ่น เป็นต้น

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

C. Kiwjaroun และคณะ [6] ศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยมุ่งเน้นการจำลองกระบวนการโดยใช้น้ำมันปาล์มเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิต ทำการจำลองกระบวนการเปรียบเทียบกระบวนการแบบดั้งเดิม (conventional process) ที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 กระบวนการประกอบด้วยเครื่องปฏิกรณ์จำนวน 2 เครื่อง หอกลั่น 3 หอ และหอสกัดของเหลว 1 หอ และการผลิตไบโอดีเซลแบบอุณหภูมิและความดันภาวะเหนือวิกฤตที่ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 19,300 กิโลพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 42:1 โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์จำนวน 1 เครื่อง และหอกลั่นจำนวน 2 หอ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤตจะถูกส่งผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน ผลจากการจำลองกระบวนการนำไปประเมินวัฏจักรชีวิตโดยกำหนดกำลังการผลิตไบโอดีเซล 100,000 ตันต่อปี และดำเนินการผลิต 8,000 ชั่วโมงต่อปี เพื่อพิจารณาถึงพลังงานและวัตถุดิบที่ใช้ รวมถึงผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมโดยใช้โปรแกรม Simapro® เวอร์ชัน 7.0 พบว่ากระบวนการผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤตให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์สูงกว่าและของเสียมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่ากระบวนการแบบดั้งเดิม อย่างไรก็ตามการผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤตที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 42:1 กลับให้ผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมสูงกว่ากระบวนการแบบดั้งเดิม เนื่องจากปริมาณพลังงานที่ใช้ในหน่วยการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่มีค่ามาก และมีอัตราการไหลของเมทานอล 18,140 กิโลกรัมต่อชั่วโมง เปรียบเทียบกับกระบวนการแบบดั้งเดิมมีอัตราการไหลของเมทานอลเพียง 1,400 กิโลกรัมต่อชั่วโมงเท่านั้น

G. Anitescu และคณะ [7] ศึกษาเทคโนโลยีของไหลภาวะเหนือวิกฤตควบคู่กับโรงงานผลิตไฟฟ้า เสนอการผลิตเชื้อเพลิงไบโอดีเซลโดยไม่ผ่านกระบวนการแยกที่ซับซ้อน หรือ

ขั้นตอนการทำให้บริสุทธิ์ หลักการบูรณาการประกอบด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์จากแหล่งต่างๆ (เช่น น้ำมันพืชและไขมันสัตว์) กับเมทานอลหรือเอทานอลในภาวะเหนือวิกฤต ส่วนหนึ่งของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถเผาไหม้ในเครื่องยนต์ดีเซลครบวงจรในระบบ ซึ่งในที่สุดจะให้พลังงานที่จำเป็นในการให้ความดันแก่ระบบ และความร้อนของแก๊สไอเสียแก่ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ในการทดลองใช้น้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันดอกทานตะวันกับเมทานอลหรือเอทานอลในภาวะเหนือวิกฤต ที่ความดัน 100-300 บาร์ อุณหภูมิ 250-425 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 0.73-8.2 นาที อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่ 3:1-24:1 ภายใต้ตัวแปรที่ใช้ทดลองทำให้ได้ไบโอดีเซลกับผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวของกลีเซอรอลรวมตัวอยู่เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง ผลการประเมินทางเศรษฐศาสตร์พบว่าการผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์ด้วยวิธีดังกล่าว มีค่าใช้จ่ายประมาณ 0.26 เหรียญสหรัฐฯต่อแกลลอน สำหรับความสามารถในการผลิต 5 ล้านแกลลอนต่อปี ซึ่งต่ำกว่ากระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยวิธีการเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปัจจุบันอยู่ 0.51 เหรียญสหรัฐฯต่อแกลลอน ดังนั้นราคาปลีกไบโอดีเซลที่ผลิตด้วยวิธีการที่เสนอน่าจะมีการแข่งขันกับราคาน้ำมันดีเซลได้

V.F. Marulanda และคณะ [8] ศึกษาการทดลองแบบแบตซ์ ใช้ไขมันไก่และเมทานอลในภาวะเหนือวิกฤต เพื่อตอบคำถามพื้นฐานที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เช่น อัตราส่วนของสารตั้งต้น ลิพิด และปฏิกิริยาทางความร้อนของผลิตภัณฑ์ การผันกลับของปฏิกิริยา ธรรมชาติของสารมัธยันตร์ (Intermediates) และการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของกลีเซอรอล โดยการทดลองทำที่อุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส ความดัน 5.9-41.1 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไตรกลีเซอไรด์เป็น 3:1 และ 6:1 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 2-6 นาที ผลการทดลองแสดงว่ากระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตสามารถผลิตไบโอดีเซลในราคาต่ำเนื่องจากไขมันไก่มีราคาถูก ประกอบด้วยปริมาณเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาในปริมาณต่ำและไม่มีการเกิดกลีเซอรอลเกิดขึ้น การสลายตัวทางความร้อนของไขมันไก่ที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นประเด็นสำคัญในการนำมาพิจารณา นอกจากนี้ยังพบว่าสารตั้งต้นเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันไปเป็นผลิตภัณฑ์ทั้งหมดโดยไม่เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับและผลิตภัณฑ์กลีเซอรอลเกิดการสลายตัวทางความร้อนและทำปฏิกิริยากับเมทานอลเพื่อสร้างสารประกอบอีเทอร์ซึ่งเป็นสารที่ช่วยปรับปรุงสมบัติทางเชื้อเพลิง

V.F. Marulanda และคณะ [9] ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ภาวะเหนือวิกฤตของไขมันไก่ที่อุณหภูมิต่างๆ (350, 375 และ 400 องศาเซลเซียส) ความดัน (100, 200 และ 300 บาร์) อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไขมันไก่ (3:1-12:1) เวลาในการเกิดปฏิกิริยา (3-10 นาที)

ในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง ภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเปลี่ยนไขมันไก่และเกิดการสลายตัวของกลีเซอรอลไปเป็นสารที่คาดว่าสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติทางเชื้อเพลิง คือที่ 400 องศาเซลเซียส 100 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไตรกลีเซอไรด์ 9:1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 6 นาที ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 80 พบว่าการสลายตัวทางความร้อนของผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัวและกลีเซอรอลเกิดขึ้นในไบโอดีเซลมีผลต่อสมบัติทางเชื้อเพลิงเช่น ลดค่าความหนืดและเพิ่มเลขซีเทน เป็นต้น

A. Velez และคณะ [57] ศึกษาความหนาแน่นของสารผสมที่เกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชและเมทานอล เมื่อใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดท่อปิดปริมาตร 26.1 ลูกบาศก์เซนติเมตร สำหรับเตรียมสารผสมของน้ำมันพืชและเมทานอลตามอัตราส่วนโดยโมล เพื่อพิจารณาภาวะอุณหภูมิเมื่อสารรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous phase) ในระบบปริมาตรคงที่ ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิและความดันที่ความหนาแน่นและองค์ประกอบต่างๆถูกบันทึกค่าไว้ ณ ช่วงอุณหภูมิ 280-360 องศาเคลวิน ได้มาซึ่งร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์มีค่าสูง ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันดอกทานตะวันเป็น 40:1 พบว่าการเพิ่มความหนาแน่นมากขึ้นส่งผลให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์มีค่าสูงถึงร้อยละ 95.4 ที่ความหนาแน่นของสารผสมคือ 0.51 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร และมีภาวะการเปลี่ยนแปลงเมื่อสารรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิ 278 องศาเคลวิน ความดัน 112 บาร์

Meei Mei Gui และคณะ [58] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเอทานอล เนื่องจากการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันผลิตได้จากเมทานอลซึ่งเป็นสารที่ได้มาจากแหล่งปิโตรเลียมเป็นส่วนใหญ่ แต่เอทานอลสามารถผลิตจากชีวมวลโดยผ่านเทคโนโลยีการหมัก (Fermentation) และมีความพร้อมในการผลิตให้มีความบริสุทธิ์สูง ดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลจากเอทานอลจึงเป็นการผลิตน้ำมันจากแหล่งพลังงานซึ่งถูกนำกลับมาใช้ใหม่ได้ 100% ผลของปัจจัยในการผลิตศึกษาผ่านร้อยละไบโอดีเซลโดยใช้การออกแบบการทดลอง (Design of experiment, DOE) ที่ช่วงอุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2-30 นาที และใช้อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมัน 5:1-50:1 ผลการศึกษาพบว่าภาวะที่เหมาะสมในการผลิตโดยวิธีทางพื้นผิว (surface methodology, RSM) ควบคู่กับการออกแบบองค์ประกอบขั้นกลาง (center composition design, CCD) คืออุณหภูมิ 349 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที และอัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมัน 33:1 โดยได้รับผลได้ไบโอดีเซล (เอทิลเอสเทอร์) ร้อยละ 79.2

N. Aimaretti และคณะ [44] ศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ เพื่ออธิบายถึงการใช้เมทานอลไปในปฏิกิริยา และคุณภาพของเชื้อเพลิงที่ผลิตขึ้น โดยไบโอดีเซลผลิตจากน้ำมันถั่วเหลืองในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตอุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันคือ 15:1 และ 20:1 หลังจากการเกิดปฏิกิริยา เมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา น้ำ และสารระเหยง่ายต่างๆ (Volatile compound) ถูกกำจัดจากผลิตภัณฑ์ด้วยไนโตรเจนอุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส ผลการศึกษาพบว่าในงานวิจัยนี้ไม่มีกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงเกิดขึ้น ซึ่งอธิบายได้ว่ากลีเซอรอลถูกเปลี่ยนรูปเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก และน้ำ โดยน้ำสามารถเกิดปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์เพื่อสร้างกรดไขมันอิสระ ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์มีค่าความเป็นกรดมากขึ้น เมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้นพบว่ากรดไขมันอิสระสามารถเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้ ปฏิกิริยากลีเซอรอลเมทาโนไลซิสทำให้มีการใช้เมทานอลเพิ่มขึ้น กลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระปริมาณเพียงเล็กน้อยที่เหลือในไบโอดีเซลสามารถใช้ซิลิกาดูดซับออกได้ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดถึงร้อยละ 94-96

บทที่ 3
วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 สารที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 สารที่ใช้ในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ

1. น้ำมันปาล์มโอเลอินเกรดบริโภค (Food grade palm olein oil)
2. เมทานอล (Analytical grade methanol 99.5%)
3. เอทานอล (Hydrated ethanol 95.0%)

3.1.2 สารที่ใช้ในการวิเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ

1. เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Analytical grade methyl heptadecanoate 99.5%)
2. นอร์มอล-เฮปเทน (N-heptane 99.5%)
3. ไพริดีน (Pyridine 99%)
4. N-Methyl-N-(trimethylsilyl)trifluoroacetamide (MSTFA)
5. คาร์บอนไดซัลไฟด์ (Carbon disulfide:CS_2)

3.1.3 น้ำมันตัวอย่างมาตรฐานใช้เปรียบเทียบผลการวิเคราะห์

1. เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) ได้รับจากสถาบันวิจัยและเทคโนโลยี บริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน)
2. เอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAEE) เตรียมได้จากเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [59]

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. อ่างทรายฟลูอิไดซ์สำหรับให้ความร้อน (Fluidized sand bath)
2. เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ชนิดท่อ (Batch tube reactor) ปริมาตร 4 มิลลิลิตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.375 มิลลิเมตร ความหนา 0.124 มิลลิเมตร และความยาว 150 มิลลิเมตร
3. เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ชนิดทนแรงดันสูง (Parr instrument, model 4546c) ปริมาตร 1.2 ลิตร
4. เครื่องชั่งสาร (Analytical balance)
5. เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporator)
6. อ่างน้ำเย็น (Water bath)
7. บีกเกอร์ (Beaker)

8. หลอดหยด (Dropper)
9. ขวดก้นกลม (round bottom flask) ปริมาตร 50 มิลลิลิตร และ 1 ลิตร
10. กรวยแยก
11. นาฬิกาจับเวลา

ภาพที่ 3.1 อ่างทรายฟลูอิไดซ์สำหรับให้ความร้อน และแผงควบคุมอุณหภูมิ

ภาพที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อ

ภาพที่ 3.3 เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดทนแรงดันสูง

3.3 วิธีดำเนินการทดลอง

3.3.1 การหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ (ศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม)

1. คำนวณหาน้ำหนักของน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ (เมทานอลหรือเอทานอล) ที่ต้องใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ชนิดท่อปริมาตร 4 มิลลิลิตร จาก Redlich-Kwong equation of state (ภาคผนวก ก) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล ตามอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อแอลกอฮอล์ตั้งแต่ 3:1 ถึง 24:1
2. ชั่งน้ำหนักน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ตามน้ำหนักที่คำนวณได้จากข้อ 1 เติมลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ชนิดท่อ
3. กำหนดอุณหภูมิของ Fluidized sand bath ที่อุณหภูมิ 400 ± 5 องศาเซลเซียส เมื่อถึงอุณหภูมิที่กำหนดไว้ จึงนำเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ชนิดท่อมาให้ความร้อนพร้อมกับเขย่าเป็นเวลา 10 นาที
4. เมื่อครบ 10 นาที นำเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ชนิดท่อแช่ลงในอ่างน้ำเย็นเพื่อหยุดปฏิกิริยา
5. ชั่งน้ำหนักผลิตภัณฑ์ที่ได้และเทผลิตภัณฑ์ใส่ในขวดก้นกลมปริมาตร 50 มิลลิลิตร เพื่อระเหยแอลกอฮอล์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน
6. ชั่งน้ำหนักน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้หลังจากการระเหยแอลกอฮอล์
7. วิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ

3.3.2 การวิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของเชื้อเพลิงชีวภาพ

3.3.2.1 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ แมสสเปกโทรมิเตอร์ (Gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)

นำเชื้อเพลิงชีวภาพตัวอย่างมาเจือจางด้วยคาร์บอนไดซัลไฟด์ให้มีความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตร ก่อนนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ แมสสเปกโทรมิเตอร์ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น QP2010 ดังภาพที่ 3.4 โดยใช้ Capillary column ยี่ห้อ J&W Scientific รุ่น DB-5ms ความยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.25 มิลลิเมตร และความหนาฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร ภาวะที่นำมาวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1

และใช้ฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา

ภาพที่ 3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ แมสสเปกโทรมิเตอร์ (Gas chromatography-mass spectrometry, GC-MS)

ตารางที่ 3.1 ภาวะการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยเครื่อง GC-MS

Condition	Value
Molecular weight scan range	50-850 m/z
Solvent cut time	1.75 min
Injection port temperature	250 °C
Ion source temperature	200 °C
Interface temperature	230 °C
Temperature program rate	50 °C for 5 min, increased to 200 °C at 15 °C/min, 200 °C for 35 min

3.3.2.2 **การหาช่วงจุดเดือดการกลั่นของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองการกลั่น** (Distillation Gas Chromatograph, DGC)

นำน้ำมันที่วิเคราะห์มาเจือจางด้วยคาร์บอนไดซัลไฟด์เพื่อให้มีความเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตร ตามอนุกรมมาตรฐาน ISO

3924:2010 ก่อนนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทรกราฟจำลองการกลั่น ยี่ห้อ Agilent Technology รุ่น 6890N ดังภาพที่ 3.5 โดยใช้ Capillary column ยี่ห้อ Analytical controls รุ่น SIMDIS HT750 ความยาว 5 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.53 มิลลิเมตร และความหนาฟิล์ม 0.09 ไมโครเมตร ใช้ FID (Flame Ionization Detector) เป็นดีเทคเตอร์ อุณหภูมิเตา (Oven temperature)คือ 30 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 นาที และให้ความร้อนต่อไปจนถึง 320 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และให้ความร้อนคงที่ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที องค์ประกอบของน้ำมันเชื้อเพลิงพิจารณาได้จากช่วงจุดเดือดการกลั่นของผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม เทียบกับสารนอร์มอลแอลเคนมาตรฐาน (Normal alkane standard; C_5-C_{44}) และตัวอย่างอ้างอิง (SIMDIS D2887, Analytical controls)

ภาพที่ 3.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองการกลั่น
(Distillation Gas Chromatograph, DGC)

3.3.2.3 **การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ และร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ** (Gas Chromatograph, GC)

ในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์สามารถเตรียมน้ำมันที่ใช้วิเคราะห์ตามมาตรฐาน EN 14103:2003

และใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas chromatograph) รุ่น CP-3800 ของ Varian แสดงดังภาพที่ 3.6 ประกอบกับเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติใช้ Capillary column รุ่น DB 1 HT ความยาว 10 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางของคอลัมน์ 0.32 เมตร ภายในบรรจุ AT^{TM}-1 HT หนา 10 ไมโครเมตร ซึ่งทำหน้าที่เป็นวัฏภาคคงที่ สามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุด 400 องศาเซลเซียส และใช้ดีเทคเตอร์ชนิด FID (flame ionization detector) ภาวะการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.2

ภาพที่ 3.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น CP-3800 ของ varian

ตารางที่ 3.2 ภาวะการวิเคราะห์หาเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ของเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยเครื่อง GC

Conditions	Value
Carrier gas (He) flow rate	1.5 mL/min
Make up gas (He) pressure	28 kPa
Hydrogen pressure (for FID)	30 kPa
Air pressure (for FID)	300 kPa
Detector temperature (FID)	250 °C
Split ratio	Off
Inject volume	0.1 μL
Column initial temperature	50 °C
Column temperature	200 °C

การวิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์ สามารถเตรียมน้ำมันที่ใช้วิเคราะห์ตาม EN มาตรฐาน 14105:200 ใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น CP-3800 ของ Varian ที่มีดีเทคเตอร์ชนิด FID (flame ionization detector) ภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงในตารางที่ 3.3 การวิเคราะห์หาอนุพันธุ์กลีเซอไรด์ในเชื้อเพลิงชีวภาพใช้วิธี internal standard method โดยใช้ไตรคาพรินเป็นสารมาตรฐานในการหาปริมาณอนุพันธุ์กลีเซอไรด์และใช้นอร์มอลเฮปเทนเป็นตัวทำละลาย

ตารางที่ 3.3 ภาวะการวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์

Condition	Value
Carrier gas (He) flow rate	1.5 mL/min
Make up gas (He) pressure	28 kPa
Hydrogen pressure (for FID)	30 kPa
Air pressure (for FID)	300 kPa
Detector temperature (FID)	350 ^{o}C
Split ratio	Off
Injection part temperature	350 ^{o}C
Inject volume	0.1 μL
Column initial temperature	50 ^{o}C
Column temperature	350 ^{o}C

3.3.3 การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในภาวะที่เหมาะสมด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดทนแรงดันสูงขนาด 1.2 ลิตร

1. คำนวณหาปริมาณน้ำหนักของน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ (เมทานอลหรือเอทา-นอล) ที่ต้องใส่ลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดทนแรงดันสูงปริมาตร 1.2 ลิตร จากสมการ Redlich-Kwong equation of state โดยใช้ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตซึ่งได้ข้อสรุปมาจากการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ขนาด 4 มิลลิเมตร (ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล)
2. ชั่งน้ำหนักน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ผสมลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิด

ทนแรงดันสูงและใช้แก๊สไนโตรเจนไล่อากาศที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์

3. ตั้งอุณหภูมิความร้อนกับเครื่องปฏิกรณ์ที่ 400 องศาเซลเซียส การวัดอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ใช้เทอร์โมคัปเปิลชนิดเจ (j-type thermocouple) และควบคุมอุณหภูมิไว้ที่ $\pm$10 องศาเซลเซียส จากอุณหภูมิที่ตั้งค่าไว้ ความร้อนได้รับจากฮีตเตอร์ไฟฟ้าและมีอัตราการให้ความร้อน 10 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายในเครื่องปฏิกรณ์มีใบพัดสำหรับกวนตั้งค่าความเร็วในการหมุน 500 รอบต่อนาที ในขณะที่ความดันของเครื่องปฏิกรณ์อ่านค่าได้จากเกจวัดความดันและทรานส์ดิวเซอร์
4. เมื่ออุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ถึง 400 องศาเซลเซียส ความดันประมาณ 15 เมกะพาสคัล จับเวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที
5. เมื่อครบ 30 นาที จึงลดอุณหภูมิเครื่องปฏิกรณ์จนอุณหภูมิและความดันถึงอุณหภูมิห้อง
6. เก็บผลิตภัณฑ์แก๊สใส่ถุงเก็บแก๊ส (gasbag) เพื่อนำแก๊สไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบด้วยเครื่อง GC
7. เก็บผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงชีวภาพ ชั่งน้ำหนักเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้
8. เทผลิตภัณฑ์ใส่ในขวดก้นกลมปริมาตร 1 ลิตร นำเชื้อเพลิงชีวภาพไประเหยแอลกอฮอล์ออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน พร้อมตั้งค่าการระเหยที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส สำหรับเชื้อเพลิงชีวภาพจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต และอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส สำหรับเชื้อเพลิงชีวภาพจากเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ทำการระเหยเป็นเวลา 60 นาที พร้อมเก็บตัวอย่างแอลกอฮอล์ที่ระเหยออกด้วย เพื่อนำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบในแอลกอฮอล์ด้วยเครื่อง GC-MS
9. ชั่งน้ำหนักเชื้อเพลิงชีวภาพหลังจากการระเหยแอลกอฮอล์ออก
10. แยกเฟสน้ำมัน เฟสของกลีเซอรอลและน้ำออกด้วยกรวยแยก
11. วิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นและสมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพ

3.3.3.1 **การวิเคราะห์หาผลิตภัณฑ์แก๊ส ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ** (Gas Chromatograph, GC)

ผลิตภัณฑ์แก๊สจากถุงเก็บแก๊สซึ่งได้จากการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในภาวะที่เหมาะสมด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดทนแรงดันสูงขนาด 1.2 ลิตร นำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC2014 โดยใช้ packed column ยี่ห้อ Restek รุ่น

Molecular sieve 5A และ Unibead C ความยาว 2 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 4 มิลลิเมตร และเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 3 มิลลิเมตร และใช้ Thermal conductivity detector เป็นดีเทคเตอร์ มีฮีเลียมเป็นแก๊สนำพา สำหรับคอลัมน์ Molecular sieve ใช้วิเคราะห์แก๊สไนโตรเจน ไฮโดรเจน ออกซิเจน และคาร์บอนมอนอกไซด์ อุณหภูมิเตามีค่าคงที่ 85 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที สำหรับคอลัมน์ Unibead C ใช้วิเคราะห์แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และแก๊สประเภทไฮโดรคาร์บอน อุณหภูมิเตามีค่าคงที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที และเพิ่มอุณหภูมิไปสู่ 180 องศาเซลเซียส ด้วยอัตราการให้ความร้อน 20 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นจึงให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที

3.3.4 การวิเคราะห์หาสมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพ

1. ความหนาแน่น (Density at 15 °C) ตามมาตรฐาน ISO 3675:1998
2. ความหนืด (Viscosity at 40 °C) ตามมาตรฐาน EN ISO 3104:1994
3. จุดวาบไฟ (Flash point) ตามมาตรฐาน ISO 2719:2002
4. ดัชนีซีเทน (Cetane index) ตามมาตรฐาน ISO 4264:2007
5. อุณหภูมิการกลั่น (Distillation characteristic) ตามมาตรฐาน ISO 3405:2011
6. จุดไหลเท (Pour point) ตามมาตรฐาน 3016:1994
7. ค่าความเป็นกรด (Acid value) ตามมาตรฐาน EN 14104:2003
8. ค่าการกัดกร่อนทองแดง (Strip copper corrosion) ตามมาตรฐาน ASTM D130
9. ปริมาณกลีเซอรีนอิสระ (Free glycerin content) ตามมาตรฐาน EN 14105
10. ปริมาณกลีเซอรีนทั้งหมด (Total glycerin content) ตามมาตรฐาน EN 14105

3.4 การประเมินวัฏจักรชีวิตของกระบวนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล /เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

3.4.1 การเตรียมข้อมูล

1. ศึกษากระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลด้วยแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต เช่น ตัวแปรที่มีผลต่อการผลิตน้ำมัน หน่วยการทำงาน (Unit) หรืออุปกรณ์ เครื่องมือที่จำเป็นสำหรับกระบวนการผลิตน้ำมัน เป็นต้น

2. ศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มและสมบัติทางกายภาพต่างๆของไตรกลีเซอไรด์แต่ละชนิดเช่น จุดเดือดปกติ (Normal boiling point) อุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature) ความดันวิกฤต (Critical pressure) โครงสร้างของสารประกอบเป็นต้น เพื่อสามารถกรอกข้อมูลลงในโปรแกรม Hysys 3.2 หัวข้อ Hypothetical Manager ได้ถูกต้อง
3. จำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/ เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่ภาวะที่เหมาะสมจากการทำการทดลองในห้องปฏิบัติการ

3.4.2 **การกำหนดเป้าหมาย** (Defining Goal)

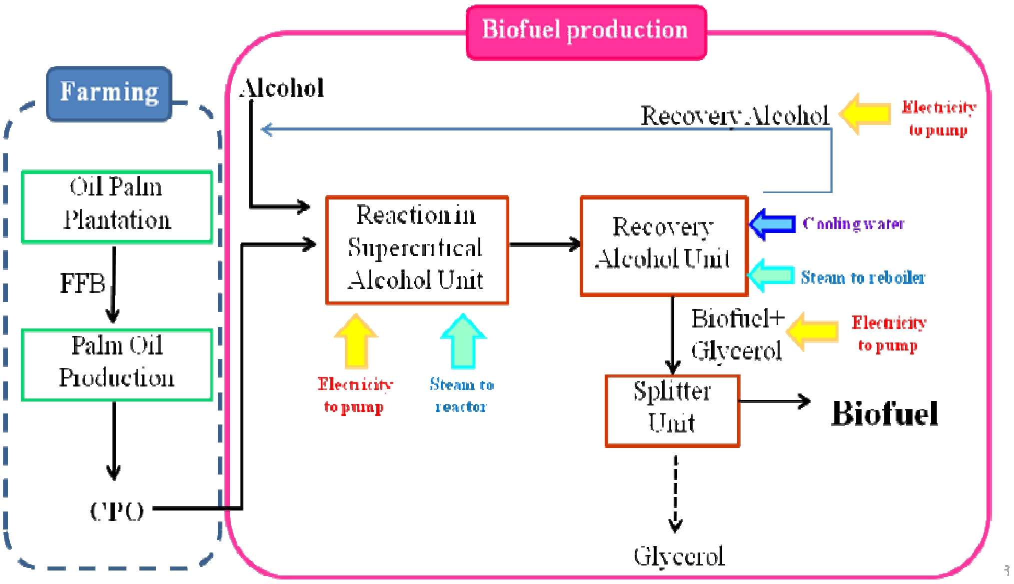
การประเมินวัฏจักรชีวิต (Life cycle assessment, LCA) ของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล หรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งเป็นกระบวนการผลิตที่ออกแบบขึ้นใหม่เพื่อปรับปรุงผลิตภัณฑ์ที่ผลิตขึ้นจากน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม (Conventional supercritical process) คือที่อุณหภูมิ 300-350 องศาเซลเซียส ความดัน 20-35 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 42:1 ทั้งนี้ต้องอาศัยข้อมูลผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมด้านต่างๆที่เกิดขึ้นตลอดวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์ จึงสามารถวิเคราะห์จุดแข็งและจุดอ่อนเปรียบเทียบกันได้ระหว่างน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตขึ้นจากภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมและเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตขึ้นจากภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่

กระบวนการผลิตดังกล่าวถูกจำลองขึ้นผ่านโปรแกรม Hysys 3.2 และนำข้อมูลปริมาณสารขาเข้า และสารขาออก ของระบบผลิตภัณฑ์ รวมถึงการใช้ทรัพยากร พลังงานและการปล่อยสารพิษสู่อากาศ น้ำ และดิน มาทำบัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อม โดยเปรียบเทียบในอัตราการผลิตที่เท่ากัน ข้อมูลผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมจะอยู่ในรูปข้อมูลเชิงปริมาณซึ่งใช้ฐานข้อมูลจากโปรแกรม Simapro7.1 และสามารถวิเคราะห์เปรียบเทียบข้อมูลกันได้

3.4.3 **การกำหนดขอบเขตและหน่วยการใช้งาน** (Defining scope and Functional unit)

ความสามารถในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพของโรงงานคือ 100,000 ตันต่อปี เชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตขึ้นสามารถนำไปใช้สำหรับให้พลังงานในเครื่องยนต์ดีเซล และมีหน่วยการใช้งาน (Funtional unit) พิจารณาที่ 1 กิโลกรัมของเชื้อเพลิงชีวภาพ โดยขอบเขตของการศึกษาแสดงดังภาพที่ 3.7 เชื้อเพลิงชีวภาพผลิตขึ้นจากน้ำมันปาล์มซึ่งใช้น้ำมันปาล์มดิบ (Crude

palm oil ,CPO) เป็นวัตถุดิบได้จากขั้นการปลูกปาล์มและการสกัดน้ำมันปาล์มจะไม่นำมาพิจารณาในขอบเขตการผลิตตามกรอบเส้นประที่แสดงในภาพ 3.7 แต่ใช้ฐานข้อมูลการผลิต CPO และผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมจากการศึกษาของ S. Pleanjai และคณะ [12] ส่วนแอลกอฮอล์ ในที่นี้ได้แก่เมทานอลและเอทานอลถูกส่งเข้ากระบวนการผลิต โดยเมทานอลผลิตจากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากชีวมวล มีร้อยละของไบโอเมทานอล 99.5 ส่วนเอทานอลผลิตขึ้นจากกระบวนการหมักด้วยโมลาส (Molasses) ได้มาจากอ้อย มีร้อยละของไบโอเอทานอล 95 ซึ่งฐานข้อมูลการผลิตและผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมได้จากฐานข้อมูลของโปรแกรม Simapro®7.1



ภาพที่ 3.7 ขอบเขตการศึกษากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต

สำหรับขอบเขตการศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพเริ่มต้นจากการป้อนสารตั้งต้นเข้าสู่ระบบ ผ่านเข้าหน่วยการทำงานที่ 1 คือการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ หน่วยการทำงานที่ 2 คือการนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่ และหน่วยการทำงานสุดท้ายคือการแยกเชื้อเพลิงชีวภาพออกจากกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง โดยในแต่ละหน่วยการทำงานมีการให้พลังงานความร้อน และพลังงานไฟฟ้าแก่ระบบ (รายละเอียดจะกล่าวในบทต่อไป)

การศึกษากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจะไม่นำต้นทุนการขนส่งเช่น ปริมาณน้ำมันที่ใช้ขนส่งสารตั้งต้น มาพิจารณา โดยสมมติว่ากระบวนการทั้งหมดจัดตั้งอยู่ในสถานที่เดียวกัน

ดังนั้นสามารถแบ่งกรณีศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพออกได้ 4 กรณี ได้แก่

- กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต แบบดั้งเดิม
- กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ (ภาวะที่ใช้ผลิตได้จากการสรุปภาวะที่เหมาะสมจากการทดลองข้างต้นของวิทยานิพนธ์ฉบับนี้)
- กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม
- กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่

การศึกษาการประเมินวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์ คณะผู้วิจัยใช้ข้อมูลทำการวิเคราะห์จัดทำบัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อมและประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อมของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพดังกล่าว โดยใช้โปรแกรมการคำนวณการประเมินวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์ SimaPro เวอร์ชั่น 7.1 ซึ่งพัฒนาโดยบริษัท PRe Consultant ประเทศเนเธอร์แลนด์ ซึ่งภายในโปรแกรมนี้จะประกอบด้วยฐานข้อมูล LCI ของผลิตภัณฑ์และกระบวนการผลิตวัตถุดิบต่าง ๆ ตามที่ได้เคยมีการศึกษา LCA มา (ฐานข้อมูลส่วนใหญ่มาจากการศึกษา LCA ในยุโรป) ซึ่งในการศึกษานี้จะอ้างถึงฐานข้อมูลดังกล่าวบางส่วน

3.4.4 **การเก็บรวบรวมข้อมูล – ขั้นการทำบัญชีรายการสารและพลังงาน** (Inventory Analysis)

ข้อมูลปริมาณสาร สาธารณูปโภค (เช่น น้ำหล่อเย็น น้ำที่ใช้ผลิตไอน้ำสำหรับให้ความร้อน เป็นต้น) พลังงาน ผลิตภัณฑ์ ผลิตภัณฑ์ข้างเคียง ในแต่ละหน่วยการทำงานของการผลิตได้รับจากการจำลองกระบวนการผลิตด้วยโปรแกรม Hysys 3.2 ข้อมูลของภาวะการผลิตในหน่วยการทำงานของการเกิดปฏิกิริยา รวมถึงองค์ประกอบของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตขึ้นได้รับจากการทดลองหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพของงานวิจัยฉบับนี้ (รายละเอียดจะกล่าวถึงในบทที่ 4)

3.4.5 **การประเมินผลกระทบตลอดวัฏจักรชีวิต** (Life cycle impact assessment, LCIA) **ของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล / เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต**

ผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมซึ่งเกิดจากกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจะถูกจำแนกว่าระบบผลิตภัณฑ์ที่อยู่ในเป้าหมายและขอบเขตการศึกษามีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในด้านใดบ้างและเกิดขึ้นในกระบวนการใด โดยการนำเอาข้อมูลที่ได้จากการวิเคราะห์บัญชีรายการมาใช้วิเคราะห์และจำแนกผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมของสารขาเข้าและสารขาออกทั้งหมดอย่างเป็นหมวดหมู่ โดยตัวชี้วัดที่นำมาใช้จัดกลุ่มผลกระทบได้แก่ ECO indicator 99 ซึ่งประเมินผลกระทบ 11 ชนิดที่เป็นผลกระทบขั้นกลาง (midpoint category) ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ (climate change) การทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศ (ozone depletion) การก่อให้เกิดความเป็นกรดในดินและแหล่งน้ำ (acidification) การก่อให้เกิดสารก่อมะเร็ง (Carcinogen) การก่อให้เกิดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ (respiratory organics and inorganics) การเพิ่มขึ้นของธาตุอาหารในแหล่งน้ำที่ผิดปกติ (eutrophication) ความเป็นพิษต่อระบบนิเวศ (ecotoxicity) การสิ้นเปลืองแร่ธาตุ (minerals) การแผ่รังสี (radiation) การใช้พื้นที่ (land use) และการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล (fossil fuels) นอกจากนี้ศึกษาผลกระทบปลายทาง (endpoint category) แบ่งเป็น 3 ประเภท ได้แก่ ผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยมนุษย์ ผลกระทบต่อระบบนิเวศ และผลกระทบต่อการคงเหลือของทรัพยากร

3.4.6 **การแปลผลการศึกษา** (Interpretation)

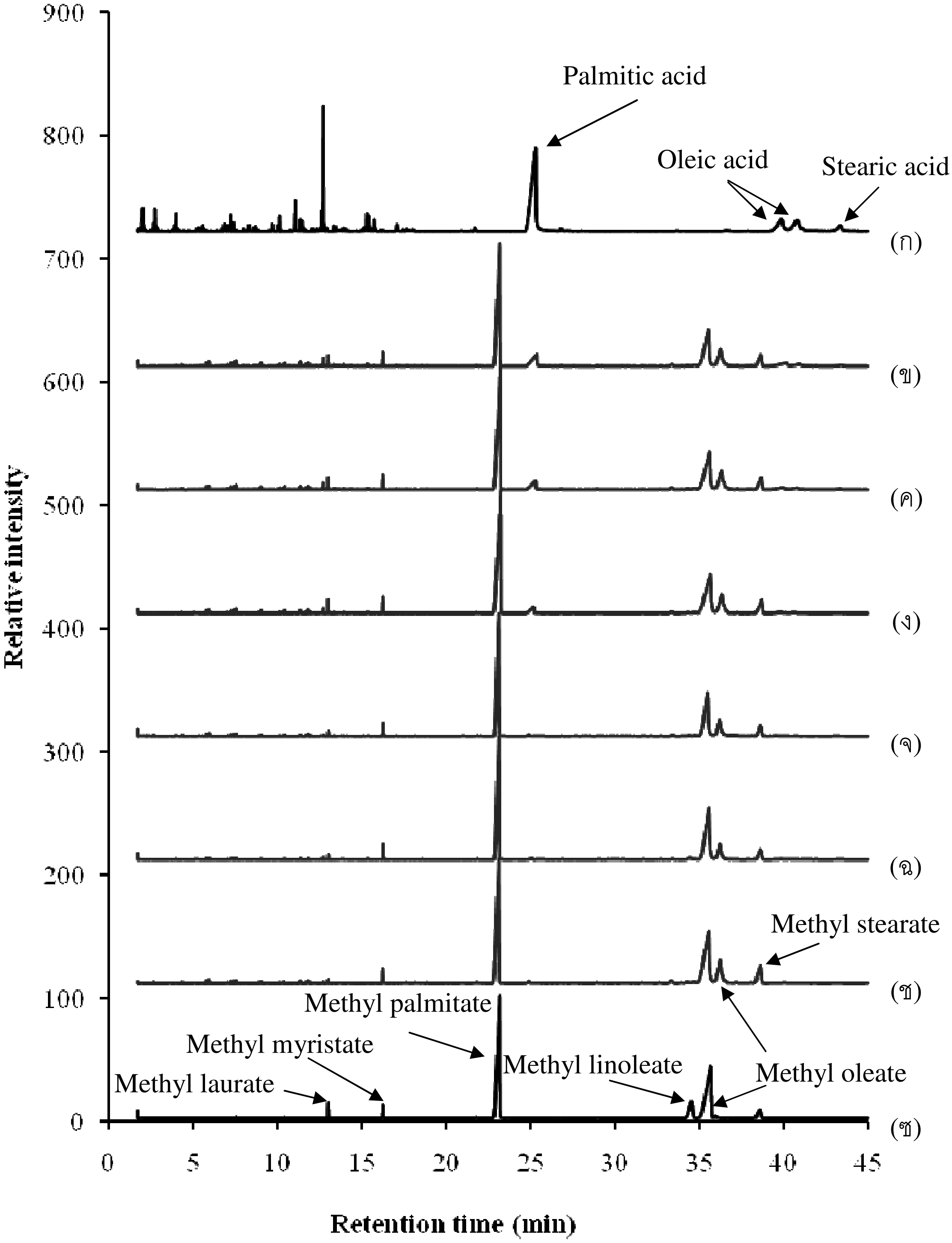
วิเคราะห์ผลลัพธ์ และประเมินผล สรุปผล อธิบายข้อจำกัด และการจัดเตรียมข้อเสนอแนะที่มาจากผลลัพธ์ของการทำ LCA หรือ LCI และทำรายงานสรุปการแปลผลการศึกษาให้สามารถเข้าใจได้ง่าย สมบูรณ์ครบถ้วน และมีความสอดคล้องกับเป้าหมายและขอบเขตของการศึกษา

บทที่ 4
ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

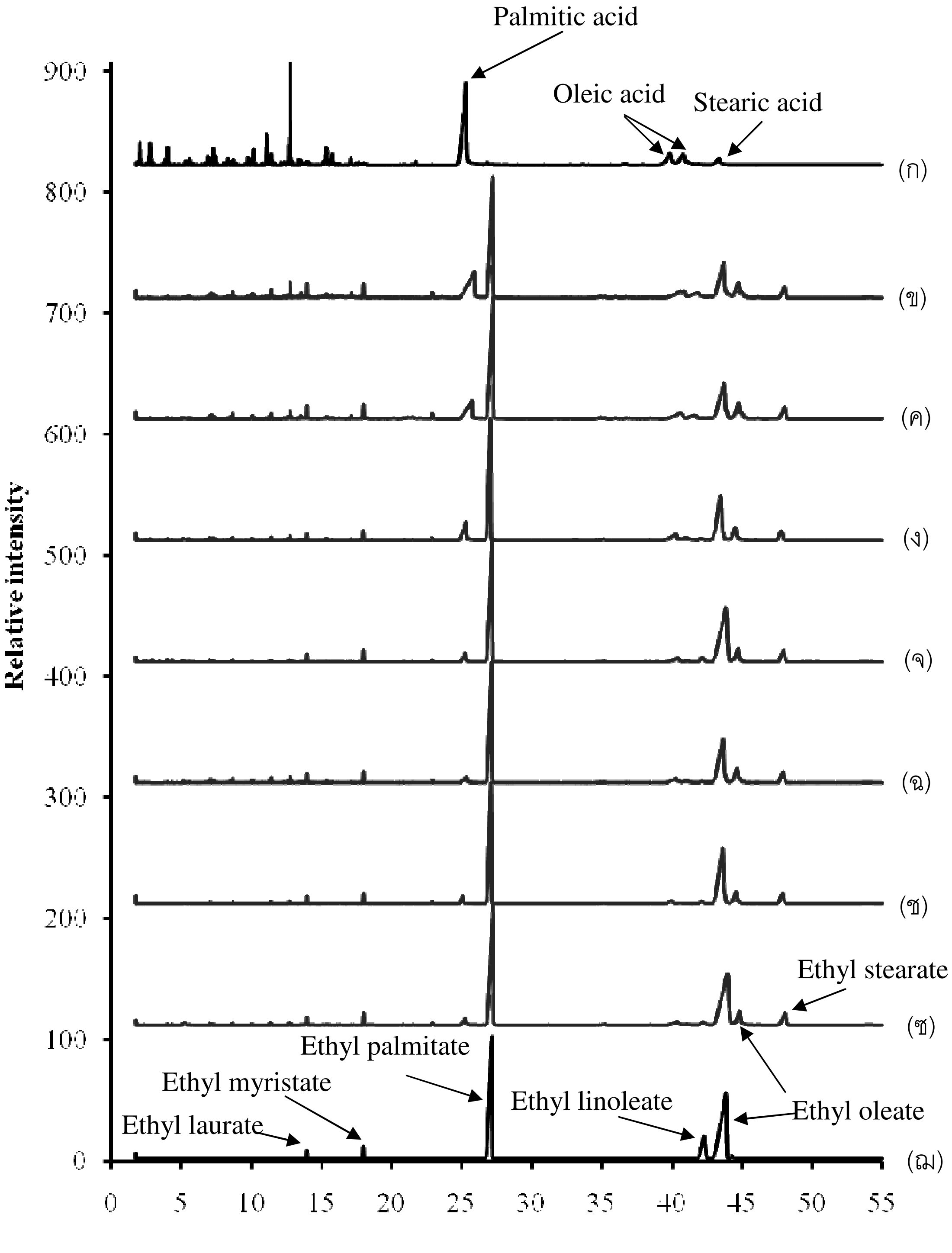
งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยทำการทดลองผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อปริมาตร 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร เพื่อหาอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มที่เหมาะสมตั้งแต่ 3:1 ถึง 24:1 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 นาที ทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงโดยการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดทนแรงดันสูงปริมาตร 1.2 ลิตร โดยใช้ภาวะที่เหมาะสมซึ่งได้ข้อสรุปจากการผลิตน้ำมันในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อ และนำภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวมาประเมินวัฏจักรชีวิตของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม (อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 42:1) [6] การจำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพสามารถทำผ่านโปรแกรม Hysys 3.2 กำหนดกำลังการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ 100,000 ตันต่อปี นำข้อมูลปริมาณสารขาเข้า สารขาออก ของระบบผลิตภัณฑ์ รวมถึงการใช้ทรัพยากรพลังงาน และการปล่อยสารสู่อากาศ น้ำและดิน มาจัดทำบัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อม เพื่อประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมตลอดกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยโปรแกรม Simapro 7.1 จึงนำข้อมูลที่ได้จากการประเมินวัฏจักรชีวิตไปปรับปรุงกระบวนการและผลิตผลิตภัณฑ์เพื่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยที่สุด

4.1 ผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟแมสสเปกโทรมิเตอร์ (Gas chromatography-mass spectrometer, GC-MS)

การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) แสดงโครมาโทแกรมดังภาพที่ 4.1 และการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAEE) แสดงโครมาโทแกรมดังภาพที่ 4.2



ภาพที่ 4.1 โครมาโทแกรมจากเครื่อง GC-MS ของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเป็น (ก) 0:1, (ข) 3:1, (ค) 6:1, (ง) 9:1, (จ) 12:1, (ฉ) 15:1 และ (ช) 18:1, รวมถึง (ซ) ตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) โดยข้อมูลที่แสดงมาจากการทำซ้ำ 2 ครั้ง



ภาพที่ 4.2 โครมาโทแกรมจากเครื่อง GC-MS ของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเป็น (ก) 0:1, (ข) 6:1, (ค) 9:1, (ง) 12:1, (จ) 15:1, (ฉ) 18:1, (ช) 21:1 และ (ซ) 24:1 รวมถึง (ฌ) ตัวอย่างเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAEE) โดยข้อมูลที่แสดงมาจากการทำซ้ำ 2 ครั้ง

ภาพที่ 4.1ก และ 4.2ก แสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มซึ่งไม่ได้เติมแอลกอฮอล์ ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล พบว่าผลิตภัณฑ์มีกรดไขมันเป็นองค์ประกอบหลัก ได้แก่กรดปาล์มิติก (Palmitic acid) กรดโอเลอิก (Oleic acid) และกรดสเตริก (Stearic acid) นอกจากนี้ยังพบอีกว่าผลิตภัณฑ์จากน้ำมันปาล์มมีองค์ประกอบเป็นไฮโดรคาร์บอนที่มีขนาดเล็กจำนวนมากปรากฏที่ retention time น้อยกว่า 15 นาที แสดงว่าน้ำมันปาล์มมีการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อน (Thermal cracking) ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

เมื่อพิจารณาภาพที่ 4.1ซ องค์ประกอบในเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันมาตรฐานที่ได้รับจากสถาบันวิจัยและเทคโนโลยีบริษัท ปตท. จำกัด (มหาชน) ได้แก่เมทิลปาล์มิเตต (Methyl palmitate) เมทิลโอลิเอต (Methyl oleate) เมทิลสเตเรต (Methyl stearate) เมทิลลิโนลิเอต (Methyl linoliate) เมทิลเมอริสเตต (Methyl myristate)และเมทิลลอเรต (Methyl laulate) ภาพที่ 4.1ข ถึง 4.1ซ แสดงโครมาโทแกรมของเชื้อเพลิงชีวภาพผลิตจากเมทานอลกับน้ำมันปาล์มด้วยอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มตั้งแต่ 3:1 ถึง18:1 ตามลำดับ พบว่าองค์ประกอบหลักของเชื้อเพลิงชีวภาพมีองค์ประกอบเหมือนกับเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) และภาพที่ 4.2ฌ องค์ประกอบของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ผลิตจากเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่เอทิลปาล์มิเตต (Ethyl palmitate) เอทิลโอลิเอต (Ethyl oleate) เอทิลสเตเรต (Ethyl stearate) เอทิลลิโนลิเอต (Ethyl linoliate) เอทิลเมอริสเตต (Ethyl myristate) และเอทิลลอเรต (Ethyl laulate) ภาพที่ 4.2ข ถึง 4.2ซ แสดงโครมาโทแกรมของเชื้อเพลิงชีวภาพผลิตจากเอทานอลกับน้ำมันปาล์มด้วยอัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มตั้งแต่ 6:1 ถึง 24:1 ตามลำดับ พบว่าองค์ประกอบหลักเหมือนกับเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAEE) เนื่องจากโครมาโทแกรมของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตขึ้นจากเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ตรวจพบแอลคิลเอสเทอร์หลายชนิดเป็นองค์ประกอบหลักในผลิตภัณฑ์ซึ่งอาจเกิดจากน้ำมันปาล์มหรือไตรกลีเซอไรด์เกิดการแตกตัวทางความร้อนและทำปฏิกิริยาต่อกับแอลกอฮอล์ในภาวะเหนือวิกฤต เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ และ/ หรือเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมัน เป็นปฏิกิริยาหลัก ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล อย่างไรก็ตามพบว่าพื้นที่ใต้กราฟของกรดไขมันที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ได้แก่กรดปาล์มิติก กรดโอเลอิก และกรดสเตริก เป็นต้น มีค่าลดลงในภาพ 4.1ข ถึง 4.1ซ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลมากขึ้น หรือภาพ 4.2ข ถึง 4.2ซ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลเอทานอลมากขึ้น แสดงให้เห็นว่าแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอาจผลิตขึ้นจากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันได้

พร้อมกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และไตรกลีเซอไรด์เกิดการแตกตัวทางความร้อนเป็นกรดไขมันต่างๆ

พีคขนาดเล็กซึ่งขึ้นที่เวลาน้อยกว่า 15 นาที ทั้งในปฏิกิริยาของเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต และเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต (ภาพที่ 4.1 และ 4.2) แสดงให้เห็นว่าเชื้อเพลิงชีวภาพมีสารองค์ประกอบขนาดเล็กเกิดขึ้น และทำให้ทราบว่าการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส นอกจากการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันแล้ว ยังมีปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดขึ้นพร้อมๆกันด้วย เช่น ปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อนของกรดไขมันไม่อิ่มตัว เป็นต้น กรดไขมันที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์แสดงถึงปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ ที่เกิดขึ้น เช่น ปฏิกิริยาอีเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลกับแอลกอฮอล์ เป็นต้น แอลกอฮอล์ในระบบทั้งหมดไม่ได้ใช้ไปในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และ/หรือ ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเพียงอย่างเดียว แต่เป็นไปได้ว่าแอลกอฮอล์ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาข้างเคียงด้วย ตารางที่ 4.1 สรุปปฏิกิริยาข้างเคียงที่มีโอกาสเกิดขึ้นสำหรับกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มด้วยเมทานอลหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

พีคกรดไขมันมีพื้นที่ใต้พีคค่อนข้างคงที่จนเหลือน้อยมากที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันมากกว่า 12:1 และอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันมากกว่า 18:1 นั่นแสดงให้เห็นว่าผลิตภัณฑ์มีกรดไขมันเหลืออยู่เพียงเล็กน้อย จึงสามารถสรุปได้ว่าที่อัตราส่วนดังกล่าวมีค่าเหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ ยิ่งไปกว่านั้นแล้วพบว่าองค์ประกอบของกรดไขมันที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์จะส่งผลถึงปัญหาด้านการกัดกร่อนถ้านำผลิตภัณฑ์ไปใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง ซึ่งค่าความเป็นกรดควรอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานสากลสำหรับไบโอดีเซล ดังนั้นต้องมีการทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิง เช่น ค่าความเป็นกรดและการทดสอบการกัดกร่อนของทองแดง ซึ่งจะกล่าวในหัวข้อ 4.4 ต่อไป

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการแตกตัวทางความร้อนของกรดไขมันไม่อิ่มตัวและปฏิกิริยาอีเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอลจะได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็ก ซึ่งเป็นการเพิ่มองค์ประกอบส่วนเบาของน้ำมัน (แก๊สโซลีน และเคโรซีน) แสดงรายละเอียดในผลการวิเคราะห์จากเครื่อง Distillation Gas Chromatograph (หัวข้อ 4.2) และผลการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันเช่น ความหนาแน่น ความหนืด ค่าการไหลเท และจุดวาบไฟของน้ำมัน

ตารางที่ 4.1 ปฏิกิริยาข้างเคียงที่มีโอกาสเกิดขึ้นในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ ณ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล

ปฏิกิริยาข้างเคียงที่มีโอกาสเกิดขึ้น	ผลที่เกิดขึ้น
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ (Hydrolysis of triglyceride)	พบพีคของกรดไขมันเช่น กรดปาล์มิติก ที่เวลา 25 นาที กรดโอเลอิกที่เวลา 40 และ 41 นาที และกรดลิโนเลอิกที่เวลา 43 นาที
การแตกตัวทางความร้อนของกรดไขมันไม่อิ่มตัว (Thermal cracking of unsaturated fatty acids)	พบพีคเมทิลลิโนลิเอต (Methyl linoleate) ใน FAME ที่เวลา 34 นาที แต่เชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตขึ้นไม่พบพีคดังกล่าวแสดงว่าผลิตภัณฑ์เกิดการแตกตัวทางความร้อนของเมทิลลิโนลิเอตที่ตำแหน่งพันธะคู่ไปเป็นสารชนิดอื่น ดังเช่นสารไฮโดรคาร์บอนประเภทแอลเคนและแอลคีน (C7, C9, C11, C13 และ C14) ที่ตรวจพบในเชื้อเพลิงชีวภาพ
ปฏิกิริยาอีเทอริฟิเคชันของกลีเซอรอล (Etherification of glycerol)	พบสารประกอบอีเทอร์โมเลกุลขนาดเล็ก (C2-C3) เช่น ไดออล(diols) และเมท็อกซีไดออล (methoxy diols) เป็นต้น ในเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา
ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของกรดโอเลอิกและเมทิลโอลิเอต (Isomerization of oleic acid and methyl oleate)	ตรวจพบพีคของเมทิลโอลิเอตที่เป็นไอโซเมอร์กันได้แก่ methyl 8-octadecenoate และ methyl 9-octadecenoate ที่เวลา 35.4 และ 36.0 นาที ตามลำดับ ในเชื้อเพลิงชีวภาพ แต่ในน้ำมันไบโอดีเซลตัวอย่าง (FAME) พบพีคเมทิลโอลิเอตเพียงพีคเดียว
ปฏิกิริยาดีคาร์บอกซีเลชันของกรดไขมัน (Decarboxylation of fatty acid)	พบ n-Heptadecane (C17) และ carbon dioxide ในเชื้อเพลิงชีวภาพ และในผลิตภัณฑ์ส่วนที่เป็นแก๊ส

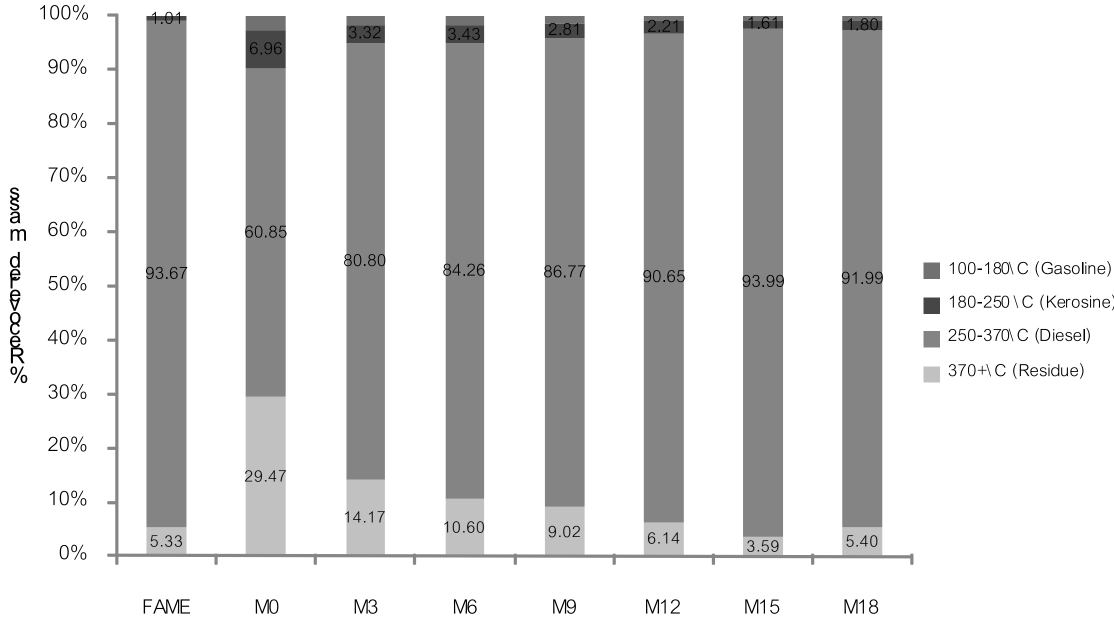
4.2 ผลการวิเคราะห์การหาช่วงจุดเดือดการกลั่นของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟจำลองการกลั่น (Distillation Gas Chromatograph, DGC)

ผลการวิเคราะห์ช่วงจุดเดือดของตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ตัวอย่างเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตขึ้นจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต หรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตจากอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล แสดงในภาพที่ 4.3 (ก) และ (ข) ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์พบว่าผลิตภัณฑ์จากน้ำมันปาล์มที่ไม่ได้เติมแอลกอฮอล์ (M0 และ E0) นั้น มีช่วงจุดเดือดการกลั่นอยู่ในองค์ประกอบของดีเซลเป็นส่วนใหญ่ร้อยละ 61 โดยดีเซลมีองค์ประกอบของคาร์บอนตั้งแต่ C_{14}-C_{18} องค์ประกอบรองลงมาคือกากน้ำมัน (Residue) ร้อยละ 29.47 และพบว่าผลิตภัณฑ์มีส่วนของแก๊สโซลีนและเคโรซีนเป็นองค์ประกอบอีกด้วย แต่มีปริมาณเล็กน้อย เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองจากเครื่อง GC-MS จะเห็นว่าองค์ประกอบส่วนใหญ่น่าจะเป็นพวกกรดไขมันซึ่งมีคาร์บอนอยู่ในช่วงดีเซล ส่วนพวกแก๊สโซลีนและเคโรซีนน่าจะเป็นพวกไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กๆ ที่เกิดจากปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อน

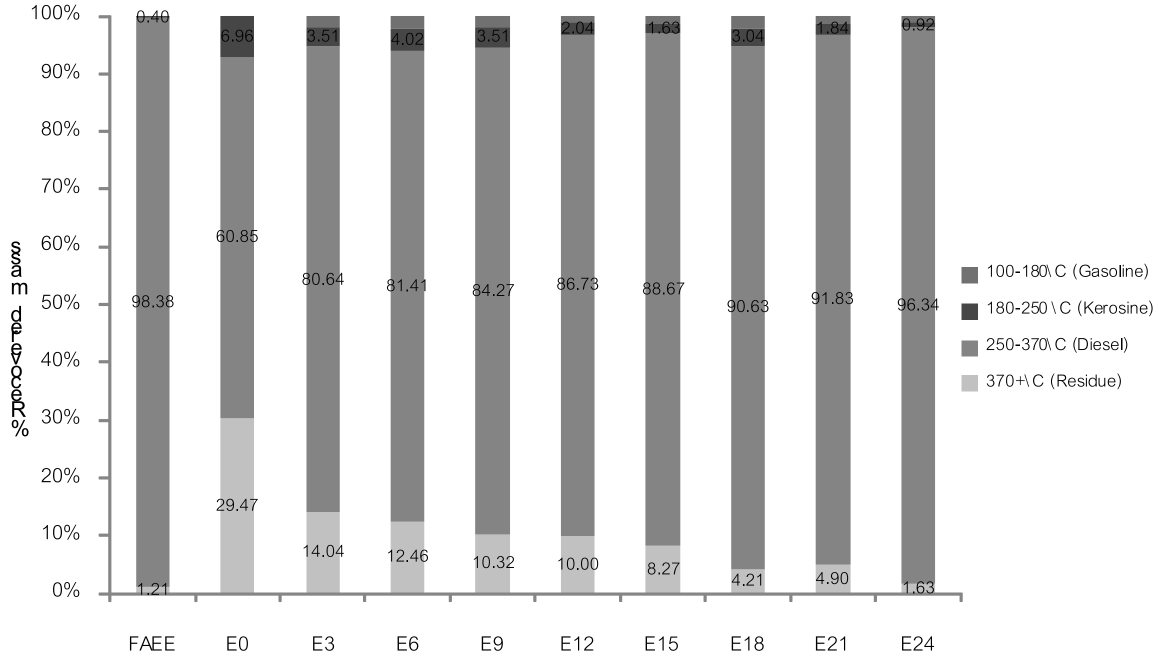
เมื่อพิจารณาเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตขึ้นจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มตั้งแต่ 3:1 ถึง 18:1 พบว่ามีองค์ประกอบของดีเซลเป็นองค์ประกอบหลัก และการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มมากขึ้นทำให้องค์ประกอบในส่วนดีเซลมีค่าเพิ่มมากขึ้นด้วย แต่องค์ประกอบส่วนกากน้ำมันมีค่าลดลง นอกจากนี้ยังพบส่วนแก๊สโซลีนและเคโรซีนเล็กน้อย โดยองค์ประกอบของดีเซลมีอยู่ประมาณร้อยละ 80 ขึ้นไป จนถึงประมาณร้อยละ 90 ปริมาณดีเซลและกากน้ำมันมีค่าเริ่มคงที่เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1 ขึ้นไป นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองจากเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันตัวอย่าง พบว่ามีองค์ประกอบดีเซลเป็นองค์ประกอบประมาณร้อยละ 94 และกากน้ำมันร้อยละ 5

สำหรับเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตขึ้นจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันตั้งแต่ 3:1 ถึง 24:1 พบว่าให้ผลมีแนวโน้มเช่นเดียวกับการใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น กล่าวคือมีดีเซลเป็นองค์ประกอบหลัก และการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันมากขึ้นทำให้องค์ประกอบดีเซลเพิ่มมากขึ้นแต่กากน้ำมันมีองค์ประกอบลดลงและมีค่าเริ่มคงที่เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมัน 18:1 เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองจากเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันตัวอย่าง พบว่าเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันตัวอย่างมีองค์ประกอบดีเซลร้อยละ 98 ส่วนองค์ประกอบอื่นๆ มีน้อยมาก

(ก)



(ข)



ภาพที่ 4.3 การจำลองจุดเดือดการกลั่นของเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มใน (ก) เมทานอลภาวะเหนือวิกฤต และ (ข) เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล สำหรับเมทานอล (M) หรือเอทานอล (E) ที่อัตราส่วนโดยโมลเป็น 0:1, 3:1, 6:1, 9:1, 12:1, 15:1, 18:1, 21:1 และ 24:1 รวมถึงตัวอย่างเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) และเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAEE) โดยข้อมูลที่แสดงเป็นค่าเฉลี่ยและทำซ้ำ 2 ครั้ง

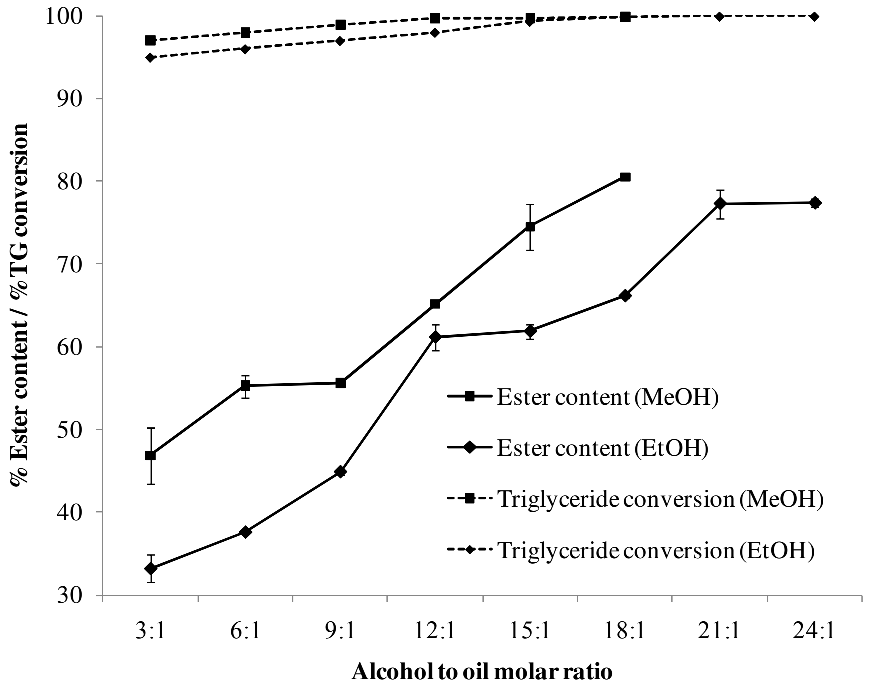
ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาที่ภาวะ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล พบว่ามีองค์ประกอบหลักเป็นดีเซล การนำเชื้อเพลิงชีวภาพมาใช้งานทางด้านเชื้อเพลิงจึงเหมาะสมกับเครื่องยนต์ประเภทดีเซล แต่สำหรับองค์ประกอบในส่วนแก๊สโซลีนและเคโรซีนที่ตรวจพบปริมาณเล็กน้อยนั้น น่าจะเป็นสารไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กหลายชนิดที่อาจมีส่วนช่วยในการปรับปรุงสมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพได้ เช่น ค่าสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow properties) และค่าความหนืด (Viscosity) เป็นต้น แต่องค์ประกอบส่วนเบาเหล่านี้จะส่งผลทำให้จุดวาบไฟ (Flash point) มีค่าลดลง เนื่องจากไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลเล็กมีความสามารถในการติดไฟที่อุณหภูมิสูงได้ดี

4.3 ผลการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ และร้อยละการเปลี่ยนเป็นของไตรกลีเซอไรด์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas Chromatograph, GC)

ร้อยละเอสเทอร์ที่เป็นองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ และร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์ที่อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มที่แตกต่างกันแสดงในภาพที่ 4.4 ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพภาวะ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัลและเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มจาก 3:1 ถึง 24:1 ส่งผลให้ร้อยละเอสเทอร์ที่เป็นองค์ประกอบในเชื้อเพลิงชีวภาพมีค่าเพิ่มมากขึ้น เมื่อพิจารณาเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตพบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 3:1 มีเมทิลเอสเทอร์น้อยสุดร้อยละ 46.9 แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลไปจนถึง 18:1 จะมีเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 80.5 ส่วนเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 3:1 มีเอทิลเอสเทอร์น้อยสุดร้อยละ 33.2 และเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลไปถึง 24:1 จะมีเอทิลเอสเทอร์ร้อยละ 77.4 เมื่อนำมาเปรียบเทียบกันระหว่างเชื้อเพลิงชีวภาพจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนเดียวกัน จะพบว่าร้อยละเอสเทอร์ของเอทานอลน้อยกว่าของเมทานอลในทุกๆอัตราส่วนโดยโมล แสดงว่าในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตต้องใช้ปริมาณเอทานอลในการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์มากกว่าการใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น ซึ่งโดยทั่วไปการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันหรือปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันจะเกิดขึ้นเมื่อถึงภาวะที่แอลกอฮอล์เป็นของไหลเหนือวิกฤต แอลกอฮอล์จะมีสมบัติในการเป็นตัวทำละลายมากขึ้น จึงสามารถรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมันปาล์มได้ดี และเกิดปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์ขึ้นได้ ดังนั้นความสามารถในการละลายของตัวถูกละลายในตัวทำละลายจึงมีความสำคัญเพราะมีส่วนช่วย

ผลักดันให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างกันมากขึ้น ส่วนชนิดของแอลกอฮอล์จะเห็นว่าเอทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างใหญ่กว่าเมทานอล จึงเป็นไปได้ว่าความสามารถในการละลายหรือแทรกซึมเข้าไปในน้ำมันจึงน้อยกว่า ทำให้ร้อยละเอสเทอร์ของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากเอทานอลมีค่าน้อยกว่าร้อยละเอสเทอร์ของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากเมทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันเท่ากัน

สำหรับค่าร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride conversion) พบว่าร้อยละการเปลี่ยนสมบูรณ์ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันสูงกว่า 12:1 สำหรับในระบบเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตและที่อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันสูงกว่า 15:1 สำหรับในระบบเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งทั้งสองระบบมีค่าร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์ได้มากกว่าร้อยละ 99



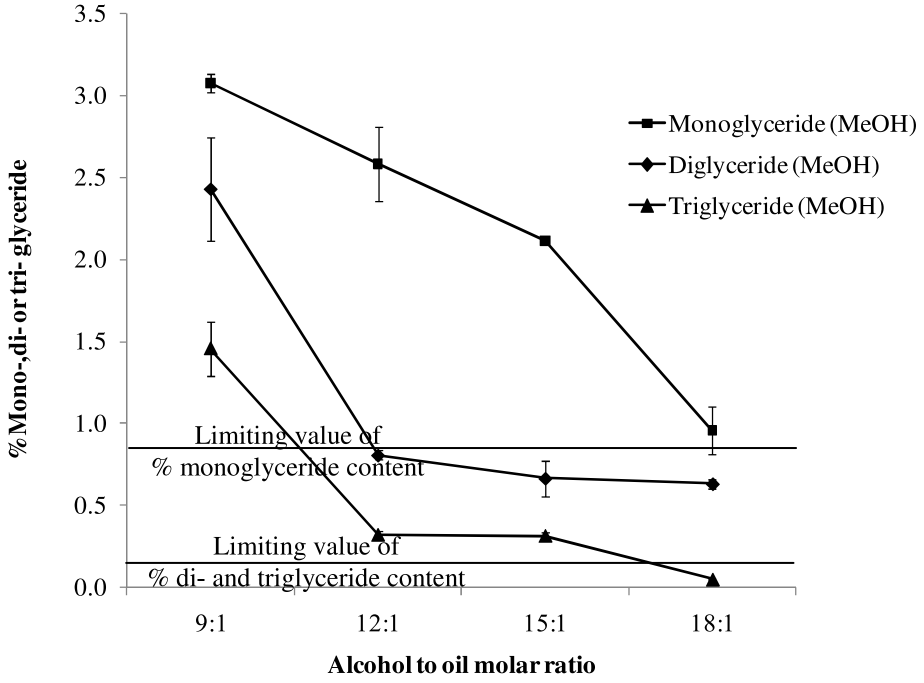
ภาพที่ 4.4 ร้อยละองค์ประกอบเอสเทอร์ และร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์ของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันตั้งแต่ 3:1 ถึง 24:1 :ข้อมูลแสดงค่าเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ 2 ตัวอย่างต่อ 1 อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน และการเบี่ยงเบนค่ามาตรฐาน (standard deviation) มีค่า ±1 (Kruskall-Wallis; Mann-Whitney U test with Holm's correction)

การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงชีวภาพจากแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล เพื่อศึกษาการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์ สามารถหาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ตามมาตรฐาน EN14105 แสดงในภาพ 4.5 (ก) และ (ข) โดยภาพ (ก) เชื้อเพลิงชีวภาพจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มตั้งแต่ 9:1 ถึง 18:1 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มขึ้น ทำให้ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ทั้งหมดมีค่าลดลง ซึ่งไตรกลีเซอไรด์มีปริมาณน้อยสุดจนมีค่าเข้าใกล้ 0 เนื่องจากในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจะเกิดเป็นขั้นตอนย่อยๆและปฏิกิริยาที่เกิดผันกลับได้ ปฏิกิริยาเปลี่ยนจากไตรกลีเซอไรด์เป็นไดกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์เป็นกลีเซอรอล ในที่สุดในแต่ละขั้นจะมีเมทิลเอสเทอร์ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์ สำหรับภาพ (ข) แสดงเชื้อเพลิงชีวภาพจากเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มตั้งแต่ 15:1 ถึง 24:1 ให้ผลเช่นเดียวกันกับเชื้อเพลิงชีวภาพจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

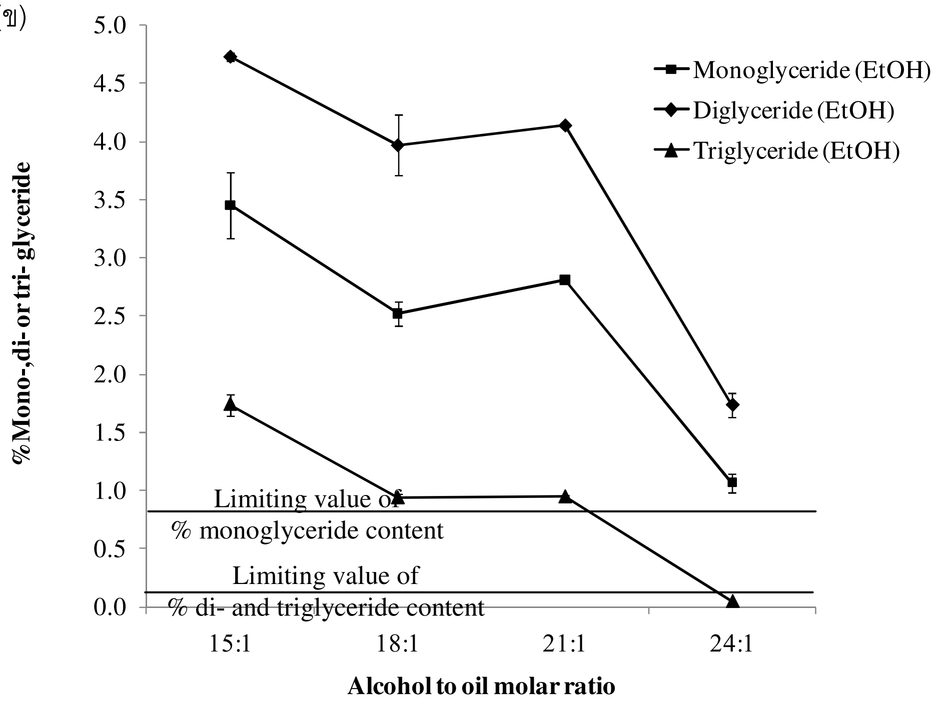
อย่างไรก็ตามร้อยละเอสเทอร์และร้อยละองค์ประกอบกลีเซอไรด์ (โมโน- และได-กลีเซอไรด์) ของเชื้อเพลิงชีวภาพยังไม่อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานสากลของไบโอดีเซล ร้อยละเอสเทอร์ในไบโอดีเซลมีกำหนดตามประกาศกรมธุรกิจพลังงานไม่ต่ำกว่าร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก ส่วนร้อยละองค์ประกอบของโมโนกลีเซอไรด์มีค่าไม่เกินร้อยละ 0.8 โดยน้ำหนัก ร้อยละองค์ประกอบของได- และไตร- กลีเซอไรด์มีค่าไม่เกินร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก การที่เชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากทั้งเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตมีร้อยละเอสเทอร์เป็นองค์ประกอบอยู่ปริมาณน้อย (ไม่เกินร้อยละ 80) ทั้งที่มีความสมบูรณ์ของการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์เป็นเพราะเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อนของกรดไขมันไม่อิ่มตัวดังได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.1 และ 4.2 การทำให้ร้อยละองค์ประกอบกลีเซอไรด์อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานสามารถทำได้ ถ้ามีการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดการเปลี่ยนโมโน- และได-กลีเซอไรด์มากขึ้น

ดังนั้นจากผลการทดลองในหัวข้อ 4.1- 4.3 ด้วยการวิเคราะห์สมบัติเชื้อเพลิงเบื้องต้นสามารถสรุปภาวะที่เหมาะสมของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อได้ และนำภาวะดังกล่าวมาศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดทนแรงดันสูงปริมาตร 1.2 ลิตร เพื่อหาสมบัติทางเชื้อเพลิงอย่างละเอียด ภาวะที่เหมาะสมสามารถสรุปได้คืออุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล และจะมีการเพิ่มเวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 30 นาที สำหรับการใช้อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันเป็น 12:1 และ 18:1 ในเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ตามลำดับ

(ก)



(ข)



ภาพที่ 4.5 ร้อยละองค์ประกอบของกลีเซอไรด์ (โมโน- , ได-, ไตร-กลีเซอไรด์) ในเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มใน (ก) เมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (ข) เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ภาวะ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล ที่อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันต่างๆ: ข้อมูลแสดงค่าเฉลี่ยของผลิตภัณฑ์ 2 ตัวอย่าง และค่าเบี่ยงเบนมาตรฐาน (standard deviation) มีค่า ±1

4.4 ผลการวิเคราะห์หาสมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพ

การวิเคราะห์หาสมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต หรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดทนแรงดันสูง ปริมาตร 1.2 ลิตร ซึ่งใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1 หรืออัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 18:1 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันไบโอดีเซลมาตรฐาน แสดงผลการวิเคราะห์ดังตารางที่ 4.2

ตารางที่ 4.2 สมบัติทางเชื้อเพลิงของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME) เอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAEE) และเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1 (M12) และเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 18:1 (E18)

Physical-chemical properties	Samples				Diesel / biodiesel
	FAME	FAEE	M12	E18	standard specification
Density at 20 °C (kg/m^3)	865	871	860	863	820 – 880 / 860 - 900
Viscosity at 40 °C (mm^2/s)	4.6	4.9	3.9	4.1	2.5 – 5.5 / 3.5 – 5.0
Flash point (°C)	>120.0	>120.0	105.0	110.5	51.5 / 120 (min)
Cetane index	56	57	57	57	45 / 51 (min)
Distillation characteristics (°C)					
IBP	187.3	190.2	146.4	136.0	Take note
50%	308.2	310.2	305.8	309.0	245.0 – 310.0
95%	310.6	313.4	358.8	360.2	370.0 (max)
FBP	501.1	503.2	533.8	537.2	Take note
Pour point (°C)	11	6	12	9	Take note
Acid value (mg KOH)	0.1	0.1	0.5	1.9	N/S / 0.5
Copper corrosion	1A	1A	1A	1A	Class 1A (max)
Free glycerin content (%)	N/D	N/D	0.04	0.05	N/S / 0.02 (max)
Total glycerin content (%)	0.11	0.18	0.21	0.24	N/S / 0.25 (max)

N/D (Not detected) คือไม่สามารถตรวจพบ และ N/S (Not specified) คือไม่ระบุไว้ในมาตรฐาน

ผลการทดสอบสมบัติทางเชื้อเพลิงของเชื้อเพลิงชีวภาพพบว่าเชื้อเพลิงชีวภาพมีลักษณะและคุณภาพส่วนใหญ่อยู่ในค่ากำหนดมาตรฐานสากลของน้ำมันดีเซลและน้ำมันไบโอดีเซล เมื่อเปรียบเทียบค่าความหนาแน่น ค่าความหนืด และจุดวาบไฟของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต หรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต เทียบกับเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันตัวอย่าง จะเห็นว่าเชื้อเพลิงชีวภาพมีค่าความหนาแน่น ค่าความหนืด และจุดวาบไฟที่น้อยกว่าเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันตัวอย่างเล็กน้อยเพราะในเชื้อเพลิงชีวภาพมีสารไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลขนาดเล็กอยู่ น้ำมันที่ความหนาแน่นมากกว่าจะให้กำลังและโอกาสที่จะเกิดควันได้มากกว่า เนื่องจากมีมวลของเชื้อเพลิงที่เผาไหม้มากกว่า สำหรับค่าความหนืดน้ำมันที่มีค่าความหนืดสูงจะมีความต้านทานการไหลมากกว่าน้ำมันที่มีค่าความหนืดต่ำ เนื่องจากการฉีดน้ำมันที่มีความหนืดสูงจะได้หยดน้ำมันมีขนาดใหญ่จนไม่สามารถเผาไหม้ได้หมด ส่วนจุดวาบไฟเป็นค่าที่บอกถึงความปลอดภัยในการเก็บรักษา นอกจากนี้พบว่าค่าดัชนีซีเทนมีค่าใกล้เคียงกันเพราะองค์ประกอบหลักของทั้ง 4 ตัวอย่าง ยังเป็นแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันอยู่ และมีค่าอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานสากลกำหนดไว้

จุดเดือดการกลั่นเริ่มต้น (Initial boiling point : IBP) ของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันตัวอย่าง และเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันตัวอย่าง คือ 187 องศาเซลเซียส และ 190 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในขณะที่จุดเดือดการกลั่นเริ่มต้นของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตคือ 147 องศาเซลเซียส และ 136 องศาเซลเซียส ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าทั้งเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากเมทานอลและเอทานอลมีจุดเดือดการกลั่นเริ่มต้นของผลิตภัณฑ์ต่ำกว่าเอสเทอร์ของกรดไขมันตัวอย่าง (187-190 องศาเซลเซียส) การที่จุดเดือดการกลั่นเริ่มต้นของเชื้อเพลิงชีวภาพมีค่าต่ำเพราะมีสารองค์ประกอบที่มีโครงสร้างโมเลกุลขนาดเล็กอยู่ในน้ำมัน ซึ่งเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาข้างเคียงของการผลิตที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล และเป็นที่น่าสังเกตว่าจุดเดือดการกลั่นเริ่มต้นมีค่าสอดคล้องกับค่าจุดวาบไฟของน้ำมันทั้ง 4 ตัวอย่าง ยิ่งไปกว่านั้นจุดเดือดการกลั่นสุดท้าย (Final boiling point : FBP) ของผลิตภัณฑ์มีค่าประมาณ 534-537 องศาเซลเซียส ค่อนข้างสูงกว่าเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันซึ่งมีค่าประมาณ 501-503 องศาเซลเซียส ค่าจุดเดือดการกลั่นสุดท้ายมีส่วนเกี่ยวข้องกับปริมาณไตรกลีเซอไรด์ที่เหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์ พิจารณาได้จากตัวอย่างผลการวิเคราะห์น้ำมันปาล์มที่ยังไม่ได้เกิดปฏิกิริยามีค่าจุดเดือดการกลั่นสุดท้ายคือ 545 องศาเซลเซียส แต่อย่างไรก็ตามเกณฑ์มาตรฐานสากลของเชื้อเพลิงดีเซล (ISO 4261 : 1993) หรือเกณฑ์มาตรฐานสากลของเชื้อเพลิงไบโอดีเซล (EN14214) ยังไม่มีค่ากำหนดถึงค่าจุดเดือดการกลั่นเริ่มต้นและค่าจุดเดือดการกลั่นสุดท้าย

เชื้อเพลิงชีวภาพทั้ง 2 ตัวอย่างมีค่าจุดไหลเทค่อนข้างสูงกว่าน้ำมันตัวอย่างไบโอดีเซลมาตรฐาน ตรงข้ามกับผลการทดลองในงานวิจัยของ Marulanda และคณะ [8, 9] ที่ทำนายว่าจุดไหลเทของผลิตภัณฑ์ควรมีค่าต่ำลง เป็นไปได้ว่าในงานวิจัยที่ศึกษานี้ สารประกอบอีเทอร์ถูกกำจัดออกไปพร้อมกับแอลกอฮอล์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา ซึ่งตรวจพบสารประเภทอีเทอร์จากการนำแอลกอฮอล์ที่ระเหยได้มาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC-MS เนื่องจากสารประกอบอีเทอร์มีค่าจุดไหลเทต่ำ ดังนั้นหากมีสารดังกล่าวอยู่ในน้ำมันผลิตภัณฑ์ก็จะส่งผลให้จุดไหลเทมีค่าต่ำ รวมถึงการลดลงของสายโซ่ที่เป็นสารไม่อิ่มตัวจากปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อนมีอิทธิพลต่อค่าจุดไหลเทของน้ำมัน

ค่าความเป็นกรดของเชื้อเพลิงชีวภาพทั้งที่ผลิตจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตมีค่าสูงกว่าไบโอดีเซลมาตรฐานทั้ง 2 ชนิด และพบว่าเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตมีค่าความเป็นกรดสูงกว่ามาตรฐานสากล EN14214 กำหนดไว้ เป็นไปได้ว่าเนื่องจากการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดทนแรงดันสูงปริมาตร 1.2 ลิตร โดยใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 30 นาที ยังไม่ใช่เวลาที่เหมาะสมสำหรับเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้เพราะเครื่องปฏิกรณ์มีอัตราการให้ความร้อนและอัตราการให้ความเย็นต่ำเทียบกับการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดท่อขนาดเล็ก ซึ่งมีการถ่ายโอนความร้อนดีกว่า ด้วยความหนาระหว่างผนังของเครื่องปฏิกรณ์กับสารผสมในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดทนแรงดันสูงทำให้เกิดความแตกต่างในการให้ความร้อนและการทำให้เย็นลงของสารผสม แต่เมื่อทดลองเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 40 นาที ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเกิดเพิ่มมากขึ้นถึงร้อยละ 12 อย่างไรก็ตามค่าความเป็นกรดในงานวิจัยนี้มีค่าลดลง 100 เท่า เมื่อเทียบกับงานวิจัยของ Lima และคณะ [60] ซึ่งใช้วิธีไพโรไลซิสน้ำมันพืชที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ถึงแม้ว่าค่าความเป็นกรดของเชื้อเพลิงชีวภาพจะมีค่าสูงกว่ามาตรฐาน แต่ผลการทดลองการกัดกร่อนของทองแดงของเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มและเมทานอลหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตยังคงอยู่ในค่ามาตรฐานการทดสอบการกัดกร่อนของทองแดง

การผลิตไบโอดีเซลจากแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตพบว่าองค์ประกอบของกลีเซอรีนอิสระ (free glycerin) มีค่าเกินกว่าค่ากำหนดของมาตรฐานไบโอดีเซล เนื่องจากความสามารถในการละลายของกลีเซอรอลในแอลคิลเอสเทอร์สูงกว่าค่าที่มาตรฐานกำหนด ดังรายงานการวิจัยของ Imahara และคณะ [61] อย่างไรก็ตามการลดกลีเซอรีนอิสระทำได้ง่ายโดยกระบวนการทำให้บริสุทธิ์แบบปราศจากน้ำ (waterless purification processes) เช่น การแลกเปลี่ยนไอออนด้วยเรซิน (ion exchange resins) การดูดซับด้วยของแข็ง (solid adsorbents) และการใช้เมมเบรนสำหรับกรอง (membrane filtration) หรือการใส่แก๊สเฉื่อยเช่นไนโตรเจนลงในปฏิกิริยา โดยวิธีการ

ดังกล่าวไม่มีความเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามพบว่าปริมาณกลีเซอรีนทั้งหมด (total glycerin) ในเชื้อเพลิงมีค่าอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซล

4.5 การทำดุลมวลของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ชนิดทนแรงดันสูง ปริมาตร 1.2 ลิตร

เพื่อเปรียบเทียบดุลมวลของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต การศึกษาจึงทำการเทียบปริมาณมวลสารตั้งต้นของการผลิตเท่ากันคือใช้น้ำมันปาล์ม 100 กิโลกรัม อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเป็น 12:1 และอัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเป็น 18:1 แล้วศึกษาปริมาณมวลสารของผลิตภัณฑ์ ซึ่งในกระบวนการผลิตนี้มีผลิตภัณฑ์ได้แก่เฟสเชื้อเพลิงชีวภาพ เฟสของกลีเซอรอลและน้ำ เฟสของแอลกอฮอล์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์แก๊ส สรุปปริมาณสารขาเข้าและขาออกดังแสดงในตารางที่ 4.3

ตารางที่ 4.3 ดุลมวลสารของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต หรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ภาวะ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล

Process	Feed (kg)		Outlet (kg)			
	Palm oil	Alcohol	Fuel phase	Alcohol phase	Glycerol + water phase	Gas phase
SCM	100.0	43.6	104.7	28.8	8.6	1.5
SCE	100.0	94.1	112.9	72.0	8.1	1.1

: ข้อมูลแสดงค่าเฉลี่ยจากเชื้อเพลิงชีวภาพ 3 ตัวอย่าง

จากตารางที่ 4.3 จะเห็นว่าการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพเมื่อใช้น้ำมันปาล์มเป็นสารตั้งต้น 100 กิโลกรัม ทำให้ผลได้เชื้อเพลิง (fuel yield) มากขึ้นมีค่าร้อยละ 4.7 และร้อยละ 12.9 สำหรับเชื้อเพลิงชีวภาพจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต และเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ตามลำดับ อย่างไรก็ตามการเพิ่มขึ้นของผลได้เชื้อเพลิงสำหรับเชื้อเพลิงชีวภาพจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตมีค่าน้อยกว่าในงานวิจัยของ Marulanda และคณะ [9] ซึ่งมีค่าเพิ่มขึ้นร้อยละ 10 นอกจากนี้พบว่าน้ำหนักของแอลกอฮอล์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา (alcohol phase) และเฟสของกลีเซอรอล (glycerol phase) มีมวลสารต่ำกว่าค่าทางทฤษฎี เนื่องจากมีการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงของแอลกอฮอล์และกลีเซอรอลขึ้น การทดลองในเครื่องปฏิกรณ์ต่อเนื่องชนิดท่อตามรายงานการวิจัยของ Marulanda พบว่าไม่มีการสูญเสียผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สเกิดขึ้น โดยมวลแก๊สที่กล่าวถึงในงานวิจัยนี้ได้มาจากการทำดุลมวลสารขาเข้าและสารขาออก การเกิดผลิตภัณฑ์แก๊สอาจเป็นเพราะเวลาในการทำปฏิกิริยามากเกินไป องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สส่วนใหญ่จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟคือแก๊สมีเทน แก๊สอีเทน และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์

4.6 การจำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต

การจำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต แบ่งกรณีศึกษาออกเป็น 4 กรณี คือ

- กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต แบบดั้งเดิม (ภาวะ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 42:1)
- กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต แบบใหม่ (ภาวะ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1)
- กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต แบบดั้งเดิม (ภาวะ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 42:1)
- กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต แบบใหม่ (ภาวะ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 18:1)

ทั้งนี้การจำลองกระบวนการมีประโยชน์สำหรับการจัดทำบัญชีรายการสารและพลังงาน เพื่อนำข้อมูลต่างๆ มาเปรียบเทียบผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมที่เกิดขึ้นตลอดวัฏจักรชีวิตของกระบวนการผลิต ในการพัฒนาการจำลองกระบวนการจำเป็นต้องอธิบายถึงสารต่างๆในกระบวนการ การเลือกแบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamic model) การเลือกยูนิตสำหรับใช้ดำเนินงาน การเลือกภาวะในการดำเนินงานของยูนิตต่างๆ เช่น อัตราการไหลของสาร อุณหภูมิ ความดัน หรือ องค์ประกอบที่เกี่ยวข้องกับสายกระแส เป็นต้น และการอธิบายถึงความสามารถในการผลิตผลิตภัณฑ์

โดยทั้ง 4 กรณีมีกำลังการผลิตที่เท่ากันคือ โรงงานสามารถผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพได้ 100,000 ตันต่อปี ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ใช้ไตรโอเลอิน (Triolein) ไตรลิโนเลอิน (Trilinolein) และกรดโอเลอิก (Oleic acid) สมมติให้เป็นตัวแทนของน้ำมันปาล์มที่ใช้ผลิตเป็นสารตั้งต้น โดยมีองค์ประกอบของไตรโอเลอินร้อยละ 85 โดยน้ำหนัก ไตรลิโนเลอินร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และกรดโอเลอิกร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ในการอธิบายถึงข้อมูลของสารบางชนิดซึ่งไม่มีอยู่ในฐานข้อมูลของโปรแกรม Hysys 3.2 ดังนั้นหากต้องการเพิ่มสารชนิดนั้นเข้าไปเป็นสารในระบบต้องใช้ฟังก์ชันการทำงาน “Hypothetical Manager” เพื่อระบุค่าสมบัติทางกายภาพของสารนั้นเช่น น้ำหนักโมเลกุล จุดเดือดปกติ (normal boiling point) และค่าความหนาแน่น รวมถึงการอธิบายโครงสร้างของสาร และสมบัติของสารที่ภาวะเหนือวิกฤต เช่นอุณหภูมิ ความดัน และปริมาตร เป็นต้น จะเห็นได้ว่าไตรโอเลอินและไตรลิโนเลอินไม่มีข้อมูลสารอยู่ในฐานข้อมูลโปรแกรม จึงจำเป็นต้องมีการกำหนดค่าต่างๆในฟังก์ชัน Hypothetical Manager โดยใช้ข้อมูลจากงานวิจัยของ Garcia และคณะ [62] ดังตารางที่ 4.4

เมทานอลที่ใช้ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพเป็นเมทานอลผลิตจากแก๊สสังเคราะห์ที่ได้จากชีวมวล มีร้อยละของไบโอเมทานอล 99.5 โดยน้ำหนัก ส่วนเอทานอลผลิตขึ้นจากกระบวนการหมักของโมลาส (Molasses) ได้มาจากอ้อย มีร้อยละของไบโอเอทานอล 95 โดยน้ำหนัก เนื่องจากเมทานอลหรือเอทานอลเป็นสารที่มีอยู่ในฐานข้อมูลของโปรแกรม Simapro®7.1 อยู่แล้ว จึงไม่ต้องมีการกำหนดค่าสมบัติต่างๆ

ตารางที่ 4.4 สมบัติที่ภาวะเหนือวิกฤตและโครงสร้างที่ใช้ในฟังก์ชัน UNIFAC ของสารต่างๆ [62]

Component	T_b (K)[a]	T_c (K)[a]	P_c (kPa)[a]	V_c (m3/kmol)[a]	ω	Functional group structure
Triolein	822.5	943.2	322.43	3.25	0.565	$(CH_3)_3(CH_2)_{41}CH(CH{=}CH)_3(CH_2COO)_3$
Trilinolein	820.9	942.8	321.99	3.21	4.599	$(CH_3)_3(CH_2)_{35}CH(CH{=}CH)_6(CH_2COO)_3$
Tripalmitin	804.6	923.3	366.87	2.94	3.394	$(CH_3)_3(CH_2)_{41}CH(CH_2COO)_3$
Tristearin	825.5	945.1	328.36	3.29	6.806	$(CH_3)_3(CH_2)_{47}CH(CH_2COO)_3$

Tb; normal boiling point ,Tc; critical temperature, Pc; critical pressure,

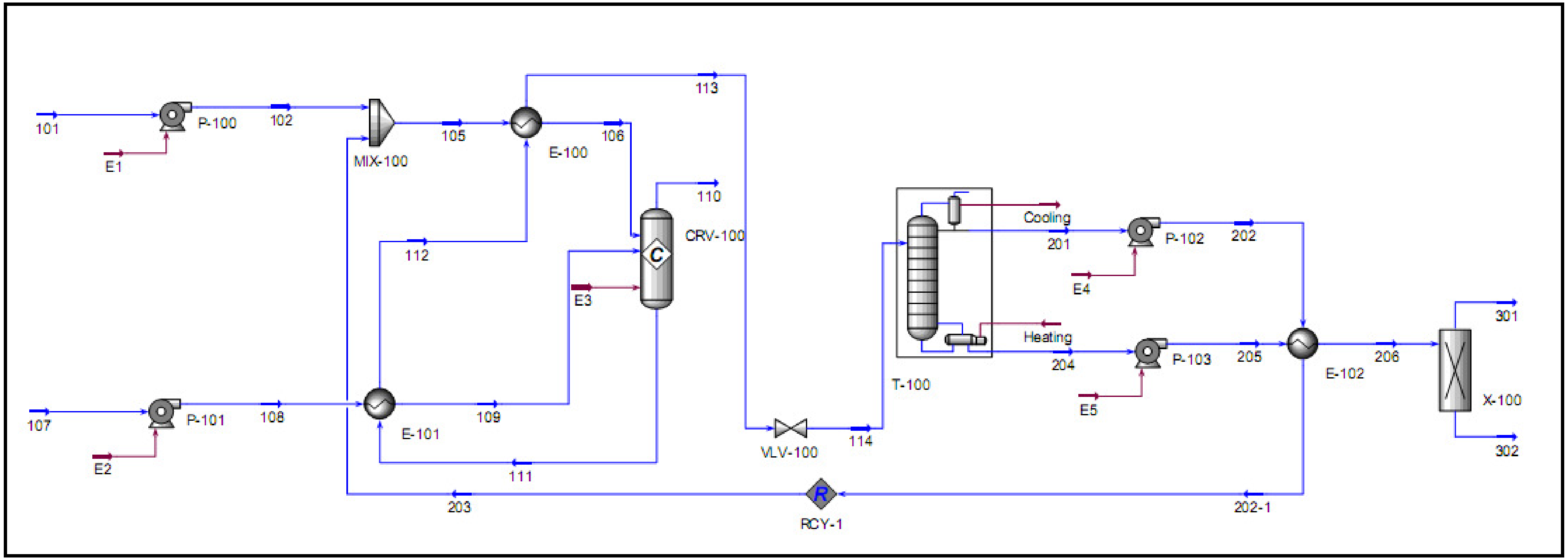
Vc; critical molar volume, ω; acentric factor.

[a] Properties estimated using Gani method

แบบจำลองทางเทอร์โมไดนามิกส์ที่ใช้ศึกษาในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพคือ UNIQUAC MODELS เนื่องจากสารที่มีในกระบวนการผลิตเช่นเมทานอล เอทานอลและกลีเซอรอล เป็นต้น เป็นสารที่มีความเป็นขั้วสูง โมเดลนี้จึงมีความเหมาะสมในการเลือกมาใช้งานสำหรับการคำนวณ ขั้นตอนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพมีการเลือกใช้หน่วยการทำงานและมีการเชื่อมต่อของหน่วยการทำงานให้มีความเหมาะสม โดยในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพทั้ง 4 กรณี มีหน่วยการทำงานดังต่อไปนี้ คือ เครื่องปฏิกรณ์ หอกลั่น ปั๊ม เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน หน่วยการรีไซเคิลแอลกอฮอล์ และหน่วยการแยกสารผลิตภัณฑ์ เป็นต้น ภาวะของหน่วยการทำงานต่างๆ แสดงรายละเอียดดังต่อไปนี้

4.6.1 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม

แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมแสดงดังภาพที่ 4.6 โดยแบ่งหน่วยการทำงานออกเป็น 3 หน่วยหลักๆ คือ หน่วยการทำงานที่ 1 คือการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล (CRV-100) หน่วยการทำงานที่ 2 คือการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ (T-100) และหน่วยการทำงานสุดท้ายคือการแยกไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรอล (X-100) สารตั้งต้นที่ใช้ได้แก่น้ำมันปาล์มจำลอง (ไตรโอเลอิน ไตรลิโนเลอิน และกรดโอเลอิก) และเมทานอล ซึ่งในที่นี้จะสมมติให้เมทานอลที่ใช้เป็นเมทานอลบริสุทธิ์ร้อยละ 100



ภาพที่ 4.6 แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี

- หน่วยการทำงานที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล

เมทานอลถูกป้อนเข้าสู่ระบบการผลิตตามสายกระแส 101 ด้วยอัตราการไหล 1,410 กิโลกรัมต่อชั่วโมง โดยใช้ปั๊มแรงดันสูงจากความดันบรรยากาศไปสู่ความดัน 20 เมกะพาสคัล ทำให้เพิ่มอุณหภูมิจาก 25 องศาเซลเซียส เป็น 34 องศาเซลเซียส ซึ่งเมทานอลที่ใช้เริ่มต้นนี้จะถูกส่งไปรวมกับเมทานอลที่นำกลับมาใช้ใหม่ เพื่อให้อัตราส่วนโดยโมลในการเข้าทำปฏิกิริยากับน้ำมันปาล์มเป็น 42:1 หรือมีอัตราการไหลของเมทานอลในกระแส 105 เป็น 20,850 กิโลกรัมต่อชั่วโมง จากนั้นจึงใช้เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนเพื่ออุ่นเมทานอลสายกระแส 105 ให้ได้อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ก่อนป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ในขณะเดียวกันน้ำมันปาล์มเข้าสู่ระบบการผลิตตามสายกระแส 107 ด้วยอัตราการไหล 12,390 กิโลกรัมต่อชั่วโมง และใช้ปั๊มแรงดันสูงจากความดันบรรยากาศไปสู่ความดัน 20 เมกะพาสคัล ทำให้อุณหภูมิของน้ำมันปาล์มสูงขึ้นจาก 25 องศาเซลเซียส เป็น 43 องศาเซลเซียส จากนั้นนำน้ำมันปาล์มสายกระแส 108 ผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน (E-101) เพื่ออุ่นน้ำมันไปที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ก่อนเข้าทำปฏิกิริยา โดยภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของเครื่องปฏิกรณ์คืออุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 42:1 เครื่องปฏิกรณ์เป็นชนิดที่สามารถกำหนดค่าร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ (Conversion reactor) และมีการให้พลังงานความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ (E3) ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์สมมติให้เกิดขึ้น 4 ปฏิกิริยา ได้แก่

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรโอเลอิน และไตรลิโนเลอิน :

Triolein + 3Methanol = 3M-Oleate + Glycerol

Trilinolein + 3Methanol = 3M-Linoleate + Glycerol

ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดโอเลอิก :

Oleic acid + Methanol = M-Oleate + H_2O

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรโอเลอิน :

Triolein + 3 H_2O = 3 Oleic acid + Glycerol

ปฏิกิริยาทั้ง 4 ถือว่าเป็นปฏิกิริยาหลักที่เกิดขึ้นในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม ผลได้ผลิตภัณฑ์สามารถทำได้โดยการกำหนดค่า Conversion ในแต่ละปฏิกิริยา ให้มีความสอดคล้องกับร้อยละผลได้ในไบโอดีเซล ผลิตภัณฑ์จากเครื่องปฏิกรณ์ออกมาตามสายกระแส 110 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์แก๊สแต่เนื่องจากไม่มีแก๊สเกิดขึ้นดังนั้นจึงมีค่าอัตราการไหลเป็น 0 สำหรับสายกระแส 111 มีอัตราการไหล 33,240

กิโลกรัมต่อชั่วโมง มีองค์ประกอบสัดส่วนโดยมวลเมทานอล เมทิลโอลิเอต (M-Oleate) เมทิลลิโนลิเอต (M-Linoleate) และกลีเซอรอลเท่ากับ 0.59, 0.34, 0.04 และ 0.04 โดยประมาณ ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดถูกส่งไปแลกเปลี่ยนความร้อนกับสายกระแส 108 ของน้ำมันปาล์ม แต่สายกระแสผลิตภัณฑ์ยังคงมีความร้อนอยู่จึงนำไปแลกเปลี่ยนความร้อนต่อให้แก่เมทานอลสายกระแส 105 สุดท้ายแล้วนำสายกระแส 113 เข้าสู่หน่วยการทำงานที่ 2 ต่อไป

- หน่วยการทำงานที่ 2 การนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่

กระแส 113 ซึ่งมีความดันอยู่ 20 เมกะพาสคัล ถูกนำไปลดความดันด้วยวาล์วให้เหลือความดัน 400 กิโลพาสคัล เพื่อเตรียมเข้าสู่หอกลั่นสำหรับการกลั่นเมทานอลออกจากไบโอดีเซล หอกลั่นมีจำนวน 9 ชั้น โดยกระแสป้อนเข้าสู่ชั้นรีบอยเลอร์เพื่อให้การกลั่นเมทานอลมีความบริสุทธิ์ ความดันคอนเดนเซอร์และรีบอยเลอร์เท่ากับ 20 และ 50 กิโลพาสคัล ตามลำดับ ภายใต้ความดันสูญญากาศ เพื่อป้องกันการเกิดการสลายตัวของผลิตภัณฑ์ อัตราส่วนป้อนกลับของผลิตภัณฑ์ (reflux ratio) 3.5 และกระแสขาออกจากคอนเดนเซอร์มีปริมาณ 19,440 กิโลกรัมต่อชั่วโมง มีสัดส่วนโดยมวลของเมทานอลเท่ากับ 1 เมทานอลถูกเพิ่มความดันเป็น 20 เมกะพาสคัล และแลกเปลี่ยนความร้อนกับสายกระแส 205 เพื่อส่งเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาของสายกระแส 203 ไปรวมกับเมทานอลขาเข้า 102 โดยมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นก่อน ซึ่งเมทานอลมีอุณหภูมิเพิ่มจาก 38 องศาเซลเซียสไปเป็น 84 องศาเซลเซียส ส่วนผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นมีอุณหภูมิลดลงจาก 181 องศาเซลเซียส เป็น 75 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นถูกเพิ่มความดันให้เป็นความดันบรรยากาศ 100 กิโลพาสคัล และส่งไปยังหน่วยการทำงานที่ 3 ต่อไป

- หน่วยการทำงานที่ 3 การแยกไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรอล

ผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นมีองค์ประกอบสัดส่วนโดยมวลเมทิลโอลิเอต 0.81 เมทิลลิโนลิเอต 0.09 และกลีเซอรอล 0.09 โดยประมาณ ดังนั้นจึงนำผลิตภัณฑ์ดังกล่าวมาแยกด้วยเครื่องแยก (Splitter) อาศัยหลักการแยกโดยใช้แรงโน้มถ่วง ซึ่งกลีเซอรอลมีความหนาแน่นมากกว่าจึงอยู่ด้านล่างและเป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์ปริมาณ 1,214 กิโลกรัมต่อชั่วโมง ส่วนเชื้อเพลิงชีวภาพเป็นผลิตภัณฑ์ที่ออกด้านบนโดยผลปรากฏว่าเชื้อเพลิงชีวภาพมีอัตราการไหล 12,580 กิโลกรัมต่อชั่วโมง มีสัดส่วนโดยมวลเมทิลโอลิเอต 0.89 เมทิลลิโนลิเอต 0.1 โดยประมาณ

4.6.2 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่

แผนภาพกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่แสดงดังภาพที่ 4.7 หน่วยการทำงานและสารตั้งต้นใช้เหมือนกันกับกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม

- หน่วยการทำงานที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล

เมทานอลถูกป้อนเข้าสู่ระบบการผลิตตามสายกระแส 101 ด้วยอัตราการไหล 1,410 กิโลกรัมต่อชั่วโมง โดยใช้ปั๊มแรงดันสูงจากความดันบรรยากาศไปสู่ความดัน 15 เมกะพาสคัล ทำให้เพิ่มอุณหภูมิจาก 25 องศาเซลเซียส เป็น 32 องศาเซลเซียส เมทานอลที่ใช้เริ่มต้นนี้จะถูกส่งไปรวมกับเมทานอลที่นำกลับมาใช้ใหม่ เพื่อให้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มในการเข้าทำปฏิกิริยาเป็น 12:1 หรือมีอัตราการไหลของเมทานอล 5,946 กิโลกรัมต่อชั่วโมง จากนั้นจึงใช้เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนเพื่ออุ่นเมทานอลสายกระแส 105 ให้ได้อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ก่อนป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ในขณะเดียวกันน้ำมันปาล์มเข้าสู่ระบบการผลิตตามสายกระแส 107 ด้วยอัตราการไหล 12,390 กิโลกรัมต่อชั่วโมง และใช้ปั๊มแรงดันสูงจากความดันบรรยากาศไปสู่ความดัน 15 เมกะพาสคัล ทำให้อุณหภูมิของน้ำมันปาล์มสูงขึ้นจาก 25 องศาเซลเซียส เป็น 43 องศาเซลเซียส จากนั้นนำน้ำมันปาล์มสายกระแส 108 ผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนเพื่ออุ่นน้ำมันไปที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ก่อนเข้าทำปฏิกิริยา โดยภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของเครื่องปฏิกรณ์คืออุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 12:1 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์สมมติให้เกิด 6 ปฏิกิริยา ได้แก่

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรโอเลอิน และไตรลิโนเลอิน :

Triolein + 3Methanol = 3M-Oleate + Glycerol

Trilinolein + 3Methanol = 3M-Linoleate + Glycerol

ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดโอเลอิก :

Oleic acid + Methanol = M-Oleate + H_2O

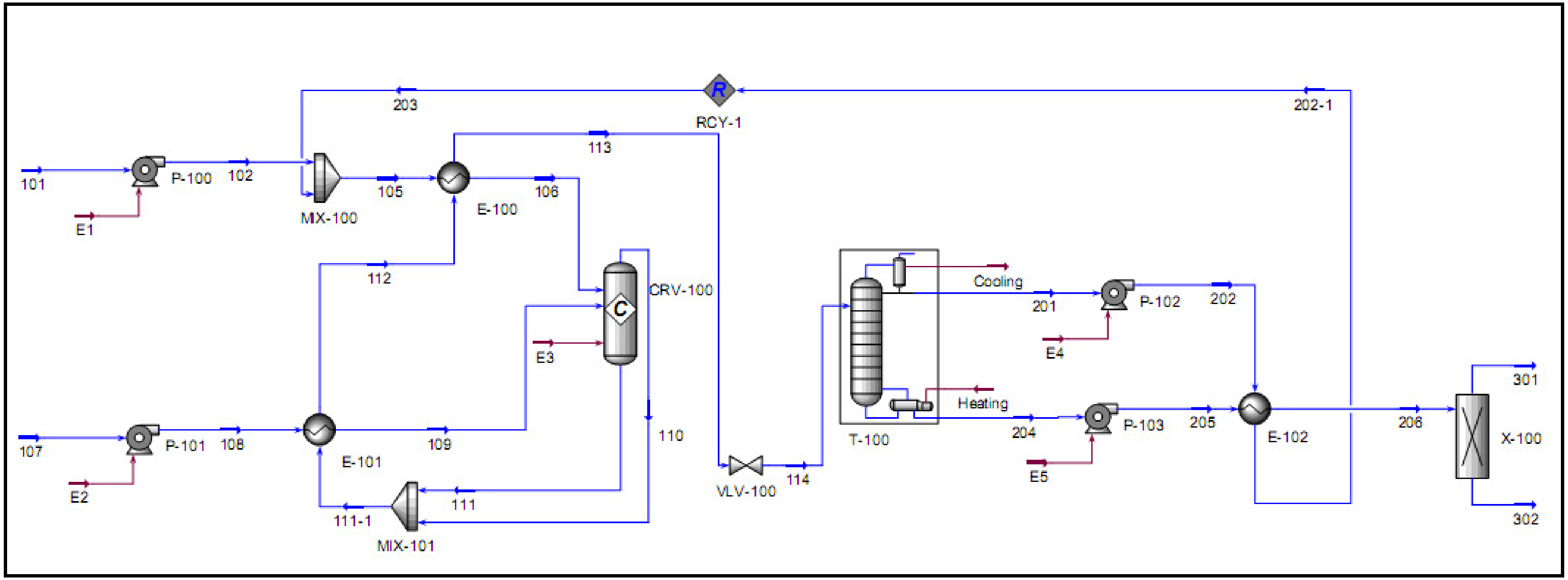
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรโอเลอิน :

Triolein + 3 H_2O *= 3 Oleic acid + Glycerol*

ปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อนของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว :

M-Oleate = M-Caprylate ($C_9H_{18}O_2$) + Decene

M-Linoleate = M-Caprylate +Decene



ภาพที่ 4.7 แผนภาพกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี

ปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นมาในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบบใหม่ คือปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อนของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว ในที่นี้คือเมทิลโอลิเอตและเมทิลลิโนลิเอตได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลแคพริเลต (M-Caprylate, C8:0) และเดคีน (Decene) ซึ่งปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อนนี้ได้มาจากผลการทดลองหาองค์ประกอบด้วยเครื่อง GC-MS และสมมติปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาตัวแทนของการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อนทั้งหมดในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบบใหม่ ผลิตภัณฑ์จากเครื่องปฏิกรณ์ออกมาตามสายกระแส 110 และ 111 โดยพบว่าสายกระแส 111 ที่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส ซึ่งได้แก่เมทานอลบริสุทธิ์ที่กลายเป็นไอ ดังนั้นจึงนำสายกระแส 111 มารวมกับสายกระแส 110 เพื่อเปลี่ยนเมทานอลที่มีสถานะเป็นไอให้เป็นของเหลว เมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์สาย 111-1 มีอัตราการไหล 18,330 กิโลกรัมต่อชั่วโมง สัดส่วนโดยมวลของเมทิลโอลิเอต 0.43 เมทิลลิโนลิเอต 0.05 เมทานอล 0.25 กลีเซอรอล 0.07 เมทิลแคพริเลต 0.1 และเดคีน 0.09 ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดถูกส่งไปยังเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน เพื่อให้ความร้อนแก่สายกระแส 108 ของน้ำมันปาล์ม แต่สายกระแสผลิตภัณฑ์ยังคงมีความร้อนอยู่จึงนำไปแลกเปลี่ยนความร้อนต่อให้แก่เมทานอลสายกระแส 105 สุดท้ายแล้วจะได้สายกระแส 113 นำเข้าสู่หน่วยการทำงานที่ 2 ต่อไป

- หน่วยการทำงานที่ 2 การนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่

กระแส 113 มีความดัน 15 เมกะพาสคัล จึงนำไปลดความดันด้วยวาล์วให้เหลือความดัน 500 กิโลพาสคัล เพื่อเตรียมเข้าสู่หอกลั่นสำหรับการกลั่นเมทานอลออกจากเชื้อเพลิงชีวภาพ หอกลั่นมีจำนวน 6 ชั้น โดยกระแสป้อนเข้าสู่ชั้นรีบอยเลอร์ ความดันคอนเดนเซอร์ 20 กิโลพาสคัล ส่วนความดันรีบอยเลอร์ 30 กิโลพาสคัล (ดำเนินงานภายใต้ความดันสูญญากาศ เพื่อป้องกันการเกิดการสลายตัวของผลิตภัณฑ์) อัตราส่วนป้อนกลับของผลิตภัณฑ์ เท่ากับ 4 และกระแสขาออกจากคอนเดนเซอร์มีปริมาณ 4,536 กิโลกรัมต่อชั่วโมง มีสัดส่วนโดยมวลของเมทานอลเป็น 1 เมทานอลถูกเพิ่มความดันเป็น 15 เมกะพาสคัล เพื่อส่งเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาของสายกระแส 203 ไปรวมกับเมทานอลขาเข้า 102 โดยมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นก่อน ซึ่งเมทานอลมีอุณหภูมิเพิ่มจาก 35 องศาเซลเซียสไปเป็น 114 องศาเซลเซียส ส่วนผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นมีอุณหภูมิลดลงจาก 142 องศาเซลเซียส เป็น 100 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นถูกเพิ่มความดันให้เป็นความดันบรรยากาศ 100 กิโลพาสคัล และส่งไปยังหน่วยการทำงานที่ 3 ต่อไป

- หน่วยการทำงานที่ 3 การแยกเชื้อเพลิงชีวภาพออกจากกลีเซอรอล

ผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นมีองค์ประกอบสัดส่วนโดยมวลเมทิลโอลิเอต 0.57 เมทิลลิโนลิเอต 0.07 กลีเซอรอล 0.09 เมทิลแคพริเลต 0.14 และเดคีน 0.12 โดยประมาณ ดังนั้นจึงนำผลิตภัณฑ์ดังกล่าวมาแยกด้วยเครื่องแยก กลีเซอรอลมีความหนาแน่นมากกว่าจึงอยู่ด้านล่างและเป็นกลีเซอรอลบริสุทธิ์อัตราการไหล 1,214 กิโลกรัมต่อชั่วโมง ส่วนเชื้อเพลิงชีวภาพเป็นผลิตภัณฑ์ที่ออกด้านบนโดยผลปรากฏว่าเชื้อเพลิงชีวภาพมีอัตราการไหล 12,580 กิโลกรัมต่อชั่วโมง มีสัดส่วนโดยมวลเมทิลโอลิเอต 0.62 เมทิลลิโนลิเอต 0.08 เมทิลแคพริเลต 0.15 และเดคีน 0.13 โดยประมาณ ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้ถูกกำหนดให้มีความสอดคล้องกับส่วนผลการทดลองนั่นเอง

4.6.3 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม

แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมแสดงดังภาพที่ 4.8 หน่วยการทำงานใช้เหมือนกันกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม แต่เปลี่ยนจากเมทานอลเป็นเอทานอลมีร้อยละของไบโอเอทานอล 95 โดยน้ำหนัก และร้อยละของน้ำ 5 โดยน้ำหนัก

- หน่วยการทำงานที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันปาล์มและเอทานอล

ขั้นตอนของกระบวนการผลิตคล้ายกับการผลิตด้วยเมทานอล แต่ภาวะในแต่ละหน่วยการทำงานเปลี่ยนไปดังต่อไปนี้ เอทานอลถูกป้อนเข้าสู่ระบบการผลิตตามสายกระแส 101 ด้วยอัตราการไหล 2,052 กิโลกรัมต่อชั่วโมง ใช้ปั๊มแรงดันสูงจากความดันบรรยากาศไปสู่ความดัน 20 เมกะพาสคัล เอทานอลที่ใช้เริ่มต้นนี้ถูกส่งไปรวมกับเอทานอลที่นำกลับมาใช้ใหม่ เพื่อให้อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันในการเข้าทำปฏิกิริยาเป็น 42:1 หรือมีอัตราการไหลของเอทานอล 30,900 กิโลกรัมต่อชั่วโมง จากนั้นจึงใช้เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนเพื่ออุ่นเอทานอลสายกระแส 105 ให้ได้อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส ก่อนป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ในขณะเดียวกันน้ำมันปาล์มเข้าสู่ระบบการผลิตตามสายกระแส 107 ด้วยอัตราการไหล 12,550 กิโลกรัมต่อชั่วโมง และใช้ปั๊มแรงดันสูงจากความดันบรรยากาศไปสู่ความดัน 20 เมกะพาสคัล ทำให้อุณหภูมิของน้ำมันปาล์มสูงขึ้นจาก 25 องศาเซลเซียส เป็น 43 องศาเซลเซียส จากนั้นนำน้ำมันปาล์มสายกระแส 108 ผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนเพื่ออุ่นน้ำมันไปที่อุณหภูมิ 240 องศาเซลเซียส ก่อนเข้าทำปฏิกิริยา โดยภาวะที่ใช้ในการ

เกิดปฏิกิริยาของเครื่องปฏิกรณ์คืออุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 42:1 สมมติให้เกิด 4 ปฏิกิริยา ได้แก่

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรโอเลอิน และไตรลิโนเลอิน :

Triolein + 3Ethanol = 3E-Oleate + Glycerol

Trilinolein + 3Ethanol = 3E-Linoleate + Glycerol

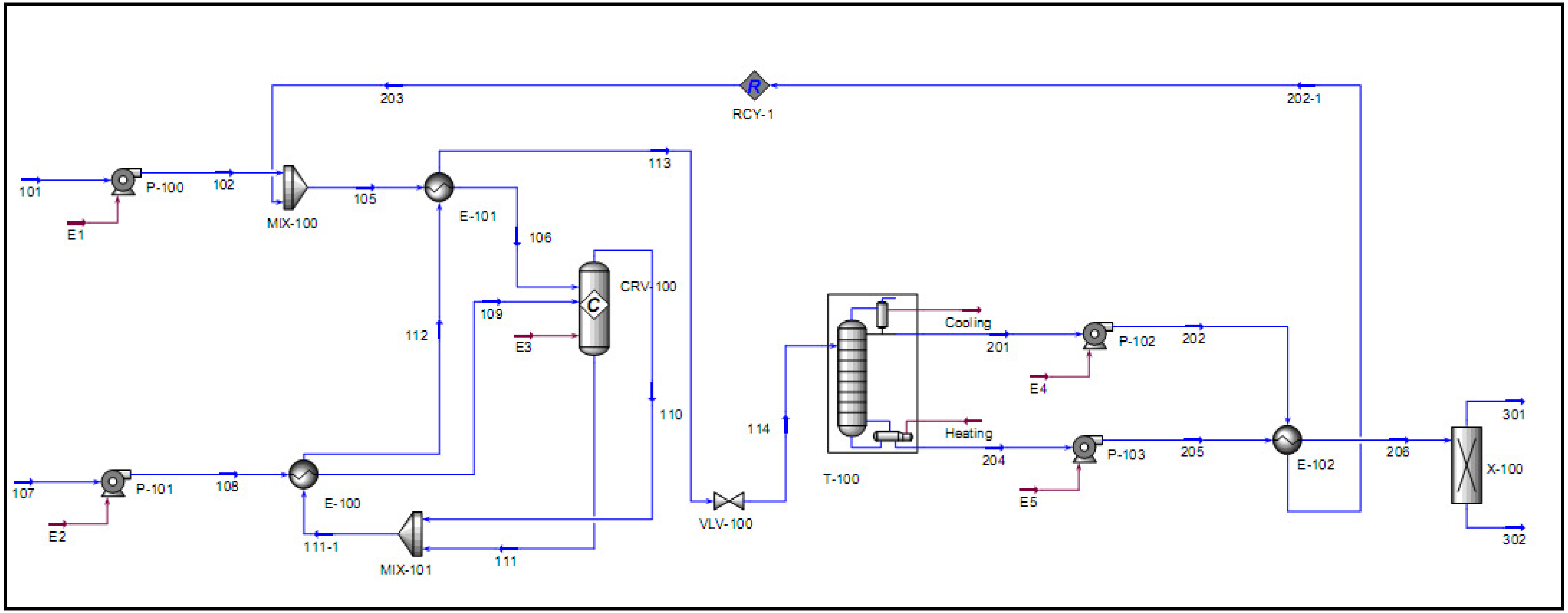
ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดโอเลอิก :

Oleic acid + Ethanol = E-Oleate + H_2O

ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรโอเลอิน :

Triolein + 3 H_2O = 3 Oleic acid + Glycerol

ผลิตภัณฑ์จากเครื่องปฏิกรณ์ออกมาตามสายกระแส 110 และ 111 สายกระแส 110 เป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส แต่ไม่มีเกิดแก๊สขึ้น อัตราการไหลจึงเป็น 0 ส่วนสายกระแส 111-1 มีอัตราการไหล 43,450 กิโลกรัมต่อชั่วโมง มีองค์ประกอบสัดส่วนโดยมวลของเอทานอล 0.65 สัดส่วนโดยมวลของเอทิลโอลิเอต (E-Oleate) เอทิลลิโนลิเอต (E-Linoleate) และกลีเซอรอล เท่ากับ 0.27, 0.03 และ 0.03 โดยประมาณ ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดถูกส่งไปยังเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน เพื่อให้ความร้อนแก่สายกระแส 108 ของน้ำมันปาล์ม แต่สายกระแสผลิตภัณฑ์ยังคงมีความร้อนอยู่จึงนำไปแลกเปลี่ยนความร้อนต่อให้แก่เอทานอลสายกระแส 105 สุดท้ายแล้วสายกระแส 113 นำเข้าสู่หน่วยการทำงานที่ 2 ต่อไป



ภาพที่ 4.8 แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี

- หน่วยการทำงานที่ 2 การนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่

กระแส 113 มีความดันอยู่ 20 เมกะพาสคัล จึงนำไปลดความดันด้วยวาล์วให้เหลือความดัน 400 กิโลพาสคัล เพื่อเตรียมเข้าสู่หอกลั่นสำหรับการกลั่นเอทานอลออกจากไบโอดีเซล หอกลั่นมีจำนวน 18 ชั้น โดยกระแสป้อนเข้าสู่ชั้นที่ 1 ของหอกลั่น ความดันคอนเดนเซอร์และรีบอยเลอร์เป็น 20 และ 30 กิโลพาสคัล ตามลำดับ ภายใต้ความดันสูญญากาศ เพื่อป้องกันการเกิดการสลายตัวของผลิตภัณฑ์ อัตราส่วนป้อนกลับของผลิตภัณฑ์ 1.5 และกระแสขาออกจากคอนเดนเซอร์มีปริมาณ 28,840 กิโลกรัมต่อชั่วโมง มีสัดส่วนโดยมวลของเอทานอลเป็น 0.95 และสัดส่วนโดยมวลของน้ำเป็น 0.05 เอทานอลจะถูกเพิ่มความดันเป็น 20 เมกะพาสคัล เพื่อส่งเอทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาของสายกระแส 203 ไปรวมกับเอทานอลขาเข้า 102 โดยมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นก่อน ซึ่งเอทานอลมีอุณหภูมิเพิ่มจาก 52 องศาเซลเซียสไปเป็น 73 องศาเซลเซียส ส่วนผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นมีอุณหภูมิลดลงจาก 139 องศาเซลเซียส เป็น 70 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นถูกเพิ่มความดันให้เป็นความดันบรรยากาศ 100 กิโลพาสคัล และส่งไปยังหน่วยการทำงานที่ 3 ต่อไป

- หน่วยการทำงานที่ 3 การแยกไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรอล

ผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นมีองค์ประกอบสัดส่วนโดยมวลเอทิลโอลิเอต 0.82 เอทิลลิโนลิเอต 0.09 และกลีเซอรอล 0.08 โดยประมาณ ดังนั้นจึงนำผลิตภัณฑ์ดังกล่าวมาแยกด้วยเครื่องแยกได้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ 1,230 กิโลกรัมต่อชั่วโมง ส่วนเชื้อเพลิงชีวภาพมีอัตราการไหล 13,380 กิโลกรัมต่อชั่วโมง มีสัดส่วนโดยมวลเอทิลโอลิเอต 0.89 เมทิลลิโนลิเอต 0.1 โดยประมาณ

4.6.4 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่

แผนภาพกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่แสดงดังภาพ 4.9 หน่วยการทำงานและสารตั้งต้นใช้เหมือนกันกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม

- หน่วยการทำงานที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันปาล์มและเอทานอล

เอทานอลถูกป้อนเข้าสู่ระบบการผลิตตามสายกระแส 101 ด้วยอัตราการไหล 2,052 กิโลกรัมต่อชั่วโมง ใช้ปั๊มแรงดันสูงจากความดันบรรยากาศไปสู่ความดัน 15 เมกะพาสคัล เอทานอลที่ใช้เริ่มต้นนี้จะถูกส่งไปรวมกับเอทานอลที่นำกลับมาใช้ใหม่ เพื่อให้อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันในการเข้าทำปฏิกิริยาเป็น 18:1 หรือมีอัตราการไหลของเอทานอล 13,430 กิโลกรัมต่อชั่วโมง จากนั้นจึงใช้เครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนเพื่ออุ่นเอทานอลสายกระแส 105 ให้ได้อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส ก่อนป้อนเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ ในขณะเดียวกันน้ำมันปาล์มเข้าสู่ระบบการผลิตตามสายกระแส 107 ด้วยอัตราการไหล 12,550 กิโลกรัมต่อชั่วโมง และใช้ปั๊มแรงดันสูงจากความดันบรรยากาศไปสู่ความดัน 15 เมกะพาสคัล จากนั้นนำน้ำมันปาล์มสายกระแส 108 ผ่านเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อนเพื่ออุ่นน้ำมันไปที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ก่อนเข้าทำปฏิกิริยา โดยภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาของเครื่องปฏิกรณ์คืออุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 18:1 สมมติให้เกิด 6 ปฏิกิริยา ได้แก่

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรโอเลอิน และไตรลิโนเลอิน :

Triolein + 3Ethanol = 3E-Oleate + Glycerol

Trilinolein + 3Ethanol = 3E-Linoleate + Glycerol

ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดโอเลอิก :

Oleic acid + Ethanol = E-Oleate + H_2O

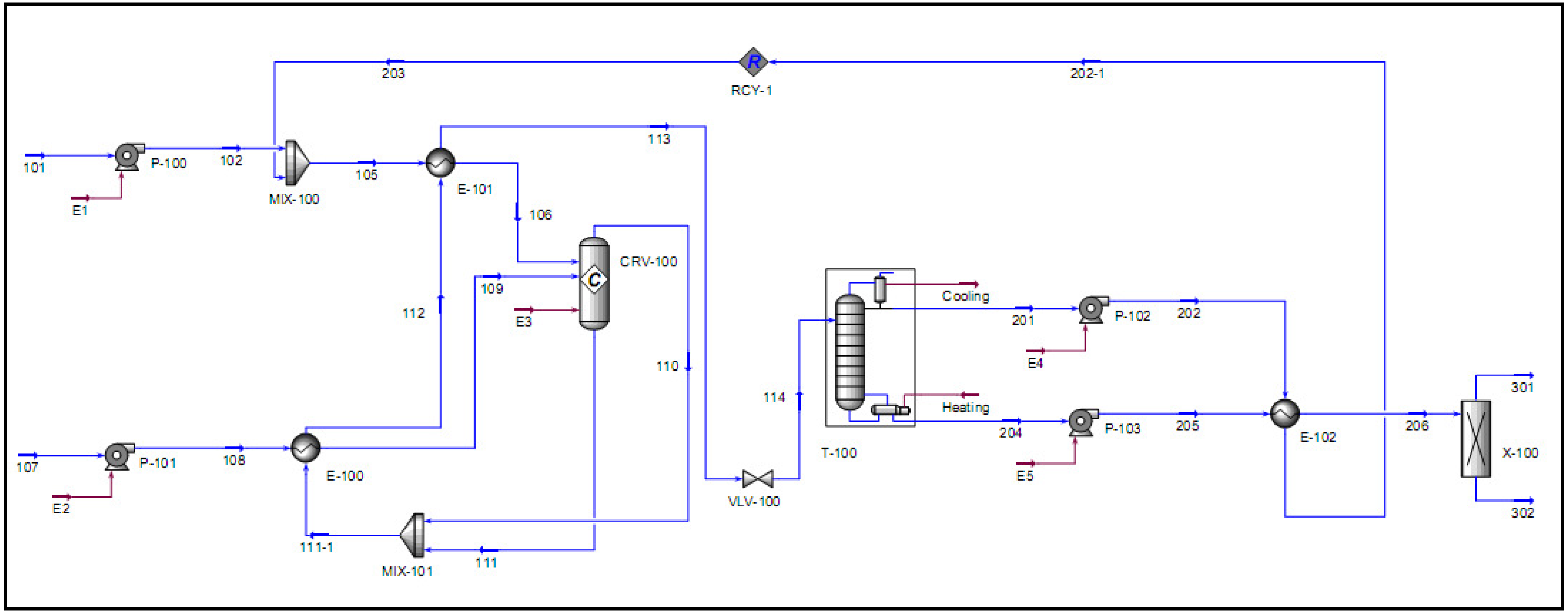
ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรโอเลอิน :

Triolein + 3 H_2O = 3 Oleic acid + Glycerol

ปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อนของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันไม่อิ่มตัว :

E-Oleate = E-Caprylate ($C_{10}H_{18}O_2$) + Decene

E-Linoleate = E-Caprylate +Decene



ภาพที่ 4.9 แผนภาพกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี

ปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นมาเหมือนกับการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ แต่เปลี่ยนจากเมทิลเอสเทอร์เป็นเอทิลเอสเทอร์ ผลิตภัณฑ์จากเครื่องปฏิกรณ์ออกมาตามสายกระแส 110 และ 111 โดยพบว่าสายกระแส 111 ที่ออกมาเป็นผลิตภัณฑ์แก๊ส ซึ่งได้แก่เอทานอลร้อยละ 66 เอทิลโอลิเอตร้อยละ 18 เอทิลแคพริเลตร้อยละ 5 กลีเซอรอลร้อยละ 2 และน้ำร้อยละ 2 โดยประมาณ อย่างไรก็ตาม ผลิตภัณฑ์แก๊สเหล่านี้เมื่อลดอุณหภูมิลงมาสู่อุณหภูมิห้องก็จะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลว ดังนั้นจึงนำสายกระแส 111 มารวมกับสายกระแส 110 เพื่อเปลี่ยนผลิตภัณฑ์แก๊สให้เป็นของเหลวที่ต้องการ เมื่อพิจารณาผลิตภัณฑ์สาย 111-1 มีอัตราการไหล 25,980 กิโลกรัมต่อชั่วโมง สัดส่วนโดยมวลของเอทิลโอลิเอต 0.32 เอทิลลิโนลิเอต 0.04 เอทานอล 0.43 กลีเซอรอล 0.05 เอทิลแคพริเลต 0.08 เดคีน 0.07 และน้ำ 0.02 ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์ทั้งหมดถูกส่งไปยังเครื่องแลกเปลี่ยนความร้อน เพื่อให้ความร้อนแก่สายกระแส 108 ของน้ำมันปาล์ม แต่สายกระแสผลิตภัณฑ์ยังคงมีความร้อนอยู่จึงนำไปแลกเปลี่ยนความร้อนต่อให้แก่เอทานอลสายกระแส 105 สุดท้ายแล้วสายกระแส 113 นำเข้าสู่หน่วยการทำงานที่ 2 ต่อไป

- หน่วยการทำงานที่ 2 การนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่

กระแส 113 มีความดันอยู่ 15 เมกะพาสคัล จึงนำไปลดความดันด้วยวาล์วให้เหลือความดัน 500 กิโลพาสคัล เพื่อเตรียมเข้าสู่หอกลั่นสำหรับการกลั่นเอทานอลออกจากเชื้อเพลิงชีวภาพ หอกลั่นมีจำนวน 18 ชั้น โดยกระแสป้อนเข้าสู่ชั้นที่ 1 ของหอกลั่น ความดันคอนเดนเซอร์ 20 กิโลพาสคัล ส่วนความดันรีบอยเลอร์ 30 กิโลพาสคัล (ดำเนินงานภายใต้ความดันสูญญากาศ เพื่อป้องกันการเกิดการสลายตัวของผลิตภัณฑ์) อัตราส่วนป้อนกลับของผลิตภัณฑ์ เท่ากับ 2.5 และกระแสขาออกจากคอนเดนเซอร์มีปริมาณ 11,380 กิโลกรัมต่อชั่วโมง มีสัดส่วนโดยมวลของเอทานอลเป็น 0.95 และสัดส่วนโดยมวลของน้ำเป็น 0.05 เอทานอลถูกเพิ่มความดันเป็น 15 เมกะพาสคัล เพื่อส่งเอทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาของสายกระแส 203 ไปรวมกับเอทานอลขาเข้า 102 โดยมีการแลกเปลี่ยนความร้อนกับผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นก่อน ซึ่งเอทานอลมีอุณหภูมิเพิ่มจาก 50 องศาเซลเซียสไปเป็น 78 องศาเซลเซียส ส่วนผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นมีอุณหภูมิลดลงจาก 135 องศาเซลเซียส เป็น 100 องศาเซลเซียส ผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นถูกเพิ่มความดันให้เป็นความดันบรรยากาศ 100 กิโลพาสคัล และส่งไปยังหน่วยการทำงานที่ 3 ต่อไป

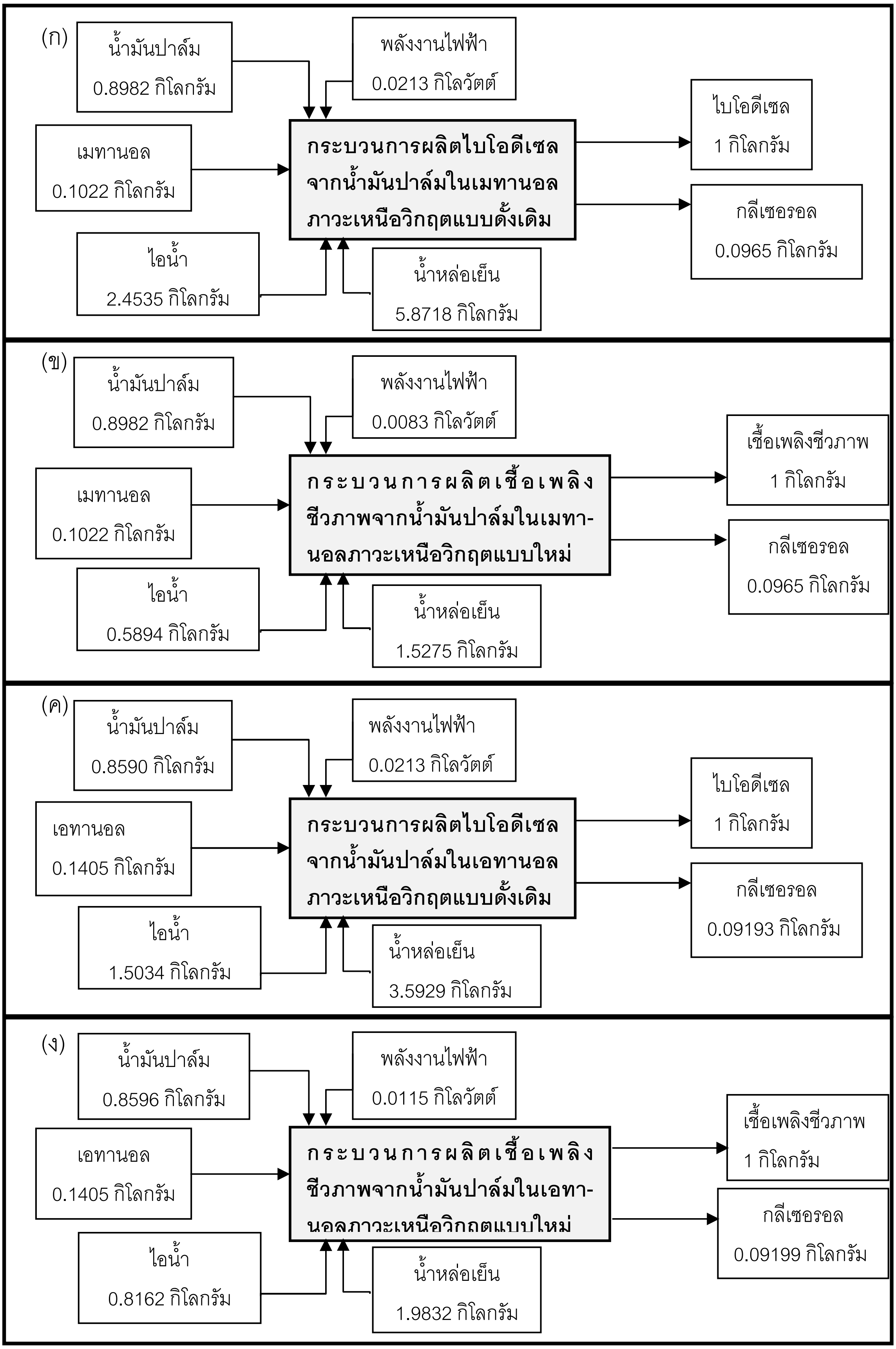
- หน่วยการทำงานที่ 3 การแยกเชื้อเพลิงชีวภาพออกจากกลีเซอรอล

ผลิตภัณฑ์ด้านล่างหอกลั่นมีองค์ประกอบสัดส่วนโดยมวลเอทิลโอลิเอต 0.57 เอทิลลิโนลิเอต 0.07 เอทิลแคพริเลต 0.15 เดคีน 0.12 และกลีเซอรอล 0.08 โดยประมาณ ดังนั้นจึงนำผลิตภัณฑ์ดังกล่าวมาแยกด้วยเครื่องแยกได้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ 1,230 กิโลกรัมต่อชั่วโมง ส่วนเชื้อเพลิงชีวภาพมีอัตราการไหล 13,370 กิโลกรัมต่อชั่วโมง มีสัดส่วนโดยมวลเอทิลโอลิเอต 0.62 เมทิลลิโนลิเอต 0.08 เอทิลแคพริเลต 0.16 และเดคีน 0.13 โดยประมาณ

4.7 ผลการวิเคราะห์บัญชีรายการ (Life Cycle Inventory Analysis) สารและพลังงาน

กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตสามารถแสดงแผนภาพสารและพลังงานขาเข้าและออกจากกระบวนการดังภาพที่ 4.10 หลังจากการจำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตทั้ง 4 กรณีแล้ว จึงนำข้อมูลมาจัดทำบัญชีรายการปริมาณสารและพลังงานขาเข้า และขาออกจากระบบเปรียบเทียบกันทั้ง 4 กรณี ดังแสดงข้อมูลในตารางที่ 4.5 โดยกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพดังกล่าวถูกกำหนดให้มีกำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี และกระบวนการผลิตสามารถดำเนินงานได้ 8,000 ชั่วโมงต่อปี ทั้งนี้เชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตขึ้นสามารถใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพสำหรับให้พลังงานในเครื่องยนต์ดีเซลได้

จากแผนภาพสารและพลังงานขาเข้าและออกในภาพ 4.10 จะเห็นว่ากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตใช้สารตั้งต้นเพียง 2 ชนิด คือ น้ำมันปาล์มและเมทานอลหรือเอทานอล ซึ่งน้ำมันปาล์มที่ใช้ผลิตในกระบวนการไม่จำเป็นต้องปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน โดยสามารถใช้น้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil) ได้เลย แต่กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพด้วยวิธีนี้จำเป็นต้องมีการให้พลังงานแก่ระบบเป็นพลังงานความร้อนหรือพลังงานไฟฟ้าเป็นสิ่งสำคัญ กระบวนการผลิตให้ผลิตภัณฑ์คือเชื้อเพลิงชีวภาพและผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้คือกลีเซอรอลเท่านั้น ไม่มีสารที่เป็นพิษเกิดขึ้นในระบบหรือส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม



ภาพที่ 4.10 แผนภาพสารและพลังงานขาเข้าและออกจากกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ

ตารางที่ 4.5 ปริมาณสารและพลังงานที่ใช้ในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแต่ละกระบวนการ

Inventory	Biofuel Production			
	SCM at 300 °C	SCE at 300 °C	SCM at 400 °C	SCE at 400 °C
Materials (kg/h)				
Palm oil	12390	12550	12390	12550
Make up methanol or ethanol	1410	2052	1410	2052
Energy (electricity, kW)				
Feed pump for (m)ethanol	13.22	18.74	9.90	14.03
Feed pump for CPO	96.54	97.79	72.29	73.22
Pump for (m)ethanol recycle	183.80	272.90	32.13	80.82
Product pump	0.32	0.50	0.44	0.50
Sub total	293.88	389.93	114.76	168.57
Energy (heat, kJ/h)				
HP steam (500 °C)	9.44E+06	16.30E+06	5.07E+06	12.82E+06
MP steam (250 °C)	91.02E+06	50.49E+06	19.50E+06	24.04E+06
Sub total	100.46E+06	66.79E+06	24.57E+06	36.86E+06
Cooling water (m^3/h)	80.99	52.49	21.07	28.95
Products (kg/h)				
Biofuel (kg/h)	12580	13380	12580	13370
Glycerol (kg/h)	1214	1230	1214	1230

จากตารางที่ 4.5 การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (supercritical methanol; SCM) หรือในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต (supercritical ethanol; SCE) ที่ภาวะการผลิตแบบดั้งเดิมคืออุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และภาวะการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบบใหม่ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะเห็นได้ว่าการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตทั้ง 4 กรณี มีกระบวนการผลิตที่คล้ายกันในด้านของหน่วยการทำงาน แต่แตกต่างที่ภาวะดำเนินการผลิตในแต่ละกระบวนการมีค่าไม่เท่ากันดังแสดงข้อมูลในหัวข้อ 4.6 ทำให้พลังงานในหน่วยการทำงานต่างๆ ของทั้ง 4 กระบวนการมีค่าไม่เท่ากัน พิจารณาสารตั้งต้นที่ใช้ในการผลิตคือน้ำมันปาล์มมีอัตราการป้อนประมาณ 12,390-12,550

กิโลกรัมต่อชั่วโมง ในขณะที่เมทานอลสำหรับทำปฏิกิริยากับน้ำมันปาล์มในภาวะเหนือวิกฤตมีอัตราการป้อนเข้าเท่ากันคือ 1,410 กิโลกรัมต่อชั่วโมง ซึ่งเป็นไปตามมวลสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเป็น 3:1) เช่นเดียวกับเอทานอลที่มีอัตราการป้อนคือ 2052 กิโลกรัมต่อชั่วโมง

เมื่อพิจารณาด้านพลังงานที่ให้แก่กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจะเห็นได้ว่าพลังงานที่ป้อนเข้าสู่ระบบแบ่งออกเป็น 2 ชนิด หลักๆ คือพลังงานจากไฟฟ้าซึ่งใช้กับปั๊มในกระบวนการผลิตในแต่ละหน่วยการทำงาน และพลังงานจากไอน้ำซึ่งใช้ไอน้ำในการให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์และรีบอยเลอร์ในหอกลั่น พลังงานไฟฟ้าที่ใช้ปั๊มเพื่อเพิ่มความดันแก่กระแสในระบบมีปัจจัยที่ส่งผลต่อปริมาณพลังงานไฟฟ้า 2 ปัจจัยคือปริมาณมวลสารที่ผ่านเข้าสู่ปั๊มและความดันของกระบวนการผลิต แต่การเพิ่มความดันของกระบวนการผลิตส่งผลกระทบน้อยกว่าปริมาณมวลสารที่ผ่านเข้าสู่ปั๊ม เพราะการเพิ่มความดันของกระบวนการผลิตแบบดั้งเดิมและแบบใหม่มีการเพิ่มความดันต่างกันเพียงเล็กน้อย

กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพประกอบด้วยปั๊มจำนวนทั้งสิ้น 4 ตัว คือ 1. ปั๊มสำหรับเพิ่มความดันกระแสการป้อนเข้าของแอลกอฮอล์ โดยพบว่าในการปั๊มเอทานอลให้ความดันสูงขึ้นเป็น 20 เมกะพาสคัล ของการผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมมีการใช้พลังงานไฟฟ้ามากที่สุดคือ 18.74 กิโลวัตต์ 2. ปั๊มสำหรับเพิ่มความดันน้ำมันปาล์ม มีการใช้พลังงานในแต่ละกระบวนการผลิตใกล้เคียงกัน 3. ปั๊มสำหรับการนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่ ซึ่งเป็นปั๊มที่ต้องใช้พลังงานไฟฟ้ามากที่สุดสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม เนื่องจากสายกระแสของเอทานอลที่ออกจากปั๊มไปสู่หน่วยการรีไซเคิล และมีการดึงแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่ในอัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 42:1 จะเห็นได้ว่าในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบบใหม่มีการลดอัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ลงจาก 42:1 เป็น 12:1 และ 18:1 สำหรับเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ตามลำดับ ทำให้พลังงานไฟฟ้าสำหรับการนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่ลดลงถึง 6 และ 3 เท่า สำหรับการผลิตด้วยเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ตามลำดับ 4. ปั๊มสำหรับผลิตภัณฑ์ ซึ่งใช้พลังงานไฟฟ้าน้อยที่สุดเนื่องจากเป็นการเพิ่มความดันของผลิตภัณฑ์ที่ออกจากด้านล่างของหอกลั่นให้เป็นความดันบรรยากาศ ทำให้สรุปได้ว่าปริมาณไฟฟ้าทั้งหมดในการใช้ปรับความดัน กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ใช้พลังงานไฟฟ้ามากที่สุดมีค่า 389.93 กิโลวัตต์ และกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ใช้พลังงานไฟฟ้าน้อยที่สุดมีค่า 114.76 กิโลวัตต์

พลังงานจากไอน้ำความดันสูง (High pressure steam; HP) อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส สำหรับให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์ พบว่ากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมใช้พลังงานความร้อนสำหรับเครื่องปฏิกรณ์มากที่สุด 16.30E+06 กิโลจูลต่อชั่วโมง เพราะมีมวลสารในเครื่องปฏิกรณ์มากที่สุด เนื่องจากใช้อัตราส่วนโดยมวลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 42:1 อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาจาก 300 องศาเซลเซียส เป็น 400 องศาเซลเซียส กลับใช้พลังงานความร้อนลดลงเนื่องจากอัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส น้อยกว่าที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ตามสมการ $Q = mC_p\Delta T$ เมื่อ m คือปริมาณของสาร, C_p คือค่าความจุความร้อนจำเพาะของสารชนิดหนึ่งๆ และ ΔT คืออุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปของสารจากอุณหภูมิห้องไปยังอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง 2 กระบวนการผลิตระหว่างแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ถ้า C_p มีค่าเท่ากัน แต่มวลสารของปฏิกิริยาที่ 400 องศาเซลเซียส มีค่าน้อยกว่ากระบวนการที่ 300 องศาเซลเซียส ประมาณ 2-3 เท่า จึงส่งผลให้ใช้พลังงานน้อยกว่า

พลังงานจากไอน้ำความดันปานกลาง (Medium pressure steam; MP) อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียส สำหรับให้ความร้อนแก่รีบอยเลอร์ของหอกลั่น พบว่ากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมต้องใช้พลังงานความร้อนมากที่สุด เพราะว่ามวลสารที่ผ่านหอกลั่นมีปริมาณมาก แต่เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม ซึ่งมีปริมาณมวลสารใกล้เคียงกัน แต่การใช้พลังงานของทั้ง 2 กระบวนการนี้กลับแตกต่างกันมาก น่าจะมีสาเหตุเพราะเมทานอลถูกป้อนเข้าสู่ชั้นรีบอยเลอร์ ส่วนเอทานอลป้อนเข้าสู่ชั้นที่ 1 ของหอกลั่น รีบอยเลอร์จึงต้องให้พลังงานความร้อนขับทำให้เมทานอลกลายเป็นไอเพื่อให้มีการกลั่นตัวในแต่ละชั้นของหอกลั่นไปจนออกสู่คอนเดนเซอร์ สอดคล้องกับปริมาณน้ำหล่อเย็นที่ใช้ในคอนเดนเซอร์ซึ่งมีปริมาณมากเช่นกัน

ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการคือไบโอดีเซลหรือเชื้อเพลิงชีวภาพที่มีกำลังการผลิตตั้งแต่ 12,580-13,380 กิโลกรัมต่อชั่วโมง หรือประมาณ 100,000 ตันต่อปี ถึงแม้ว่ากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่จะมีองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่มีปริมาณเมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์ลดลง ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน แต่ผลิตภัณฑ์ที่เป็นองค์ประกอบในเชื้อเพลิงชีวภาพนี้ มีส่วนช่วยในการปรับปรุงสมบัติทางเชื้อเพลิงดังที่ได้กล่าวมาแล้วในหัวข้อ 4.4 ผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้คือกลีเซอรอลบริสุทธิ์ สามารถนำกลีเซอรอลนี้ไปสู่กระบวนการผลิตอื่นๆได้

4.8 ผลการประเมินผลกระทบตลอดวัฏจักรชีวิต (Life cycle impact assessment, LCIA) ของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/ เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

การประเมินผลกระทบตลอดวัฏจักรชีวิตของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Simapro® ซึ่งรวบรวม จัดการข้อมูล และเชื่อมโยงกับฐานข้อมูลด้าน LCA ของทั่วโลก ทำให้ช่วยในการประเมินผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ในการศึกษานี้ใช้ ECO indicator 99 เป็นตัวชี้วัดที่นำมาใช้จัดกลุ่มผลกระทบซึ่งไม่รวมผลกระทบทางเสียง เพื่อประเมินผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม 11 ชนิด ที่เป็นผลกระทบขั้นกลาง (Midpoint category) ได้แก่ การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ (Climate change) การทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศ (Ozone depletion) การเกิดความเป็นกรดในดินและแหล่งน้ำ (Acidification) การเกิดสารก่อมะเร็ง (Carcinogen) การเกิดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ (Respiratory organics and inorganics) การเพิ่มขึ้นของธาตุอาหารในแหล่งน้ำที่ผิดปกติ (Eutrophication) ความเป็นพิษต่อระบบนิเวศ (Ecotoxicity) การสิ้นเปลืองแร่ธาตุ (Minerals) การแผ่รังสี (Radiation) การใช้พื้นที่ (Land use) และการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล(Fossil fuels) ทั้งนี้สามารถนำข้อมูลจากการวิเคราะห์บัญชีรายการสารและพลังงานมาใช้เป็นข้อมูลเบื้องต้นในการประเมินผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมต่อไป

ผลการประเมินลักษณะเฉพาะของผลกระทบ (Characterization) เป็นขั้นตอนการนำข้อมูลปริมาณสารต่าง ๆ ที่ได้จากการทำบัญชีรายการด้านสิ่งแวดล้อมมาประเมินผลกระทบเชิงปริมาณตามกลุ่มของผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งการประเมินทำได้โดยการแปลงค่าสารแต่ละตัวในกลุ่มผลกระทบเดียวกันให้อยู่ในรูปตัวเลขที่บอกถึงค่าผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากสารแต่ละตัวมีศักยภาพในการก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในระดับที่แตกต่างกัน จึงต้องนำมาเทียบอ้างอิงกับสารพื้นฐาน โดยดูจากค่าความสามารถในการก่อให้เกิดผลกระทบ (potential environmental impact) ซึ่งโปรแกรม Simapro® 7.1 ได้จำแนกข้อมูลปริมาณสารและพลังงานเข้าไปอยู่ในกลุ่มของผลกระทบ 11 ชนิดที่เป็นผลกระทบขั้นกลาง และคำนวณค่าออกมาเป็นตัวเลขในแต่ละกลุ่มผลกระทบแสดงในตารางที่ 4.6 หน่วยของผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์จะอยู่ในรูปของปริมาณที่ลดน้อยลงเช่น ปริมาณทรัพยากรที่ลดน้อยลง อายุเฉลี่ยที่สั้นลงเนื่องจากผลกระทบ ซึ่งโดยทั่วไปจะนิยมคิดในหน่วยของ DALY (Disability Adjusted Life Years) ซึ่งโดยปกติแล้วจะคิดจากผลรวมของจำนวนปีของอายุที่สั้นลง (years of life lost) รวมกับจำนวนปีที่เกิดการเจ็บป่วยหรือสูญเสียความสามารถในการทำงาน (years of lived with disability) โดยที่ค่าต่างๆ ของ DALY นั้นกำหนดโดยองค์กรอนามัยโลก (World Health Organization) สำหรับหน่วย PDF

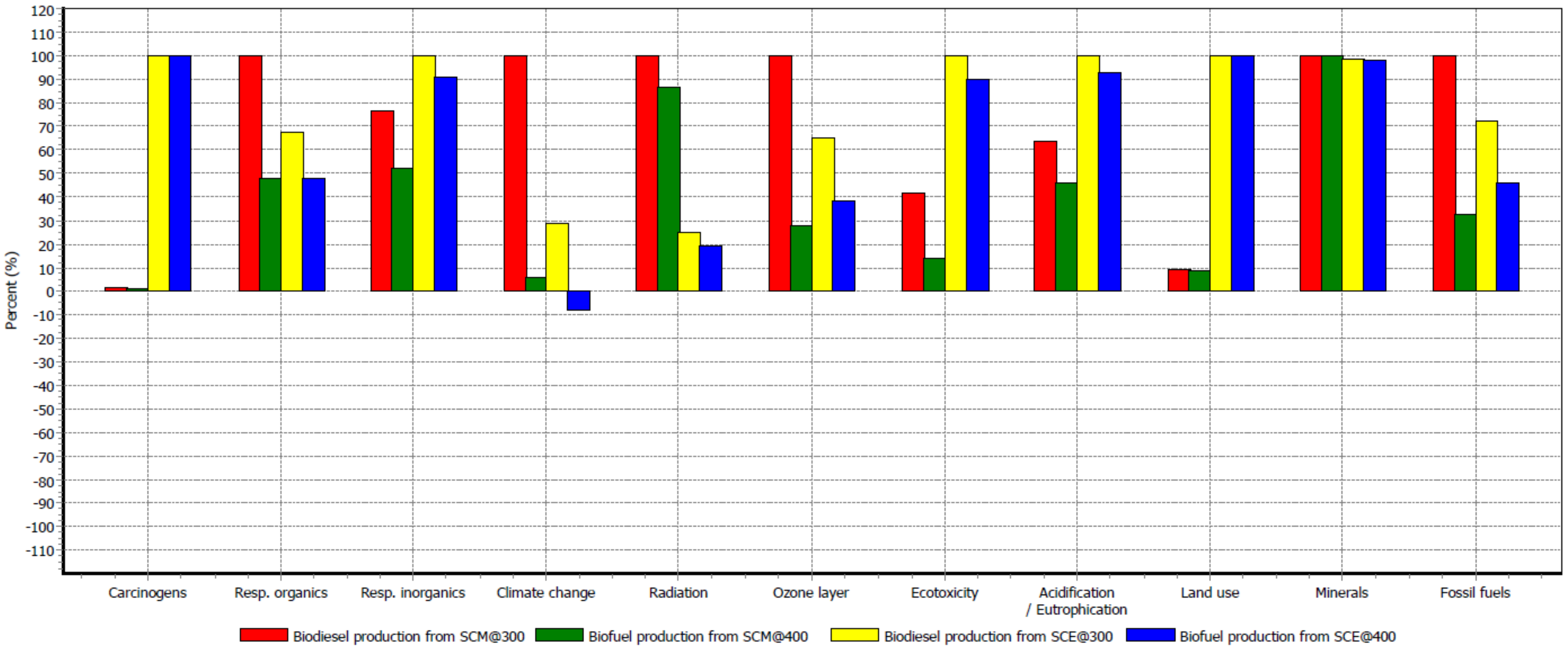
(Potentially Disappeared Fraction) แสดงถึงค่าความเสียหายต่อระบบนิเวศเป็นค่าร้อยละของทรัพยากรที่หายไปในพื้นที่เนื่องจากผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม ซึ่งค่า PDF มักจะคูณด้วยขนาดพื้นที่และช่วงเวลาที่ได้รับผลกระทบ ส่วนหน่วย MJ (surplus energy) เป็นหน่วยแสดงค่าความเสียหายต่อการคงเหลือของทรัพยากรในรูปพลังงาน จากตารางที่ 4.6 ตัวเลขติดลบแสดงว่ากระบวนการผลิตนั้น ไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม แต่ยังส่งผลดีต่อชนิดของผลกระทบนั้นด้วย

การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมดังภาพที่ 4.11 เป็นการเปรียบเทียบสัมพัทธ์ (Relative comparisons) ของกลุ่มผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม 11 ชนิด ระหว่างกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม (อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส) และกระบวนการผลิตแบบใหม่ (อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส) โดยกระบวนการที่มีผลต่อกลุ่มของผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมมากที่สุดจะถูกกำหนดให้มีค่า 100 เปอร์เซ็นต์ ส่วนกระบวนการที่เหลือจะถูกคิดเป็นค่าสัมพัทธ์ตามระดับปริมาณที่ส่งผลกระทบเทียบกับกระบวนการที่ส่งผลกระทบมากที่สุด

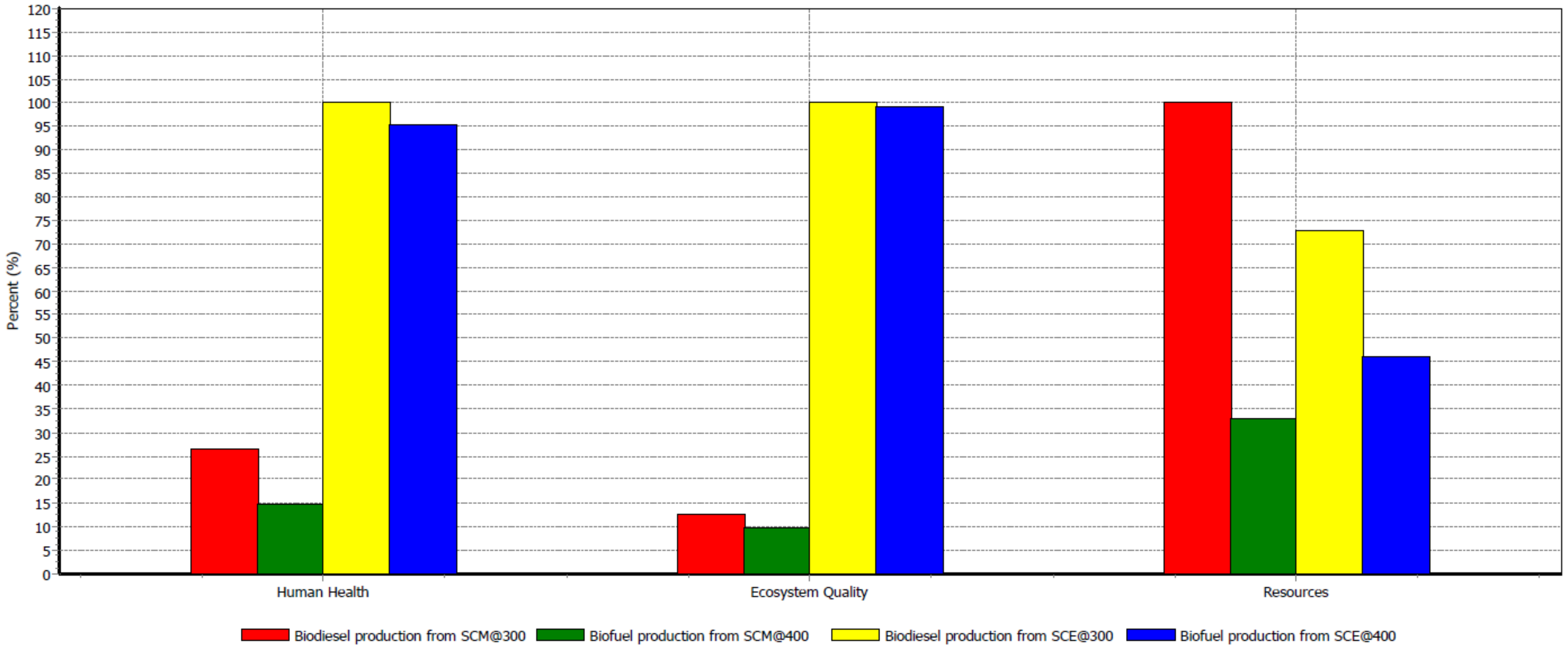
ผลการประเมินผลกระทบปลายทาง (Endpoint category) แบ่งเป็น 3 ประเภท ได้แก่ ผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์ (Human Health) ผลกระทบต่อระบบนิเวศ (Ecosystem quality) และผลกระทบต่อการคงเหลือของทรัพยากร (Resources) โดยผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยมนุษย์มาจากการรวมค่าผลกระทบขั้นกลางได้แก่ การเกิดสารก่อมะเร็ง การเกิดสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ การแผ่รังสี เป็นต้น ผลกระทบต่อระบบนิเวศมาจากการรวมค่าการทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศ ความเป็นพิษต่อระบบนิเวศ การก่อให้เกิดความเป็นกรดในดินและแหล่งน้ำ และการใช้พื้นที่ ส่วนผลกระทบต่อการคงเหลือของทรัพยากรมาจากการรวมค่าการสิ้นเปลืองแร่ธาตุ และการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล ผลการประเมินแสดงดังภาพที่ 4.12 เปรียบเทียบผลกระทบเชิงความสัมพันธ์ระหว่างกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม (อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส) และกระบวนการผลิตแบบใหม่ (อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส)

ตารางที่ 4.6 ผลการประเมินลักษณะเฉพาะของผลกระทบ ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A

Impact category	Unit	Biofuel production from SCM@300	Biofuel production from SCM@400	Biofuel production from SCE@300	Biofuel production from SCE@400
Carcinogens	DALY	1.55E-08	8.61E-09	1.10E-06	1.10E-06
Resp. organics	DALY	3.16E-10	1.51E-10	2.13E-10	1.51E-10
Resp. inorganics	DALY	3.10E-07	2.13E-07	4.06E-07	3.68E-07
Climate change	DALY	7.87E-08	4.68E-09	2.25E-08	-6.22E-09
Radiation	DALY	9.06E-10	7.81E-10	2.23E-10	1.77E-10
Ozone layer	DALY	7.14E-11	1.99E-11	4.64E-11	2.74E-11
Ecotoxicity	PDF*m^2yr	0.0924	0.0309	0.221	0.199
Acidification/ Eutrophication	PDF*m^2yr	0.00551	0.00399	0.00868	0.00803
Land use	PDF*m^2yr	0.0283	0.0264	0.312	0.312
Minerals	MJ surplus energy	0.00292	0.00291	0.00287	0.00287
Fossil fuels	MJ surplus energy	0.558	0.182	0.404	0.256



ภาพที่ 4.11 การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม (environmental impacts) 11 ชนิด ของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /Characterization

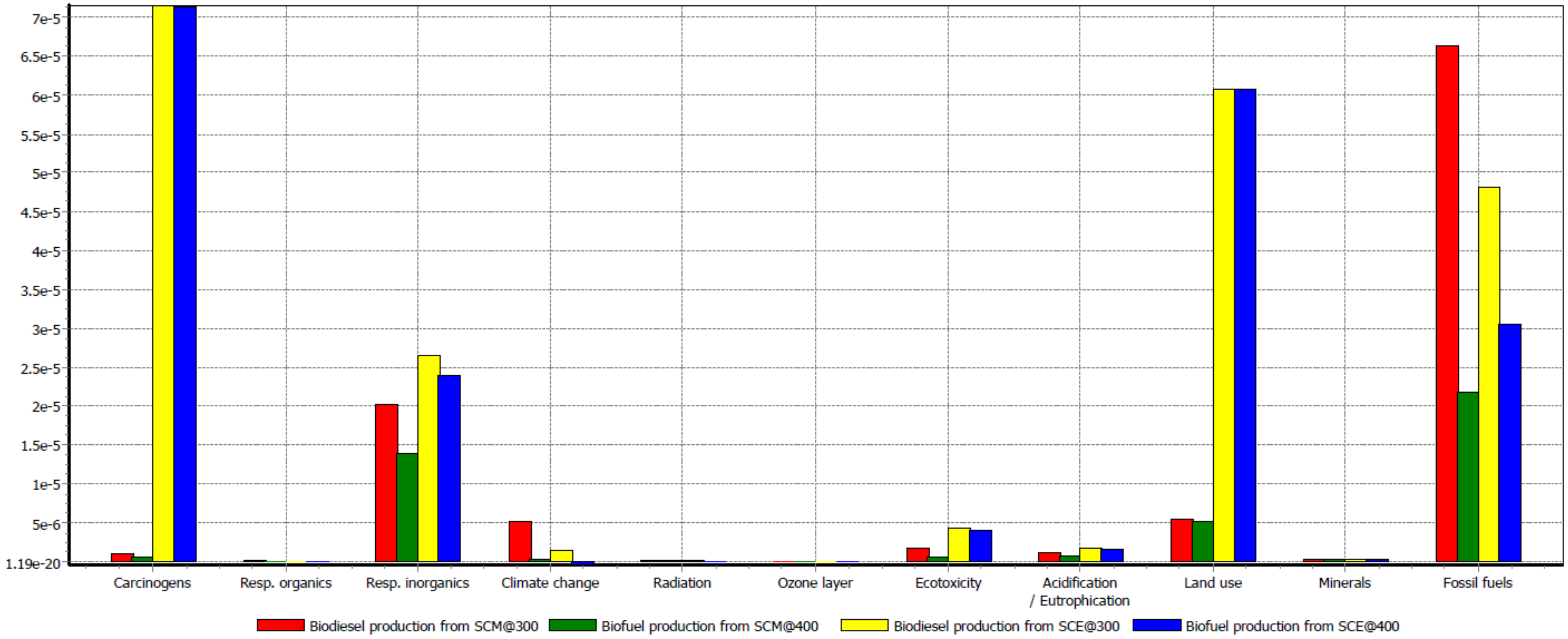


ภาพที่ 4.12 การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม (environmental impacts) ของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /damage assessment

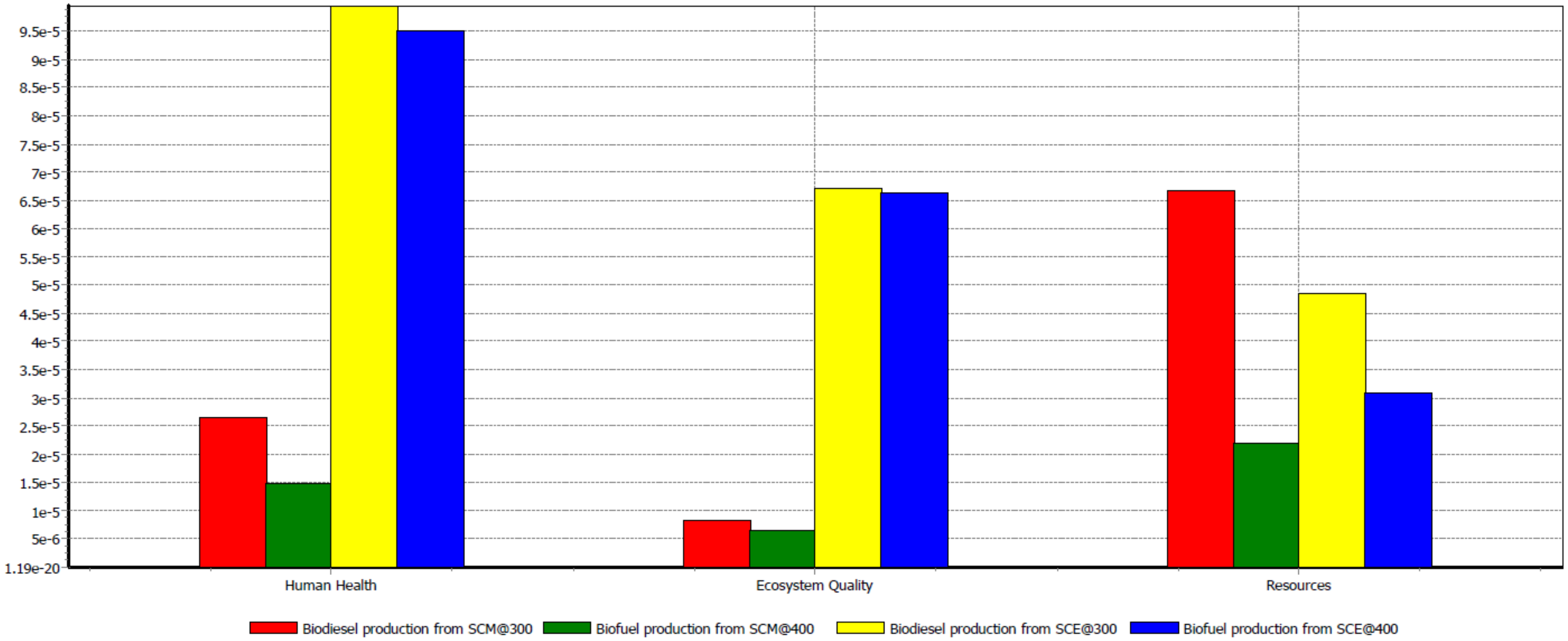
หลังจากพิจารณาประเมินลักษณะเฉพาะของผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม จะทำให้ทราบถึงปริมาณของผลกระทบที่เกิดขึ้นของกระบวนการผลิตที่ทำการศึกษา และทำการศึกษาเพิ่มเติมต่อไปถึงผลกระทบแต่ละประเภทที่เกิดขึ้นของกระบวนการผลิตว่าจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในภาพรวมทั้งหมดหรือเรียกว่าการเทียบหน่วย (Normalization) การเปรียบเทียบอาจทำโดยการเทียบกับปริมาณทั้งหมดที่เกิดขึ้นในช่วงเวลาที่กำหนด หรือเทียบต่อจำนวนประชากร 1 คน ว่าเป็นต้นเหตุในการเกิดผลกระทบมากน้อยเพียงใดในช่วงเวลาที่กำหนด ทั้งนี้ผลที่ได้จากการเทียบหน่วยทำให้ทราบว่ากระบวนการผลิตที่ศึกษาส่งผลกระทบในระดับโลก ระดับทวีป หรือระดับประเทศเท่าใด ภาพที่ 4.13 และ 4.14 แสดงผลการประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมของผลกระทบขั้นกลางและผลกระทบปลายทาง หลังจากการทำการเทียบหน่วย

สุดท้ายเป็นการประเมินผลกระทบโดยพิจารณาค่าผลกระทบเป็นคะแนนเชิงเดี่ยว (Single score) ดังภาพที่ 4.15 ซึ่งสามารถเข้าใจได้ง่ายและอธิบายถึงผลกระทบโดยรวมทั้งหมดตลอดกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพโดยพิจารณาถึงผลกระทบปลายทาง แต่การแสดงค่าคะแนนเชิงเดี่ยวเพียงอย่างเดียวของการประเมินวัฏจักรชีวิตอาจทำให้การวิเคราะห์ถึงสาเหตุที่ก่อให้เกิดผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมผิดพลาดได้ เนื่องจากเป็นศึกษาโดยภาพรวมเท่านั้น ในการศึกษาจะใช้หน่วย Pt ซึ่งเป็นหน่วยที่แสดงถึงภาระทางสิ่งแวดล้อม (Environmental load)

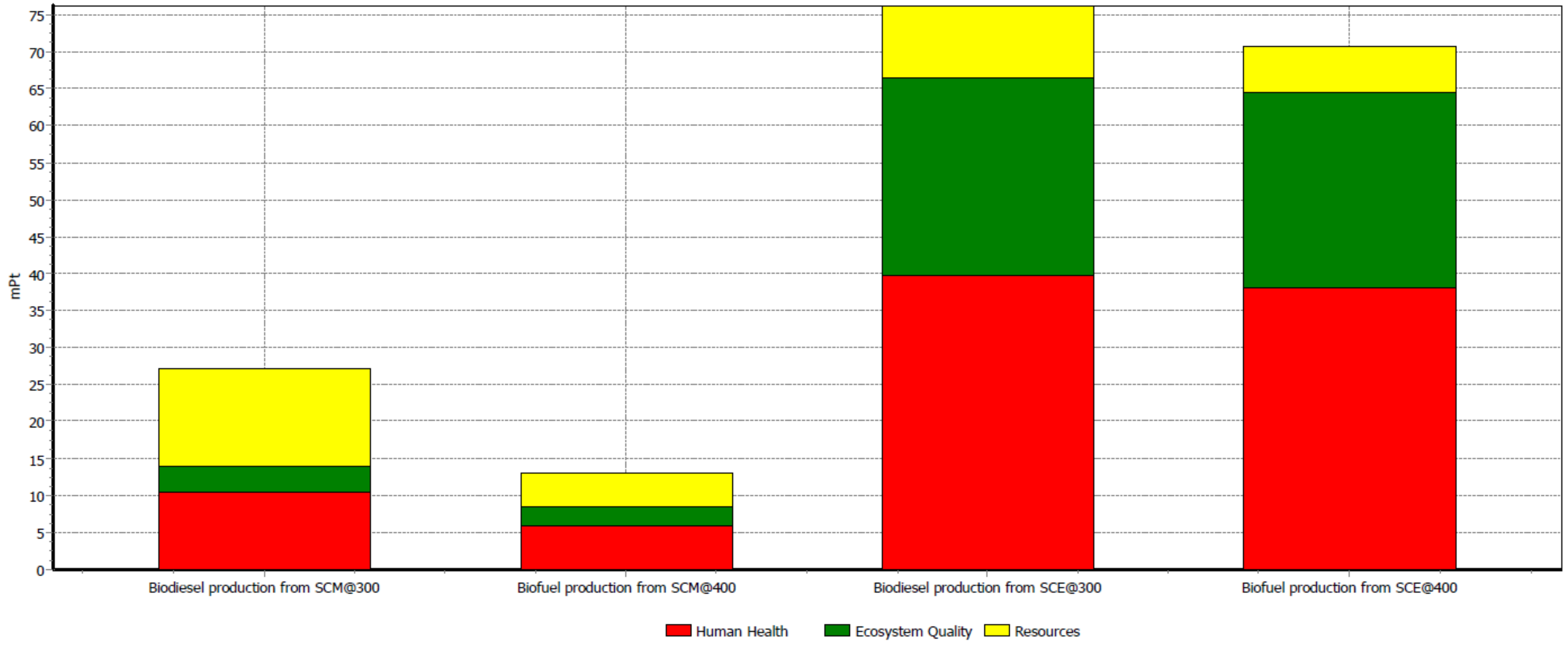
การเปรียบเทียบผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นค่าคะแนนเชิงเดี่ยวเมื่อใช้เมทานอลหรือเอทานอลเป็นสารตั้งต้นในปริมาณที่เท่ากันเพื่อสามารถอธิบายถึงความแตกต่างของผลการใช้สารตั้งต้นที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ แสดงดังภาพที่ 4.16 เมทานอลที่ใช้ในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพมาจากชีวมวล (Biomass) ผ่านกระบวนการแกซิฟิเคชันเพื่อผลิตเป็นแก๊สสังเคราะห์ (Synthesis gas) แล้วจึงสังเคราะห์เป็นเมทานอล ซึ่งเมทานอลจากชีวมวลนี้สามารถลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ได้มากกว่า 20 เท่า เมื่อเทียบกับเมทานอลที่ผลิตจากแก๊สธรรมชาติ [63] ในขณะเดียวกันเอทานอลในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพมาจากกระบวนการหมักกากน้ำตาล (Molasses) ซึ่งกระบวนการผลิตเอทานอลที่สามารถลดปริมาณการปล่อยแก๊สที่ส่งผลต่อภาวะเรือนกระจกได้ [64] อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าการใช้เอทานอลส่งผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมมากกว่าการใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้นโดยส่งผลกระทบมากที่สุดในด้านการก่อให้เกิดสารก่อมะเร็ง การใช้พื้นที่ และการก่อให้เกิดสารอนินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ ตามลำดับ



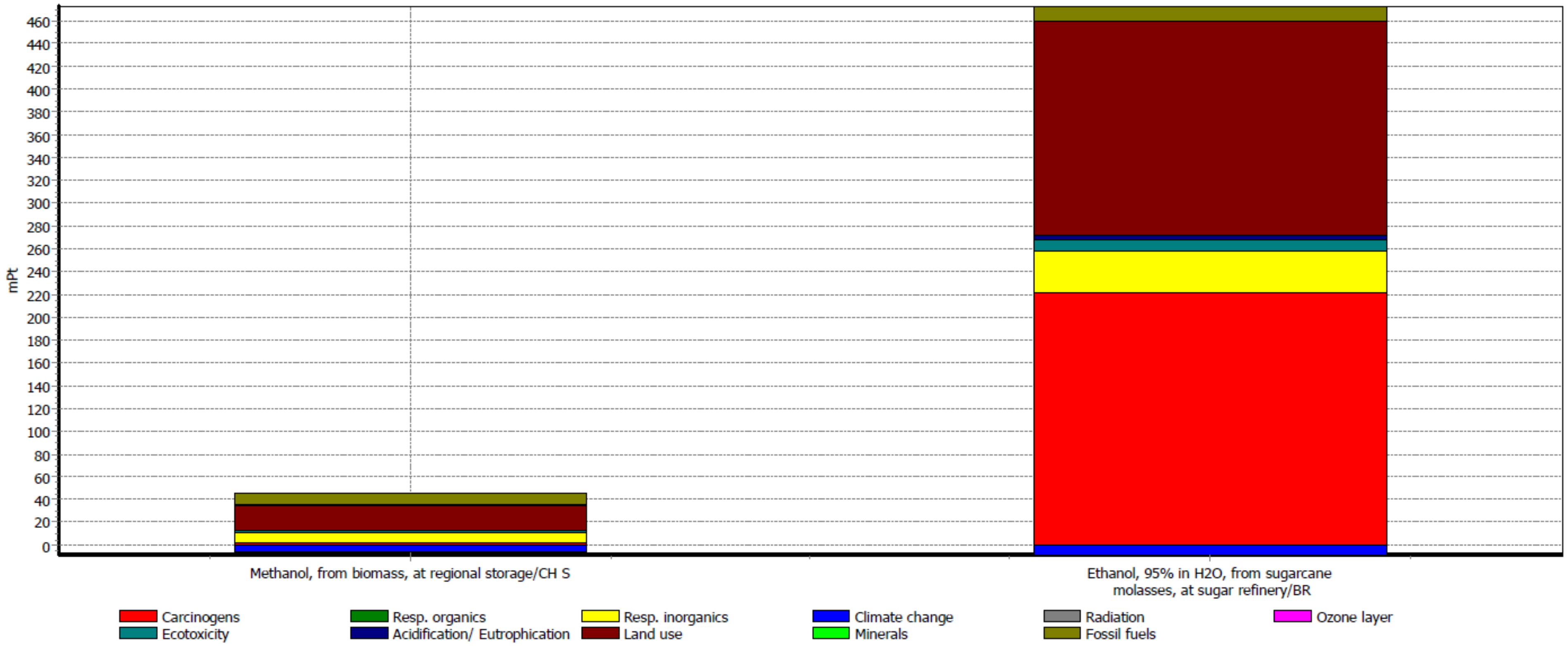
ภาพที่ 4.13 การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม (environmental impacts) 11 ชนิด หลังจากการเทียบหน่วยของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /Normalization



ภาพที่ 4.14 การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม (environmental impacts) หลังจากการเทียบหน่วยของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์ม ในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /Normalization



ภาพที่ 4.15 การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมเป็นค่าคะแนนเชิงเดี่ยว (Single score) ของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /Single score



ภาพที่ 4.16 การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมเป็นค่าคะแนนเชิงเดี่ยว (Single score) ด้วยความต่างของการใช้สารตั้งต้นเป็นเมทานอลหรือเอทานอล ในปริมาณที่เท่ากัน ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /Single score

4.9 การแปลผลการศึกษา (Interpretation) ของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

การเปรียบเทียบผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และกระบวนการผลิตแบบใหม่ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยการพิจารณาค่าการเกิดผลกระทบขั้นกลางทั้ง 11 ชนิด ตามตารางที่ 4.6 และภาพที่ 4.11 จะเห็นได้ว่ากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมส่งผลต่อกลุ่มผลกระทบมากที่สุด 5 ชนิด ได้แก่ การก่อให้เกิดสารอินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ การแผ่รังสี การทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศ การสิ้นเปลืองแร่ธาตุ และการใช้การใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลทั้งนี้จะเห็นได้ว่าจากการวิเคราะห์บัญชีรายการสาร พบว่ากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมมีการใช้พลังงานความร้อนจากไอน้ำในการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่มีค่ามากที่สุด (อ้างอิงตารางที่ 4.5) โดยพลังงานความร้อนจากไอน้ำเป็นพลังงานที่มาจากเชื้อเพลิงฟอสซิลและชีวมวลจากขั้นตอนการสกัดน้ำมันปาล์ม ซึ่งจากการวิเคราะห์ผลกระทบทั้ง 5 ชนิดจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมด้วยโปรแกรม Simapro® 7.1 พบว่าผลกระทบ 3 ใน 5 ชนิด ได้แก่การใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล การก่อให้เกิดสารอินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ และการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ เป็นผลมาจากการสิ้นเปลืองการใช้ไอน้ำสำหรับให้พลังงานความร้อนแก่ระบบการผลิต แสดงให้เห็นว่ากระบวนการผลิตไอน้ำส่งผลกระทบต่อการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลอย่างมาก พิจารณาที่กระบวนการผลิตไอน้ำพบว่าในการต้มน้ำให้เป็นไอน้ำด้วยรีบอยเลอร์ต้องให้เชื้อเพลิงสำหรับเผาไหม้ปริมาณมาก ซึ่งเชื้อเพลิงส่วนใหญ่ได้แก่ ถ่านหิน แก๊สธรรมชาติ เป็นต้น จึงส่งผลกระทบต่อการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล ยิ่งไปกว่านั้นการเผาไหม้เชื้อเพลิงยังก่อให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) แก๊สซัลเฟอร์ออกไซด์ (SO_x) และไฮโดรคาร์บอนตกค้าง (Unburned Hydrocarbons) ฯลฯ ซึ่งส่งผลกระทบต่อการเกิดสารอินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ และการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ นั่นเอง ส่วนการทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศมาจากผลของการผลิตไอน้ำเช่นเดียวกัน แต่เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล การก่อให้เกิดสารอินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ และการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศแล้ว ถือว่าส่งผลกระทบน้อยมาก

ตามตารางที่ 4.5 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต แบบดั้งเดิมมีปริมาณการใช้ไอน้ำสำหรับให้ความร้อนในระบบกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ เป็นลำดับที่สอง เมื่อพิจารณาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้ง 4 ชนิดที่มาจากไอน้ำคือการใช้เชื้อเพลิง ฟอสซิล การก่อให้เกิดสารอินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ และ การทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศ พบว่าผลกระทบทั้ง 4 ชนิดดังกล่าว มีค่าผลกระทบรองลงมา จากกระบวนผลิตเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการใช้ไอน้ำ สำหรับให้ความร้อนจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมโดยตรงต่อการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล การ ก่อให้เกิดสารอินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ และการทำลาย โอโซนในชั้นบรรยากาศ ถ้ามีการใช้พลังงานในส่วนนี้มากจะก่อให้เกิดภาระทางสิ่งแวดล้อมมาก

อย่างไรก็ตามการใช้เมทานอลจากชีวมวลเป็นสารตั้งต้นของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพยังคง ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในด้านการใช้พื้นที่ การใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล การก่อให้เกิดสาร อนินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ และการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ ดังแสดงในภาพที่ 4.16 ซึ่งเป็นการประเมินผลกระทบตลอดวัฏจักรชีวิตของเมทานอลที่ผลิตจากชีวมวล ข้อมูลจาก ฐานข้อมูลในโปรแกรม Simapro® แสดงให้เห็นถึงผลกระทบด้านการใช้พื้นที่ ซึ่งมาจากการ สูญเสียพื้นที่ในการปลูกชีวมวลชนิดต่างๆ แต่เนื่องจากชีวมวลเป็นผลิตภัณฑ์ประเภทของเหลือใช้ ทางการเกษตรจึงทำให้ผลกระทบด้านการใช้พื้นที่ยังมีค่าน้อยเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้พื้นที่ สำหรับกระบวนการผลิตเอทานอลจากอ้อย การใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลและการเปลี่ยนแปลงสภาพ ภูมิอากาศ เป็นผลเนื่องมาจากการผลิตเมทานอลจากชีวมวลส่วนใหญ่ใช้เทคโนโลยีการผลิตด้วย การให้ความร้อนแก่ชีวมวล เช่น เทคโนโลยีแกซิฟิเคชัน เทคโนโลยีไพโรไลซิส เป็นต้น ทำให้มีการ สูญเสียพลังงานในการให้ความร้อนจากเชื้อเพลิงฟอสซิล แต่ผลกระทบดังกล่าวมีค่าน้อย

ผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะ เหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมที่ส่งผลต่อการแผ่รังสีนั้น เป็นผลมาจากกระบวนการผลิตเมทานอลที่ อุณหภูมิสูง มีการแผ่รังสีความร้อนในปริมาณน้อยมาก (9.06E-10 DALY) เปรียบเทียบกับ กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ส่งผลกระทบด้านการ แผ่รังสีต่างกันอย่างชัดเจนเพราะเมทานอลจัดเป็นสารที่มีพิษต่อร่างกาย ส่วนผลกระทบด้านการ สิ้นเปลืองแร่ธาตุจะเห็นได้ว่ากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพทั้งหมดมีค่าใกล้เคียงกัน ทั้งนี้เป็น ผลมาจากการใช้ปุ๋ยหรือแร่ธาตุในการปลูกพืชชีวมวลหรือการปลูกอ้อย

ค่าการเกิดผลกระทบขั้นกลางทั้ง 11 ชนิด ของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจาก เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมส่งผลต่อกลุ่มผลกระทบมากที่สุด 5 ชนิด ได้แก่ การ ก่อให้เกิดสารก่อมะเร็ง การก่อให้เกิดสารอนินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ ความเป็นพิษต่อระบบ

นิเวศ การเพิ่มขึ้นของธาตุอาหารในแหล่งน้ำที่ผิดปกติหรือการก่อให้เกิดความเป็นกรดในดินและแหล่งน้ำ และการใช้พื้นที่ เป็นเพราะผลจากการใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้นซึ่งทำให้เกิด 5 ผลกระทบดังกล่าว ดังเช่นในภาพ 4.16 จากฐานข้อมูลผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมตลอดวัฏจักรชีวิตของการผลิตเอทานอลในโปรแกรม Simapro® การใช้เอทานอลที่ได้จากเทคโนโลยีการหมักกากน้ำตาลจากอ้อยนั้น ก่อให้เกิดสารก่อมะเร็งที่มีการแพร่กระจายสู่ผิวดินได้แก่สารหนู (Arsenic) และแคดเมียม (Cadmium) เป็นต้น นอกจากนี้เอทานอลยังเป็นสารร่วมก่อมะเร็ง (Cocarcinogen) ด้วย เนื่องจากการเผาไหม้เชื้อเพลิงประเภทที่มีเอทานอลเป็นองค์ประกอบจะทำให้เกิดแก๊สพิษที่สามารถเปลี่ยนเป็นสารก่อมะเร็งขึ้นได้ ส่วนสารอนินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจได้แก่ ฝุ่นหรืออนุภาคที่มีขนาดน้อยกว่า 2.5 ไมโครเมตร เกิดจากการแพร่กระจายสู่อากาศของชีวมวล เป็นต้น ความเป็นพิษต่อระบบนิเวศ การเพิ่มขึ้นของธาตุอาหารในแหล่งน้ำที่ผิดปกติหรือการก่อให้เกิดความเป็นกรดในดินและแหล่งน้ำ เป็นผลมาจากปุ๋ย ยาฆ่าแมลง และยากำจัดวัชพืชในขั้นตอนการปลูกอ้อย เป็นต้น ส่วนการใช้พื้นที่เป็นผลมาจากการสูญเสียพื้นที่ในการปลูกอ้อยจำนวนมากเพื่อผลิตให้ได้เอทานอลปริมาณมาก จากภาพที่ 4.11 จะเห็นว่าผลกระทบทั้ง 5 ชนิดของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมและแบบใหม่มีภาระทางสิ่งแวดล้อมสูงกว่ากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลอย่างเห็นได้ชัด ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพทำให้เกิดผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม 5 ชนิด ได้แก่ การเกิดสารก่อมะเร็ง การเกิดสารอนินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ ความเป็นพิษต่อระบบนิเวศ การเพิ่มขึ้นของธาตุอาหารในแหล่งน้ำที่ผิดปกติหรือการก่อให้เกิดความเป็นกรดในดินและแหล่งน้ำ และการใช้พื้นที่ ซึ่งมีค่าการเกิดผลกระทบมากกว่าการใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ

การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลหรือเอทานอลภาวะเหนือวิฤตแบบใหม่นั้น พบว่าส่งผลให้ค่าการเกิดผลกระทบขั้นกลางทั้ง 11 ชนิด มีค่าลดลงทั้งหมด เป็นผลมาจากการใช้พลังงานไฟฟ้า พลังงานความร้อนจากไอน้ำ และน้ำหล่อเย็น ลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งผลจากไอน้ำสำหรับให้พลังงานในการนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่ ทำให้ค่าการเกิดผลกระทบ 5 ชนิดได้แก่การใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล การก่อให้เกิดสารอินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ และการทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศ มีค่าลดลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งเป็นผลดีต่อกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่สามารถลดภาระทางสิ่งแวดล้อมลง

ภาพที่ 4.12 เป็นผลการประเมินผลกระทบปลายทาง (Endpoint category) แบ่งเป็น 3 ประเภท ได้แก่ ผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยมนุษย์ (Human Health) ผลกระทบต่อระบบนิเวศ (Ecosystem quality) และผลกระทบต่อการคงเหลือของทรัพยากร (Resources) จะเห็นได้ว่า

กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตทั้งแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ให้ผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยมนุษย์และผลกระทบต่อระบบนิเวศมีค่ามากกว่าการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากเมทานอล แต่สำหรับผลกระทบต่อการคงเหลือของทรัพยากร จะเห็นได้ว่าเป็นไปตามปริมาณการใช้ไอน้ำสำหรับให้พลังงานตามตารางที่ 4.5 คือกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตมีการใช้พลังงานไอน้ำมากที่สุดส่งผลให้ผลกระทบต่อการคงเหลือของทรัพยากรมีค่ามากที่สุดนั่นเอง

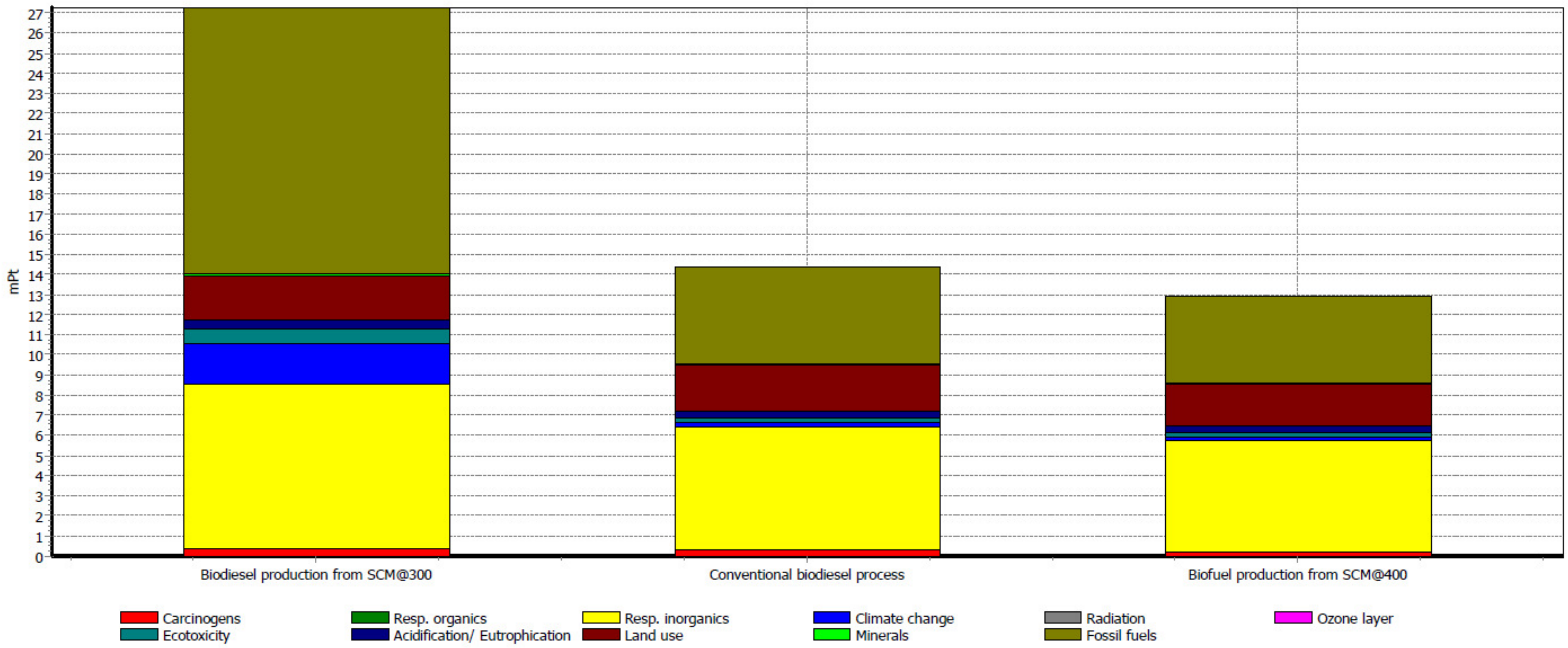
ภาพที่ 4.13 และ 4.14 เป็นผลหลังจากทำการเทียบหน่วย (Normalization) ทำให้ทราบว่ากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ศึกษาส่งผลกระทบในระดับโลก ระดับทวีป หรือระดับประเทศเท่าใด พบว่าผลกระทบขั้นกลางในภาพ 4.13 ต่อการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลยังมีค่าสูง ทั้งนี้เนื่องจากเทคโนโลยีการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มด้วยแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตมีการใช้พลังงานจำนวนมาก มีภาวะที่ใช้ดำเนินการผลิตค่อนข้างสูง อีกทั้งมีการใช้พลังงานในการนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่ที่สูงด้วย ซึ่งพลังงานส่วนใหญ่มาจากไอน้ำและต้องอาศัยเชื้อเพลิงฟอสซิลในการให้ความร้อนเป็นหลัก ดังที่กล่าวไปแล้ว จึงทำให้ผลกระทบต่อการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิลเมื่อเทียบกับผลกระทบในระดับโลก ระดับทวีป หรือระดับประเทศนั้น ยังถือว่าเป็นค่าที่สูง นอกจากนี้จะเห็นว่าการก่อให้เกิดสารก่อมะเร็งและการใช้พื้นที่ยังมีค่าสูงในส่วนของกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตทั้งแบบดั้งเดิม และแบบใหม่อีกด้วย ในภาพที่ 4.14 เป็นผลกระทบปลายทางหลังจากทำการเทียบหน่วยแล้ว ซึ่งพบว่ามีแนวโน้มเช่นเดียวกับก่อนการเทียบหน่วย ซึ่งจะเห็นว่ากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตส่งผลกระทบปลายทางน้อยที่สุดเมื่อเทียบกับกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพอื่นๆ

ภาพที่ 4.15 การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมเป็นค่าคะแนนเชิงเดี่ยวพิจารณาผลกระทบปลายทาง จะเห็นได้ว่ากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่สามารถลดผลกระทบปลายทางทั้ง 3 ชนิดลงได้ เมื่อเทียบกับกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมถึง 2 เท่า และพบว่ากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมส่งผลกระทบปลายทางมากที่สุดเมื่อเทียบกันระหว่างกรณีศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพทั้ง 4 กระบวนการโดยส่งผลกระทบต่อระบบสุขภาพอนามัยมนุษย์มากที่สุด ทั้งนี้น่าจะมาจากสาเหตุเพราะเอทานอลจัดเป็นสารก่อมะเร็ง แต่การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ก็สามารถลดผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมลงได้ โดยผลกระทบต่อการคงเหลือของทรัพยากรมีค่าลดลง ส่วนผลกระทบต่อระบบสุขภาพอนามัยมนุษย์และ

ผลกระทบต่อระบบนิเวศ ยังมีค่าไม่ต่างกับการผลิตแบบดั้งเดิมทั้งนี้น่าจะเป็นผลจากการเลือกใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้นดังได้กล่าวมาแล้ว

4.10 เปรียบเทียบผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม เชื้อเพลิงชีวภาพจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ และการผลิตไบโอดีเซลจากเมทานอลแบบดั้งเดิมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากงานวิจัยของชูศักดิ์และคณะ [6]

การเปรียบเทียบผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นค่าคะแนนเชิงเดี่ยวของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม การผลิตไบโอดีเซลจากเมทานอลแบบดั้งเดิมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ แสดงดังภาพที่ 4.17 จะเห็นได้ว่าการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิมส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมมากที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากการสิ้นเปลืองพลังงานในการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่มีค่ามากที่สุด ส่งผลให้การสิ้นเปลืองเชื้อเพลิงฟอสซิลมีค่ามากที่สุดด้วย รองลงมาคือกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส ซึ่งส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมเป็นอันดับสอง ทั้งนี้เนื่องจากในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ต้องมีการสิ้นเปลืองสารเคมี เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสที่ใช้สำหรับกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน สารสำหรับปรับค่าความเป็นกรด-เบส เป็นต้น จึงส่งผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมในด้านการก่อให้เกิดสารอนินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจเป็นส่วนใหญ่ สำหรับกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่นั้น ส่งผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมมีค่าใกล้เคียงกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และมีผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าเล็กน้อยด้วย เนื่องจากการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่เป็นกระบวนการผลิตที่ไม่ก่อให้เกิดสารพิษที่ปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความสะอาด และมีกระบวนการผลิตที่ไม่ยุ่งยาก ซับซ้อน ถึงแม้ต้องใช้อุณหภูมิที่ค่อนข้างสูงสำหรับการเกิดปฏิกิริยาก็ตาม ดังนั้นกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่จึงเป็นแนวทางเลือกหนึ่งในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพทางเลือกที่มีประสิทธิภาพในการผลิต และส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยได้



ภาพที่ 4.17 การประเมินผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมเป็นค่าคะแนนเชิงเดี่ยว (Single score) ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลแบบดั้งเดิมและแบบใหม่ ด้วยตัวชี้วัด Eco-indicator 99 (H) V2.03 / Europe EI 99 H/A /Single score

บทที่ 5
สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 10-15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลหรือเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 3:1-24:1 และศึกษาการจำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในโปรแกรม HYSYS® 3.2 และประเมินวัฏจักรชีวิตของกระบวนการผลิตด้วยโปรแกรม Simpro®7.1 สามารถสรุปผลได้ดังนี้

5.1 สรุปผลการวิจัย

1. ผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบและการหาช่วงจุดเดือดการกลั่นของน้ำมันชีวภาพด้วยเครื่อง GC-MS และ DGC ตามลำดับ สามารถสรุปอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยากับน้ำมันปาล์มเป็น 12:1 และ 18:1 สำหรับการผลิตในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 นาที
2. ค่าร้อยละการเปลี่ยน (%conversion) ของไตรกลีเซอไรด์มีค่ามากกว่าร้อยละ 98 เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันมีค่าเท่ากับหรือสูงกว่า 12:1 และ 15:1 สำหรับเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต และเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ตามลำดับ
3. เชื้อเพลิงชีวภาพจากภาวะที่เหมาะสมมีค่าสมบัติทางเชื้อเพลิงส่วนใหญ่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซล ยกเว้นค่าความเป็นกรดที่มีค่าสูงเกินมาตรฐานกำหนดเล็กน้อย ค่าองค์ประกอบเอสเทอร์ของกรดไขมันและปริมาณกลีเซอรีนอิสระที่ไม่ผ่านเกณฑ์มาตรฐาน
4. ร้อยละผลได้ของเชื้อเพลิงมีค่าเพิ่มขึ้น 4.7 และ 12.9 สำหรับกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพที่ใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤต และเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ตามลำดับ
5. ผลจากการจำลองกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพและวิเคราะห์บัญชีรายการสาร พบว่าการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส สามารถลดความสิ้นเปลืองพลังงานไฟฟ้าและพลังงานความร้อนที่ให้แก่เครื่องปฏิกรณ์และหอกลั่นลงได้
6. ผลการประเมินวัฏจักรชีวิตของกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพ พบว่าการใช้ไอน้ำสำหรับให้ความร้อนจะส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมโดยตรงจากการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล การก่อให้เกิดสารอินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ และการทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศ ซึ่งก่อให้เกิดภาระทางสิ่งแวดล้อมมาก

7. การใช้เอทานอลในกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพทำให้เกิดผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม 5 ชนิด ได้แก่ การเกิดสารก่อมะเร็ง การเกิดสารอนินทรีย์ที่เป็นผลต่อระบบหายใจ ความเป็นพิษต่อระบบนิเวศ การเพิ่มขึ้นของธาตุอาหารในแหล่งน้ำที่ผิดปกติหรือการก่อให้เกิดความเป็นกรดในดินและแหล่งน้ำ และการใช้พื้นที่ ซึ่งมีค่าการเกิดผลกระทบมากกว่าการใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ
8. การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส สามารถลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมลงได้ โดยเฉพาะการผลิตน้ำมันชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ ซึ่งลดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมปลายทางลงได้ถึง 2 เท่า เมื่อเทียบกับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม

5.2 ข้อเสนอแนะ

1. เนื่องจากสารตั้งต้นที่ใช้ในกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพคือน้ำมันปาล์ม ซึ่งมีองค์ประกอบของไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมันต่างชนิดกัน ทำให้ไม่สามารถทราบถึงกลไกในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตได้ชัดเจน จึงควรมีการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์ของกรดไขมันชนิดต่างๆ เพิ่มเติม
2. การผลิตน้ำมันชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตควรศึกษาการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (Continuous reactor) เพื่อความเหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเชิงพาณิชย์ และให้มีความสอดคล้องกับกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จำลองขึ้น
3. การให้พลังงานความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์และรีบอยเลอร์ที่หอกลั่นในการนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้นั้น หากใช้พลังงานความร้อนที่ไม่ได้มาจากเชื้อเพลิงฟอสซิล เช่น การแบ่งผลิตภัณฑ์บางส่วนมาใช้เป็นเชื้อเพลิง จะช่วยให้ลดภาระทางสิ่งแวดล้อม (Environmental load) ลงได้

รายการอ้างอิง

[1] Ayhan, D. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification. Energy Conversion and Management 50 (2009): 923–927.

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

[3] Varma, M.N., and Madras, G. Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids. Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (2007): 1-6.

[4] Madras, G., Kolluru, C., and Kumar, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. Fuel 83 (2004): 2029-2033.

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

[6] Kiwjaroun, C., Tubtimdee, C., and Piumsomboon, P. LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. Journal of Cleaner Production 17 (2009): 143–153.

[7] Anitescu, G., Deshpande, A., and Tavlarides, L.L. Integrated Technology for Supercritical Biodiesel Production and Power Cogeneration. Energy Fuels 22 (2008): 1391-1399.

[8] Marulanda, V.F., Anitescu, G., and Tavlarides, L.L. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks. Supercritical Fluids 54 (2010): 53–60.

[9] Marulanda, V.F., Anitescu, G., and Tavlarides, L.L. Biodiesel Fuels through a Continuous Flow Process of Chicken Fat Supercritical Transesterification. Energy Fuels 24 (2010): 253-260.

[10] ธุรกิจพลังงาน, กรม. รายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2552 ราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 126 ตอนพิเศษ 98 ง หน้า 43-45. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : http://www.doeb.go.th [2553, มิถุนายน 3]

[11] Demirbas, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods. Energy Convension and Management 44 (2003): 2093 - 2109.

[12] Pleanjai, S., Gheewala, S. H., and Garivait, S. Environmental Evaluation of Biodiesel Production from Palm Oil in a Life Cycle Perspective. Asian Jounal Energy Environ 8 (2007): 15-32.

[13] Wikipedia. Fatty acid methyl ester [Online]. 2010. Available from: http://en.wikipedia.org/wiki/Fatty_acid_methyl_ester. [2010, August 6]

[14] Sawangkeaw, R., Bunyakiat K., and Ngamprasertsith, S. A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009). Journal of Supercritical Fluids 55 (2010): 1–13.

[15] Bender, M. Economic feasibility review for community-scale farmer cooperatives for biodiesel. Bioresource Technology 70 (1999): 81–87.

[16] Kulkarni, M.G. and Dalai, A.K. Waste cooking oils an economical source for biodiesel:a review. Industrial & Engineering Chemistry Research 45 (2006): 2901–2913.

[17] Coronado, C.R., de Carvalho Jr., J.A., and Silveira, J.L. Biodiesel CO2 emissions: a comparison with the main fuels in the Brazilian market. Fuel Processing Technology 90 (2009): 204–211.

[18] Hu, Z., Tan, P., Yan, X., and Lou, D. Life cycle energy, environment and economic assessment of soybean-based biodiesel s an alternative automotive fuel in China. Energy 33 (2008): 1654–1658.

[19] Wu, Y.-p.G., Lin, Y.-f., and Chang, C.-T. Combustion characteristics of fatty acid methyl esters derived from recycled cooking oil. Fuel 86 (2007): 2810–2816.

[20] Ma, F., and Hanna, M.A. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology 70 (1999): 1–15.

[21] Basha, S.A., Gopal, K.R., and Jebaraj, S. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009): 1628–1634.

[22] Meher, L.C., Sagar, D.V., and Naik, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 10 (2006): 248–268.

[23] Zullaikah, S., Lai, C.-C., Vali, S.R., and Ju, Y.-H. A two-step acid-catalyzed process for the production of biodiesel from rice bran oil. Bioresource Technology 96 (2005): 1889–1896.

[24] Berchmans, H.J., and Hirata, S. Biodiesel production from crude Jatropha curcas seed oil with a high content of free fatty acids. Bioresource Technology 99 (2008):1716–1721.

[25] Marchetti, J.M., Miguel, V.U., and Errazu, A.F. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. Fuel 86 (2007): 906–910.

[26] Di Serio, M., Cozzolino, M., Giordano, M., Tesser, R., Patrono, P., and Santacesaria, E. From homogeneous to heterogeneous catalysts in biodiesel production. Industrial and Engineering Chemistry Research 46 (2007): 6379–6384.

[27] Di Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., and Santacesaria, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. Energy and Fuels 22 (2008): 207–217.

[28] Ngamcharussrivichai, C., Wiwatnimit, W., and Wangnoi, S. Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 276 (2007): 24–33.

[29] Li, L., Du, W., Liu, D., Wang, L., and Li, Z. Lipase-catalyzed transesterification of rapeseed oils for biodiesel production with a novel organic solvent as the reaction medium. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 43 (2006): 58–62.

[30] Du, W., Xu, Y., Liu, D., and Zeng, J. Comparative study on lipase-catalyzed transformation of soybean oil for biodiesel production with different acyl acceptors. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic 30 (2004): 125–129.

[31] Fukuda, H., Kondo, A., and Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. Journal of Bioscience and Bioengineering 92 (2001): 405–416.

[32] Ranganathan, S.V., Narasimhan, S.L., and Muthukumar, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. Bioresource Technology 99 (2008): 3975–3981.

[33] Li, N.-W., Zong, M.-H., and Wu, H. Highly efficient transformation of waste oil to biodiesel by immobilized lipase from Penicillium expansum. Process Biochemistry 44 (2009): 685–688.

[34] Robles-Medina, A., Gonzalez-Moreno, P.A., Esteban-Cerdan, L., and Molina-Grima, E. Biocatalysis: towards ever greener biodiesel production. Biotechnology Advances 27 (2009): 398–408.

[35] Wang, Y., Wu, H., and Zong, M.H. Improvement of biodiesel production by lipozyme TL IM-catalyzed methanolysis using response surface methodology and acyl migration enhancer. Bioresource Technology 99 (2008): 7232–7237.

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

[37] Kusdiana, D., and Saka, S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. Fuel 80 (2001): 693–698.

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

[39] Pinnarat, T., and Savage, P.E. Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions. Industrial and Engineering Chemistry Research 47 (2008): 6801–6808.

[40] He, H., Sun, S., Wang, T., and Zhu, S. Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol. Journal of the American Oil Chemists Society 84 (2007): 399–404.

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

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

[43] Demirbas, A. Thermal degradation of fatty acids in biodiesel production by supercritical methanol. Energy, Exploration & Exploitation 25 (2007): 63–70.

[44] Aimaretti, N., Manuale, D.L., Mazzieri, V.M., Vera, C.R., and Yori, J.C. Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel. Energy & Fuels 23 (2009): 1076–1080.

[45] Yazdani, S.S., and Gonzalez, R. Anaerobic fermentation of glycerol: a path to economic viability for the biofuels industry. Current Opinion in Biotechnology 18 (2007): 213–219.

[46] Glisic, S., Montoya, O., Orlovic A., and Skala, D. Vapor–liquid equilibria of triglycerides–methanol mixtures and their influence on the biodiesel synthesis under supercritical conditions of methanol. Journal of the Serbian Chemical Society 72 (2007): 13–27.

[47] Diaz, M.S., Espinosa, S., and Brignole, E.A. Model-based cost minimization in noncatalytic biodiesel production plants. Energy & Fuels 23 (2009): 5587–5595.

[48] Minami E., and Saka, S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. Fuel 85 (2006): 2479–2483.

[49] Bazaev, A.R., Abdulagatov, I.M., Bazaev, E.A., Abdurashidova, A.A., and Ramazanova, A.E. PVT measurements for pure methanol in the near-critical and supercritical regions. The Journal of Supercritical Fluids 41 (2007): 217–226.

[50] Madras, G., Kolluru C., and Kumar, R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. Fuel 83 (2004): 2029–2033.

[51] Rathore, V., and Madras, G. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. Fuel 86 (2007): 2650–2659.

[52] Sawangkeaw, R., Bunyakiat, K., and Ngamprasertsith, S. Effect of co-solvents on production of biodiesel via transesterification in supercritical methanol. Green Chemistry 9 (2007): 679–685.

[53] Yin, J.-Z., Xiao, M., and Song, J.-B. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. Energy Conversion and Management 49 (2008): 908–912.

[54] Goedkoop, M., Schryver, A. D., Oele, M., Durksz, S., and Roest, D. D. Introduction to LCA with Simpro 7. Netherlands: Pre Consultants, 2011.

[55] มูลนิธิสิ่งแวดล้อมไทย. LCA: เครื่องมือสู่การพัฒนาผลิตภัณฑ์สีเขียว. กรุงเทพมหานคร: หจก. สำนักพิมพ์เจริญการพิมพ์, 2551.

[56] พงษ์วิภา หล่อสมบูรณ์ และคณะ. คู่มือการจัดทำการประเมินวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์. กรุงเทพมหานคร: สถาบันสิ่งแวดล้อมไทย, 2547.

[57] Velez, A., Hegel, P., Mabe, G., and Brignole, E. A. Density and Conversion in Biodiesel Production with Supercritical Methanol. Industrial and Engineering Chemistry Research 49 (2010): 7666–7670.

[58] Gui, M. M., Lee, K. T., and Bhatia, S. Supercritical ethanol technology for the production of biodiesel: Process optimization studies. Journal of Supercritical Fluids 49 (2009): 286–292.

[59] Baroutian, S., Aroua, M. K., Raman, A. A. A., and Sulaiman, N. M. N. Densities of Ethyl Esters Produced from Different Vegetable Oils. Journal of Chemical & Engineering Data 53 (2008): 2222-2225.

[60] Lima, D.G., Soares, V.C.D., Ribeiro, E.B., Carvalho, D.A., Cardoso, É.C.V., Rassi, F.C., Mundim, K.C., Rubim, J.C., and Suarez, P.A.Z. Diesel-like

fuel obtained by pyrolysis of vegetable oils. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71 (2004): 987-996.

[61] Imahara, H., Xin, J., and Saka, S. Effect of CO_2/N_2 addition to supercritical methanol on reactivities and fuel qualities in biodiesel production. Fuel 88 (2009): 1329-1332.

[62] Garcia, M., Gonzalo, A., Sanchez, J. L., Arauzo J., and Pena, J. A. Prediction of normalized biodiesel properties by simulation of multiple feedstock blends. Bioresource Technology 101 (2010): 4431–4439.

[63] Ohlström, N., Mäkinen, T., Laurikko J., and Pipatti, R. New concepts for biofuels in transportation. Biomass-based methanol production and reduced emissions in advanced vehicles. VTT Research Notes 2074 (2001).

[64] Garcia ,C. A., Fuentes, A., Hennecke, A., Riegelhaupt, E., Manzini, F., and Masera, O. Life-cycle greenhouse gas emissions and energy balances of sugarcane ethanol production in Mexico. Applied Energy 88 (2011): 2088-2097.

[65] Espinosa, S., Fornari , T., Bottini, S. B., and Brignole, E. A. Phase equilibria in mixtures of fatty oils and derivatives with near critical fluids using the GC-EOS model. Journal of Supercritical Fluids 23 (2002): 91–102.

[66] Chopey, N. P. Handbook of chemical engineering calculations 3rd edition, pp 1-8. New York: McGraw – Hill, 2004.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ตั้งต้น ที่อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มต่าง ๆ

1. การประมาณค่าสมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์ม

การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ตั้งต้นที่อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มต่างๆกันนั้น จำเป็นต้องทราบสมบัติวิกฤตของสารทั้งสอง แต่เนื่องจากน้ำมันพืชเป็นสารระเหยยาก มีความอยู่ตัวทางความร้อนสูง และมีสูตรโมเลกุลไม่แน่นอน จึงต้องแก้ปัญหานี้โดยการประมาณสูตรโมเลกุลของน้ำมันพืชโดยให้มีค่าน้ำหนักโมเลกุลและความไม่อิ่มตัวค่าเดียว (Single pseudo-component) [65] จากนั้นจึงใช้การประมาณค่าสมบัติวิกฤตจากหมู่ฟังก์ชัน (Functional group) ในโมเลกุล ด้วยวิธี Group Contribution ของ Lydersen [66] มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

ก. การประมาณสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันปาล์ม [65]

โดยทั่วไปน้ำมันพืชจะเป็นโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ประกอบด้วยกรดไขมัน 3 โมเลกุล และกลีเซอรอล 1 โมเลกุล แต่กรดไขมันในโมเลกุลน้ำมันพืชสามารถเปลี่ยนชนิดและตำแหน่งบนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ได้อย่างอิสระ ทำให้ต้องใช้การประมาณสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันพืชเป็นค่าน้ำหนักโมเลกุลและความไม่อิ่มตัวค่าเดียว ซึ่งใช้สูตรโมเลกุลเฉลี่ยใหม่เป็น

$$[(CH2COO)_2CHCOO](CH{=}CH)_m(CH_2)_n(CH_3)_3$$

ซึ่งค่า m หาได้จากสมการ $m = \sum_{i=1}^{N} m_i x_i$ และ n จากสมการ $n = \sum_{i=1}^{N} n_i x_i$

เมื่อ x_i คือสัดส่วนโดยโมลของกรดไขมันแต่ละชนิดที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันพืช

m_i คือจำนวนหมู่ฟังก์ชัน CH=CH ของกรดไขมันในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์

n_i คือจำนวนหมู่ฟังก์ชัน CH_2 ของกรดไขมันในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์

กรดไขมันแต่ละชนิดจะมีจำนวนหมู่ฟังก์ชัน CH=CH และ CH_2 ที่แตกต่างกันไป ตารางที่ ก1 แสดงค่า mi และ ni ของกรดไขมันชนิดต่างๆในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ และสัดส่วนโดยโมลของกรดไขมันแต่ละชนิดที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันปาล์ม

ตาราง ก1 ข้อมูลสำหรับการคำนวณหาสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันปาล์ม

Fatty acid	m_i	n_i	x_i
Lauric acid (12:0)	0	30	0.005
Myristic acid (14:0)	0	36	0.01
Palmitic acid (16:0)	0	42	0.443
Stearic acid (18:0)	0	48	0.046
Oleic acid (18:1)	3	42	0.387
Linoleic acid (18:2)	6	36	0.105

จากการคำนวณหาสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันปาล์ม พบว่า m มีค่า 1.791 ส่วน n มีค่า 41.358 ดังนั้นจะได้ว่าน้ำมันปาล์มมีสูตรโมเลกุลเฉลี่ยคือ

$$[(CH2COO)_2CHCOO](CH{=}CH)_2(CH_2)_{41}(CH_3)_3$$

ข. การประมาณค่าสมบัติวิกฤตจากหมู่ฟังก์ชัน [66]

การหาสูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันปาล์มสามารถนำไปประมาณค่าสมบัติวิกฤตจากหมู่ฟังก์ชันได้ โดยพิจารณาถึงหมู่ฟังก์ชันที่เป็นองค์ประกอบของโมเลกุล และใช้วิธีของ Lydersen คำนวณสมบัติวิกฤตของสารตามสมการด้านล่างนี้

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

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

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

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

เมื่อ T_c คือ อุณหภูมิวิกฤตในหน่วยเคลวิน (K) ของสาร

P_c คือ ความดันวิกฤตในหน่วยความดันบรรยากาศ (atm) ของสาร

V_c คือ ปริมาตรวิกฤตในหน่วย cm^3/gmol

Z_c คือ แฟกเตอร์สภาพอัด (compressibility factor) ที่จุดวิกฤต

T_b คือ จุดเดือดปกติของสารในหน่วยเคลวิน

N คือ จำนวนหมู่ฟังก์ชันในโมเลกุล

ΔT, ΔP, ΔV คือ ค่าคงที่ของหมู่ฟังก์ชันแต่ละชนิด (แสดงดังตาราง ก2)

R คือ ค่าคงที่แก๊ส (82.05 (atm)(cm^3)/(g · mol)(K))

MW คือ น้ำหนักโมเลกุล

ตาราง ก2 ค่าคงที่ของหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ในน้ำมันพืช

Group type	ΔT	ΔP	ΔV
(-CH3)	0.020	0.227	55
(-CH2-)	0.020	0.227	55
(-CH-)	0.012	0.210	51
(=CH-)	0.018	0.198	45
(-COO-) (ester)	0.047	0.47	80

สูตรโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันปาล์มสามารถคำนวณสมบัติวิกฤต ซึ่งสรุปค่าคงที่ต่างๆที่ต้องแทนลงในสมการเพื่อประมาณสมบัติวิกฤตดังตาราง ก3

ตาราง ก3 การคำนวณค่าคงที่ต่างๆเพื่อประมาณสมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์ม

Group type	N	ΔT	ΔP	ΔV	NΔT	NΔP	NΔV
(-CH3)	3	0.020	0.227	55	0.06	0.681	165
(-CH2-)	43	0.020	0.227	55	0.86	9.761	2365
(-CH-)	1	0.012	0.210	51	0.012	0.21	51
(=CH-)	4	0.018	0.198	45	0.072	0.792	180
(-COO-) (ester)	3	0.047	0.47	80	0.141	1.41	240
total				Σ	1.145	12.854	3001

เนื่องจากจุดเดือดปกติของน้ำมันปาล์มไม่สามารถหาข้อมูลได้ ดังนั้นในการคำนวณหาค่าอุณหภูมิวิกฤตจึงใช้จุดเดือดปกติของ Tripalmitin แทน เพราะมีองค์ประกอบโดยโมลมาก

ที่สุด และจุดเดือดปกติ (Tb) ของ Tripalmitin มีค่าเท่ากับ 583 เคลวิน ส่วนน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันปาล์มเฉลี่ยมีค่า 844

ดังนั้นน้ำมันปาล์มมีสมบัติวิกฤตดังต่อไปนี้

T_c = 583 * {0.567+1.145-(1.145)^2}$^{-1}$ = 1,454 K

P_c= 844 [0.34+12.854]$^{-2}$ = 4.85 atm

V_c= [40+3001] =3,041 cm^3/gmol

Z_c= [(4.85)*(3,041)]/[(82.05)*(1,454)] = 0.123

2. การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ตั้งต้นที่อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มต่างๆ

การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ตั้งต้นเพื่อให้มีความดัน อุณหภูมิ และปริมาตรตามภาวะเหนือวิกฤตที่ใช้ในการทดลอง สามารถใช้ Redlich-Kwong equation of state ซึ่งมีรูปสมการทั่วไปคือ

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

เมื่อ P คือ ความดันของระบบในหน่วยความดันบรรยากาศ (atm)

T คือ อุณหภูมิของระบบในหน่วยเคลวิน (K)

V คือ ปริมาตรต่อโมลสารของระบบในหน่วย cm_3/gmol

R คือ ค่าคงที่แก๊ส (82.05 (atm)(cm^3)/(g · mol)(K))

สำหรับสารบริสุทธิ์สามารถหาค่าคงที่ a และ b ได้ โดยใช้อุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารโดยตรง แต่สำหรับสารผสมดังกรณีการใช้น้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์นี้ สามารถหาสมบัติวิกฤตของสารผสมได้ตาม Lorentz-Berthelot-type mixing rules ดังสมการ

$$T_{cm}V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} V_{cij} = x_i^2 T_{ci} V_{ci} + 2x_i x_j T_{cij} V_{cij} + x_j^2 T_{cj} V_{cj}$$

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij} = x_i^2 V_{ci} + 2x_i x_j V_{cij} + x_j^2 V_{cj}$$

$$Z_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j Z_{cij} = x_i^2 Z_{ci} + 2x_i x_j Z_{cij} + x_j^2 Z_{cj}$$

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

เมื่อ x คือสัดส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มหรือแอลกอฮอล์ ส่วนค่า T_{cij} , V_{cij} และ Z_{cij} สามารถคำนวณได้จากสมการ

$$T_{cij} = \sqrt{T_{ci} T_{cj}}$$

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

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

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

หลังจากการคำนวณสมบัติวิกฤตของสารผสมได้แล้ว จะหาค่าคงที่ a และ b ของสารผสมได้ ดังนั้นอาจใช้สมการกำลังสามของ Redlich-Kwong เพื่อแก้สมการหาค่าปริมาตรต่อโมลสาร (V) สำหรับใช้คำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ตั้งต้นได้ ดังสมการ

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

ซึ่งการแก้สมการนี้จะได้คำตอบของสมการ 3 ค่า โดยเป็นจำนวนจริงเพียงค่าเดียว นั้นคือ ปริมาตรต่อโมลของสารผสมที่อัตราส่วนโดยโมล ความดัน และอุณหภูมิของระบบที่กำหนดไว้ ซึ่งตาราง ก4 แสดงสมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์ม เมทานอล และเอทานอล ส่วนตาราง ก5 และ ก6 สรุปการคำนวณเพื่อหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและเมทานอลหรือเอทานอลที่ใช้สำหรับภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (673 K) ความดัน 150 บาร์ (148.04 atm) และปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มต่างๆ

ตาราง ก4 สมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์ม เมทานอล และเอทานอล

	T_c(K)	P_c(atm)	V_c(cm^3/gmol)	Z_c	MW
Palm oil	1,454	4.85	3,041	0.123	844
Methanol	512.6	79.9	118	0.224	32
Ethanol	516.2	63	167	0.248	46

ตาราง ก5 การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและเมทานอล ภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (673 K) ความดัน 150 บาร์ (148.04 atm) และปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มต่างๆ

Methanol to oil molar ratio	$x_{methanol}$	$X_{palm\ oil}$	V_{cm} (cm^3/gmol)	T_{cm} (K)	Z_{cm}	P_{cm} (atm)	a	b	V (cm^3/gmol)	Mixture (gmol)	Methanol (g)	Palm oil (g)
3:1	0.75	0.25	598	1012	0.199	27.58	3399501187	261	327.40	0.0122	0.2932	2.5779
6:1	0.86	0.14	372	880	0.210	40.68	1625713433	154	211.23	0.0189	0.5194	2.2832
9:1	0.90	0.10	290	810	0.214	48.99	1095936566	117	173.57	0.0230	0.6637	1.9450
12:1	0.92	0.08	248	764	0.216	54.65	849506949	99	156.54	0.0256	0.7548	1.6590
15:1	0.94	0.06	222	731	0.218	58.73	708787888	89	147.93	0.0270	0.8112	1.4264
18:1	0.95	0.05	205	707	0.219	61.77	618294840	81	143.64	0.0278	0.8442	1.2370

ตาราง ก6 การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและเอทานอล ภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (673 K) ความดัน 150 บาร์ (148.04 atm) และปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มต่างๆ

Ethanol to oil molar ratio	$X_{ethanol}$	$X_{palm\ oil}$	V_{cm} (cm^3/gmol)	T_{cm} (K)	Z_{cm}	P_{cm} (atm)	a	b	V (cm^3/gmol)	Mixture (gmol)	Ethanol (g)	Palm oil (g)
3:1	0.75	0.25	659	986	0.217	26.62	3300081468	263	333.34	0.0120	0.4140	2.5319
6:1	0.86	0.14	429	851	0.230	37.43	1625525759	162	225.37	0.0177	0.6998	2.1400
9:1	0.90	0.10	346	781	0.236	43.67	1123230946	127	191.45	0.0209	0.8650	1.7634
12:1	0.92	0.08	302	736	0.238	47.67	888631261	110	176.83	0.0226	0.9605	1.4686
15:1	0.94	0.06	276	705	0.240	50.41	754240377	99	169.98	0.0235	1.0148	1.2413
18:1	0.95	0.05	258	682	0.241	52.38	667598460	93	166.99	0.0240	1.0439	1.0640
21:1	0.95	0.05	245	664	0.242	53.86	607264537	88	166.18	0.0241	1.0569	0.9234
24:1	0.96	0.04	236	650	0.243	55.00	562909122	84	166.69	0.0240	1.0597	0.8101

ภาคผนวก ข
การคำนวณปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ และโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์และกลีเซอรอล ในเชื้อเพิงชีวภาพ

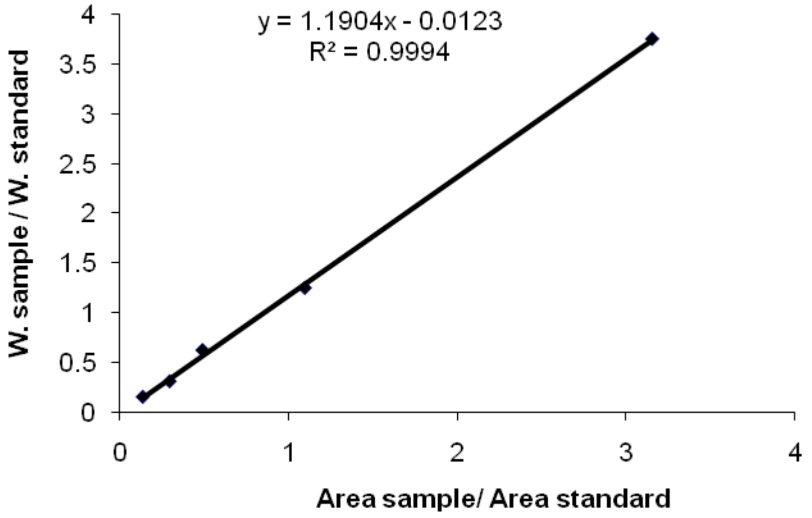
1. การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์

การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ใช้วิธี internal standard method สารที่ใช้เป็นสารมาตรฐาน คือ เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต โดยมีนอร์มอล-เฮปเทนเป็นตัวทำละลาย ซึ่งหาพื้นที่ใต้พีคจากโครมาโทแกรมของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ (Gas chromatograph) รุ่น CP-3800 ของ Varian การคำนวณร้อยละเมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์แสดงดังสมการ

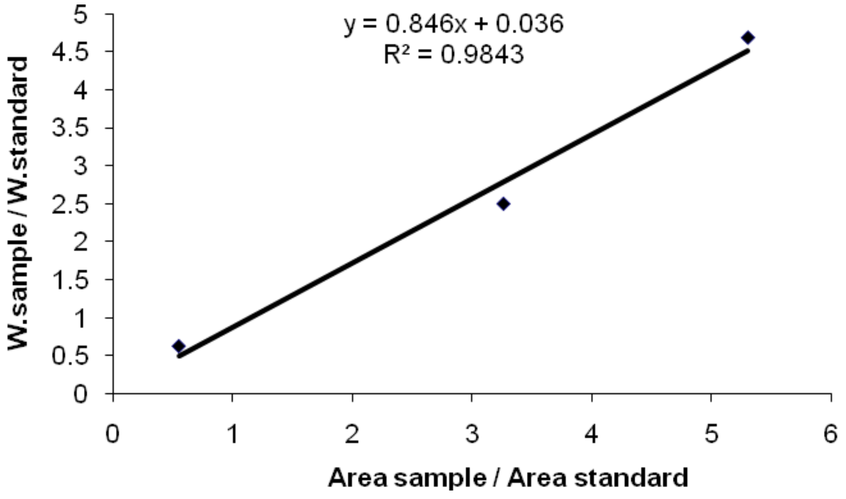
$$\%(m)\text{ethyl ester} = \frac{\sum \text{area sample}}{\text{area standard}} \times \frac{\text{weight standard}}{\text{weight sample}} \times 100$$

2. การหาปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และกลีเซอรอล

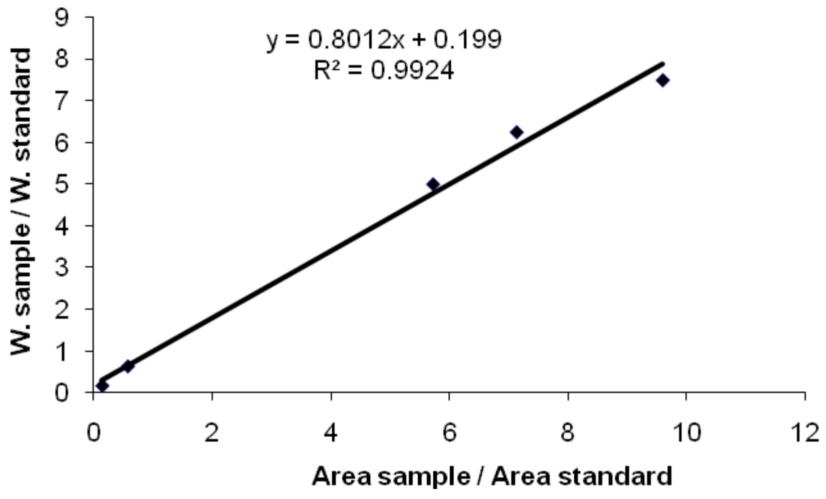
การหาร้อยละโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์และกลีเซอรอลในผลิตภัณฑ์ ใช้วิธี internal standard method โดยใช้เส้นโค้งสอบเทียบของ โมโนโอเลอิน ไดโอเลอิน ไตรโอเลอิน และกลีเซอรอลที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน ดังภาพที่ ข1-ข4



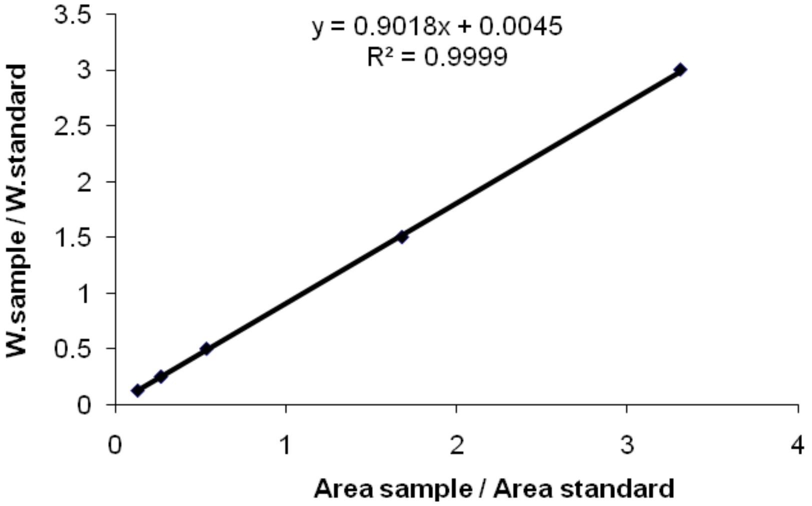
ภาพที่ ข1 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานโมโนโอเลอิน



ภาพที่ ข2 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไดโอเลอิน



ภาพที่ ข3 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานไตรโอเลอิน



ภาพที่ ข4 เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานกลีเซอรอล

สารที่ใช้เป็นสารมาตรฐานสำหรับการหาร้อยละโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอ-ไรด์ คือ ไตรคาพริน ส่วนสารที่ใช้เป็นสารมาตรฐานสำหรับการหาร้อยละกลีเซอรอล คือ บิวเทนไตรออลโดยมีนอร์มอล-เฮปเทน เป็นตัวทำละลาย การคำนวณร้อยละโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์และกลีเซอรอลในผลิตภัณฑ์ทำได้ดังนี้

กลีเซอไรด์แต่ละกลุ่มจะปรากฏเป็นพีคเล็กๆ โดยต้องนำพีคมารวมกันแล้วคำนวณเปอร์เซ็นต์ของโมโน-, ได- และไตรกลีเซอไรด์จากพื้นที่ใต้พีครวมในแต่ละกลุ่มเทียบกับเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐาน

โดยสมการเทียบเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานกลีเซอไรด์คือ

$$M_m/M_{instd} = a_m(A_m/A_{instd}) + b_m$$

$$M_d/M_{instd} = a_d(A_d/A_{instd}) + b_d$$

$$M_t/M_{instd} = a_t(A_t/A_{instd}) + b_t$$

เมื่อ M_m, M_d, M_t = น้ำหนักของโมโนกลีเซอไรด์, ไดโกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ (มิลลิกรัม) ตามลำดับ

M_{instd} = น้ำหนักของ internal standard (มิลลิกรัม)

A_m, A_d, A_t = พื้นที่พีคของโมโนกลีเซอไรด์, ไดโกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ ตามลำดับ

A_{instd} = พื้นที่พีคของ internal standard

a_m และ b_m = ค่าคงที่จากเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานสำหรับโมโนกลีเซอไรด์ (ในการทดลองนี้ a_m=1.1904, b_m=-0.123)

a_d และ b_d = ค่าคงที่จากเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานสำหรับไดกลีเซอไรด์ (ในการทดลองนี้ a_d=0.0846, b_d=0.036)

a_t และ b_t = ค่าคงที่จากเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานสำหรับไตรกลีเซอไรด์ (ในการทดลองนี้ a_t=0.801, b_t=0.199)

สำหรับสมการเทียบเส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานกลีเซอรอลคือ

$$M_{GLY}/M_{instd} = a_{GLY}\,(A_{GLY}/A_{instd}) + b_{GLY}$$

เมื่อ M_{GLY} = น้ำหนักของกลีเซอรอล (มิลลิกรัม)

M_{instd} = น้ำหนักของ internal standard (มิลลิกรัม)

A_{GLY} = พื้นที่พีคของกลีเซอรอล

A_{instd} = พื้นที่พีคของ internal standard

a_{GLY}, b_{GLY} = ค่าคงที่จาก เส้นโค้งสอบเทียบของสารมาตรฐานกลีเซรอล (ในการทดลองนี้ a_{GLY}=0.9018, b_{GLY}=0.0045)

ดังนั้นสามารถหาน้ำหนักของโมโนกลีเซอไรด์, ไดโกลีเซอไรด์, ไตรกลีเซอไรด์ และกลีเซอรอล (มิลลิกรัม) ต่อน้ำหนักตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่นำมาทดสอบได้

การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์สามารถหาได้จากสมการ

$$\%\ \text{Triglyceride conversion} = \frac{\text{MTriglyceride}_{(i)} - \text{MTriglyceride}_{(f)}}{\text{MTriglyceride}_{(i)}} \times 100$$

เมื่อ $\text{MTriglyceride}_{(i)}$= น้ำหนักไตรกลีเซอไรด์ก่อนเกิดปฏิกิริยา(น้ำหนักน้ำมันปาล์มเริ่มต้น)

$\text{MTriglyceride}_{(f)}$= น้ำหนักไตรกลีเซอไรด์หลังเกิดปฏิกิริยา

ภาคผนวก ค

ปริมาณสารที่ใช้ในกระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี

ตาราง ค1 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี

Stream name	101	102	105	106	107	108	109	110	111	112	113	114	201	202
Temperature (°C)	25	34.3	81.16	180	25	42.61	240	300	300	244.8	184.3	115.1	28.2	37.58
Pressure (kPa)	100	20,000	20,000	20,000	100	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	400	20	20,000
Molar flow (kmol/h)	44	44	651	651	15.5	15.5	15.5	0	666.4	666.4	666.4	666.4	607	607
Mass flow (kg/h)	1,410	1,410	20,850	20,850	12,390	12,390	12,390	0	33,240	33,240	33,240	33,240	19,440	19,440
Component mass fraction														
Palm oil														
- Triolein	0	0	0	0	0.85	0.85	0.85	0	0	0	0	0	0	0
- Trilinolein	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0	0
- Oleic acid	0	0	0	0	0.05	0.05	0.05	0	0	0	0	0	0	0
Methanol	1	1	1	1	0	0	0	0	0.58	0.58	0.58	0.58	1	1
Biofuel														
- Methyl Oleate	0	0	0	0	0	0	0	0	0.34	0.34	0.34	0.34	0	0
- Methyl Linoliate	0	0	0	0	0	0	0	0	0.04	0.04	0.04	0.04	0	0
Glycerol	0	0	0	0	0	0	0	0	0.04	0.04	0.04	0.04	0	0
Water	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

ตาราง ค1 (ต่อ) กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี

Stream name	202-1	203	204	205	206	301	302
Temperature (°C)	84.41	84.41	180.8	180.8	75	75	75
Pressure (kPa)	20,000	20,000	50	100	100	100	100
Molar flow (kmol/h)	607	607	59.4	59.4	59.4	46.22	13.18
Mass flow (kg/h)	19,440	19,440	13,800	13,800	13,800	12,580	1,214
Component mass fraction							
Palm oil							
- Triolein	0	0	0	0	0	0	0
- Trilinolein	0	0	0	0	0	0	0
- Oleic acid	0	0	0.003	0.003	0.003	0.003	0
Methanol	1	1	0.004	0.004	0.004	0.004	0
Biofuel							
- Methyl Oleate	0	0	0.81	0.81	0.81	0.89	0
- Methyl Linoliate	0	0	0.09	0.09	0.09	0.1	0
Glycerol	0	0	0.09	0.09	0.09	0	1
Water	0	0	0.003	0.003	0.003	0.003	0

ตาราง ค2 กระบวนการเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี

Stream name	101	102	105	106	107	108	109	110	111	111-1	112	113	114	201
Temperature (°C)	25	31.99	95.16	230	25	38.26	300	400	400	400	311.5	230.3	184.3	28.28
Pressure (kPa)	100	15,000	15,000	15,000	100	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	500	20
Molar flow (kmol/h)	44	44	186	186	15.5	15.5	15.5	104.6	108.7	213.4	213.4	213.4	213.4	142
Mass flow (kg/h)	1,410	1,410	5,946	5,946	12,390	12,390	12,390	4,446	13,890	18,336	18,336	18,336	18,336	4,536
Component mass fraction														
Palm oil														
- Triolein	0	0	0	0	0.85	0.85	0.85	0	0	0	0	0	0	0
- Trilinolein	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0	0
- Oleic acid	0	0	0	0	0.05	0.05	0.05	0	0	0	0	0	0	0
Methanol	1	1	1	1	0	0	0	0.68	0.11	0.25	0.25	0.25	0.25	1
Biofuel														
- Methyl Oleate	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0.56	0.43	0.43	0.43	0.43	0
- Methyl Linoliate	0	0	0	0	0	0	0	0.10	0.04	0.06	0.06	0.06	0.06	0
- Methyl Caprylate	0	0	0	0	0	0	0	0.08	0.11	0.10	0.10	0.10	0.10	0
- Decene	0	0	0	0	0	0	0	0.08	0.10	0.09	0.09	0.09	0.09	0
Glycerol	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0.08	0.07	0.07	0.07	0.07	0
Water	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

ตาราง ค2 (ต่อ) กระบวนการเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี

Stream name	202	202-1	203	204	205	206	301	302
Temperature (°C)	35.3	113.6	113.6	142	142.1	100	100	100
Pressure (kPa)	15,000	15,000	15,000	30	100	100	100	100
Molar flow (kmol/h)	142	142	142	71.37	71.37	71.37	58.19	13.18
Mass flow (kg/h)	4,536	4,536	4,536	13,800	13,800	13,800	12,580	1,214
Component mass fraction								
Palm oil								
- Triolein	0	0	0	0	0	0	0	0
- Trilinolein	0	0	0	0	0	0	0	0
- Oleic acid	0	0	0	0.003	0.003	0.003	0.004	0
Methanol	1	1	1	0.004	0.004	0.004	0.005	0
Biofuel								
- Methyl Oleate	0	0	0	0.57	0.57	0.57	0.622	0
- Methyl Linoliate	0	0	0	0.07	0.07	0.07	0.08	0
- Methyl Caprylate	0	0	0	0.14	0.14	0.14	0.153	0
- Decene	0	0	0	0.12	0.12	0.12	0.133	0
Glycerol	0	0	0	0.09	0.09	0.09	0	1
Water	0	0	0	0.003	0.003	0.003	0.003	0

ตาราง ค3 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี

Stream name	101	102	105	106	107	108	109	110	111	111-1	112	113	114	201
Temperature (°C)	25	34.51	70.75	180	25	42.61	240	300	300	300	259	185.3	125	42.08
Pressure (kPa)	100	20,000	20,000	20,000	100	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	400	20
Molar flow (kmol/h)	48	48	700	700	15.7	15.7	15.7	0	715.6	715.6	715.6	715.6	715.6	652
Mass flow (kg/h)	2,052	2,052	30,900	30,900	12,550	12,550	12,550	0	43,450	43,450	43,450	43,450	43,450	28,840
Component mass fraction														
Palm oil														
- Triolein	0	0	0	0	0.85	0.85	0.85	0	0	0	0	0	0	0
- Trilinolein	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0	0
- Oleic acid	0	0	0	0	0.05	0.05	0.05	0	0	0	0	0	0	0
Ethanol	0.95	0.95	0.95	0.95	0	0	0	0	0.65	0.65	0.65	0.65	0.65	0.95
Biofuel														
- Ethyl Oleate	0	0	0	0	0	0	0	0	0.27	0.27	0.27	0.27	0.27	0
- Ethyl Linoliate	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0
Glycerol	0	0	0	0	0	0	0	0	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0
Water	0.05	0.05	0.05	0.05	0	0	0	0	0.02	0.02	0.02	0.02	0.02	0.05

ตาราง ค3 (ต่อ) กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบดั้งเดิม กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี

Stream name	202	202-1	203	204	205	206	301	302
Temperature (°C)	51.93	73.29	73.27	138.7	138.7	70	70	70
Pressure (kPa)	20,000	20,000	20,000	30	100	100	100	100
Molar flow (kmol/h)	652	652	652	63.61	63.61	63.61	50.25	13.36
Mass flow (kg/h)	28,840	28,840	28,840	14,610	14,610	14,610	13,380	1,230
Component mass fraction								
Palm oil								
- Triolein	0	0	0	0	0	0	0	0
- Trilinolein	0	0	0	0	0	0	0	0
- Oleic acid	0	0	0	0	0	0	0	0
Ethanol	0.95	0.95	0.95	0	0	0	0	0
Biofuel								
- Ethyl Oleate	0	0	0	0.82	0.82	0.82	0.89	0
- Ethyl Linoliate	0	0	0	0.09	0.09	0.09	0.10	0
Glycerol	0	0	0	0.081	0.081	0.081	0	1
Water	0.05	0.05	0.05	0.009	0.009	0.009	0.01	0

ตาราง ค4 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี

Stream name	101	102	105	106	107	108	109	110	111	111-1	112	113	114	201
Temperature (°C)	25	32.13	71.24	230	25	38.26	300	400	400	400	341	235.3	172	42.1
Pressure (kPa)	100	15,000	15,000	15,000	100	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	15,000	500	20
Molar flow (kmol/h)	48	48	304	304	15.7	15.7	15.7	249.6	82.18	331.7	331.7	331.7	331.7	256
Mass flow (kg/h)	2,052	2,052	13,430	13,430	12,550	12,550	12,550	14,480	11,500	25,980	25,980	25,980	25,980	11,380
Component mass fraction														
Palm oil														
- Triolein	0	0	0	0	0.85	0.85	0.85	0	0	0	0	0	0	0
- Trilinolein	0	0	0	0	0.1	0.1	0.1	0	0	0	0	0	0	0
- Oleic acid	0	0	0	0	0.05	0.05	0.05	0	0.004	0.002	0.002	0.002	0.002	0
Ethanol	0.95	0.95	0.95	0.95	0	0	0	0.663	0.13	0.426	0.426	0.426	0.426	0.95
Biofuel														
- Ethyl Oleate	0	0	0	0	0	0	0	0.182	0.492	0.320	0.320	0.320	0.320	0
- Ethyl Linoliate	0	0	0	0	0	0	0	0.001	0.091	0.041	0.041	0.041	0.041	0
- Ethyl Caprylate	0	0	0	0	0	0	0	0.051	0.12	0.082	0.082	0.082	0.082	0
- Decene	0	0	0	0	0	0	0	0.056	0.079	0.066	0.066	0.066	0.066	0
Glycerol	0	0	0	0	0	0	0	0.023	0.078	0.047	0.047	0.047	0.047	0
Water	0.05	0.05	0.05	0.05	0	0	0	0.024	0.006	0.016	0.016	0.016	0.016	0.05

ตาราง ค4 (ต่อ) กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตแบบใหม่ กำลังการผลิต 100,000 ตันต่อปี

Stream name	202	202-1	203	204	205	206	301	302
Temperature (°C)	49.52	78.10	78.10	134.5	134.6	100	100	100
Pressure (kPa)	15,000	15,000	15,000	30	100	100	100	100
Molar flow (kmol/h)	256	256	256	75.74	75.74	75.74	62.38	13.35
Mass flow (kg/h)	11,380	11,380	11,380	14,600	14,600	14,600	13,370	1,230
Component mass fraction								
Palm oil								
- Triolein	0	0	0	0	0	0	0	0
- Trilinolein	0	0	0	0	0	0	0	0
- Oleic acid	0	0	0	0.003	0.003	0.003	0.004	0
Ethanol	0.95	0.95	0.95	0	0	0	0	0
Biofuel								
- Ethyl Oleate	0	0	0	0.568	0.568	0.568	0.621	0
- Ethyl Linoliate	0	0	0	0.073	0.073	0.073	0.079	0
- Ethyl Caprylate	0	0	0	0.145	0.145	0.145	0.159	0
- Decene	0	0	0	0.117	0.117	0.117	0.127	0
Glycerol	0	0	0	0.085	0.085	0.085	0	1
Water	0.05	0.05	0.05	0.009	0.009	0.009	0.01	0

ภาคผนวก ง
นิยามศัพท์

ผลกระทบทางสิ่งแวดล้อม

- การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ (climate change)

การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศเป็นผลกระทบที่เกิดจากแก๊สเรือนกระจก ทำให้อากาศร้อนขึ้น เกิดการเปลี่ยนแปลงของปริมาณน้ำฝน ระดับน้ำในทะเลและมหาสมุทรเปลี่ยนไป เกิดพายุและฤดูการเปลี่ยนไป ซึ่งผลทั้งหมดนี้ทำให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพอนามัยของมนุษย์ และสิ่งมีชีวิตบนโลก รวมถึงทรัพยากร โดยผลกระทบเหล่านี้ขึ้นอยู่กับแรงขับเคลื่อนของบรรยากาศ ลักษณะของการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศนี้เป็นตัวชี้วัดของผลกระทบขั้นกลาง (midpoint indicator) อย่างไรก็ตามความสมดุลของสภาพภูมิอากาศสามารถพิจารณาได้จากการส่งเสริมสภาพชีวิตที่ดีขึ้น เช่น สภาพภูมิอากาศที่ทำให้สิ่งแวดล้อมอยู่ในสภาพเดิมตลอด เป็นต้น

- การทำลายโอโซนในชั้นบรรยากาศ (ozone depletion)

โอโซนในบรรยากาศชั้นสตราโตสเฟียร์ ทำหน้าที่สำคัญ คือ กันรังสีอุลตร้าไวโอเลต (UV) จากดวงอาทิตย์ที่ผ่านมายังโลกให้เหลือในระดับที่ไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งมีชีวิตบนโลก หากโอโซนที่ปกคลุมผิวโลกในระดับชั้นบรรยากาศนี้ลดน้อยลงหรือหายไป จะทำให้ผิวโลกได้รับรังสีอุลตร้า-ไวโอเลตมากเกินไปและทำให้เป็นอันตรายต่อมนุษย์ คือ เกิดโรคมะเร็งผิวหนัง สาเหตุที่โอโซนลดน้อยลงนี้เนื่องมาจากการทำลายของสารเคมีหลัก คือ สารคลอโรฟลูออโรคาร์บอนหรือสาร CFCs ทั้งนี้บริเวณรูรั่วโอโซนนั้นพบว่ามีก๊าซคลอรีนเป็นปริมาณ 100-500 เท่าเมื่อเทียบกับในบริเวณอื่น

- การออกซิเดชันที่เกิดจากปฏิกิริยาแสง-เคมี (photochemical oxidation)

ควันหรือเขม่าที่เกิดจากปฏิกิริยาแสง-เคมีของสารระเหยง่าย (Volatile organic compounds; VOCs) และไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ทั้งที่เกิดจากธรรมชาติและเกิดจากการกระทำของมนุษย์ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชันกับออกซิเจน โดยเฉพาะอย่างยิ่งเรดิคอลของไฮดรอกซิลในแสงอาทิตย์ ทำให้เกิดแก๊สพิษที่ทำลายระบบการหายใจให้แก่มนุษย์และสัตว์เลี้ยงลูกด้วยนมอื่นๆ ผลกระทบชนิดนี้เป็นตัวชี้วัดของผลกระทบขั้นกลางสำหรับควันหรือเขม่าที่เกิดขึ้น

- การสิ้นเปลืองทรัพยากร (resource depletion)

วัตถุดิบจำนวนมากในปัจจุบันที่ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และมีอยู่อย่างจำกัด การที่จำนวนประชากรมนุษย์เพิ่มมากขึ้นอย่างรวดเร็วส่งผลให้ต้องควบคุมการใช้ทรัพยากรเพิ่มมากขึ้น

การใช้ทรัพยากรจึงต้องมีการพิจารณาถึงการออกแบบผลิตภัณฑ์ กระบวนการผลิต การใช้ และการย่อยสลายของผลิตภัณฑ์ต่างๆ เพิ่มมากขึ้น วัตถุดิบที่นำมาใช้ต้องสามารถใช้งานอย่างคุ้มค่า และมีประสิทธิภาพ นำกลับมาใช้ใหม่ได้

- การก่อให้เกิดความเป็นกรดในดินและแหล่งน้ำ (acidification)

การเกิดความเป็นกรดในดินและแหล่งน้ำส่วนหนึ่งมาจากการเกิดภาวะฝนกรด ซึ่งเกิดจากการปล่อยมลพิษจากรถยนต์และโรงงานต่างๆ ออกสู่อากาศ สารพิษทั้งหลายเหล่านี้จะกลายเป็นส่วนหนึ่งของไอน้ำในก้อนเมฆและก่อให้เกิดเป็นกรด และเมื่อฝนกรดตกลงมา กรดทั้งหมดจะลงสู่ดินและในทะเลสาบ แม่น้ำและมหาสมุทร หรืออาคารมากมายในเมืองใหญ่ๆ ที่ทำด้วยหินปูน ซึ่งหินปูนจะทำปฏิกิริยากับสารเคมีในฝนกรดทำให้เกิดการสึกกร่อน หรือเมื่อฝนกรดซึมลงสู่ใต้พื้นดินจะกัดกร่อนแร่ธาตุที่มีประโยชน์ในดินและชะพาไป รวมทั้งทำลายใบไม้ ทำให้พืชเติบโตช้า เกิดการเปลี่ยนแปลงสภาพของน้ำในลำธารและทะเลสาบ นอกจากนี้ฝนกรดสามารถทำลายอาหารต่างๆ เมื่อปลากินเข้าไปแบะทำให้ปลาไม่สามารถวางไข่ได้

- ภาวะการเพิ่มขึ้นของแร่ธาตุอาหารในแหล่งน้ำ (Euthophication)

ภาวะการเพิ่มขึ้นของแร่ธาตุอาหารในแหล่งน้ำ เกิดจากการที่มีการปลดปล่อยสารอาหารของพืชไปสู่สภาพแวดล้อมเกินสมดุล ผลที่เกิดตามมาจากการที่มีสารอาหารของพืชมากเกินไปคือการเกิดการเจริญเติบโตของพืชตระกูลสาหร่าย (Algae) ในแหล่งน้ำอย่างรวดเร็ว และทำให้เกิดความไม่สมดุลของสารอาหารของพืชระหว่างในน้ำและในดิน

- ภาวะโลกร้อน (Global Warming)

เกิดจากปรากฏการณ์เรือนกระจก (Greenhouse Effect) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่ชั้นบรรยากาศของโลก ถูกห่อหุ้มด้วยก๊าซเรือนกระจก ทำให้กั้นรังสีความร้อนจากดวงอาทิตย์ที่ตกลงบนผิวโลกไม่ให้สะท้อนกลับขึ้นสู่อวกาศ เหมือนเรือนกระจก ที่ใช้เพาะปลูกต้นไม้ในประเทศเขตหนาว ซึ่งพลังงานแสงอาทิตย์ผ่านเข้าไปภายในเรือนกระจกได้ แต่ความร้อนยังคงอยู่ภายใน ก๊าซเรือนกระจกที่สำคัญมี 6 ชนิด ได้แก่ แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แก๊สมีเทน (CH_4) แก๊สไนตรัสออกไซด์ (N_2O) แก๊สไฮโดรฟลูออโรคาร์บอน (HFCs) แก๊สเปอร์ฟลูออโรคาร์บอน (PFP) และกแก๊สซัลเฟอร์เฮกซะฟลูโอไรด์ (SF_6) โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งส่วนใหญ่เกิดจากโรงงานอุตสาหกรรมและยานยนต์

- ผลกระทบต่อการใช้พื้นที่ (Land use)

การใช้พื้นที่หรือพื้นดินของมนุษย์ในกิจกรรมต่างๆเป็นการส่งผลคุกคามต่อสิ่งมีชีวิตอื่นๆและระบบนิเวศเป็นอย่างมาก กิจกรรมของมนุษย์เป็นการทำให้พื้นที่แหล่งธรรมชาติลดลงรวมไปถึงการทำเกษตรกรรม ที่ส่งผลถึงทรัพยากรดิน การจัดการทรัพยากรน้ำ การตัดไม้ทำลายป่าซึ่งเป็นแหล่งผลิต CO_2 และ O_2 ทำให้ขาดความสมดุลไป เป็นต้น

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวศันสนีย์ ธีรวิทัต เกิดวันที่ 18 กรกฎาคม 2530 ที่จังหวัดกรุงเทพมหานคร สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีวิศวกรรม ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ในปีการศึกษา 2551 และเข้าศึกษาต่อหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค ปีการศึกษา 2552 และได้เข้าร่วมเสนอผลงานประชุมทางวิชาการระดับชาติในงาน Pure and Applied Chemistry International Conference 2011 (PACCON 2011) สถานที่จัดงาน Miracle Grand Convention Hotel, Bangkok Thailand เมื่อวันที่ 6 มกราคม 2554 ชื่อผลงานที่นำเสนอ Life Cycle Assessment of Biofuel Production from Palm Oil in Supercritical Methanol/Ethanol