

จลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์ม  
และแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิสูง

นางสาวสุนทรี ตระกูลมีนั๊ก

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต  
สาขาวิชาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
ปีการศึกษา 2555  
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.

KINETICS OF BIOFUEL SYNTHESIS FROM PALM OIL AND SUPERCRITICAL  
ALCOHOLS AT HIGH TEMPERATURE

Miss Soontaree Tarkoolmeenuk

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2012

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์

จลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพจาก  
น้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ  
สูง

โดย

นางสาวสุนทรี ตระกูลมีนิก

สาขาวิชา

เทคโนโลยีเชื้อเพลิง

อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์

---

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัย  
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์

(ศาสตราจารย์ ดร.สุพจน์ หารหนองบัว)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ

(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พุกษาทร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก

(รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์)

..... กรรมการ

(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย

(ดร.สุชาดา บุตรนาค)

สุนทรี ตระกูลมีนั้ก : จลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิสูง (KINETICS OF BIOFUEL SYNTHESIS FROM PALM OIL AND SUPERCRITICALALCOHOLS AT HIGH TEMPERATURE) อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: รศ.ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ, 88 หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยศึกษาที่อุณหภูมิ 325 จนถึง 400 องศาเซลเซียส ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลต่อน้ำมันปาล์ม 9:1 – 21:1 และเวลาการเกิดปฏิกิริยา 2 – 10 นาทีในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ อิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม อุณหภูมิ เวลาและชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จากการศึกษาแบบจำลองคณิตศาสตร์ของจลนพลศาสตร์พบว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันที่เกิดขึ้นนั้นเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบเทียมผันกลับไม่ได้ ซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดได้ดีที่อุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันสูง และพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลที่อัตราส่วน 9:1 12:1 และ 15:1 มีค่าเท่ากับ 81.42 57.80 และ 54.15 กิโลจูลต่อโมล ตามลำดับ และในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอลพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน มีค่าเท่ากับ 63.21 62.64 และ 57.12 กิโลจูลต่อโมล ที่อัตราส่วน 15:1 18:1 และ 21:1 ตามลำดับ

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....  
 สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเชื้อเพลิง.....ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....  
 ปีการศึกษา.....2555.....

## 5372481723 : MAJOR FUEL TECHNOLOGY

KEYWORDS : Kinetic/ Biofuel/ Supercritical alcohol/ Palm oil/ FAME / FAEE

SOONTAREE TARKOOLMEENUK : KINETICS OF BIOFUEL SYNTHESIS FROM PALM OIL AND SUPERCRITICAL ALCOHOLS AT HIGH TEMPERATURE. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. DR. SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, 88 pp.

The main purpose of this research is to study the chemical kinetics of the synthesis biofuels from palm oil in supercritical alcohols via transesterification reaction. The condition were 325 to 400°C, 10-15 MPa, 9:1 – 21:1 alcohol to oil molar ratio and 2 – 10 minutes in batch reactor. The influence of molar ratio, temperature reaction time and alcohol type had a significant effect on percentage of yield. The kinetic model of transesterification was pseudo-first order irreversible reaction. The reaction was performed at high temperature and molar ratio of alcohol to oil. The activation energies for the transesterification of palm oil are 81.42, 57.80 and 54.15 kJ/mol for methanol to oil ratio of 9:1, 12:1 and 15:1, respectively. The activation energies for ethanol to oil ratio of 15:1, 18:1 and 21:1 are 63.21, 62.64 and 57.12 kJ/mol, respectively.

Department : .....Chemical Technology..... Student's Signature .....

Field of Study : .....Fuel Technology..... Advisor's Signature .....

Academic Year : .....2012.....

## กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทาง และให้การสนับสนุนจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จอย่างสมบูรณ์ รวมถึงขอขอบพระคุณคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิค ที่ให้ความรู้และคำแนะนำต่างๆ

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวดี พฤษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ และ ดร.สุชาดา บุตรนาครกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ให้คำแนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาดจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

ขอขอบพระคุณ ดร.เรืองวิทย์ สว่างแก้ว ที่ให้คำปรึกษา ให้ความรู้ ให้คำแนะนำ ความเห็น ตลอดจนชี้แนะแนวทางที่เป็นประโยชน์ตลอดการทำวิจัยจนถึงการเขียนเล่มวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงอย่างสมบูรณ์

ขอขอบคุณทุนการศึกษาและการสนับสนุนเครื่องมือวิจัยจากภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ รวมถึงเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ช่างเทคนิค และบุคลากรทุกท่าน ที่กรุณาอำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ เครื่องมืองานในการวิจัย และช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ทุกคน ในภาควิชาเคมีเทคนิคและนอกภาควิชาที่ให้ความช่วยเหลือ คำแนะนำ และกำลังใจ จนกระทั่งการทำวิทยานิพนธ์สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง และผู้อยู่เบื้องหลัง ที่คอยดูแลช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา และเป็นกำลังใจอย่างดีในการสนับสนุนจนสำเร็จการศึกษา

## สารบัญ

|  | หน้า     |
|--|----------|
| บทคัดย่อภาษาไทย.....   | ง        |
| บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....  | จ        |
| กิตติกรรมประกาศ.....   | ฉ        |
| สารบัญ.....  | ช        |
| สารบัญตาราง.....   | ฎ        |
| สารบัญรูป.....   | ฐ        |
| <br>   |          |
| <b>บทที่ 1 บทนำ.....</b>   | <b>1</b> |
| 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....                          | 1        |
| 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....                                 | 3        |
| 1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....                                       | 3        |
| 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....                               | 3        |
| 1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....                                      | 4        |
| <br>   |          |
| <b>บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....</b>               | <b>5</b> |
| 2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....  | 5        |
| 2.2 ไบโอดีเซล.....   | 5        |
| 2.2.1 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันพืช.....             | 6        |
| 2.2.1.1 กระบวนการเจือจางน้ำมันพืช.....                           | 7        |
| 2.2.1.2 กระบวนการไมโครอิมัลชัน.....                              | 7        |
| 2.2.1.3 กระบวนการไพโรไลซิส.....                                  | 7        |
| 2.2.1.4 กระบวนการเอสเทอร์ิฟิเคชัน และทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน..... | 7        |

|   | หน้า      |
|---|-----------|
| 2.3 น้ำมันปาล์ม.....  | 8         |
| 2.4 ไตรกลีเซอไรด์.....  | 9         |
| 2.5 แอลกอฮอล์.....  | 11        |
| 2.5.1 เมทานอล.....  | 11        |
| 2.5.2 เอทานอล.....  | 12        |
| 2.6 การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....          | 13        |
| 2.6.1 กระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....                             | 16        |
| 2.6.2 กระบวนการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.....                          | 18        |
| 2.7 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต.....    | 21        |
| 2.7.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต.... | 23        |
| 2.8 ทฤษฎีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี.....                             | 25        |
| 2.8.1 กฎอัตราเร็ว.....  | 26        |
| 2.8.2 อันดับของปฏิกิริยา.....                                       | 28        |
| 2.8.3 ค่าคงที่อัตราเร็ว.....  | 29        |
| 2.8.4 ทฤษฎีจลนพลศาสตร์เคมี.....                                     | 29        |
| 2.8.4.1 ทฤษฎีการชน.....   | 30        |
| 2.8.4.2 ทฤษฎีทรานซิชันสเตต.....                                     | 30        |
| 2.8.5 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี.....                | 31        |
| 2.9 จลนพลศาสตร์เคมีของการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต.....  | 33        |
| 2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....                                     | 40        |
| <b>บทที่ 3 วิธีดำเนินงานวิจัย.....</b>                              | <b>42</b> |
| 3.1 สารที่ใช้ในการทดลอง.....  | 42        |
| 3.1.1 สารที่ใช้ในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ.....                 | 42        |
| 3.1.2 สารที่ใช้ในการวิเคราะห์น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ.....            | 42        |



|  |           |
|--|-----------|
| 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....  | 42        |
| 3.3 วิธีดำเนินการทดลอง.....  | 43        |
| 3.3.1 ขั้นตอนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ.....  | 43        |
| 3.3.2 การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์<br>และร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์ ด้วยเครื่องแก๊ส<br>โครมาโทกราฟี..... | 44        |
| 3.4 สมการและการคำนวณในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์<br>เชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต                                 | 46        |
| <b>บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....</b>   | <b>48</b> |
| 4.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มและเวลาในการ<br>เกิดปฏิกิริยา.....   | 48        |
| 4.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง.....   | 53        |
| 4.3 ผลของชนิดแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทดลอง.....  | 55        |
| 4.4 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมัน<br>ปาล์มในเมทานอลหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต.....  | 56        |
| <b>บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ.....</b>   | <b>64</b> |
| 5.1 สรุปผลการวิจัย.....  | 64        |
| 5.2 ข้อเสนอแนะ.....  | 65        |
| <b>รายการอ้างอิง.....</b>  | <b>66</b> |
| <b>ภาคผนวก .....</b>   | <b>73</b> |
| ภาคผนวก ก.....   | 74        |
| ภาคผนวก ข.....   | 77        |

|  |           |
|--|-----------|
| ภาคผนวก ค.....                         | 80        |
| ภาคผนวก ง.....                         | 83        |
| <b>ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....</b> | <b>88</b> |

## สารบัญญัตราสาร

| ตารางที่ |   | หน้า |
|----------|---|------|
| 2.1      | องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม.....   | 9    |
| 2.2      | สมบัติเบื้องต้นของเมทานอล.....  | 12   |
| 2.3      | สมบัติเบื้องต้นของเอทานอล.....  | 13   |
| 2.4      | การเปรียบเทียบระหว่างกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับ<br>กระบวนการผลิตโดยใช้แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต.....   | 20   |
| 2.5      | อุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่างๆ.....   | 21   |
| 2.6      | สมบัติทางกายภาพของของไหลที่สถานะต่างๆ.....  | 22   |
| 2.7      | ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันเชิงเส้นกับอุณหภูมิ(T), ค่าแฟกเตอร์<br>เบื้องต้น ( $k_0$ ) และพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ).....  | 36   |
| 3.1      | ภาวะการวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์.....  | 45   |
| 4.1      | ค่าคงที่อัตราจากความสัมพันธ์ระหว่างค่า $-\ln(1-X_A)$ กับ เวลาในการ<br>เกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 9:1, 12:1 และ<br>18:1 ที่อุณหภูมิต่างๆ.....     | 58   |
| 4.2      | ค่าคงที่อัตราจากความสัมพันธ์ระหว่างค่า $-\ln(1-X_A)$ กับ เวลาในการ<br>เกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 15:1, 18:1 และ<br>21:1 ที่อุณหภูมิต่างๆ.....    | 59   |
| 4.3      | พลังงานกระตุ้นและแฟกเตอร์ความถี่ของปฏิกิริยา จากความสัมพันธ์ระหว่าง<br>ค่า $-\ln k$ กับ $1/T$ เมื่อใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่อัตราส่วน<br>9:1, 12:1 และ 15:1.....  | 61   |
| 4.4      | พลังงานกระตุ้นและแฟกเตอร์ความถี่ของปฏิกิริยา จากความสัมพันธ์ระหว่าง<br>ค่า $-\ln k$ กับ $1/T$ เมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่อัตราส่วน<br>15:1, 18:1 และ 21:1..... | 62   |

| ตารางที่ |   | หน้า |
|----------|---|------|
| ก1       | สมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์ม เมทานอล และเอทานอล.....   | 74   |
| ก2       | การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและเมทานอล ภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (673 K) ความดัน 150 บาร์ (148.04 atm) และปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มต่างๆ..... | 75   |
| ก3       | การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและเอทานอล ภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (673 K) ความดัน 150 บาร์ (148.04 atm) และปริมาตรเครื่องปฏิกรณ์ 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มต่างๆ..... | 76   |

## สารบัญรูป

| รูปที่ |  | หน้า |
|--------|--|------|
| 2.1    | ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์.....   | 8    |
| 2.2    | ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์.....   | 8    |
| 2.3    | โครงสร้างโมเลกุลและปฏิกิริยาการเกิดของไตรกลีเซอไรด์.....   | 10   |
| 2.4    | โครงสร้างของเมทิลเอสเทอร์.....   | 10   |
| 2.5    | โครงสร้างของเอทิลเอสเทอร์.....   | 10   |
| 2.6    | ปฏิกิริยาการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นไดกลีเซอไรด์มอนอกลิเซอไรด์และเมทิลเอสเทอร์.....  | 15   |
| 2.7    | ปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล (ก) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส(Hydrolysis) (ข) ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) (ค) ปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน (Saponification).....   | 16   |
| 2.8    | แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมด้วยการปรับปรุงคุณภาพของไตรกลีเซอไรด์ด้วยกรด และตามด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส หรือการผลิตผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน 2 ขั้นตอนของกรด-เบส: (A) เครื่องปฏิกรณ์ (B) หน่วยแยกผลิตภัณฑ์และหน่วยการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ (C) หน่วยการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำ (D) หน่วยการแยกผลิตภัณฑ์ และ (E) หน่วยกำจัดน้ำออกจากไบโอดีเซล..... | 17   |
| 2.9    | แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต: (A) เครื่องปฏิกรณ์ และ (B) หน่วยแยกผลิตภัณฑ์และหน่วยการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่.....  | 18   |
| 2.10   | แผนภาพแสดงเฟสของของไหลที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ.....  | 21   |

| รูปที่ |  | หน้า |
|--------|--|------|
| 2.11   | Arrhenius plot ของ Rapeseed, Soybean, (▲) Sunflower, (□) Palm, (△) Groundnut, (○) P.pinnata, (+) J.curcas, (◇) Castor และ (x) Linseed oil จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันภาวะเหนือวิกฤตเมทานอล.... | 34   |
| 3.1    | อ่างทรายฟลูอิดไธส์สำหรับให้ความร้อน และแผงควบคุมอุณหภูมิ.....  | 43   |
| 3.2    | เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อ.....   | 43   |
| 3.3    | เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น CP-3800 ของ varian.....   | 45   |
| 3.4    | กลไกการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต.....  | 46   |
| 4.1    | ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเมทิลเอสเทอร์ กับ เวลา โดยใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 9:1, 12:1 และ 15:1 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส.....  | 49   |
| 4.2    | ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเมทิลเอสเทอร์กับเวลา โดยใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 9:1, 12:1 และ 15:1 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.....  | 50   |
| 4.3    | ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับเวลา โดยใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 15:1, 18:1 และ 21:1 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส.....   | 51   |
| 4.4    | ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับเวลา โดยใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 15:1, 18:1 และ 21:1 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.....   | 52   |
| 4.5    | ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเมทิลเอสเทอร์กับอุณหภูมิ โดยใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 12:1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 นาที.....   | 53   |
| 4.6    | ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับอุณหภูมิ โดยใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 18:1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 นาที.....  | 54   |

| รูปที่ |  | หน้า |
|--------|--|------|
| 4.7    | ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอสเทอร์กับเวลาและชนิดของแอลกอฮอล์ โดยใช้ อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มที่อัตราส่วน 15:1 และอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.....                                | 56   |
| 4.8    | ความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln(1-X_A)$ กับเวลา ของแบบจำลองของปฏิกิริยาอันดับ หนึ่งเทียม เมื่อใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 12:1 ที่อุณหภูมิ 325, 350, 375 และ 400 องศาเซลเซียส..... | 57   |
| 4.9    | ความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln(1-X_A)$ กับเวลา ของแบบจำลองของปฏิกิริยาอันดับ หนึ่งเทียม เมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 18:1 ที่อุณหภูมิ 325, 350, 375 และ 400 องศาเซลเซียส..... | 59   |
| 4.10   | ความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln k$ กับอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียสเมื่อใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 12:1.....   | 60   |
| 4.11   | ความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln k$ กับอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียสเมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 18:1.....   | 62   |
| ข1     | ตัวอย่างโครมาแกรมในการวิเคราะห์ปริมาณเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต.....  | 77   |
| ข2     | ตัวอย่างโครมาแกรมในการวิเคราะห์ปริมาณเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต.....  | 78   |
| ค1     | ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ กับ เวลา โดยใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 9:1, 12:1 และ 15:1 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส.....                                   | 80   |
| ค2     | ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ กับ เวลา โดยใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 9:1, 12:1 และ 15:1 ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส.....                                   | 81   |

| รูปที่ |  | หน้า |
|--------|--|------|
| ค3     | ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของเอทิลเอสเทอร์ กับ เวลา โดยใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 15:1, 18:1 และ 21:1 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส.....                                  | 81   |
| ค4     | ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละของเอทิลเอสเทอร์ กับ เวลา โดยใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 15:1, 18:1 และ 21:1 ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส.....                                  | 82   |
| ง1     | ความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln(1-X_A)$ กับ เวลา ของแบบจำลองของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม เมื่อใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 9:1 ที่อุณหภูมิ 325, 350, 375 และ 400 องศาเซลเซียส.....  | 83   |
| ง2     | ความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln(1-X_A)$ กับ เวลา ของแบบจำลองของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม เมื่อใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 15:1 ที่อุณหภูมิ 325, 350, 375 และ 400 องศาเซลเซียส..... | 84   |
| ง3     | ความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln(1-X_A)$ กับ เวลา ของแบบจำลองของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม เมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 15:1 ที่อุณหภูมิ 325, 350,375 และ 400 องศาเซลเซียส.....  | 84   |
| ง4     | ความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln(1-X_A)$ กับ เวลา ของแบบจำลองของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม เมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 21:1 ที่อุณหภูมิ 325, 350,375 และ 400 องศาเซลเซียส.....  | 85   |
| ง5     | แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln k$ กับอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียสเมื่อใช้อัตราส่วนของน้ำมันเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 9:1.....  | 85   |
| ง6     | แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln k$ กับอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียสเมื่อใช้อัตราส่วนของน้ำมันเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 15:1.....   | 86   |
| ง7     | แสดงความสัมพันธ์ระหว่าง $-\ln k$ กับอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียสเมื่อใช้อัตราส่วนของน้ำมันเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 15:1.....   | 86   |



| รูปที่ |   | หน้า |
|--------|---|------|
| ง8     | ความสัมพันธ์ระหว่าง $-ln k$ กับอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียสเมื่อใช้<br>อัตราส่วนของน้ำมันเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 21:1..... | 87   |

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

โลกมีแหล่งกำเนิดเชื้อเพลิงฟอสซิลที่จำกัดและในปัจจุบันมีความต้องการพลังงานที่มากขึ้นทำให้ราคาของน้ำมันเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว ไบโอดีเซลถือเป็นพลังงานทางเลือกที่สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลที่มาจากฟอสซิลการผลิตไบโอดีเซลมีปฏิกิริยาหลักคือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification reaction) ซึ่งจะเปลี่ยนโครงสร้างน้ำมันพืชให้เป็นมอนอแอลคิลเอสเทอร์ (mono-alkyl ester) ของกรดไขมันหรือไบโอดีเซล ร่วมกับปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) และปฏิกิริยาของเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification) โดยกระบวนการที่สนใจในงานวิจัยนี้คือการทำปฏิกิริยาในภาวะเหนือวิกฤต (supercritical condition) ของแอลกอฮอล์ ที่อุณหภูมิและความดันสูงโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ข้อดีของกระบวนการนี้คือ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นประกอบกับขั้นตอนในการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ง่ายรวมถึงได้ร้อยละเอสเทอร์สูงและกลีเซอรอลที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง เนื่องจากไม่มีการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียง [1]

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตสามารถใช้ได้กับน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง เพราะปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระไม่มีผลต่อร้อยละเอสเทอร์ [2] การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤต เกิดขึ้นเนื่องจากแอลกอฮอล์มีขั้วลดลงสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมันพืชและทำปฏิกิริยากันได้อย่างสมบูรณ์ จากงานวิจัยที่ผ่านมาพบว่าภาวะที่เหมาะสมของกระบวนการนี้อยู่ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 20-35 เมกะพาสคัลและอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืช 40:1- 42:1 [3-6] อย่างไรก็ตามมีงานวิจัยเกี่ยวกับการศึกษาวัฏจักรชีวิตของการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตพบว่าการใช้อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชสูงเกินไปทำให้กระบวนการนี้สร้างภาวะให้กับสิ่งแวดล้อมมากกว่ากระบวนการแบบดั้งเดิม [7] การลดอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชอาจทำได้โดยการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส

ซึ่งจะทำให้อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันพืชที่เหมาะสมลดลงเหลือ 3:1-9:1 นอกจากนี้การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้กลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและกรดไขมันไม่อิ่มตัวบางส่วนเปลี่ยนเป็นสารที่ช่วยปรับปรุงสมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลอีกด้วย ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น ณ อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส ได้แก่ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน การแตกตัวทางความร้อนของพันธะคู่ในกรดไขมันไม่อิ่มตัวและกลีเซอรอล และปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน (etherification) ผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์แล้วจะรวมตัวเป็นเฟสเดียวกัน ทำให้ผลได้เชื้อเพลิง (fuel yield) มากกว่าการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพียงอย่างเดียว ส่งผลให้กระบวนการโดยรวมมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่ากระบวนการผลิตแบบดั้งเดิม หรือใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [8-10] แม้ว่าเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชและแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียสมีร้อยละเอสเทอร์ต่ำกว่าค่ามาตรฐานของไบโอดีเซลที่กำหนดโดยกรมธุรกิจพลังงาน แต่มีสมบัติทางเชื้อเพลิงอื่นๆ เช่น ความหนืดและความหนาแน่น ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลที่ได้จากปิโตรเลียม ทำให้เป็นไปได้ว่าการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันพืชในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียสเป็นกระบวนการทางเลือกที่น่าสนใจอีกกระบวนการหนึ่ง

การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 400-450 องศาเซลเซียส มีปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนอกจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คาดว่ามีปฏิกิริยาการแตกตัวทางความร้อนของพันธะคู่ในกรดไขมันไม่อิ่มตัวและกลีเซอรอล และปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและแอลกอฮอล์ [7] เนื่องจากปฏิกิริยาทั้งหมดเกิดขึ้นพร้อมกันการศึกษากลไกของกระบวนการนี้จึงต้องทำในรูป การศึกษาถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอย่างแท้จริง (intrinsic study) ซึ่งในการเกิดปฏิกิริยาเคมีแต่ละปฏิกิริยาจะมีค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์เคมีแตกต่างกันไปซึ่งมักศึกษาอยู่ในรูปค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (intrinsic rate constant) ตัวอย่างงานวิจัยที่ศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีอย่างแท้จริง เช่น การศึกษาที่เกี่ยวข้องกับการเผาไหม้ของถ่านหิน โดยจากการทดลองทำการทดลองที่อุณหภูมิช่วง 200 – 1173 องศาเซลเซียส จากนั้นหาค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (Rate constant;  $k$ ) และค่าพลังงานก่อกัมมันต์ (Activation energy;  $E_a$ ) เป็นต้น [11-12]

เนื่องจากยังไม่มีรายงานวิจัยเกี่ยวกับการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 300-425 องศาเซลเซียส ประกอบกับกลไกการเกิดปฏิกิริยาทั้งหมดยังไม่เป็นที่เข้าใจอย่างชัดเจน ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มในเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 300-425 องศาเซลเซียส ความดัน 10-15 เมกะพาสคัล เวลา 1-10 นาที และอัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 6:1-24:1 และนำผลที่ได้มาวิเคราะห์ถึงอัตราการเกิดปฏิกิริยา เพื่อนำไปใช้เป็นประโยชน์ต่อการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันพืชในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตต่อไปในอนาคต

## 1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 300-425 องศาเซลเซียส

## 1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 300-425 องศาเซลเซียส ความดัน 10-15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลหรือเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 6:1 – 24:1 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ขนาด 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร

## 1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

นำค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์ไปใช้ในการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องสำหรับผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในภาวะเหนือวิกฤตของแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิสูง

## 1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

- 1.5.1 ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มในเมทานอล/เอทานอลเหนือวิกฤต
- 1.5.2 ศึกษาวิธีการทดลองและการใช้เครื่องมือ อุปกรณ์ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ
- 1.5.3 วางแผนการดำเนินการทดลองและเตรียมอุปกรณ์ สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง
- 1.5.4 ศึกษาปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มในเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิ 300-425 องศาเซลเซียส ความดัน 10-15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลของ แอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 6:1-24:1 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ พร้อมเก็บตัวอย่างที่ได้จากการทดลองเพื่อนำไปวิเคราะห์ถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยา
- 1.5.5 วิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผลการทดลอง
- 1.5.6 เขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

### เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ในสถานการณ์ปัจจุบันทั่วโลกได้เผชิญกับปัญหาวิกฤตการณ์ของการใช้พลังงานเชื้อเพลิงหนึ่งในนั้นคือเชื้อเพลิงฟอสซิลซึ่งมีอยู่อย่างจำกัด ส่งผลให้ราคาของเชื้อเพลิงมีค่าสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว จึงเป็นสาเหตุให้มีการศึกษาหาพลังงานทางเลือกต่างๆ เพื่อใช้ทดแทนพลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิล จึงมีการนำน้ำมันพืชซึ่งได้มาจากแหล่งพลังงานหมุนเวียนมาสังเคราะห์เป็นเชื้อเพลิงชีวภาพ เพื่อใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล ทั้งนี้เชื้อเพลิงทดแทนนี้ไม่ก่อปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์และยังเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

#### 2.2 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล คือ เชื้อเพลิงชีวภาพชนิดหนึ่งที่เกิดมาจากไขมันสัตว์ น้ำมันจากพืชหรือไขมันจากสาหร่ายเซลล์เดียว รวมถึงน้ำมันที่ใช้แล้วจากการปรุงอาหาร โดยทำการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างให้เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid alkyl esters) โดยผ่านปฏิกิริยาเคมีที่เรียกว่าทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์ กรด หรือเบส การเรียกชื่อผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ขึ้นกับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น เมื่อใช้เมทานอล จะเรียกผลิตภัณฑ์ว่า เมทิลเอสเทอร์ และเมื่อใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยา จะเรียกผลิตภัณฑ์ว่า เอทิลเอสเทอร์ เป็นต้น ส่วนกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้สามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมยาและเครื่องสำอางต่อไป สมบัติของไบโอดีเซลมีค่าใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลที่มาจากแหล่งปิโตรเลียม จึงสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยไม่ก่อให้เกิดความเสียหายต่อเครื่องยนต์

จากโครงสร้างและองค์ประกอบของน้ำมันดีเซลซึ่งไม่มีออกซิเจนในโครงสร้าง และมีสารประกอบพวกแอมไธนหรืออะโรแมติกร้อยละ 20 - 40 ขณะที่ไบโอดีเซลมีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างร้อยละ 10 - 12 และไม่มีสารประกอบประเภทแอมไธนหรืออะโรแมติก ซึ่งจะทำให้ไอเสียที่เกิดขึ้นจากการใช้น้ำมันมีปริมาณฝุ่นละอองขนาดเล็ก และมีควันดำน้อยกว่าการใช้น้ำมันดีเซล อย่างไรก็ตามการ

มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบทำให้ไบโอดีเซลมีค่าความร้อนต่ำกว่าน้ำมันดีเซลเล็กน้อย ไบโอดีเซลไม่มีส่วนประกอบของกำมะถัน ทำให้ไอเสียที่ปล่อยนั้นไม่ก่อให้เกิดภาวะฝนกรด ในขณะที่น้ำมันดีเซลมีกำมะถันเป็นส่วนประกอบดังนั้นเมื่อถูกเผาไหม้แล้ว กำมะถันจะเปลี่ยนไปอยู่ในรูปของซัลเฟอร์ไดออกไซด์และกรดซัลฟิวริก ตามลำดับ ซึ่งก่อให้เกิดฝนกรด และเมื่อทดลองใช้ไบโอดีเซลกับเครื่องยนต์ พบว่าลดควันดำได้มากกว่าร้อยละ 50 ลดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ร้อยละ 20 ลดฝุ่นละอองร้อยละ 39 ลดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ร้อยละ 99 และยังสามารถลดวงจรชีวิตของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ร้อยละ 78 ซึ่งเป็นผลให้ลดภาวะโลกร้อนอีกด้วย แม้ว่าไบโอดีเซลจะช่วยลดการปล่อยแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ แต่เนื่องจากในองค์ประกอบของไบโอดีเซลนั้นมีออกซิเจนประกอบอยู่จึงทำให้ปล่อยแก๊สไนโตรเจนออกไซด์มากกว่าน้ำมันดีเซล แต่สามารถใช้สารเติมแต่งเพื่อช่วยลดการปล่อยแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ได้ นอกจากนี้ไบโอดีเซลช่วยลดสิ้นเครื่องยนต์ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล จึงช่วยลดการสึกหรอของเครื่องยนต์ได้ดีและไบโอดีเซลยังมีจุดวาบไฟที่สูงกว่าน้ำมันดีเซล จึงมีความปลอดภัยในการจัดเก็บเชื้อเพลิงมากกว่าน้ำมันดีเซล ข้อเสียของไบโอดีเซลอีกข้อหนึ่งคือมีพันธะคู่ในโครงสร้างโมเลกุลของน้ำมันพืชซึ่งจะขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันพืชที่นำมาใช้ ซึ่งทำให้เกิดออกซิเดชันได้เร็วกว่าน้ำมันดีเซลที่ไม่มีพันธะคู่ในโครงสร้าง และยังพบว่าระยะเวลาในการเก็บรักษาหลังการผลิตไบโอดีเซลสั้นกว่าน้ำมันดีเซล

### 2.2.1 กระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันพืช

นอกจากไบโอดีเซลซึ่งเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตมาเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลจากแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิลแล้ว การใช้ไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืชมาปรับสภาพเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกสามารถทำได้ แต่เนื่องจากองค์ประกอบหลักของไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืช คือไตรกลีเซอไรด์แล้วยังประกอบด้วย กรดไขมันอิสระ น้ำ ยาง กลิ่น ฟอสโฟลิปิด และสิ่งเจือปนอื่นๆ ทำให้เกิดปัญหาที่เกิดจากการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง คือ ความหนืดที่มีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซล ความสามารถในการระเหยต่ำทำให้ต้องใช้อุณหภูมิสูงในการจุดระเบิดเครื่องยนต์ตอนเริ่มเดินเครื่องซึ่งอาจทำให้เกิดเป็นคราบเขม่า รวมถึง

การเกิดเป็นยางเหนียวขณะเกิดพอลิเมอไรเซชันในโมเลกุลของน้ำมันพืชซึ่งอาจทำให้  
 ลูกสูบเกิดความเสียหายได้ ซึ่งการแก้ปัญหาดังกล่าวอาจทำได้โดยวิธีการต่อไปนี้

#### 2.2.1.1. กระบวนการเจือจางน้ำมันพืช (Diluting) หรือ การผสมตามสัดส่วน (Blending)

เป็นวิธีการนำน้ำดีเซลมาผสมกับน้ำมันพืชโดยตรง ในอัตราส่วนโมลต่างๆ เพื่อให้  
 ความหนืดของน้ำมันพืชลดลง โดยสามารถผสมน้ำมันพืชได้ตั้งแต่ร้อยละ 10 ขึ้นไปตาม  
 ความเหมาะสมของน้ำมันพืชที่ใช้

#### 2.2.1.2. กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

เป็นการกระจายอนุภาคของเหลวที่แขวนลอยในตัวกลางของเหลวอีกชนิดหนึ่ง  
 อย่างสมดุล ด้วยการผสมแอลกอฮอล์สายโซ่เล็กๆ เช่น เมทานอลหรือเอทานอล  
 กับน้ำมันพืช ซึ่งของเหลวสองชนิดจะไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน แต่จะกระจายอยู่ได้ด้วย  
 สารลดแรงตึงผิว ซึ่งจะช่วยให้เชื้อเพลิงที่ผสมน้ำมันพืชมีความหนืดต่ำลง

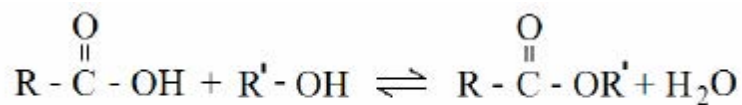
#### 2.2.1.3 กระบวนการไพโรไลซิส(Pyrolysis)

การให้ความร้อนแก่น้ำมันพืชภายใต้บรรยากาศที่ปราศจากออกซิเจนหรือมี  
 ปริมาณออกซิเจนน้อยเพื่อทำให้น้ำมันมีโมเลกุลขนาดเล็กลงโดยอาจใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา  
 วิวิธพันธุ์ร่วมด้วย เชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้เรียกว่าน้ำมันชีวภาพ (bio-oil) มีลักษณะคล้าย  
 น้ำมันดิบซึ่งต้องผ่านการกลั่นแยกและปรับปรุงคุณภาพก่อนนำไปใช้งาน

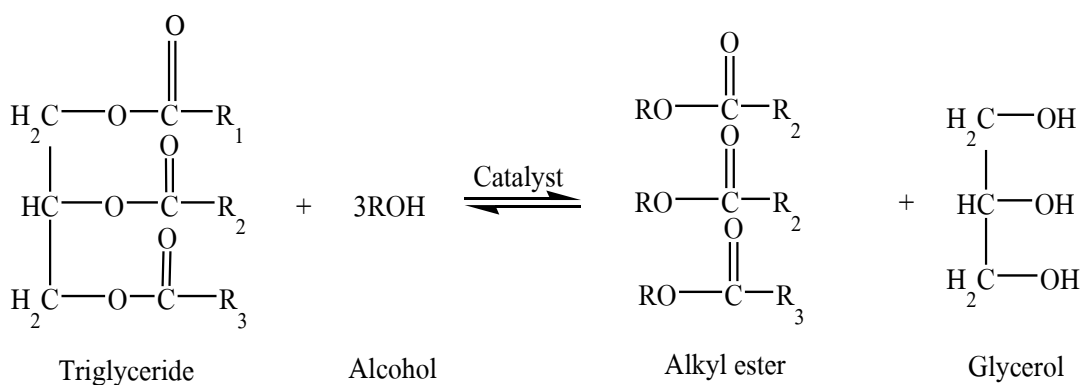
#### 2.2.1.4. กระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) และทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification)

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดคาร์บอกซิลิกและแอลกอฮอล์  
 แสดงดังรูปที่ 2.1 สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นกระบวนการเปลี่ยนหมู่  
 แอลคอกซิล (alkoxyl group, RO-) ของเอสเทอร์ด้วยแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลสั้นในภาวะที่  
 ใช้หรือไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 2.2





รูปที่ 2.1 ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์



รูปที่ 2.2 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันกับแอลกอฮอล์

จากที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าการนำน้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงหรือการผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีการต่างๆ จะทำให้เชื้อเพลิงที่ได้สมบัติคล้ายกับน้ำมันดีเซล โดยจากการศึกษาจะพบว่ากระบวนการที่ทำให้เชื้อเพลิงสังเคราะห์มีสมบัติใกล้เคียงน้ำมันดีเซลและตรงกับค่าที่กำหนดไว้ตามมาตรฐานมากที่สุดคือเชื้อเพลิงที่ได้จากปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งจะกล่าวรายละเอียดเพิ่มเติมในหัวข้อ 2.6

### 2.3 น้ำมันปาล์ม

ปาล์มน้ำมันถือเป็นพืชน้ำมันที่สามารถผลิตได้ในหลายประเทศ และยังมีศักยภาพในการแข่งขันสูงกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่นทั้งทางด้านการผลิตและการตลาดเนื่องจากมีต้นทุนการผลิตและราคาต่ำกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่น อีกทั้งน้ำมันปาล์มยังเป็นน้ำมันพืชที่สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลายทั้งในสินค้าอุปโภคและบริโภคสำหรับประเทศไทยนั้นกำลังการผลิตน้ำมัน

ปาล์มรวมกว่าห้าสิบล้านตันต่อปี ซึ่งถือเป็นปริมาณการผลิตที่สูงที่สุดจากการผลิตน้ำมันพืชจากพืชชนิดต่างๆ

ปาล์มน้ำมันเจริญเติบโตในเขตร้อนชื้น จึงสามารถเจริญเติบโตได้ดีในภาคใต้ของประเทศไทย และบริเวณที่เพาะปลูกมากที่สุดอยู่ที่จังหวัดกระบี่ สุราษฎร์ธานี ชุมพร สตูลและตรัง ซึ่งน้ำมันปาล์มสามารถแบ่งออกเป็น 2 ชนิดคือ น้ำมันปาล์มดิบ (Crude palm oil) สกัดได้จากเปลือกและเนื้อหุ้มเมล็ดของผลปาล์มสด โดยมีองค์ประกอบคล้ายน้ำมันหมู มีวิตามินเอและอีสูงกว่าน้ำมันพืชชนิดอื่น ส่วนชนิดที่สองคือ น้ำมันในเมล็ดปาล์ม (Palm kernel oil) สกัดจากเมล็ดในของผลปาล์ม น้ำมัน โดยมีสมบัติคล้ายน้ำมันมะพร้าว คือ มีกรดลอริกสูง น้ำมันปาล์มมีองค์ประกอบของกรดไขมันดังแสดงในตารางที่ 2.1 น้ำมันปาล์มดิบยังไม่สามารถนำไปบริโภคได้ต้องนำไปผ่านกรรมวิธีต่างๆ เพื่อให้ได้เป็นน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ ผลพลอยได้จากการทำน้ำมันปาล์มดิบให้บริสุทธิ์คือ กรดไขมัน ซึ่งสามารถนำไปใช้ในอุตสาหกรรมอุปโภคและบริโภค รวมถึงอุตสาหกรรมโพลิเอเคมีคัลต่อไป

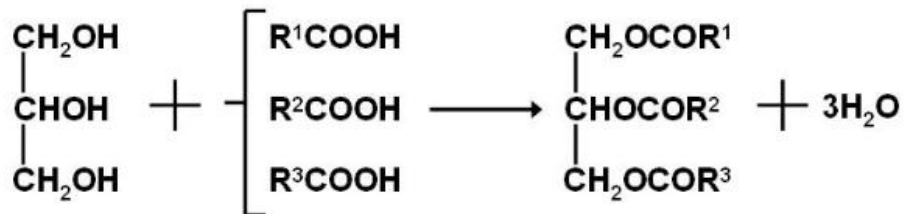
ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันปาล์ม [14]

| ประเภทของกรดไขมัน     | ร้อยละขององค์ประกอบ |
|-----------------------|---------------------|
| Palmitic acid (C16:1) | 44.3                |
| Oleic acid (C18:1)    | 38.7                |
| Linoleic acid (C18:2) | 10.5                |
| Myristic acid (C14:1) | 1.0                 |
| Other/Unknown         | 0.9                 |

## 2.4 ไตรกลีเซอไรด์

ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) หรือไตรเอซิลกลีเซอรอล (Triacylglycerol) จัดเป็นสารประกอบเอสเทอร์ที่อยู่ในไขมันสัตว์และน้ำมันพืช โดยโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์เกิดจากการรวมตัวกันของกรดไขมัน (fatty acid) 3 โมเลกุลกับกลีเซอรอล 1 โมเลกุล ด้วยพันธะเอสเทอร์

โดยกรดไขมันทั้งสามชนิด ในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์อาจเหมือนกันหรือแตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 2.3

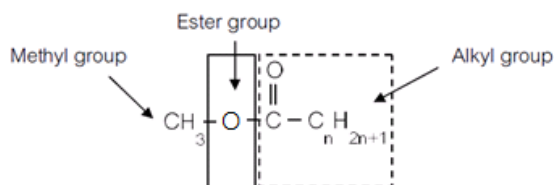


Triglycerol + three fatty acids → a triglyceride + three waters

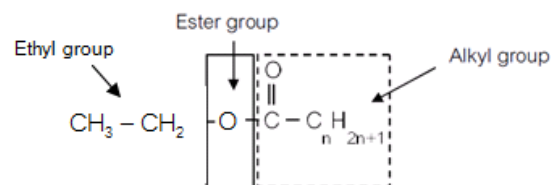
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> และ R<sup>3</sup> แทน สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันอาจเป็นชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ โดยทั่วไปมีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 12 ถึง 18 อะตอม และเป็นเลขคู่

### รูปที่ 2.3 โครงสร้างโมเลกุลและปฏิกิริยาการเกิดของไตรกลีเซอไรด์

เมทิลเอสเทอร์(Methyl ester) และเอทิลเอสเทอร์(Ethyl ester) ของกรดไขมันซึ่งสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับเมทานอลหรือเอทานอล ตามลำดับ นอกจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแล้ว สามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์โดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันและเมทานอลหรือเอทานอลได้อีกด้วย โครงสร้างของเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์มีสูตรโครงสร้างแสดงดังรูปที่ 2.4 และ 2.5 ตามลำดับ



รูปที่ 2.4 โครงสร้างของเมทิลเอสเทอร์



รูปที่ 2.5 โครงสร้างของเอทิลเอสเทอร์

## 2.5 แอลกอฮอล์

แอลกอฮอล์จัดเป็นสารประกอบอินทรีย์ ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ต่อกับอะตอมคาร์บอนของหมู่แอลคิลหรือหมู่ที่แทนแอลคิล โดยสูตรทั่วไปของแอลกอฮอล์เป็นแบบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นสายตรง) คือ  $C_nH_{2n+1}OH$

### 2.5.1 เมทานอล

เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์ จัดเป็นแอลิฟาติกแอลกอฮอล์ที่มีสูตรโครงสร้างเป็น  $CH_3OH$  ผลิตได้จากการกลั่นไม้ หรือการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ และแก๊สไฮโดรเจนโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าร่วม นอกจากนี้ยังเป็นผลพลอยได้มาจากกระบวนการกลั่นทางปิโตรเคมี สามารถผลิตได้จากแก๊สธรรมชาติ ซึ่งเป็นวิธีที่นิยมมากที่สุด

เมทานอลเป็นของเหลวใสไม่มีสี สามารถรวมตัวเป็นเนื้อเดียวได้ในสารละลายอินทรีย์และน้ำ โดยจะมีกลิ่นเหม็นอ่อนๆ มีฤทธิ์กัดกร่อนและทำลายประสาท เป็นอันตรายถ้าได้รับเข้าไปภายในร่างกายปริมาณมาก เช่น การดื่มเครื่องดื่มที่มีเมทานอลผสมอยู่ อาจทำให้เป็นอันตรายถึงชีวิต เมทานอลมีจุดเดือด 64.4 องศาเซลเซียส มีค่าออกเทนสูง และเป็นเชื้อเพลิงสะอาดเมื่อมีการเผาไหม้ จึงสามารถใช้แทนแก๊สโซลีนในเครื่องยนต์ได้ แต่มีค่าซีเทนที่ต่ำ

ตารางที่ 2.2 สมบัติเบื้องต้นของเมทานอล [14]

| สมบัติ                                     |                    |
|--|--------------------|
| สูตรโครงสร้างทางเคมี                       | CH <sub>3</sub> OH |
| น้ำหนักโมเลกุล (kg/kmol)                   | 32.042             |
| จุดเดือด (°C)                              | 64.6               |
| จุดหลอมเหลว (°C)                           | -97.7              |
| จุดวิกฤต (°C)                              | 239                |
| ความดันวิกฤต (MPa)                         | 8.09               |
| ความหนาแน่นของของเหลว (g/cm <sup>3</sup> ) | 0.791              |
| ความถ่วงจำเพาะ                             | 0.79               |
| ค่าความร้อนการเกิด (kJ/kmol)               | -201.3             |

### 2.5.2 เอทานอล

เอทานอล หรือ เอทิลแอลกอฮอล์ เป็นแอลกอฮอล์ชนิดหนึ่งที่มีสูตรโครงสร้างเป็น C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH โดยเอทานอลผลิตได้จากกระบวนการสังเคราะห์ทางเคมี โดยมีเอทิลีนเป็นสารตั้งต้น รวมถึงกระบวนการทางชีวเคมีโดยใช้ผลผลิตหรือวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรที่มีแป้งและน้ำตาลสูง เป็นวัตถุดิบ ซึ่งขึ้นอยู่กับความเหมาะสมของแต่ละประเทศ เช่น ข้าวฟ่าง ข้าวโพด อ้อย มันสำปะหลัง กากน้ำตาลและสาหร่าย เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อการผลิตเอทานอลจาก ฟางข้าว ชีลื้อย หรือ หญ้า ซึ่งจัดเป็นวัตถุดิบที่มีเซลลูโลสสูงอีกด้วย

เอทานอลมีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ติดไฟง่าย ไวไฟและมีค่าออกเทนสูง (เอทานอลบริสุทธิ์ร้อยละ 99.8 ค่าออกเทนสูงถึง 113) องค์ประกอบได้แก่ คาร์บอน ไฮโดรเจน และออกซิเจน ระเหยง่ายสามารถละลายได้ในน้ำและสารละลายอินทรีย์อื่นๆ เนื่องจากเอทานอลมีค่าออกเทนสูงจึงสามารถนำไปผสมกับน้ำมันเบนซินซึ่งเรียกว่า น้ำมันแกโซฮอล์ และหากผสมกับน้ำมันดีเซล ก็จะเรียกว่าน้ำมันดีเซลเอทานอล นอกจากนี้ยังสามารถประยุกต์ใช้เอทานอลบริสุทธิ์เป็น

เชื้อเพลิงได้โดยตรงโดยไม่ต้องผสมกับน้ำมันได้อีกด้วย เอทานอลถือเป็นเชื้อเพลิงสะอาดและเผาไหม้ได้สมบูรณ์ช่วยลดการเกิดมลพิษในอากาศและเป็นผลดีต่อสภาวะแวดล้อมและมีฐานวัตถุดิบมาจากพืชซึ่งสามารถลดการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศ

### ตารางที่ 2.3 สมบัติเบื้องต้นของเอทานอล [14]

| สมบัติ                             |            |
|------------------------------------|------------|
| สูตรโครงสร้างทางเคมี               | $C_2H_5OH$ |
| น้ำหนักโมเลกุล (kg/kmol)           | 46.07      |
| จุดเดือด ( $^{\circ}C$ )           | 78.4       |
| จุดหลอมเหลว ( $^{\circ}C$ )        | -114.3     |
| จุดวิกฤต ( $^{\circ}C$ )           | 241        |
| ความดันวิกฤต (MPa)                 | 6.3        |
| ความหนาแน่นของของเหลว ( $g/cm^3$ ) | 0.789      |
| ความถ่วงจำเพาะ                     | 0.80       |
| ค่าความร้อนการเกิด (kJ/kmol)       | -277.0     |

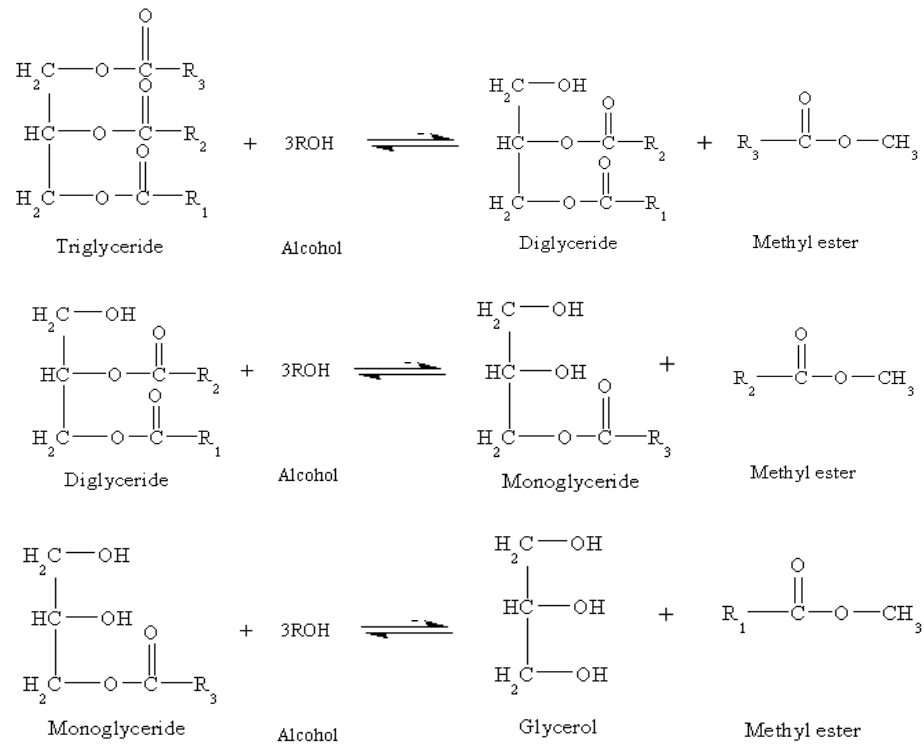
### 2.6 การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

จากที่กล่าวมาในข้างต้นจะพบว่าการใช้ไขมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงหรือนำไปทำการปรับปรุงคุณภาพด้วยกระบวนการต่างๆ จะทำให้เชื้อเพลิงที่ได้มีสมบัติคล้ายกับน้ำมันดีเซลบางส่วน ซึ่งโดยทั่วไปไขมันพืชดิบจะประกอบด้วยกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) สเตอรอล (Sterols) ฟอสโฟลิปิด (Phospholipids) น้ำและสิ่งเจือปนอื่นๆ ดังนั้นในการนำไขมันมาใช้เป็นเชื้อเพลิงจึงต้องผ่านกระบวนการต่างๆ เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างให้เป็นสายโซ่ตรง และกระบวนการที่สามารถทำได้เชื้อเพลิงทดแทนจากน้ำมันพืชที่มีสมบัติตรงกับค่ามาตรฐานมากที่สุด หนึ่งในกระบวนการนั้นคือปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (Transesterification reaction) หรือปฏิกิริยา

แอลกอฮอล์ซิส (Alcoholysis) โดยความหมายในเชิงเคมีคือ ปฏิริยาการเปลี่ยนหมู่แอลคอกซิล (Alkoxy group, OR-) ของเอสเทอร์ด้วยแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลเล็กกว่า และมีกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ของปฏิริยา ซึ่งไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืชจะมีองค์ประกอบหลักเป็นไตรกลีเซอไรด์ โดยจะนำไปทำปฏิริยากับแอลกอฮอล์เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างเดิมจากไตรกลีเซอไรด์เป็นมอนอแอลคิลเอสเทอร์ (Mono alkyl ester) ได้แก่ เมทิลเอสเทอร์ หรือ เอทิลเอสเทอร์ และมีกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ ซึ่งแสดงดังรูปที่ 2.2

จากรูปที่ 2.2 จะพบว่า 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิริยาพอดีกับ 3 โมลของแอลกอฮอล์ แต่เนื่องจากปฏิริยานี้เป็นปฏิริยาที่ผันกลับได้ (Reversible reaction) จึงควรใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ให้มากเกินพอ เพื่อให้สมดุลเลื่อนไปทางขวาและทำให้ได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์สูง

ปฏิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบ่งเป็น 3 ขั้นตอนย่อยๆ ดังรูปที่ 2.6 โดยปฏิริยาในขั้นตอนแรก ไตรกลีเซอไรด์จะทำปฏิริยากับเมทานอล กลายเป็นเมทิลเอสเทอร์ (กรณีใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น) กับไดกลีเซอไรด์ ซึ่งในขั้นตอนนี้จะเป็นขั้นตอนในการควบคุมอัตราการเกิดปฏิริยา เนื่องจากเป็นขั้นตอนที่ดำเนินช้าที่สุด จากนั้นปฏิริยาก็ตจะเปลี่ยนจากไดกลีเซอไรด์เป็นมอนอกลีเซอไรด์และกลีเซอรอลในที่สุด

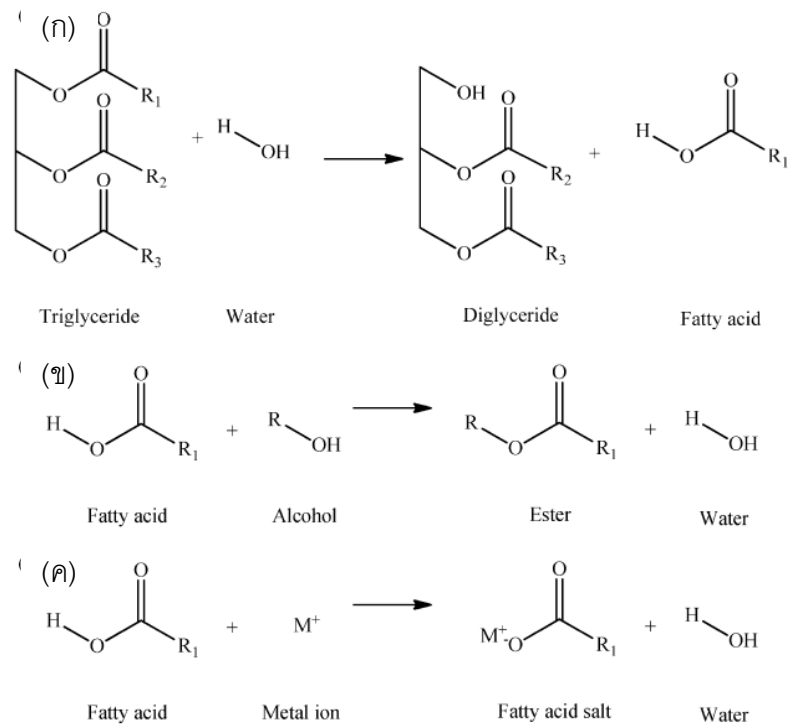


$\text{R}_1$ ,  $\text{R}_2$  และ  $\text{R}_3$  คือ สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมัน

### รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นไดกลีเซอไรด์ มอนอกลิเซอไรด์และเมทิลเอสเทอร์

กรณีที่มีน้ำในระบบจะพบว่าไตรกลีเซอไรด์อาจเกิดปฏิกิริยากับน้ำได้เป็นกรดไขมันและไดกลีเซอไรด์ ในภาวะที่เหมาะสม (โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือที่ภาวะเหนือวิกฤตของแอลกอฮอล์) แสดงดังรูปที่ 2.7 (ก) โดยกรดไขมันเหล่านี้รวมถึงกรดไขมันอิสระที่อยู่ในสารตั้งต้นสามารถเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้ ผ่านปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน แสดงในรูปที่ 2.7 (ข) หรือเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการคือสบู่หรือเกลือของกรดไขมัน แสดงในรูปที่ 2.7 (ค)



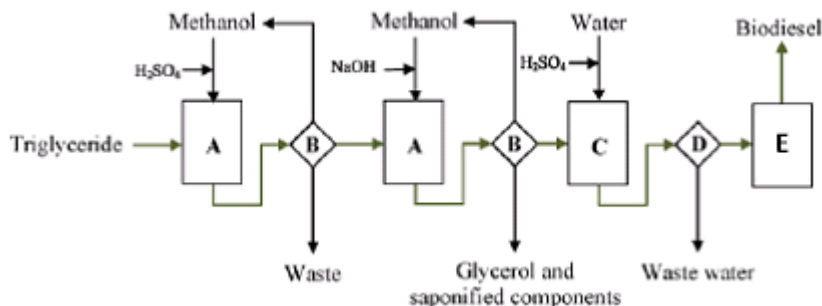


$R_1$ ,  $R_2$  และ  $R_3$  คือ สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมัน

**รูปที่ 2.7** ปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล (ก) ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส(Hydrolysis) (ข) ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) และ (ค) ปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน (Saponification) [15]

แอลกอฮอล์ที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลส่วนใหญ่มักเลือกใช้เมทานอล เนื่องจากมีโมเลกุลขนาดเล็กที่สุด จึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้ง่าย จึงทำให้มีอัตราในการทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์มากที่สุดเมื่อเทียบกับแอลกอฮอล์ชนิดอื่นๆ รวมถึงมีราคาถูกอีกด้วย ซึ่งวิธีการผลิตไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสามารถแบ่งเป็น 2 กระบวนการหลักๆ คือ

2.6.1. กระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิม (Conventional process) มักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysts) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และกรดซัลฟิวริก เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีงานวิจัยเกี่ยวกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalysts) ในการผลิตไบโอดีเซลอีกด้วย



**รูปที่ 2.8** แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมด้วยการปรับปรุงคุณภาพของไตรกลีเซอไรด์ด้วยกรด ตามด้วยการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส หรือการผลิตผ่านปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชัน 2 ขั้นตอนของกรด-เบส: (A) เครื่องปฏิกรณ์ (B) หน่วยแยกผลิตภัณฑ์และหน่วยการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ (C) หน่วยการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำ (D) หน่วยการแยกผลิตภัณฑ์ และ (E) หน่วยกำจัดน้ำออกจากไบโอดีเซล [15]

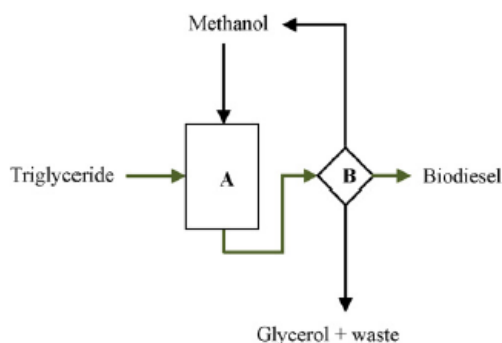
จากรูปที่ 2.8 แสดงการผลิตไบโอดีเซลแบบกระบวนการดั้งเดิม โดยใช้ไตรกลีเซอไรด์ซึ่งผ่านการปรับปรุงคุณภาพเป็นสารป้อนเข้าไปในเครื่องปฏิกรณ์ หน่วยแยกผลิตภัณฑ์และหน่วยการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ โดยข้อเสียของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิมส่งผลกระทบในด้านสิ่งแวดล้อม ประสิทธิภาพในการผลิตและข้อจำกัดของสารป้อน [16-18] ข้อเสียแรกพบว่าการผลิตก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมาก และมีสบู่เป็นผลิตภัณฑ์ร่วม จึงจำเป็นต้องผ่านการบำบัดน้ำเสียก่อนปล่อยสู่สิ่งแวดล้อม หรือนำกลับมาใช้ใหม่ในระบบ รวมถึงการใช้สารเคมีเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นสารปรับค่าความเป็นกรด-เบส ซึ่งกำจัดออกได้ยาก ข้อเสียด้านประสิทธิภาพในการผลิต โดยทั่วไปการผลิตไบโอดีเซลเมื่อใช้ไตรกลีเซอไรด์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพแล้วเป็นสารป้อนแบ่งออกเป็น 4 ขั้นตอน คือ ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยา การแยกสารผลิตภัณฑ์ การล้างสารผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำและการกำจัดน้ำออกจากสารผลิตภัณฑ์ ซึ่งใช้เวลารวมทั้งหมดมากกว่า 4 ชั่วโมง โดยในขั้นตอนของการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำเพื่อกำจัดสบู่ในสารผลิตภัณฑ์จะใช้เวลาที่นานที่สุด เนื่องจากสบู่เป็นตัวขัดขวางในการแยกวัฏภาคของสารออกจากกัน และข้อเสียเรื่องข้อจำกัดของสารป้อนกล่าวคือการผลิตแบบดั้งเดิมต้องใช้สารป้อนที่มีความชื้นต่ำกว่าร้อยละ 0.06 โดยปริมาตร

และกรดไขมันอิสระที่มีค่าต่ำกว่าร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก ซึ่งทำให้ราคาของไบโอดีเซลจะเพิ่มขึ้นเนื่องจากน้ำมันพืชบริสุทธิ์มีราคาสูงกว่าน้ำมันพืชดิบ

แม้ว่าการผลิตไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน 2 ขั้นตอนของกรด-เบสสามารถใช้สารตั้งต้นที่ราคาถูกและน้ำมันที่ใช้แล้วได้ แต่มีกระบวนการซับซ้อน ใช้เวลานาน และมีของเสียมากกว่าการทำผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว [19-20]

โดยการผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบใหม่ เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ และเอนไซม์ไลเปส (Lipase enzyme) ได้พัฒนาขึ้นเพื่อปรับปรุงข้อเสียจากกระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แยกออกจากระบบได้ง่ายและสามารถนำกลับมาใช้งานได้ อย่างไรก็ตามพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์อาจสูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้หลังจากผ่านการใช้งานหลายครั้ง [21-24] การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไลเปสสามารถใช้กับสารป้อนที่ปนเปื้อนได้และช่วยแก้ปัญหาความยุ่งยากในการแยกผลิตภัณฑ์ได้ แต่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มค่อยๆ ลดลงหลังจากผ่านการใช้เป็นเวลานาน เนื่องจากเมทานอล น้ำ และกลีเซอรอลสามารถทำลายประสิทธิภาพเอนไซม์ได้ [25-29] และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไลเปสมีราคาสูงและมีประสิทธิภาพน้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบดั้งเดิม [31]

2.6.2. กระบวนการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต



รูปที่ 2.9 แผนภาพกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต:

(A) เครื่องปฏิกรณ์ และ (B) หน่วยแยกผลิตภัณฑ์และหน่วยการนำเมทานอลกลับมาใช้ใหม่ [15]

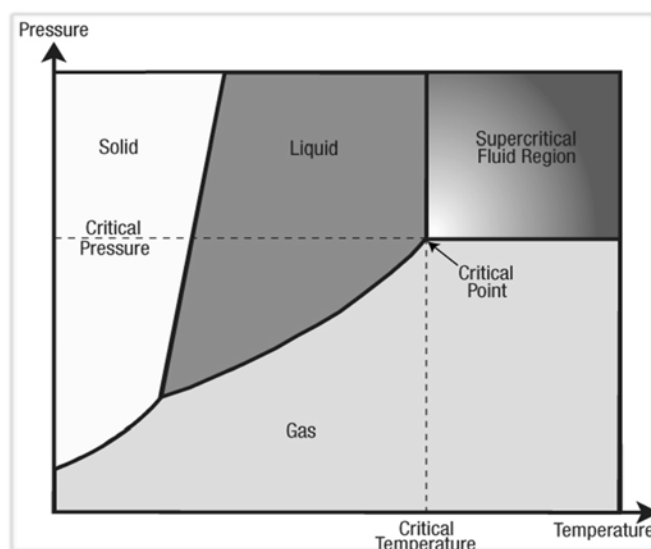
การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตสามารถแก้ปัญหาจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาหรือสารเคมีใดๆเข้าช่วย และพบว่าไม่มีของเสียเกิดขึ้นในกระบวนการ จึงไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม [32-33] ดังรูปที่ 2.9 เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งเมื่อพิจารณาในแง่ของประสิทธิภาพจะเห็นว่ากระบวนการผลิตดังกล่าวมีขั้นตอนการผลิตที่ไม่ยุ่งยากเนื่องจากการปรับปรุงคุณภาพของสารตั้งต้น เช่น การกำจัดน้ำ และกรดไขมันออกจากสารตั้งต้นไม่มีความจำเป็น อีกทั้งไม่ต้องมีการปรับปรุงคุณภาพของผลิตภัณฑ์ เช่น การทำให้ระบบมีฤทธิ์เป็นกลาง การล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำ และการกำจัดน้ำออกจากไบโอดีเซล เป็นต้น ดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตจึงใช้ระยะเวลาในกระบวนการผลิตสั้นและไม่มีข้อจำกัดของการใช้สารตั้งต้น เนื่องจากปริมาณน้ำและกรดไขมันไม่ส่งผลต่อระบบ และยังพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤตมีค่าสูงมาก จึงใช้เครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดเล็กสำหรับกระบวนการผลิต อีกทั้งยังสามารถใช้สารตั้งต้นที่เป็นน้ำมันใช้แล้วหรือสารตั้งต้นคุณภาพต่ำได้ ซึ่งรายละเอียดของการปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตจะกล่าวในหัวข้อที่ 2.7

**ตารางที่ 2.4** การเปรียบเทียบระหว่างกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากับกระบวนการผลิตโดยใช้แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต

|  | กระบวนการผลิตแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา                                    | กระบวนการผลิตโดยใช้แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต                                      |
|--|--|---|
| เวลาในการทำปฏิกิริยา                         | 1-8 ชั่วโมง  | 5-30 นาที   |
| การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา                       | ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด เบส หรือเอนไซม์                                 | ไม่ต้องใช้  |
| ปริมาณกรดไขมันอิสระในไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืช | ส่งผลในทางลบต่อปฏิกิริยา โดยอาจทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการเกิดขึ้น | ส่งผลในทางบวกต่อปฏิกิริยา เนื่องจากกรดไขมันอิสระสามารถเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลได้ |
| อิทธิพลของน้ำในไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืช       | ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา  | ไม่ขัดขวางการเกิดปฏิกิริยา  |
| อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)                | 30-80  | 239-450   |
| ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้                        | ปกติ   | สูงกว่ากระบวนการปกติ  |
| กระบวนการแยกสาร                              | ต้องทำการแยกแอลกอฮอล์ตัวเร่งปฏิกิริยา และผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการออก     | แยกแอลกอฮอล์ออกเพียงอย่างเดียว  |
| กระบวนการผลิต                                | ซับซ้อนและยุ่งยาก  | ไม่ซับซ้อน  |
| ค่าใช้จ่ายในสร้างเครื่องปฏิกรณ์              | ถูก  | แพง   |

## 2.7 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต

ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical condition) เป็นภาวะที่ของไหลมีความดันและอุณหภูมิสูงกว่าความดันวิกฤต (Critical pressure) และอุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature) ทำให้ของไหลมีสมบัติทางกายภาพอยู่ระหว่างแก๊สและของเหลว กล่าวคือมีสัมประสิทธิ์การแพร่และความหนืดใกล้เคียงกับแก๊ส และความหนาแน่นใกล้เคียงกับของเหลวแสดงดังรูปที่ 2.10



รูปที่ 2.10 แผนภาพแสดงเฟสของของไหลที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ [34]

### ตารางที่ 2.5 อุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารต่างๆ [35]

| สารเคมี           | น้ำหนักโมเลกุล | $T_c$ (°C) | $P_c$ (MPa) |
|-------------------|----------------|------------|-------------|
| Methanol          | 32.04          | 239.4      | 8.09        |
| Ethanol           | 46.07          | 241.0      | 6.38        |
| 1-Propanol        | 60.10          | 263.5      | 5.16        |
| 2-Propanol        | 60.10          | 235.1      | 4.76        |
| 1-Hexanol         | 102.18         | 336.8      | 4.05        |
| 2-Methoxy ethanol | 76.10          | 302.0      | 5.29        |
| Carbon dioxide    | 44.0           | 31.0       | 7.39        |
| Carbon disulfide  | 76.13          | 279.0      | 7.90        |
| Water             | 18.01          | 374.1      | 22.05       |

ตารางที่ 2.6 สมบัติทางกายภาพของของไหลที่สถานะต่างๆ [35]

|   | Gas (ambient) | Supercritical fluid<br>( $T_c$ , $P_c$ ) | Liquid<br>(ambient) |
|---|---------------|--|---------------------|
| ความหนาแน่น (g/ml)                                | 0.0006-0.002  | 0.2-0.5                                  | 0.6-1.6             |
| ความหนืดพลวัต<br>( $10^5$ kg/m-sec)               | 1-30          | 1-3                                      | 20-300              |
| สัมประสิทธิ์การแพร่<br>( $\text{mm}^2/\text{s}$ ) | 100-400       | 1-40                                     | 0.02-0.2            |

จากตารางที่ 2.5 จะเห็นว่าเมทานอลมีจุดวิกฤตที่อุณหภูมิ 239 องศาเซลเซียส ความดัน 8.09 เมกะพาสคัล ส่วนเอทานอลมีจุดวิกฤตที่อุณหภูมิ 241 องศาเซลเซียส ความดัน 6.3 เมกะพาสคัล ดังนั้นอุณหภูมิและความดันที่ใช้สำหรับการเกิดปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชันจึงควรเป็นอุณหภูมิและความดันเหนือวิกฤต เพื่อลดความเป็นขี้ของแอลกอฮอล์ ดังนั้นการผลิตไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตนั้น จัดเป็นทางเลือกหนึ่งที่ทำให้ได้ปริมาณร้อยละเอสเทอร์ที่สูงในเวลาอันสั้น และใช้ได้กับวัตถุดิบ น้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง เนื่องจากปริมาณของน้ำและกรดไขมันอิสระไม่ส่งผลต่อปริมาณ ร้อยละเอสเทอร์ที่ได้ และยังพบว่ากลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการมีความบริสุทธิ์ มากกว่ากระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าร่วม รวมถึงการเกิดของเสีย จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลลดลง

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตเป็นทางเลือกที่เหมาะสมกว่าการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากไม่พบของเสียที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิต เช่น ผลิตภัณฑ์สบู่ เป็นต้น และยังมีข้อดีเหนือกว่ากระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีอื่น เพราะใช้ปริมาณสารเคมีในการผลิตน้อย และไม่จำเป็นต้องใช้สารเคมีสำหรับการกำจัดของเสียจากกระบวนการผลิต แม้ว่ากระบวนการผลิตต้องใช้พลังงานสูง ส่งผลให้ต้นทุนสูงตาม แต่มีต้นทุนใน

การใช้สารเคมีต่ำ และมีกระบวนการผลิตที่ไม่ยุ่งยาก เพราะไม่ต้องใช้หน่วยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา หน่วยทำให้ผลิตภัณฑ์มีฤทธิ์เป็นกลาง และหน่วยทำให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์ เป็นต้น

ตัวแปรที่สำคัญในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตได้แก่ อุณหภูมิ ความดันรวมถึงอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ซึ่งจากงานวิจัยในปัจจุบันสำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วยแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต จึงเน้นที่จะลดความดัน อุณหภูมิ และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน โดยในปัจจุบันมีเทคนิคในการลดภาวะการผลิตลงหลายวิธีเช่น การเติมตัวทำละลายร่วมหรือตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อช่วยปรับปรุงกระบวนการผลิตในภาวะเหนือวิกฤต เป็นต้น โดยแนวทางการลดความดัน อุณหภูมิ และอัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันลงพร้อมกัน เป็นแนวทางที่ท้าทายที่สุดในการผลิตไบโอดีเซลด้วยแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต และอีกแนวทางหนึ่งของตัวแปรเช่นความดัน อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน และระยะเวลาในการผลิต สามารถลดลงพร้อมกันได้ โดยการเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

### 2.7.1 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต

#### อุณหภูมิ

จากงานวิจัยต่างๆพบว่าอุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในภาวะเหนือวิกฤต โดยเฉพาะอุณหภูมิที่สูงกว่าจุดวิกฤตของสาร โดยจะพบว่าหากมีการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีและการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ก็จะมากขึ้น อย่างไรก็ตามการเพิ่มอุณหภูมิที่สูงขึ้นนั้นก็ส่งผลต่อค่าพลังงานกระตุ้นซึ่งจะมีค่าเพิ่มมากขึ้น นั่นหมายถึงปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นนั้นต้องใช้พลังงานสูงในการเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ [36] รวมทั้งยังก่อให้เกิดการสลายตัวของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่ช่วงอุณหภูมิ 320 – 350 องศาเซลเซียส ซึ่งส่งผลให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นมีค่าลดลง แต่ในช่วงการสลายตัวที่ 400 – 450 องศาเซลเซียสในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต มีการเกิดสารประกอบที่มีโมเลกุลต่ำหลายชนิด [9,37] ซึ่งช่วยในการปรับปรุงสมบัติของเชื้อเพลิงที่ผลิตได้ รวมถึงลดระยะเวลาในการผลิตเชื้อเพลิง และยังช่วยเร่งความเร็วในการเกิดปฏิกิริยาทางจลนพลศาสตร์อีกด้วย



### อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์

อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้ โดยตามสมการปริมาณสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 3:1 โดยการทดลองพบว่าอัตราส่วนที่เหมาะสมอยู่ที่ 40:1 ที่ช่วงอุณหภูมิ 270-350 องศาเซลเซียส เนื่องจากการเพิ่มปริมาณของแอลกอฮอล์ที่มากขึ้นนั้นจะเพิ่มพื้นที่การสัมผัสในการทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์ [32-41] แต่สามารถลดอัตราส่วนที่ใช้ได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิในการทดลอง

จากงานวิจัยของ Swangkeaw และคณะ [42] ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่ 3:1 ถึง 24:1 ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ พบว่าที่ภาวะดังกล่าวเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชัน และการแตกตัวทางความร้อนของไตรกลีเซอไรด์ขึ้นพร้อมกันและปฏิกิริยาทั้งหมดเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ โดยอัตราส่วนที่เหมาะสมของเมทานอลและเอทานอลต่อน้ำมันพืชอยู่ที่ 12:1 และ 18:1 ตามลำดับ ส่วนเมทานอลที่เหลือสามารถเกิดปฏิกิริยาทางความร้อนอื่นได้ เช่น ปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันของกลีเซอรอล [9] เป็นต้น

### เวลาในการเกิดปฏิกิริยา

โดยทั่วไปผลการศึกษาเวลาในการเกิดปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ จะเริ่มตั้งแต่การให้ความร้อนแก่เครื่องปฏิกรณ์เพื่อเกิดปฏิกิริยาตามอุณหภูมิที่กำหนด จากนั้นทิ้งไว้ที่อุณหภูมิและเวลาคงที่เพื่อทำให้เกิดปฏิกิริยา จากนั้นทำหยุดปฏิกิริยาโดยให้ความเย็นแก่เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ จากกฎอัตราพบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ขึ้นกับเวลาและความเข้มข้นของสารตั้งต้น หรือกล่าวได้ว่าปริมาณผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ดำเนินไปและจะเริ่มคงที่เมื่อเข้าใกล้ค่าสูงสุด จากข้อมูลในงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่าภาวะที่เหมาะสมในช่วงเวลา 4 ถึง 30 นาที ขึ้นกับขนาดของเครื่องปฏิกรณ์

### ความแรงในการผสม (Mixing intensity)

ความแรงในการผสมจะช่วยให้การถ่ายโอนความร้อนและมวลสารของระบบเกิดได้ดีขึ้น ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณผลิตภัณฑ์สูงสุด โดยพบว่าเมื่อใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ที่มีการเขย่าในระหว่างปฏิกิริยาดำเนินไป จะให้ร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์สูงสุดในเวลาอันสั้น ตัวอย่างเช่น เมื่อใช้การเขย่าในการผสมสารในขณะทำปฏิกิริยาดำเนินไป ส่งผลให้เมทิลเอสเทอร์มีค่ามากกว่าร้อยละ 95 ใช้เวลาประมาณ 4 นาที [32] สอดคล้องกับงานวิจัยของ Alenezi และคณะ ซึ่งพบว่า การเพิ่มความแรงในการผสมช่วยให้ได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ที่มากขึ้นในระยะเวลานั้นๆ แต่อย่างไรก็ตามเมื่อกำหนดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาให้เท่ากัน (มากกว่า 15 นาที) จะพบว่าร้อยละผลได้ของแต่ละความแรงในการผสมนั้นมีค่าที่ใกล้เคียงกัน [1]

## 2.8 ทฤษฎีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี (Chemical Reaction Rate) [43]

การศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีเน้นการศึกษาเกี่ยวกับอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี โดยผลการศึกษาจะช่วยให้สามารถทำนายกลไกปฏิกิริยาเคมีได้ ซึ่งจะแตกต่างจากการศึกษาทางเทอร์โมไดนามิกส์ซึ่งจะกล่าวถึงพลังงานอิสระที่ใช้เพื่อทำนายทิศทางหรือแนวโน้มของการเกิดปฏิกิริยาและมุ่งศึกษาค่าคงที่สมดุลเคมีของปฏิกิริยา

ในการศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีของปฏิกิริยาต่างๆ แบ่งได้เป็น 2 ชนิดคือ

1. ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Reaction) หมายถึง ปฏิกิริยาที่สารทุกตัวอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน เช่น แก๊สหรือสารละลายทั้งหมด
2. ปฏิกิริยาวิวิพันธ์ (Heterogeneous Reaction) หมายถึง ปฏิกิริยาที่สารตั้งต้นมีวัฏภาคที่ต่างกัน อาจเป็นสารละลายกับของแข็ง หรือ แก๊สกับสารละลาย

### 2.8.1 กฎอัตราเร็ว (Rate Law)

เป็นความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยความเข้มข้นเป็นปัจจัยที่ส่งผลต่อกฎอัตรา ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นเป็นส่วนโดยตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เข้ามาทำปฏิกิริยา โดยสามารถพิจารณาจากความสัมพันธ์ต่อไปนี้



ขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินไป สาร A และ สาร B จะทำปฏิกิริยาเปลี่ยนไปเป็นสาร C ดังนั้นความเข้มข้นของสาร A และสาร B จะลดลงอย่างต่อเนื่อง

อัตราเร็วและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ สามารถทราบได้จากการวัดปริมาณสาร ณ เวลานั้นโดยส่วนใหญ่อัตราเร็วของปฏิกิริยามักจะอยู่ในเทอมของความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือสารผลิตภัณฑ์ที่เวลาใดเวลาหนึ่ง แสดงดังสมการที่ (2.3) และ (2.4) ตามลำดับ

$$\begin{aligned} \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} &= \frac{\text{ความเข้มข้นของสารผลิตภัณฑ์(สาร C) ที่เปลี่ยนไป}}{\text{เวลาที่เปลี่ยนไป}} \\ &= \frac{dC}{dt} \end{aligned} \quad (2.3)$$

อาจเขียนในรูปการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารตั้งต้น A และ B ได้ คือ

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} \quad (2.4)$$

อัตราเร็วของปฏิกิริยา ณ เวลาใดๆ สามารถทราบได้จากความชันของกราฟที่สร้างจากความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มมากขึ้นหรือความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ลดลงที่เวลาใดๆ และอัตราเร็วของปฏิกิริยานี้ หมายถึงอัตราสุทธิ (Net Rate) ไม่ใช่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าอย่างเดียว เพราะอาจเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับด้วย แต่เมื่อใดที่อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ อัตราสุทธิจะมีค่าเป็นศูนย์ ซึ่งหมายถึงการสิ้นสุดของปฏิกิริยา หรือเรียกว่า ภาวะสมดุล (Chemical equilibrium) โดยทั่วไป

พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาตอนต้นๆ มีค่าสูงแล้วค่อยๆ ลดลงเมื่อเวลาผ่านไป และพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรผันตรงกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นในตอนเริ่มปฏิกิริยา เมื่อความเข้มข้นของสารตั้งต้นลดลง อัตราการเกิดปฏิกิริยาก็จะลดลงด้วย สามารถแสดงได้ดังสมการที่ (2.5)

$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา } (r) \propto [A][B] \quad (2.5)$$

ดังนั้นความสัมพันธ์ของสมการ (2.3), (2.4) และ (2.5) เขียนได้ว่า

$$\begin{aligned} \text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} &= -\frac{dA}{dt} = -\frac{dB}{dt} = \frac{dC}{dt} \propto [A][B] \\ \text{จะได้} &= -\frac{dA}{dt} = k[A][B] \end{aligned} \quad (2.6)$$

หรือแสดงความสัมพันธ์ได้ดังนี้

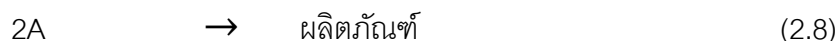
$$\begin{aligned} r &\propto k[A]^x[B]^y \\ r &= k[A]^x[B]^y \end{aligned} \quad (2.7)$$

|       |                 |     |   |
|-------|-----------------|-----|---|
| เมื่อ | $r$             | คือ | อัตราการเกิดปฏิกิริยา   |
|       | $k$             | คือ | ค่าคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่งๆ เรียกว่า ค่าคงที่อัตราเฉพาะของปฏิกิริยา (Specific Reaction Rate Constant) |
|       | $[A]$ และ $[B]$ | คือ | ความเข้มข้นของสาร A และ B ตามลำดับ  |
|       | $x$ และ $y$     | คือ | อันดับปฏิกิริยาของสาร A และ สาร B ตามลำดับ  |

สมการที่ (2.7) คือ กฎอัตรา (Rate Law) หรือสมการอัตรา (Rate Equation) ที่เวลาใดๆ โดยจะแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารตั้งต้นและอัตราการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งจะช่วยให้ทราบว่าสารตั้งต้นใดมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่ากัน

## 2.8.2 อันดับของปฏิกิริยา (Order of Reaction)

ตัวเลขที่บอกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นหรือไม่ เรียกว่าอันดับของปฏิกิริยา โดยตัวเลขของอันดับปฏิกิริยาอาจเป็นเลขจำนวนเต็มหรือเศษส่วน โดยค่าเหล่านี้สามารถทราบได้จากการทำการทดลองโดยเปลี่ยนความเข้มข้นของสารตั้งต้นเท่านั้น เช่น จากสมการที่ (2.2) เมื่อทำการทดลองแล้วพบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสาร A และ B ตามสมการ (2.7) ดังนั้นจึงเรียกว่าปฏิกิริยาระหว่าง A และ B มีอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับ 2 ซึ่งอาจเป็นได้ 2 แบบคือ สารตั้งต้นเหมือนกัน หรือสารตั้งต้นต่างกัน แสดงดังสมการที่ (2.8)



$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -\frac{dA}{dt} = k[A]^2 \quad (2.10)$$

$$= k[A]^1[B]^1 \quad (2.11)$$

หรือเขียนในรูปทั่วไป



$$\text{อัตราการเกิดปฏิกิริยา} = -\frac{dA}{dt} = k[A]^a[B]^b[C]^c \dots \quad (2.12)$$

$$\text{กรณีอันดับของปฏิกิริยา (Overall Order)} = a + b + c + \dots \quad (2.13)$$

โดยสรุปแล้ว อันดับของปฏิกิริยาหมายถึง ผลบวกของเลขชี้กำลังบนเทอมของความเข้มข้นในสมการอัตราและได้มาจากการทดลองเท่านั้น

### 2.8.3 ค่าคงที่อัตราเร็ว (Rate Constant)

ค่าคงที่อัตราเร็วมีประโยชน์ในการวัดอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่อุณหภูมิต่างๆ เนื่องจากค่าคงที่นี้จะเป็ค่าเฉพาะสำหรับปฏิกิริยาหนึ่งๆ ที่อุณหภูมิหนึ่งเท่านั้น หากมีการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิหรือปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน ค่าคงที่นี้จะเปลี่ยนไปด้วย และที่สำคัญหน่วยของค่าคงที่อัตราจะขึ้นกับอันดับของปฏิกิริยาด้วย จึงทำให้ทราบค่าอันดับของปฏิกิริยา ถ้าทราบค่าคงที่อัตรา

พิจารณาปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

$$-\frac{dA}{dt} = k[A] \quad (2.14)$$

อาจเขียนได้ว่า  $\frac{\text{ความเข้มข้น}}{\text{เวลา}} = k(\text{ความเข้มข้น})$

ดังนั้น หน่วยของ  $k$  =  $(\text{เวลา})^{-1}$

นั่นคือ ถ้าหน่วยของค่าคงที่อัตราเร็ว =  $(\text{เวลา})^{-1}$

แสดงว่าเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่ง

พิจารณาปฏิกิริยาอันดับ  $n$

$$-\frac{dA}{dt} = k[A]^n$$

หน่วยค่า  $k$  =  $(\text{ความเข้มข้น})^{n-1} \cdot (\text{เวลา})^{-1}$

### 2.8.4 ทฤษฎีจลนพลศาสตร์เคมี

อธิบายถึงการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้นตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไป ได้แก่ ทฤษฎีการชน (Collision Theory) และ ทฤษฎีทรานซิชันสเตต (Transition-state Theory หรือ Activated-Complex Theory) โดยจะกล่าวถึงการชนระหว่างโมเลกุลของสารตั้งต้น และรายละเอียดขณะที่สารชนกันและเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ตามลำดับ

### 2.8.4.1 ทฤษฎีการชน (Collision Theory)

ทฤษฎีนี้ใช้ได้ดีกับสารที่อยู่ในรูปแก๊ส โดยกล่าวว่า ปฏิกิริยาเคมีจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่ออนุภาคระหว่างสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกริยานั้นเกิดการชนกันอย่างมีประสิทธิภาพ โดยจะต้องมีทิศทางในการชนที่เหมาะสมและพลังงานรวมของอนุภาคที่ชนกันต้องมากกว่าหรือ เท่ากับพลังงานต่ำสุดค่าหนึ่งที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ พลังงานที่กล่าวนี้คือ พลังงานก่อกัมมันต์หรือพลังงานกระตุ้น (Activation Energy :  $E_a$ ) เป็นพลังงานต่ำสุดที่ทำให้เกิดปฏิกิริยาเคมีหรืออีกนัยหนึ่งคือพลังงานต่ำสุดที่ใช้เพื่อทำลายพันธะเดิมเพื่อกระตุ้นให้เกิดปฏิกิริยาเคมี โดยจะพบว่าหากค่าพลังงานกระตุ้นมีค่าต่ำกว่าปฏิกริยานั้นก็จะสามารถเกิดได้ง่าย ในทางเดียวกันหากค่าพลังงานกระตุ้นของปฏิกริยามีค่าสูง ปฏิกริยานั้นก็จะเกิดได้ยาก

### 2.8.4.2 ทฤษฎีทรานซิชันสเตต(Transition-state Theory หรือ Activated-Complex Theory)

ทฤษฎีนี้จะขยายความมาจากทฤษฎีการชน โดยทฤษฎีนี้จะอธิบายถึงประสิทธิภาพในการชนของสารตั้งต้นว่า เมื่อสารตั้งต้นเกิดการชนกันแล้วจะได้สารที่ไม่เสถียรและมีพลังงานสูง เรียกว่า สารเชิงซ้อนกัมมันต์ (Activated complex) โดยสารนี้เกิดจากการที่พันธะเคมีของสารตั้งต้นและพันธะเคมีของสารผลิตภัณฑ์ที่เริ่มสร้างขึ้นระหว่างอะตอมมีการสลายตัว จึงมีพันธะที่ไม่อยู่ตัวและมีพลังงานค่อนข้างสูง เรียกว่าภาวะทรานซิชัน จนเมื่อพันธะเก่าสลายหมดและเกิดพันธะใหม่ที่สมบูรณ์เป็นผลิตภัณฑ์ที่เสถียรและมีระดับพลังงานที่ลดต่ำลง โดยสารเชิงซ้อนกัมมันต์นี้จะอยู่ในสมดุลกับสารตั้งต้นและเปลี่ยนไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ต่อไป ความแตกต่างระหว่างพลังงานของภาวะทรานซิชันกับพลังงานสารตั้งต้นอาจเทียบกับพลังงานกระตุ้นหรือพลังงานก่อกัมมันต์นั่นเอง

## 2.8.5 ปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี

### ธรรมชาติของสารตั้งต้น

สารตั้งต้นแต่ละชนิดนั้นจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเคมีที่แตกต่างกันออกไป โดยจะขึ้นอยู่กับความเกะกะ ซับซ้อน ของโครงสร้างโมเลกุล รวมถึงลักษณะการยึดเหนี่ยวของพันธะและการสลายพันธะของสารที่แตกต่างกันออกไป

### ความเข้มข้นของสารตั้งต้น

โดยทั่วไปอัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่จะขึ้นกับความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่ใช้ในปฏิกิริยา สำหรับปฏิกิริยาที่มีสารตั้งต้นมากกว่าหนึ่งชนิด อัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นอาจขึ้นกับความเข้มข้นของสารตัวใดตัวหนึ่งหรืออาจขึ้นกับความเข้มข้นของสารทุกชนิดที่ใช้ในปฏิกิริยา ซึ่งสามารถใช้ทฤษฎีการชนอธิบายได้ว่า การเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา จะทำให้จำนวนอนุภาคเพิ่มขึ้นอนุภาคมากขึ้นและจำนวนอนุภาคที่มีพลังงานสูงก็จะเพิ่มขึ้น ซึ่งโอกาสที่อนุภาคของสารตั้งต้นชนกันก็มีมากขึ้น ดังนั้นการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งต้นให้มากขึ้นปฏิกิริยาาก็จะเกิดได้เร็วขึ้น ในทางกลับกันหากมีการลดความเข้มข้นของสารตั้งต้นลงปฏิกิริยานั้นก็จะเกิดได้ช้าลง แต่ไม่เสมอไป ในกรณีที่สารตั้งต้นเป็นแก๊สทั้งสองชนิดเนื่องจากมีผลของความดันร่วมด้วย

สำหรับบางปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นของสารตั้งต้นนั้นไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมีนั้น อาจเนื่องมาจากปฏิกิริยานั้นมีขั้นตอนในการเกิดหลายขั้นตอน ซึ่งอัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นจะขึ้นกับขั้นตอนที่ช้าที่สุด

### พื้นที่ผิวสัมผัสของสารตั้งต้น

สารที่มีพื้นที่ผิวสัมผัสมากกว่าจะทำปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น เนื่องจากสัมผัสกันหรือการชนกันระหว่างสารตั้งต้นมากขึ้น มักใช้ในการพิจารณากับปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous Reaction) ซึ่งจะมีสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งทำปฏิกิริยากับแก๊สหรือของเหลว โดยพื้นที่ผิวสัมผัสของสารตั้งต้นที่เป็นของแข็งมาก จะทำให้อนุภาคของสารตั้งต้นชนกันได้มากและความถี่สูงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นเร็วขึ้น แต่ถ้าพื้นที่ผิวของสารตั้งต้นน้อย อนุภาคก็จะชนกันได้น้อยลงและความถี่ต่ำทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นช้าลง



### ความดัน

จะมีผลต่อปฏิกิริยาเคมีที่มีสารตั้งต้นอย่างน้อย 1 สารที่อยู่ในสถานะแก๊ส โดยการเปลี่ยนแปลงความดันของแก๊สนั้นจะส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เช่น เมื่อทำการเพิ่มความดันโดยการลดปริมาตรแก๊ส จะทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในสถานะแก๊สเพิ่มขึ้น โมเลกุลก็จะอยู่ใกล้กันมากขึ้น ทำให้อนุภาคของสารก็จะชนกันมากขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นเร็วขึ้น ในทางกลับกันหากทำการเพิ่มปริมาตรของแก๊ส จะทำให้ความดันและความเข้มข้นของสารตั้งต้นในสถานะแก๊สลดลงด้วย เนื่องจากโมเลกุลที่อยู่ห่างกัน ก็จะส่งผลให้อนุภาคชนกันน้อยลง ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะช้าลง

### อุณหภูมิ

อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิ และอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเมื่อลดอุณหภูมิ เนื่องจากที่อุณหภูมิสูงโมเลกุลของแก๊สจะมีความเร็วเฉลี่ยที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้โมเลกุลมีพลังงานจลน์สูงขึ้นและเคลื่อนที่เร็วขึ้นโอกาสที่อนุภาคชนกันจึงมีมากขึ้น และอาจทำให้พลังงานจลน์ที่ได้นั้นมีค่าเท่ากับหรือสูงกว่าพลังงานกระตุ้นจึงทำให้ปฏิกิริยาเคมีนั้นเกิดได้เร็วขึ้น และเมื่อลดอุณหภูมิอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงเนื่องจากความเร็วเฉลี่ยของโมเลกุลมีค่าลดลงและโอกาสในการชนกันของอนุภาคมีน้อยลง โดยสามารถแสดงสมการความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการเกิดปฏิกิริยากับอุณหภูมิหรือที่เรียกว่าสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius Equation) ได้ดังสมการ (2.14)

$$k = Ae^{-E_a/RT} \quad (2.15)$$

|       |       |     |  |
|-------|-------|-----|--|
| เมื่อ | k     | คือ | ค่าคงที่อัตรา (Rate Constant) ซึ่งขึ้นกับอุณหภูมิ  |
|       | $E_a$ | คือ | ค่าพลังงานก่อกัมมันต์หรือพลังงานกระตุ้น มีหน่วยเป็น kJ/mol   |
|       | R     | คือ | ค่าคงที่ของแก๊ส มีค่าเท่ากับ 8.314 J/mol·K   |
|       | T     | คือ | อุณหภูมิ มีหน่วยเป็น K   |
|       | A     | คือ | แฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor) เป็นค่าที่<br>เกี่ยวข้องกับความถี่การชนกันของโมเลกุลทั้งหมดของสารตั้งต้น<br>จะเป็นค่าเฉพาะสำหรับปฏิกิริยาหนึ่งๆ |

### ตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวหน่วงปฏิกิริยา

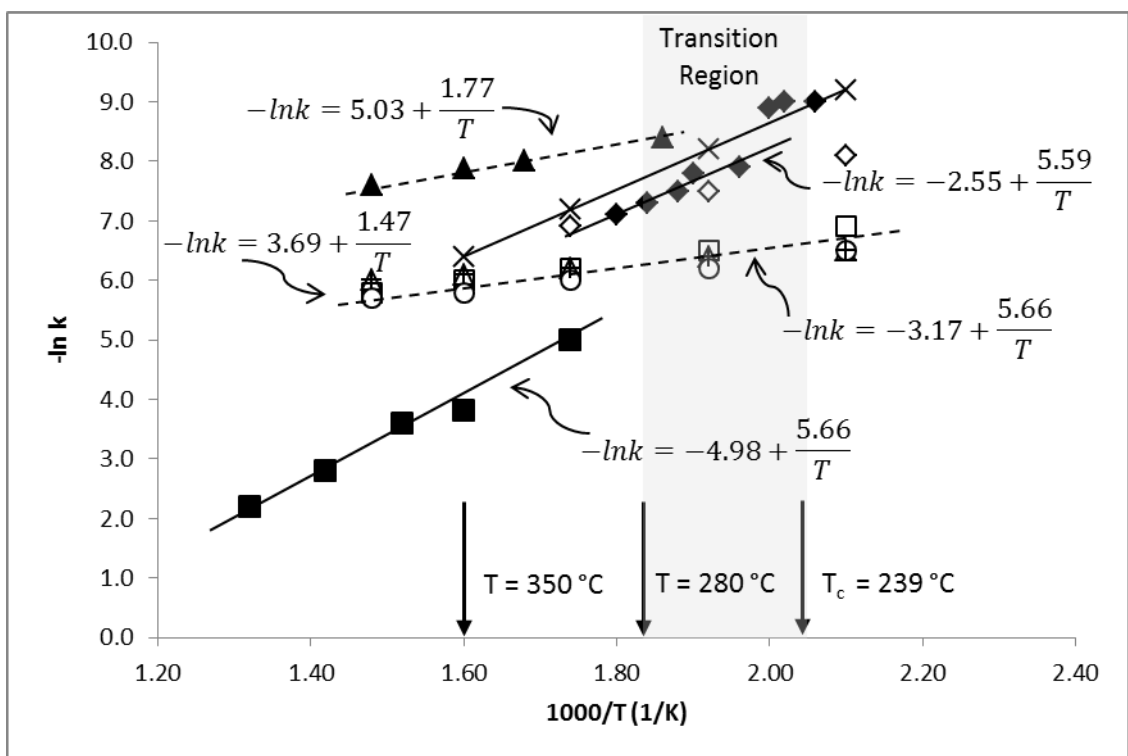
ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) เป็นสารที่ช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยลดพลังงานกระตุ้นในการเกิดปฏิกิริยา แต่จะไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีอย่างถาวรในปฏิกิริยา โดยจะเข้าไปช่วยตั้งแต่เริ่มปฏิกิริยาและเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะได้ตัวเร่งกลับคืนมา

ตัวหน่วงปฏิกิริยา (Inhibitor) เป็นสารที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าลงโดยจะไปขัดขวางกลไกในการเกิดปฏิกิริยาทำให้ค่าพลังงานกระตุ้นสูงขึ้น โดยตัวหน่วงปฏิกิริยาอาจมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยาแล้วได้เป็นสารใหม่หรืออาจไปขัดขวางหน้าที่ของตัวเร่งปฏิกิริยาก็ได้

### 2.9 จลนพลศาสตร์เคมีของการผลิตไบโอดีเซลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต [15]

สมการอัตราของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤต ถูกเสนอครั้งแรกโดย Diasakou และคณะ [44] ในปี 1998 และต่อมาถูกพัฒนาโดย Kusdiana และ Saka [33] ในปี 2001 โดยได้กำหนดให้ความเข้มข้นของเมทานอลคงที่ตลอดการทำปฏิกิริยา ดังนั้นแบบจำลองที่ได้จะเป็นแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งเทียม (pseudo-first order) เนื่องจากใช้เมทานอลในปริมาณที่มากเกินไป อัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นขึ้นกับความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์เพียงอย่างเดียว จากการศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของ

น้ำมันเมล็ดเรพในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 487 องศาเซลเซียส จะพบว่าค่าคงที่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส เช่นเดียวกับการศึกษาจาก Hegel และคณะ [36] ซึ่งใช้น้ำมันถั่วเหลืองในช่วงอุณหภูมิ 210 ถึง 280 องศาเซลเซียส โดยอธิบายไว้ว่าการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของค่าคงที่อัตราเร็วที่อัตราเร็วที่นั่นเกิดจากการเปลี่ยนวัฏภาคของสาร โดยจากการทดลองพบว่าค่าคงที่อัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตั้งแต่อุณหภูมิเหนือวิกฤตของเมทานอล (239 องศาเซลเซียส) ในอีกแง่หนึ่งค่าคงที่อัตราของน้ำมันพืชชนิดต่างๆมักจะอยู่ในช่วงของภาวะใต้วิกฤต (Subcritical), ภาวะวิกฤต (Critical) และภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical) ของเมทานอล ดังแสดงในรูปที่ 2.11 และตารางที่ 2.7 แสดงถึง ค่าคงที่อัตรา ( $k$ ), ค่าแฟกเตอร์เบื้องต้น ( $k_0$ ) และค่าพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) ของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ



รูปที่ 2.11 Arrhenius plot ของ (■) Rapeseed [33], (◆) Soybean[36], (▲) Sunflower [5], (□) Palm, (△)Groundnut, (○) *P.pinnata*, (+) *J. curcas* [45], (◇)Castor และ (x) Linseed oil [46] จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

จากรูปที่ 2.11 จะเห็นได้ว่าน้ำมันพืชแต่ละชนิดนั้นเมื่อทำปฏิกิริยากับเมทานอลในภาวะเหนือวิกฤตนั้นจะมีความไวต่ออุณหภูมิที่แตกต่างกันออกไป เช่น ค่าคงที่อัตราของน้ำมันเมล็ดเรพ, ถั่วเหลือง, ละหุ่ง และลินซีด จะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าน้ำมันจากดอกทานตะวัน, ปาล์ม และถั่วลิสง จากนั้น He และคณะ [36] ได้ศึกษาผลของความดันในการแปลงในการเปลี่ยนแปลงสถานะช่วงอุณหภูมิ 239 ถึง 280 องศาเซลเซียส แสดงดังสมการที่ (2.16)

$$k = k_0 \exp\left(-\frac{E^\ddagger + P\Delta V^\ddagger}{RT}\right) \quad (2.16)$$

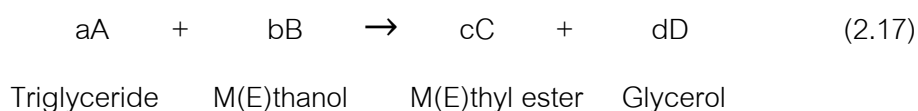
โดยที่  $k$ ,  $k_0$ ,  $E^\ddagger$ ,  $\Delta V^\ddagger$ ,  $P$ ,  $R$  และ  $T$  คืออัตราคงที่อัตราเร็ว ค่าแฟกตอร์เริ่มต้น พลังงานกระตุ้น ปริมาณการใช้งานปฏิกิริยา ความดัน ค่าคงที่สากลของแก๊ส และอุณหภูมิตามลำดับ โดยสัญลักษณ์พิเศษในวงเล็บ ( $E^\ddagger + P\Delta V^\ddagger$ ) คือ ปริมาณพลังงานกระตุ้นที่ใช้งานในปฏิกิริยาและจากทดลอง [26] พบว่าค่าของพลังงานกระตุ้นและความดัน ( $P\Delta V^\ddagger$ ) จะมีค่าประมาณ 10% ของพลังงานกระตุ้นที่ใช้จริงที่ความดันมากกว่า 20 เมกะพาสคัล

ตารางที่ 2.7 ค่าคงที่อัตราการผลิตปฏิกิริยาเป็นฟังก์ชันเชิงเส้นกับอุณหภูมิ (T), ค่าแฟกเตอร์เบื้องต้น ( $k_0$ ) และพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) [15]

| Researcher                | Oil type          | Investigated condition |            |                            |                             |      | $\frac{E_a}{R}$<br>(K) | $E_a$<br>(kJ/mol) |
|---------------------------|-------------------|------------------------|------------|----------------------------|-----------------------------|------|------------------------|-------------------|
|                           |                   | T<br>(°C)              | P<br>(MPa) | MeOH to oil<br>molar ratio | $k_0$<br>(s <sup>-1</sup> ) |      |                        |                   |
| He et al. [36]            | Soybean           | 210 to                 | 28         | 42:1                       | 514.96                      | 1.35 | 11.22                  |                   |
|                           |                   | 230                    |            |                            | 5.85E-                      | 6.72 | 55.91                  |                   |
|                           |                   | 240 to                 |            |                            | 3                           |      |                        |                   |
|                           |                   | 280                    |            |                            |                             |      |                        |                   |
| Kusdiana and<br>Saka [33] | Rapeseed          | 200 to                 | 7 to 12    | 42:1                       | 0.30                        | 4.63 | 38.4.                  |                   |
|                           |                   | 270                    | 19 to      |                            | 6.87E-                      | 5.66 | 47.09                  |                   |
|                           |                   | 300 to                 | 105        |                            | 3                           |      |                        |                   |
|                           |                   | 487                    |            |                            |                             |      |                        |                   |
| Varma et al.<br>[46]      | Castor            | 200 to                 | 20         | 40:1                       | 0.54                        | 4.21 | 35.00                  |                   |
|                           | Linseed           | 350                    |            |                            | 7.80E-                      | 5.59 | 46.50                  |                   |
|                           |                   |                        |            |                            | 2                           |      |                        |                   |
| Rathone et al.<br>[45]    | Palm              | 200 to                 |            | 40:1 – 50:1                | 2.60                        | 1.80 | 14.94                  |                   |
|                           | Groundnut         | 400                    |            |                            | 1.30                        | 1.27 | 10.54                  |                   |
|                           | <i>P. Pinnata</i> |                        |            |                            | 0.82                        | 1.14 | 9.45                   |                   |
|                           | <i>J. Curcas</i>  |                        |            |                            | 1.68                        | 1.37 | 11.37                  |                   |
| Mardas et al.<br>[5]      | Sunflower         | 200 to                 | 20         | 40:1                       | 0.39                        | 1.77 | 14.74                  |                   |
|                           |                   | 400                    |            |                            |                             |      |                        |                   |

Song et al. [45] ศึกษาถึงจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มที่ผ่านกระบวนการกลั่น ฟอกสี และกำจัดกลิ่น ในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล พบว่าค่าคงที่อัตราสามารถหาได้จากอินทิเกรตหรือการสร้างตัวกราฟจากข้อมูลที่ได้จากการทดลองเพื่อหาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของจลนพลศาสตร์ที่เหมาะสม อย่างไรก็ตามพวกเขาพบว่าปฏิกิริยาอันดับสองจะขึ้นกับความเข้มข้นของน้ำมันและเมทานอล แม้ว่าข้อมูลที่ได้จะคล้ายกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่ง แต่จากค่าคงที่อัตราที่คำนวณจากภาวะใต้วิกฤต ถึง ภาวะเหนือวิกฤต ค่อนข้างแตกต่างจากการศึกษาก่อนหน้านี้ [33, 26] ซึ่งเห็นได้ชัดจากพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยามีค่าใกล้เคียงกับงานวิจัยของ Diasakou และคณะ [44] ที่มีแนวโน้มเป็นปฏิกิริยาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของจลนพลศาสตร์อันดับสอง ซึ่งจากการทดลองได้ให้ค่าสัมประสิทธิ์จากข้อมูล ( $R^2$ ) ของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของจลนพลศาสตร์เท่ากับ 0.9578 ซึ่งเหมาะสมกว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งเทียมที่ใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันต่ำ เนื่องจากมีการรวมความเข้มข้นของเมทานอลเข้าไปในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของจลนพลศาสตร์แล้ว

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อหาค่าคงที่ของอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยาโดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่มีปริมาตรคงที่ โดยสารที่เข้าทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทั้งหมดนั้นอยู่ในภาวะเหนือวิกฤต โดยไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับเมทานอลหรือเอทานอล ได้เมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ แสดงได้ด้วยสมการ (4.1) ดังนี้



และสามารถเขียนสมการแสดงอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้ดังนี้

$$-r_A = k_1 C_A^a C_B^b \quad (2.18)$$

|        |       |     |   |
|--------|-------|-----|---|
| โดยที่ | $C_A$ | คือ | ความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์                                     |
|        | $C_B$ | คือ | ความเข้มข้นของเมทานอลหรือเอทานอล                                |
|        | $C_C$ | คือ | ความเข้มข้นของเมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์                            |
|        | $C_D$ | คือ | ความเข้มข้นของกลีเซอรอล   |
|        | a     | คือ | อันดับปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์                                 |
|        | b     | คือ | อันดับปฏิกิริยาของเมทานอลหรือเอทานอล                            |
|        | c     | คือ | อันดับปฏิกิริยาของเมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์                        |
|        | d     | คือ | อันดับปฏิกิริยาของกลีเซอรอล                                     |
|        | $k_1$ | คือ | ค่าคงที่ของปฏิกิริยาไปข้างหน้า (Forward Reaction Rate Constant) |

ซึ่งสามารถใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤต และสามารถทำนายอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยจะอยู่ในรูปของสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาและสามารถเขียนอยู่ในรูปของสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังสมการ (4.3)

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A C_B \quad (2.19)$$

พิจารณาสมการ (4.3) ในรูปของร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์จะได้

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0} (1 - X_A)(M - X_A) \quad (2.20)$$

กรณีใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลหรือเอทานอลต่อไตรกลีเซอไรด์ไม่เท่ากับ 1:1 ( $M \neq 1$ ) เมื่ออินทิเกรตสมการที่ (4.4) จะได้สมการดังนี้

$$\ln \frac{(M - X_A)}{M(1 - X_A)} = k_1 C_{A0} (M - 1) t \quad (2.21)$$

และกรณีที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลหรือเอทานอลต่อไตรกลีเซอไรด์ที่มากกว่า 3:1 ซึ่งเป็นการเพิ่มปริมาณของแอลกอฮอล์ให้มากเกินไปทำให้ความเข้มข้นของแอลกอฮอล์ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา (Pseudo-first Order) สามารถเขียนสมการได้ดังนี้

$$-r_A = -\frac{dC_A}{dt} = k_1 C_A \quad (2.22)$$

พิจารณาสมการ (4.7) ในรูปของร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์จะได้

$$\frac{dX_A}{dt} = k_1 C_{A0} (1 - X_A) \quad (2.23)$$

และอินทิเกรตสมการ (4.8) จะได้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

$$\ln (1 - X_A) = -k_1 t \quad (2.24)$$



## 2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Sawangkeaw และคณะ [42] ศึกษากระบวนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยเริ่มจากการศึกษาปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 10-15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 3:1-24:1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 นาที ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ขนาด 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร พบว่าที่ภาวะดังกล่าวเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน เอสเทอร์ิฟิเคชัน และการแตกตัวทางความร้อนของไตรกลีเซอไรด์ขึ้นพร้อมกันและปฏิกิริยาทั้งหมดเกิดขึ้นอย่างสมบูรณ์ อัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยากับน้ำมันปาล์มเป็น 12:1 และ 18:1 สำหรับการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตตามลำดับ

Varman และคณะ [46] ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการผลิตไบโอดีเซลในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลและเอทานอลกับน้ำมันพืชชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 200-350 องศาเซลเซียส ความดัน 20 เมกะพาสคัล โดยพิจารณาให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเป็นจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่งรวมถึงพิจารณาพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยารวมด้วย จากการทดลองพบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นจะขึ้นกับองค์ประกอบในน้ำมันพืชที่ใช้ ตัวอย่างเช่น ปริมาณของกรดไขมันอิ่มตัว และกรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงเดี่ยว และเมื่อทำการสร้างกราฟความสัมพันธ์ของสมการอาร์เรเนียสจะได้ค่าพลังงานสำหรับเมทิลเอสเทอร์จากเมล็ดละหุ่ง เอทิลเอสเทอร์จากเมล็ดละหุ่ง เมทิลเอสเทอร์จากเมล็ดลินซีดและเอทิลเอสเทอร์จากเมล็ดลินซีด คือ 35.0, 55.0, 46.5 และ 70.0 kJ/โมล ตามลำดับ

Pinnarat และ Savage [48] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ิฟิเคชันของเอทานอลกับกรดโอเลอิกที่ภาวะอุณหภูมิเหนือวิกฤตโดยใช้กระบวนการผลิตแบบแบตช์ ที่อุณหภูมิ 230 ถึง 320 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนของเอทานอลต่อกรดโอเลอิก 1:1 - 35:1 พบว่าการใช้อุณหภูมิที่สูงและอัตราส่วนที่สูงขึ้นจะทำให้ได้ปริมาณของเมทิลเอส-เทอร์ที่มากขึ้นและเมื่อพิจารณาถึงจลนพลศาสตร์พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาในช่วงแรกนั้นเกิดปฏิกิริยาผันกลับได้ง่ายกว่าปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า แต่เมื่อมีการใช้อุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาไปข้างหน้านั้นเกิดได้ดีกว่า

และใช้เวลาน้อยกว่า ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการใช้ทำปฏิกิริยาควรมากกว่า 320 องศาเซลเซียส

Minami และ Saka [12] ศึกษาถึงจลนพลศาสตร์ของการเกิดไฮโดรไลซิส เอสเทอร์ฟิเคชัน และทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ภายใต้ภาวะอุณหภูมิเหนือวิกฤตของน้ำและเมทานอลแบบสองขั้นตอน ที่อุณหภูมิ 239 องศาเซลเซียส ความดัน 8.09 เมกะพาสคัล โดยในขั้นแรกนั้นไตรกลีเซอไรด์ถูกเปลี่ยนไปเป็นกรดไขมันผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสที่ภาวะกึ่งวิกฤตของน้ำ (subcritical water) จากนั้นกรดไขมันที่ได้จะถูกนำมารวมกับเมทานอลและเกิดปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชัน และเอสเทอร์ฟิเคชันเพื่อเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่ภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล ซึ่งพบว่าที่อุณหภูมิสูงการเกิดปฏิกิริยาแบบไฮโดรไลซิส เอสเทอร์ฟิเคชัน และแบบทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนั้นจะเกิดได้รวดเร็ว และสารผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นจะขึ้นอยู่กับกรดไขมันที่ได้จากขั้นตอนแรกและยังขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของเมทานอลต่อกรดโอเลอิกที่ใช้อีกด้วย นอกจากนี้ยังได้ทำการเปรียบเทียบระหว่างการผลิตแบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอนพบว่า การผลิตแบบขั้นตอนเดียวนั้นจะเกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงกว่าการผลิตแบบสองขั้นตอน และให้ผลิตภัณฑ์ที่มากกว่าแบบสองขั้นตอนที่อุณหภูมิเดียวกัน

Alenezi และคณะ [1] ศึกษาถึงจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระกับเมทานอลที่อุณหภูมิ 250-320 องศาเซลเซียส ความดัน 10 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล 0.7:1-7:1 โดยปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มากที่สุดนั้นจะอยู่ที่อัตราส่วนโมล 1.6:1 ซึ่งได้ปริมาณร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ถึง 97% และยังพบว่ากรดไขมันอิสระที่มากเกินไปนั้นจะไม่ส่งผลให้ได้เมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับอัตราการกวน โดยอัตราการกวนที่เพิ่มมากขึ้นนั้นจะส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างรวดเร็ว แต่เมื่อทดลองที่เวลาเท่ากันจะพบว่าร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้นั้นแตกต่างกันไม่มาก และจากการศึกษาจลนพลศาสตร์พบว่า อุณหภูมิที่สูงขึ้นส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว

## 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 99.5%)

##### 3.1.2 สารที่ใช้ในการวิเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพ

1. เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต (Analytical grade methyl heptadecanoate 99.5%)
2. นอร์มอล-เฮปเทน (N-heptane 99.5%)

#### 3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. อ่างทรายฟลูอิดไดซ์สำหรับให้ความร้อน (Fluidized sand bath)
2. เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อ (Batch tube reactor) ปริมาตร 4 ลูกบาศก์-เซนติเมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.375 มิลลิเมตร ความหนา 0.124 มิลลิเมตร และความยาว 150 มิลลิเมตร
3. เครื่องชั่งสาร (Analytical balance)
4. อ่างน้ำเย็น (Water bath)
5. ปีกเกอร์ (Beaker)
6. ขวดเก็บตัวอย่าง
7. หลอดหยด (Dropper)
8. นาฬิกาจับเวลา



รูปที่ 3.1 อ่างทรายฟลูอิดไดซ์สำหรับให้ความร้อน และแผงควบคุมอุณหภูมิ



รูปที่ 3.2 เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อ

### 3.3 วิธีดำเนินการทดลอง

#### 3.3.1 ขั้นตอนการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ

1. คำนวณน้ำหนักของน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ (เมทานอลหรือเอทานอล) ที่ใช้ใส่ในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อปริมาตร 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร จาก Redlich-Kwong equation of state ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล ตามอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อแอลกอฮอล์ตั้งแต่ 9:1 ถึง 21:1 แสดงในภาคผนวก ก
2. ชั่งน้ำหนักน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ตามน้ำหนักที่คำนวณได้จากข้อ 1 เติมลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อ

3. กำหนดอุณหภูมิของอ่างทรายฟลูอิดสำหรับให้ความร้อน ที่อุณหภูมิตั้งแต่  $325 \pm 5$  ถึง  $400 \pm 5$  องศาเซลเซียส เมื่อถึงอุณหภูมิที่กำหนดไว้ จึงนำเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อมาให้ความร้อนพร้อมกับการเขย่าเป็นเวลาตั้งแต่ 2 จนถึง 10 นาที
4. เมื่อครบตามเวลาที่กำหนด นำเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อแช่ลงในอ่างน้ำเย็นเพื่อหยุดปฏิกิริยา
5. ชั่งน้ำหนักผลิตภัณฑ์ที่ได้และเทผลิตภัณฑ์ใส่ในขวดก้นกลมปริมาตร 50 มิลลิลิตร เพื่อระเหยแอลกอฮอล์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน
6. ชั่งน้ำหนักเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้หลังจากการระเหยแอลกอฮอล์
7. วิเคราะห์สมบัติเบื้องต้นของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ

### 3.3.2 การวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ และร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph, GC)

1. การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ในเชื้อเพลิงชีวภาพในผลิตภัณฑ์สามารถเตรียมน้ำมันที่ใช้วิเคราะห์ตามมาตรฐาน EN 14103:2003 โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) รุ่น CP-3800 ของ Varian แสดงดังรูปที่ 3.3 ประกอบกับเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติ โดยใช้ Capillary column รุ่น MTX-65TG Cap. ความยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางของคอลัมน์ 0.25 มิลลิเมตร ภายในบรรจุ Crossbond® ซึ่งทำหน้าที่เป็นวัฏภาคคงที่ และทนอุณหภูมิได้สูงสุด 400 องศาเซลเซียส และใช้ดีเทกเตอร์ชนิด FID (flame ionization detector) เพื่อวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์แสดงดังตารางที่ 3.1



รูปที่ 3.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น CP-3800 ของ varian

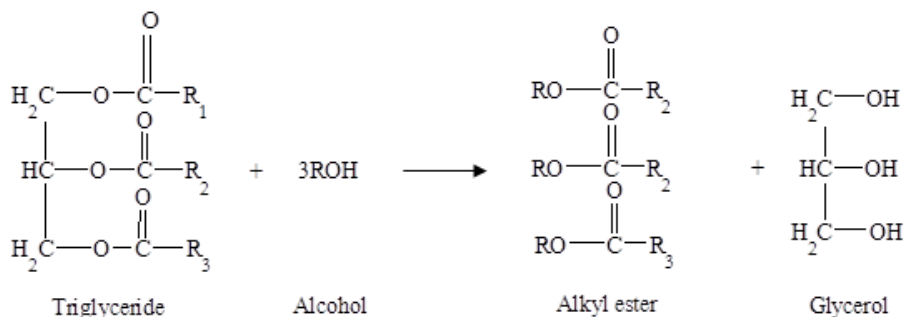
ตารางที่ 3.1 ภาวะการวิเคราะห์หาค่าร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์

| Condition                   | Value     |
|-----------------------------|-----------|
| Carrier gas (He) flow rate  | 1 mL/min  |
| Make up gas (He) pressure   | 28 kPa    |
| Hydrogen pressure (for FID) | 30 kPa    |
| Air pressure (for FID)      | 300 kPa   |
| Detector temperature(FID)   | 370°C     |
| Split ratio                 | ON        |
| Injection part temperature  | 360°C     |
| Inject volume               | 1 $\mu$ L |
| Column initial temperature  | 150°C     |
| Column temperature          | 370°C     |

### 3.4 สมการและการคำนวณในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

จากงานวิจัยของ Diasakou และคณะ [44] ซึ่งเสนอกกลไกของการเกิดปฏิกิริยาทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชันออกเป็น 3 ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกจะเริ่มจากปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล เพื่อเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นไดกลีเซอไรด์ เพื่อใช้ในขั้นตอนที่สอง และจากขั้นตอนที่สองไดกลีเซอไรด์จะถูกเปลี่ยนไปเป็นเป็น มอนอกลิเซอไรด์ เพื่อใช้ทำปฏิกิริยาในขั้นตอนสุดท้าย และท้ายสุดมอนอกลิเซอไรด์จะเข้าทำปฏิกิริยากับเมทานอลเกิดเป็นกลีเซอรอลและสารผลิตภัณฑ์

ด้วยความซับซ้อนของขั้นตอนในการศึกษากลไกเพื่อหาค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน Kusdiana และ Saka [33] จึงได้ประยุกต์และเสนอกกลไกของการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันรวมถึงแบบจำลองสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพโดยไม่มีการคำนึงถึงการเกิดปฏิกิริยาของไดกลีเซอไรด์ และ มอนอกลิเซอไรด์ ซึ่งสามารถแสดงสมการในการศึกษาได้รูปที่ 3.4 โดยกลไกนี้จะใช้ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตตลอดทั้งงานวิจัยนี้



รูปที่ 3.4 แสดงกลไกในการศึกษาจลนพลศาสตร์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต [12]

ซึ่งจากกลไกที่ได้จะถูกสันนิษฐานว่าอันดับของปฏิกิริยาเท่ากับหนึ่ง และปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ และอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง โดยค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถคำนวณได้จากการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ในการทดลอง ดังนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาสามารถหาได้จากสมการที่ (3.1)

$$\text{Rate} = -d \frac{[\text{TG}]}{dt} \quad (3.1)$$

เมื่อ TG คือ ปริมาณของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันปาล์ม

โดยในภาวะเหนือวิกฤตนั้นตัวแปรที่คำนึงถึงจะมี 3 ตัวแปรดังต่อไปนี้ อัลคิลเอสเทอร์ (Alkyl ester, AE), กลีเซอรอล (Glycerol, GL) และสารประกอบที่นอกเหนือจากเอสเทอร์และกลีเซอรอล (Unalkyl esterified compounds, uAE) โดยจะเป็นสารจำพวกไตรกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ มอนอกลิเซอไรด์ และกรดไขมันอิสระที่ไม่เกิดปฏิกิริยา ซึ่งสามารถพิจารณาในรูปของ [uAE] แสดงดังสมการที่ (3.2)

$$\text{Rate} = -d \frac{[\text{uAE}]}{dt} \quad (3.2)$$

หรือ

$$-d \frac{[\text{uAE}]}{dt} = k[\text{uAE}] \quad (3.3)$$

เมื่อ [uME] คือ สารประกอบที่ไม่ใช่สารเอสเทอร์และกลีเซอรอล (Unalkyl esterified compounds)

และทำการอินทิเกรตสมการที่ (3.3) จะได้สมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เวลาใดๆ ดังนี้

$$-\ln [\text{uAE}, t] = kt \quad (3.4)$$



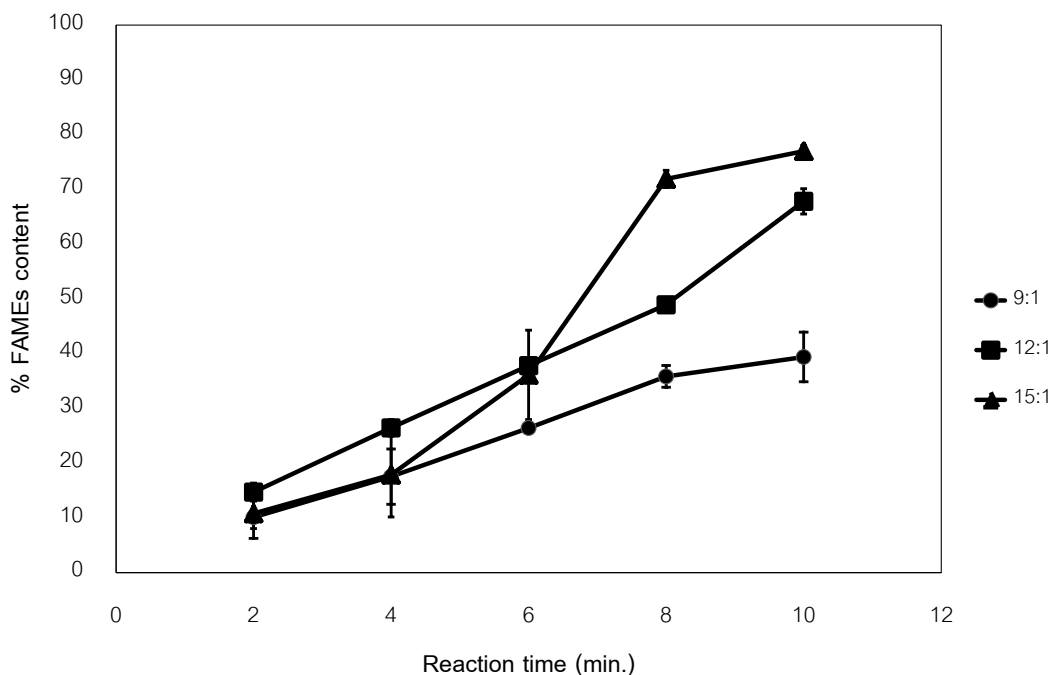
## บทที่ 4

### ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

งานวิจัยนี้ศึกษาจลนพลศาสตร์ของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในเมทานอลหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยทำการทดลองการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อปริมาตร 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยใช้อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มตั้งแต่ 9:1 ถึง 21:1 อุณหภูมิ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส ความดัน 10 ถึง 15 เมกะพาสคัล และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ถึง 10 นาที วิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

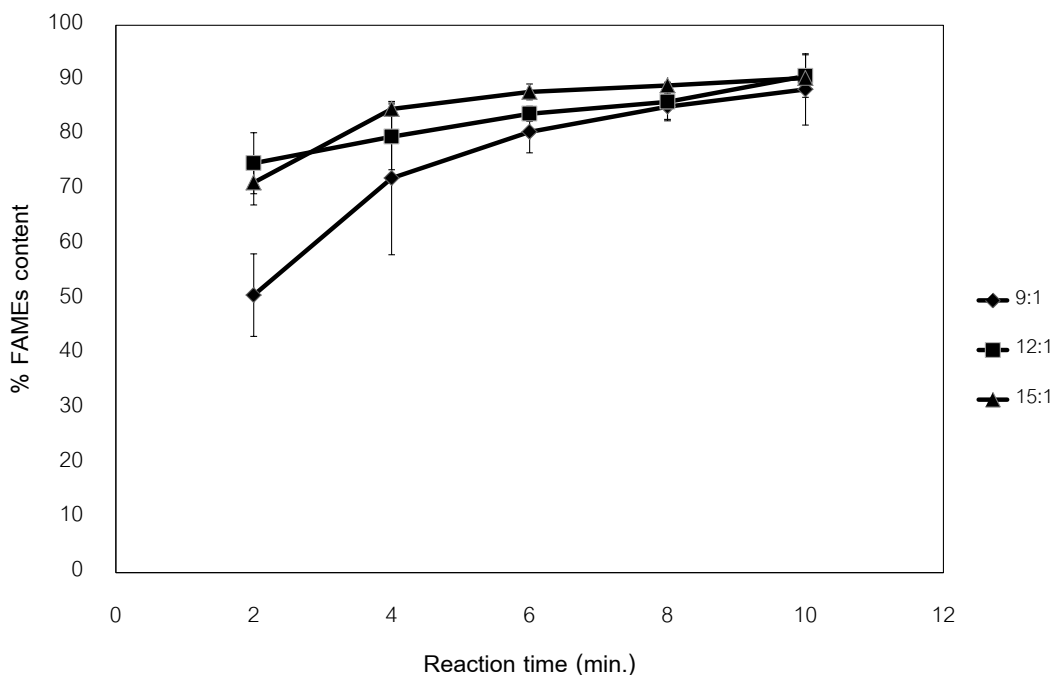
#### 4.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา

ในการทดลองศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มต่อแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิ 325, 350, 375 และ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 10 ถึง 15 เมกะพาสคัล ซึ่งในงานวิจัยนี้ใช้เมทานอลและเอทานอลทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันกับน้ำมันปาล์มเพื่อสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพ โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 9:1, 12:1 และ 15:1 และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเอทานอลเท่ากับ 12:1, 15:1 และ 21:1 ที่เวลา 2, 4, 6, 8 และ 10 นาทีแสดงดังรูปที่ 4.1 – 4.8 ตามลำดับ



**รูปที่ 4.1** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเมทิลเอสเทอร์ กับ เวลา โดยใช้อัตราส่วนของ เมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 9:1, 12:1 และ 15:1 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส (ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)

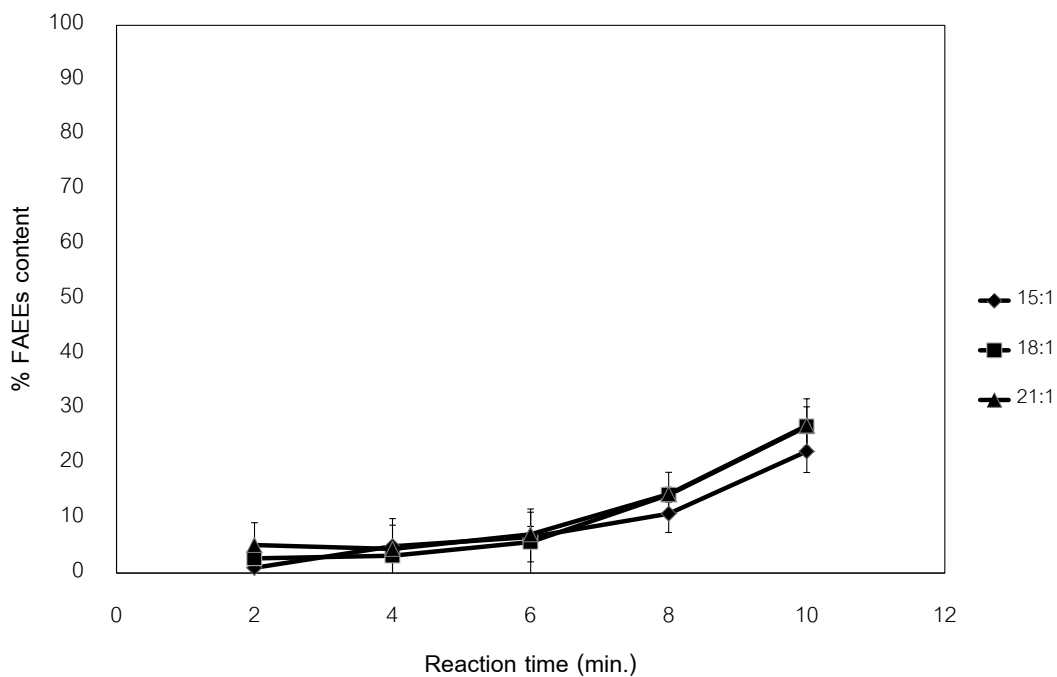
จากผลการทดลองในรูปที่ 4.1 ซึ่งแสดงถึงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเมทิลเอสเทอร์กับ เวลา ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส โดยใช้เมทานอลต่อน้ำมันปาล์มในอัตราส่วน 9:1, 12:1 และ 15:1 ตามลำดับ พบว่าที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส ปฏิกริยามีการดำเนินอย่างต่อเนื่องเมื่อ ระยะเวลาดำเนินไป และร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นตามเวลาที่เพิ่มขึ้น และเมื่อมีการเพิ่ม อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่เพิ่มมากขึ้นจาก 9:1 จนถึง 15:1 จะพบว่าร้อยละ เมทิลเอสเทอร์นั้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด โดยอัตราส่วนที่มีร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำสุดคือ อัตราส่วน 9:1 และมากที่สุดที่อัตราส่วน 15:1 เช่นเดียวกับการทดลองที่อุณหภูมิ 350 องศา เซลเซียส แสดงในภาคผนวก ค



**รูปที่ 4.2** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเมทิลเอสเทอร์กับเวลาทำปฏิกิริยา โดยใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 9:1, 12:1 และ 15:1 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)

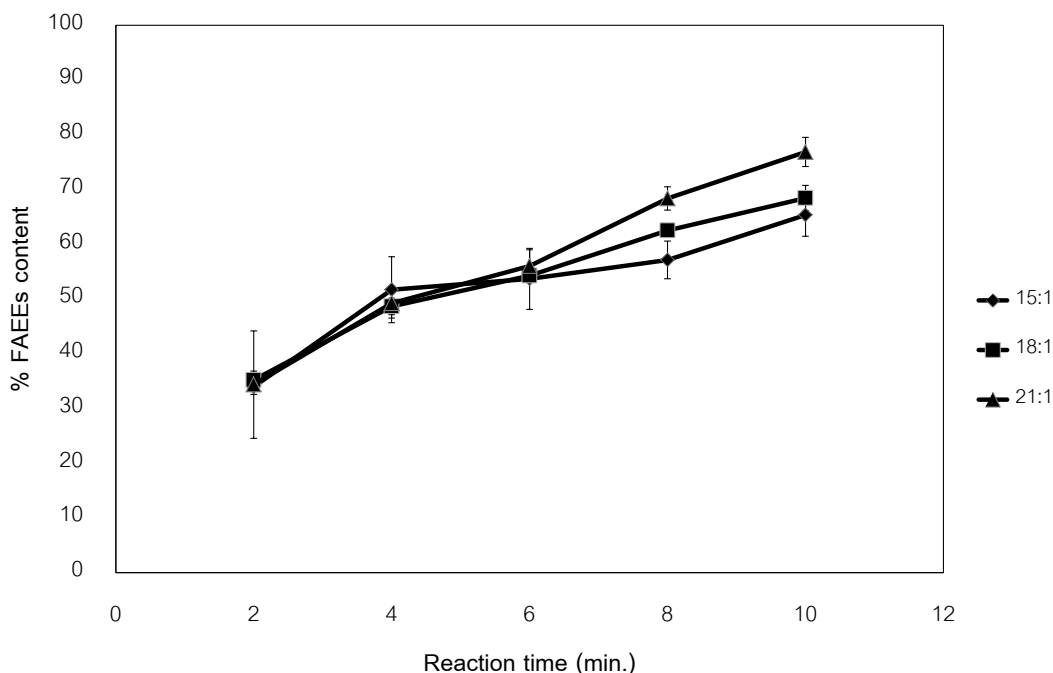
จากรูปที่ 4.2 พบว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เกิดได้อย่างรวดเร็วสังเกตได้จาก ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วง 4 นาทีแรก และเริ่มคงที่เวลา 6 นาที ซึ่งจะพบว่า ที่อุณหภูมินี้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการดำเนินการทดลองจนถึง 10 นาที และอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มตั้งแต่ 9:1, 12:1 และ 15:1 ตามลำดับนั้น มีค่าที่ค่อนข้างใกล้เคียงกันโดยเฉพาะที่อัตราส่วน 12:1 และ 15:1 เช่นเดียวกับการทดลองที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส ดังแสดงในภาคผนวก ค

แม้ว่าการเพิ่มปริมาณของแอลกอฮอล์จะส่งผลให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว แต่การเพิ่มอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ตั้งแต่ 12:1 จนถึง 15:1 นั้นจะไม่ส่งผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์เท่าใดนัก เนื่องจากปริมาณเมทานอลที่มากเกินไปนั้น ไม่ทำให้ความเข้มข้นของเมทานอลนั้นมีการเปลี่ยนแปลงเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป



**รูปที่ 4.3** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับเวลา โดยใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 15:1, 18:1 และ 21:1 ที่อุณหภูมิ 325 องศาเซลเซียส (ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)

จากรูปที่ 4.3 พบว่าร้อยละเอทิลเอสเทอร์มีค่าค่อนข้างต่ำและมีค่าใกล้เคียงกันทุกอัตราส่วนเช่นเดียวกับการทดลองอุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียสซึ่งแสดงในภาคผนวก ค



**รูปที่ 4.4** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับเวลา โดยใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 15:1, 18:1 และ 21:1 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)

จากผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่าปฏิกิริยาจะสามารถเกิดได้เร็วขึ้นที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเอทานอลและน้ำมันปาล์มสูงขึ้น และ ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ที่ได้จะมีผลไม่แตกต่างกัน เช่นเดียวกับการทดลองที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส (แสดงในภาคผนวก ค) การใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่มากเกินไปไม่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

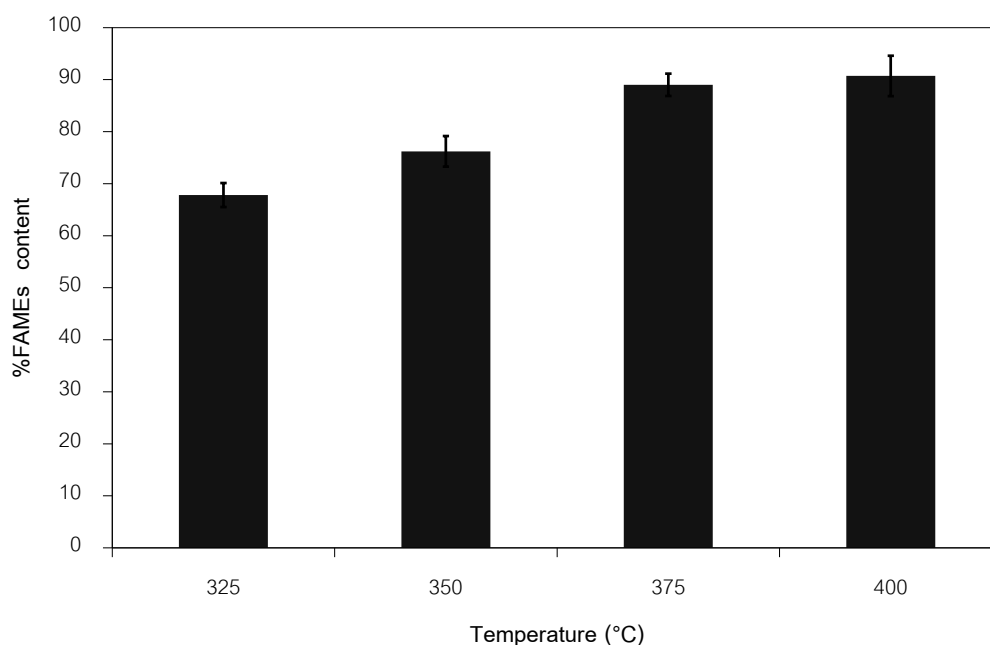
จากที่กล่าวมาทั้งหมดสรุปได้ว่าการเพิ่มปริมาณของแอลกอฮอล์ส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงร้อยละเมทิลและเอทิลเอสเทอร์ เนื่องจากสารตั้งต้นทั้งสองชนิดเข้ากันได้ดีมากขึ้นและมีจุดวิกฤตของสารผสมต่ำลง จึงสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดี ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเพิ่มขึ้น

ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Sawangkeaw และคณะ [42] ที่ทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มที่อัตราส่วน 3:1 – 24:1 ในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลและเอทานอล ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

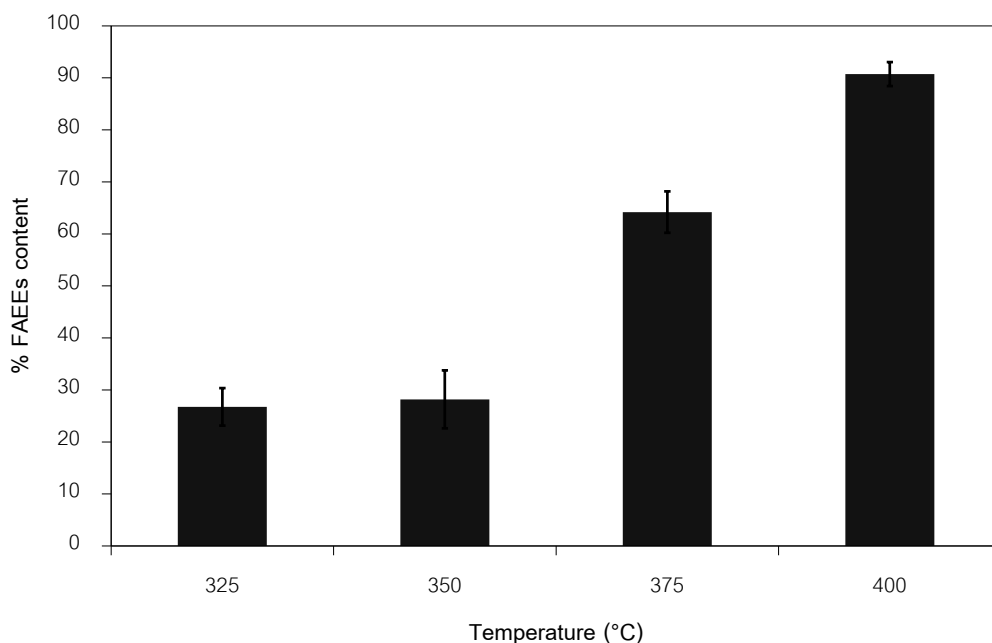
ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล พบว่าเมื่อทำการเพิ่มปริมาณของแอลกอฮอล์ให้มากขึ้นนั้นจะทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มมากขึ้น อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลและเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่เหมาะสมเท่ากับ 12:1 และ 15:1 ตามลำดับ โดยพิจารณาถึงร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ องค์ประกอบของดีเซลในผลิตภัณฑ์และกากน้ำมันที่ได้ และยังสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kudiana และ Saka [49] โดยทำการศึกษาถึงอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อกรดโอเลอิกที่อัตราส่วน 1:1 ถึง 40:1 พบว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของเมทานอลต่อกรดโอเลอิกจนถึง 3:1 ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์จะมีแนวโน้มสูงขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนไปจนมากกว่า 3:1 ค่าร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์จะไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก

#### 4.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลองต่อร้อยละเมทิลและเอทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์และน้ำมันปาล์มต่างๆ ได้ผลการทดลอง แสดงดังรูปที่ 4.5 – 4.6



**รูปที่ 4.5** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเมทิลเอสเทอร์กับอุณหภูมิ โดยใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 12:1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 นาที (ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)



**รูปที่ 4.6** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์กับอุณหภูมิ โดยใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 18:1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 นาที (ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)

จากรูปที่ 4.5 และ 4.6 พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิตั้งแต่ 325 จนถึง 400 องศาเซลเซียสทำให้ร้อยละเมทิลและเอทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มมากขึ้นอย่างต่อเนื่อง แต่จะเห็นว่าที่อุณหภูมิ 325 และ 350 องศาเซลเซียสร้อยละเมทิลและเอทิลเอสเทอร์มีค่าต่ำ เนื่องจากของผสมมีอุณหภูมิวิกฤตสูงกว่าอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยา และยังพบกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงร่วมด้วย และเมื่อพิจารณาที่อุณหภูมิ 375 และ 400 องศาเซลเซียสพบว่าร้อยละเมทิลและเอทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้น จะไปทำลายพันธะไฮโดรเจนของแอลกอฮอล์ทำให้แอลกอฮอล์มีความเป็นขั้วลดลง จึงส่งผลให้แอลกอฮอล์และน้ำมันปาล์มรวมตัวกันและเกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น รวมถึงการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอล ทำให้ช่วยเพิ่มร้อยละของผลิตภัณฑ์และปรับปรุงคุณสมบัติของเชื้อเพลิงที่สังเคราะห์ได้ นอกจากนี้เมื่อแอลกอฮอล์อยู่ในภาวะเหนือวิกฤตจะทำหน้าที่คล้ายกับเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรดทำให้เร่งการเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น [33]

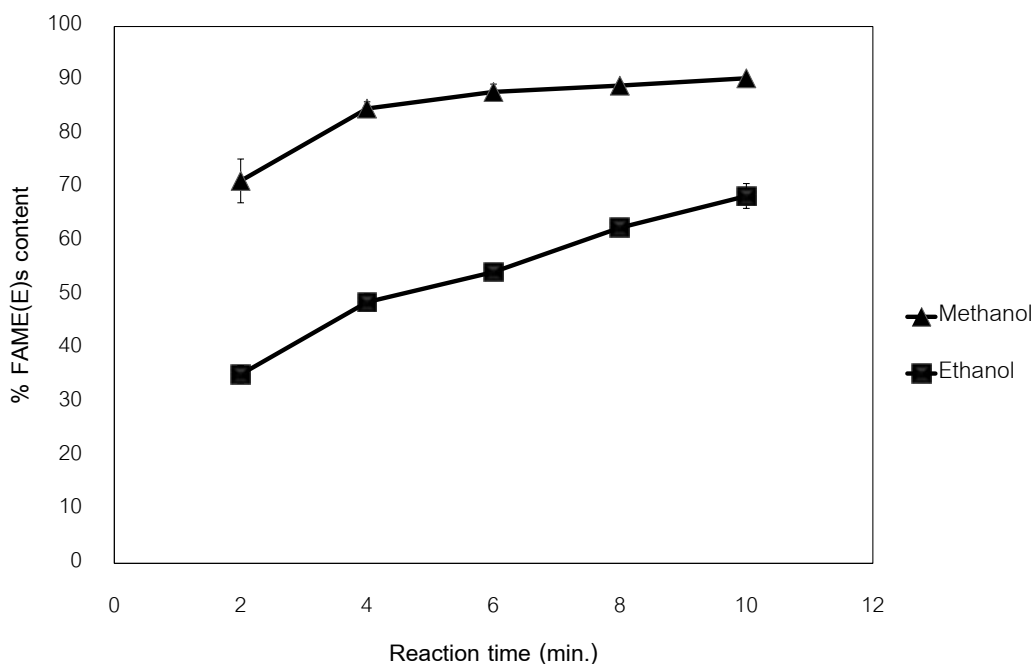
ผลการทดลองที่ได้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Duangkamol และคณะ [50] โดยทำการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้

อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อกรดไขมันปาล์มเท่ากับ 1:1 – 6:1 ที่อุณหภูมิ 250 - 300 องศาเซลเซียสและความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล พบว่าเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิในการทดลองให้สูงขึ้น จะส่งผลให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่ามากขึ้น เช่นเดียวกับงานวิจัยของ Kusdiana และ Saka [33] ที่พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิจะช่วยเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันเมล็ดเรพและ แอลกอฮอล์ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์นั้นมีปริมาณมากขึ้น

#### 4.3 ผลของชนิดแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทดลอง

จากที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้นว่างานวิจัยนี้ใช้แอลกอฮอล์ชนิดเมทานอลและเอทานอลในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับน้ำมันปาล์มเพื่อสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพ การศึกษาผลของชนิดแอลกอฮอล์ที่ส่งผลต่อร้อยละเมทิลและเอทิลเอสเทอร์ของไตรกลีเซอไรด์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพบว่า ที่อุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มต่อแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตเดียวกันนั้น การใช้เมทานอลจะให้ร้อยละเมทิลและเอทิลเอสเทอร์ของไตรกลีเซอไรด์มากกว่าเอทานอลเนื่องจากเมทานอลมีขนาดโมเลกุลที่เล็กกว่าเอทานอล รวมถึงโครงสร้างที่กะทัดรัดน้อยกว่า เมื่อทดลองที่ภาวะเดียวกันของผสมระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอลมีจุดวิกฤตที่ต่ำกว่าของผสมระหว่างน้ำมันปาล์มและเอทานอลจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่า ดังผลการทดลองที่แสดงในรูปที่ 4.7 คล้ายกับงานวิจัยของ Warabi และคณะ[51] ซึ่งทำการศึกษาถึงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ในกรดไขมันภาวะเหนือวิกฤตของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส พบว่าการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลนั้นจะให้ร้อยละผลิตภัณฑ์มากที่สุด ตามด้วยการใช้เอทานอล โพรพานอล และบิวทานอลตามลำดับ





**รูปที่ 4.7** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอสเทอร์กับเวลา และชนิดของแอลกอฮอล์ โดยใช้อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มที่อัตราส่วน 15:1 และอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)

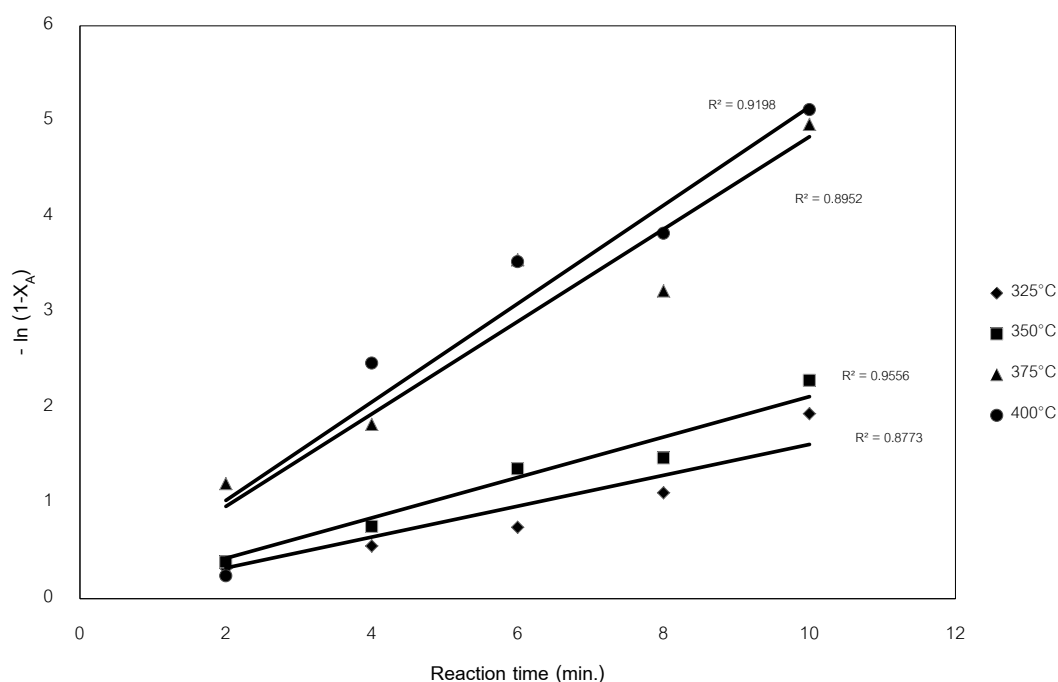
#### 4.4 การศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มในเมทานอลหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

จากการศึกษาถึงผลของตัวแปรต่างๆที่ส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันภาวะเหนือวิกฤตของน้ำมันปาล์มและเมทานอลหรือเอทานอลที่กล่าวมาแล้วข้างต้น จะกำหนดให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ศึกษานั้นเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับไม่ได้เนื่องจากได้ใช้ปริมาณของแอลกอฮอล์ที่มากเกินไปและทดลองที่อุณหภูมิสูง และพบว่าที่อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มสูงกว่า 12:1 และ 18:1 ของเมทานอลและเอทานอลตามลำดับ การเพิ่มอัตราส่วนของแอลกอฮอล์นั้นจะไม่ส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยสามารถทำนายอันดับของเกิดปฏิกิริยาจากข้อมูลจากการทดลอง ได้ดังต่อไปนี้

- ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เกิดเป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับไม่ได้ และเกิดใน  
วิภูภาคเดียวกัน
- ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบเทียม

อ้างอิงจากงานวิจัยของ Kusdiana และ Saka [33] ได้เสนอแบบจำลองทางคณิตศาสตร์  
ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเรพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตเป็นแบบจำลอง  
ทางคณิตศาสตร์คล้ายกับของจลนพลศาสตร์อันดับหนึ่ง

เมื่อนำข้อมูลจากการทดลองมาสร้างกราฟเพื่อหาความสัมพันธ์ของแบบจำลองตาม  
สมการ (4.9) แสดงได้ดังรูปที่ 4.8



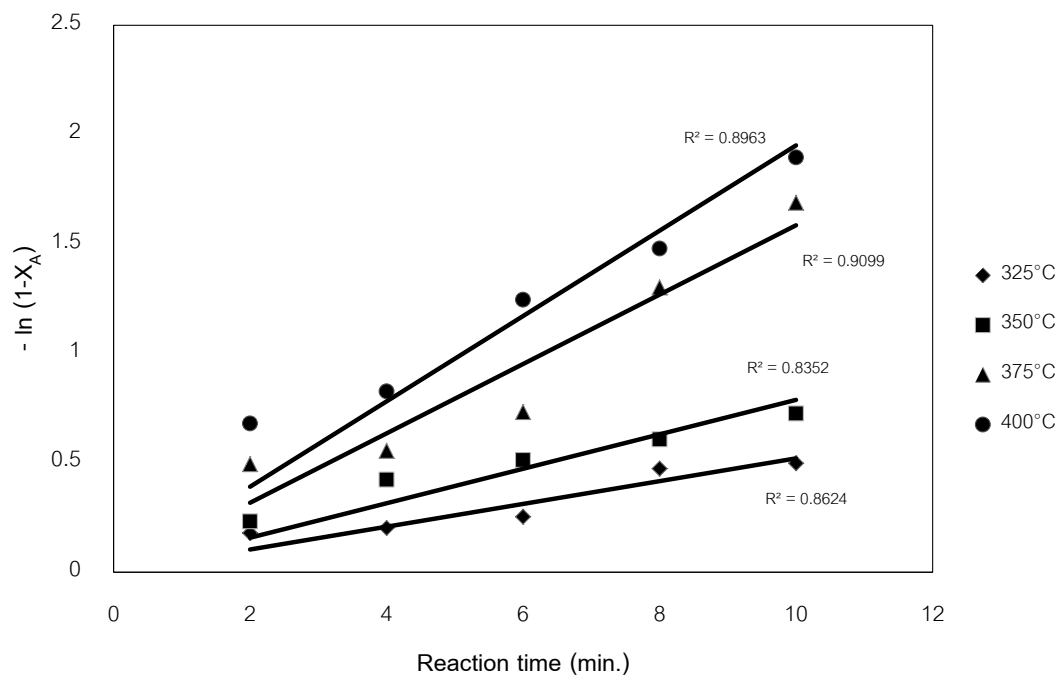
**รูปที่ 4.8** ความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln(1-X_A)$  กับเวลา ของแบบจำลองของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม  
เมื่อใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 12:1 ที่อุณหภูมิ 325, 350, 375 และ 400  
องศาเซลเซียส(ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)

**ตารางที่ 4.1** ค่าคงที่อัตราจากความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $-\ln(1-X_A)$  กับ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 9:1, 12:1 และ 15:1 ที่อุณหภูมิต่างๆ (ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)

| อุณหภูมิ (°C) | k (s <sup>-1</sup> ) |        |        |
|---------------|----------------------|--------|--------|
|               | 9:1                  | 12:1   | 15:1   |
| 325           | 0.0883               | 0.1615 | 0.2208 |
| 350           | 0.2140               | 0.2117 | 0.2693 |
| 375           | 0.4663               | 0.4838 | 0.4896 |
| 400           | 0.5072               | 0.5150 | 0.7004 |

จากรูปที่ 4.8 เป็นการแสดงความสัมพันธ์ของ  $-\ln(1-X_A)$  และเวลาในการทำปฏิกิริยา จะพบว่าความสัมพันธ์ที่ได้ค่อนข้างเป็นเส้นตรง ซึ่งจะสอดคล้องกับแบบจำลองที่ได้เสนอไปในข้างต้น และจากตารางที่ 4.1 พบว่าอุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นมีค่าเพิ่มมากขึ้น เช่นเดียวกับการทดลองในภาวะเหนือวิกฤตของเอทานอลที่อุณหภูมิต่างๆ จะมีแนวโน้มเช่นเดียวกันดังแสดงในรูปที่ 4.9 และ ตารางที่ 4.2 ตามลำดับ กล่าวคือ การเพิ่มอุณหภูมินั้นจะส่งผลให้ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นมีค่าเพิ่มขึ้น

เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Diasakou และคณะ [44] ทำการศึกษาจลนพลศาสตร์ทางเคมีของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง โดยไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการเพิ่มอุณหภูมินั้นจะส่งผลให้ค่าคงที่อัตราการเกิดปฏิกิริยานั้นมีค่าเพิ่มมากขึ้น และสอดคล้องกับงานวิจัยของ Pinnarat และ Savage [48] โดยทำการศึกษาปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดโอเลอิกในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตพบว่าค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันนั้นจะเกิดขึ้นได้เร็วเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นเช่นเดียวกัน

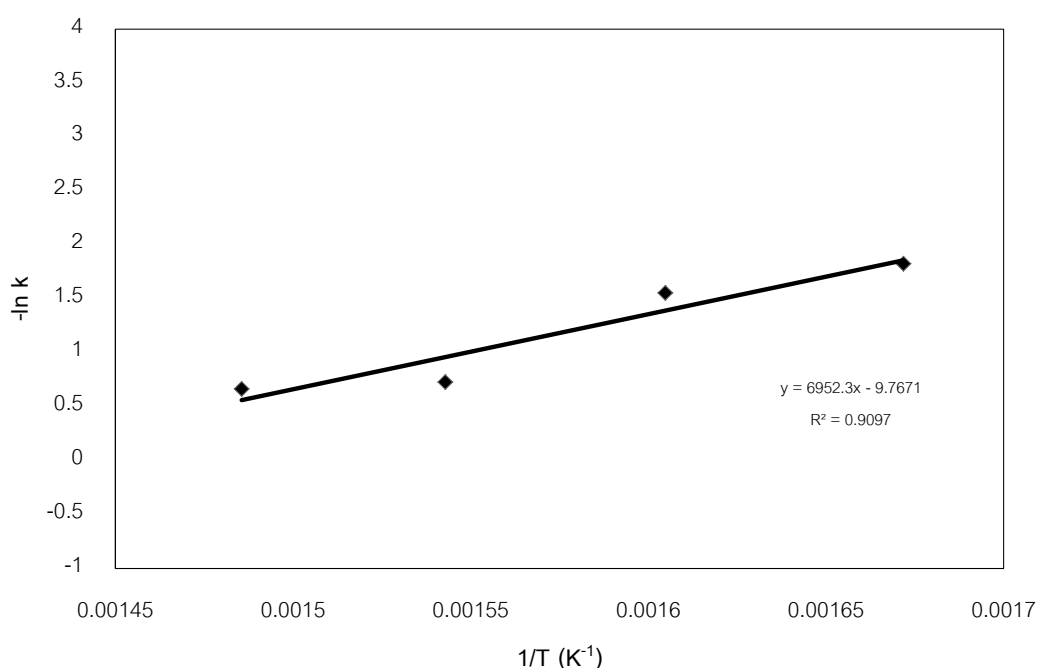


**รูปที่ 4.9** ความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln(1-X_A)$  กับเวลา ของแบบจำลองของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม เมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 18:1 ที่อุณหภูมิ 325, 350, 375 และ 400 องศาเซลเซียส (ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)

**ตารางที่ 4.2** ค่าคงที่อัตราจากความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $-\ln(1-X_A)$  กับ เวลาในการเกิดปฏิกิริยา เมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 15:1, 18:1 และ 21:1 ที่อุณหภูมิต่างๆ (ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)

| อุณหภูมิ (°C) | k (s <sup>-1</sup> ) |        |        |
|---------------|----------------------|--------|--------|
|               | 15:1                 | 18:1   | 21:1   |
| 325           | 0.0485               | 0.0520 | 0.0662 |
| 350           | 0.0694               | 0.0787 | 0.0909 |
| 375           | 0.1579               | 0.1585 | 0.1616 |
| 400           | 0.1771               | 0.1951 | 0.2270 |

และจากตารางที่ 4.1 และ 4.2 สามารถนำมาสร้างความสัมพันธ์ตามสมการของอาร์เรเนียสเพื่อหาค่าพลังงานกระตุ้น ( $E_a$ ) และแฟกเตอร์ความถี่ของปฏิกิริยา ( $A$ ) ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพในภาวะเหนือวิกฤตของแอลกอฮอล์ตามสมการที่ (2.15) จากนั้นการสร้างกราฟระหว่าง  $-\ln k$  กับ เวลา โดยค่าความชันของกราฟมีค่าเท่ากับ  $E_a/R$  และ จุดตัดแกน  $y$  มีค่าเท่ากับ  $-\ln A$  แสดงดังรูปที่ 4.10 และ 4.11 สำหรับเมทานอลและเอทานอล ตามลำดับ



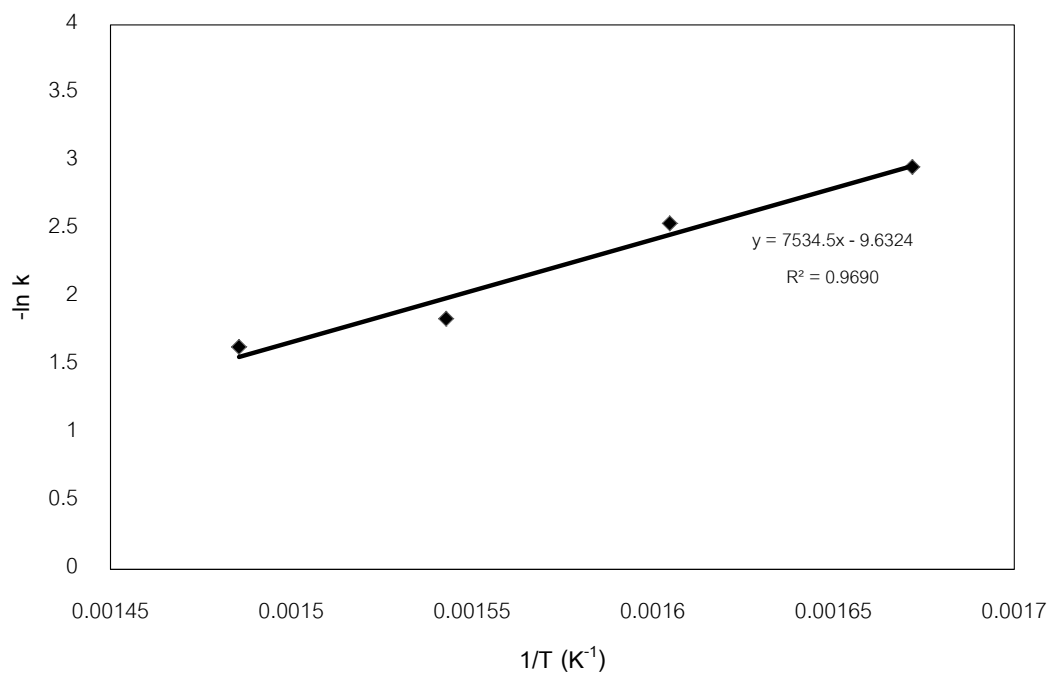
**รูปที่ 4.10** ความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln k$  กับอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียสเมื่อใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 12:1

ตารางที่ 4.3 พลังงานกระตุ้นและแฟกเตอร์ความถี่ของปฏิกิริยา จากความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $-\ln k$  กับ  $1/T$  เมื่อใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่อัตราส่วน 9:1, 12:1 และ 15:1

| Molar ratio<br>Methanol : Oil | พลังงานกระตุ้น<br>(Activation Energy ; $E_a$ )<br>kJ/mol | แฟกเตอร์ความถี่<br>(Frequency factor ; A) |
|-------------------------------|--|---|
| 9 : 1                         | 81.42  | $1.31 \times 10^6$                        |
| 12 : 1                        | 57.80  | $1.75 \times 10^4$                        |
| 15 : 1                        | 54.15  | $1.09 \times 10^4$                        |

จากข้อมูลที่ได้พบว่าค่าพลังงานกระตุ้นของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพจากเมทานอลกับน้ำมันปาล์มนั้นจะมีค่าลดลงตามอัตราส่วนของเมทานอลที่เพิ่มขึ้นเนื่องจากของผสมมีจุดวิกฤตที่ต่ำลง

จากแนวโน้มของค่าพลังงานกระตุ้นที่ลดลง และค่าคงที่ของปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นในแต่ละอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม แสดงให้เห็นว่าพลังงานกระตุ้นที่ลดลงนั้นจะช่วยให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันนั้นเกิดได้เร็วและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งจะสอดคล้องกับผลการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มและอิทธิพลของอุณหภูมิที่ได้ศึกษาตามหัวข้อที่ 4.1 และ 4.2



**รูปที่ 4.11** ความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln k$  กับอุณหภูมิ ตามสมการของอาร์เรเนียสเมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 18:1

**ตารางที่ 4.4** พลังงานกระตุ้นและแฟกเตอร์ความถี่ของปฏิกิริยา จากความสัมพันธ์ระหว่างค่า  $-\ln k$  กับ  $1/T$  เมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่อัตราส่วน 15:1, 18:1 และ 21:1

| Molar ratio<br>Ethanol : Oil | พลังงานกระตุ้น<br>(Activation Energy ; $E_a$ )<br>kJ/mol | แฟกเตอร์ความถี่<br>(Frequency factor ; A) |
|------------------------------|--|---|
| 15 : 1                       | 63.21  | $1.58 \times 10^4$                        |
| 18 : 1                       | 62.64  | $1.53 \times 10^4$                        |
| 21 : 1                       | 57.12  | $6.16 \times 10^3$                        |

จากข้อมูลของพลังงานกระตุ้นที่ได้จากการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพของน้ำมันปาล์มในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตพบว่า ค่าพลังงานกระตุ้นมีแนวโน้มลดลงเช่นเดียวกันกับการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตเนื่องจากปริมาณของแอลกอฮอล์ที่เพิ่มมากขึ้นจะทำให้แอลกอฮอล์และน้ำมันสามารถทำปฏิกิริยากันได้ดีมากขึ้น แต่จะพบว่าพลังงานกระตุ้นที่ใช้ในเอทานอลนั้นจะมีค่าที่สูงกว่าเมทานอลที่อัตราส่วนเท่ากัน เนื่องจากโครงสร้างและความเกะกะของเอทานอลที่อาจขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาของทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันรวมถึงสมบัติวิกฤตของเอทานอลที่สูงกว่าเมทานอล ดังนั้นเพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้ามากขึ้น ต้องใช้พลังงานกระตุ้นมากขึ้นตาม ส่วนเมทานอลจะพบมีโครงสร้างและความเกะกะน้อยกว่า ดังนั้นเมื่ออยู่ในภาวะเหนือวิกฤตแล้วจึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้มากกว่า จึงใช้พลังงานในการกระตุ้นที่น้อยกว่า ส่วนค่าแฟกเตอร์ความถี่ พบว่ามีแนวโน้มลดลงตามพลังงานกระตุ้นที่ลดลง โดยค่าแฟกเตอร์ความถี่ที่ได้ออกมานั้น คือค่าคงที่ของแต่ละปฏิกิริยา และขึ้นกับภาวะที่ใช้ในการทดลอง จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา และจากตารางที่ 2.7 พบว่าค่าพลังงานการกระตุ้นนั้นจะสัมพันธ์กับค่าคงที่ของปฏิกิริยา แต่จะไม่มีนัยยะสำคัญสำหรับค่าแฟกเตอร์ความถี่ของปฏิกิริยา

และจากผลการทดลองจะพบว่าค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้ออกมานั้นจะมีค่าค่อนข้างสูง เมื่อเทียบกับปฏิกิริยาที่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าร่วม เนื่องจากการเข้าทำปฏิกิริยากันของสารตั้งต้นทั้งสองชนิดนั้นไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าร่วม จึงทำให้ต้องใช้พลังงานในการกระตุ้นเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาค่อนข้างสูง และปริมาณของแอลกอฮอล์ที่เพิ่มมากขึ้นนั้นจะช่วยทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น

อย่างไรก็ตามแม้ว่าการเพิ่มอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มและอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงจะส่งผลดีต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา รวมถึงสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ แต่จากงานวิจัยของ Sawangkeaw และคณะ [42] พบว่าอัตราส่วนที่ดีที่สุดสำหรับการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพในเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตนั้นอยู่ที่อัตราส่วน 12:1 และ 18:1 ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสโดยพิจารณาถึงองค์ประกอบของดีเซลที่ได้ รวมถึงร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพ



## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

จากการศึกษาจลนพลศาสตร์เคมีของการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มและแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตที่อุณหภูมิสูงสามารถสรุปผลได้ดังนี้

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

1. การเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 325 จนถึง 400 องศาเซลเซียส มีผลให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์มีค่าเพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ดังนั้นอุณหภูมิจึงเป็นปัจจัยสำคัญในการช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน
2. การเพิ่มอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มจะทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเกิดได้ดียิ่งขึ้น ซึ่งส่งผลต่อการเพิ่มร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ให้มากขึ้น
3. ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ นั้นจะส่งผลต่อร้อยละขององค์ประกอบผลได้โดยพบว่าที่อัตราส่วนเดียวกัน เมทานอลนั้นจะให้ร้อยละขององค์ประกอบของผลได้ที่มากกว่าเอทานอล เนื่องจากโครงสร้างและมวลโมเลกุลที่มีขนาดเล็กกว่า
4. การเพิ่มระยะเวลาที่ใช้ดำเนินการทดลองนั้นจะทำให้สารตั้งต้นนั้นเกิดปฏิกิริยากันได้นานขึ้น ซึ่งทำให้ความสมบูรณ์ของการเกิดปฏิกิริยามีค่ามากขึ้น และร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์นั้นก็มีมากขึ้นตามไปด้วย
5. จากการศึกษารูปแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันนั้นเป็นปฏิกิริยาอันดับหนึ่งแบบเทียม และผันกลับไม่ได้ เนื่องจากการใช้ปริมาณของแอลกอฮอล์ที่มากเกินไปและจากการวิเคราะห์พบว่าไตรกลีเซอไรด์หลงเหลืออยู่น้อยมาก ซึ่งค่าพลังงานกระตุ้นที่ได้จากการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วน 9:1, 12:1 และ 15:1 มีค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 81.42,

57.80 และ 54.15 กิโลจูลต่อโมล และมีค่าแฟกเตอร์ความถี่เท่ากับ  $1.31 \times 10^6$ ,  $1.75 \times 10^4$  และ  $1.09 \times 10^4$  ตามลำดับ ส่วนปฏิกิริยาในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วน 15:1, 18:1 และ 21:1 มีค่าพลังงานกระตุ้นเท่ากับ 63.21, 62.64 และ 57.12 กิโลจูลต่อโมล และมีค่าแฟกเตอร์ความถี่เท่ากับ  $1.58 \times 10^4$ ,  $1.53 \times 10^4$  และ  $6.16 \times 10^3$  ตามลำดับ

## 5.2 ข้อเสนอแนะของงานวิจัย

1. ในการศึกษาจลนพลศาสตร์ควรทำการวิเคราะห์ความเข้มข้นของสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทุกชนิด เพื่อให้ผลการคำนวณมีความถูกต้องมากยิ่งขึ้น
2. การสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตควรศึกษาการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (Continuous reactor) เพื่อหาความเหมาะสมในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเชิงพาณิชย์ต่อไป

## รายการอ้างอิง

- [1] R. Alenezi, G.A. Leeke , J.M. Winterbottom a, R.C.D. Santos and A.R. Khan. Esterification kinetics of free fatty acids with supercritical methanol for biodiesel production. Energy Conversion and Management 51 (2010): 1055–1059.
- [2] D. Ayhan. Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanoltransesterification. Energy Conversion and Management 50 (2009): 923–927.
- [3] K. Bunyakiat, S. Makmee, R. Sawangkeaw and S. Ngamprasertsith. Continuous Production of Biodiesel via Transesterification from Vegetable Oils in Supercritical Methanol. Energy and Fuels 20 (2006): 812-817.
- [4] M.N. Varma and G. Madra. Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids. Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (2007): 1-6.
- [5] G. Madras, C. Kolluru and R. Kumar. Synthesis of biodiesel in supercritical fluid. Fuel 83 (2004): 2029-2033.
- [6] E.-S. Song, J.W. Lim, H.S. Lee, and Y.W. Lee. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol. The Journal of Supercritical Fluids 44 (2008): 356-363.
- [7] C. Kiwjaroun, C. Tubtimdee and P. Piumsomboon. LCA studies comparing biodiesel synthesized by conventional and supercritical methanol methods. Journal of Cleaner Production 17 (2009): 143–153.

- [8] G. Anitescu, A. Deshpande and L.L. Tavlarides. Integrated Technology for Supercritical Biodiesel Production and Power Cogeneration. Energy Fuels 22 (2008): 1391-1399.
- [9] V.F. Marulanda, G. Anitescu and L.L. Tavlarides. Biodiesel Fuels through a Continuous Flow Process of Chicken Fat Supercritical Transesterification. Energy Fuels 24 (2010): 253-260.
- [10] V.F. Marulanda, G. Anitescu and L.L. Tavlarides. Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks. Supercritical Fluids 54 (2010): 53–60.
- [11] James J. Kaberry, Chemical and Catalytic Reaction Engineering. Dover Publications, U.S.A (2001)
- [12] E. Minami and S. Saka. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process, Fuel 85 (2006): 2479–2483.
- [13] A. Demirbas. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods. Energy Conversion and Management 44 (2003): 2093 - 2109.
- [14] S. Rise, B. Hunter, A. Ryden and R. Hanusc. Raman Spectroscopic Measurement of oxidation in supercritical water. Conversion of Methanol to Formaldehyde. Ind. Eng. Chem. Res. 35 (1996): 261.

- [15] R. Sawangkeaw, K. Bunyakiat and S. Ngamprasertsith. A review of laboratory scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001-2009). The Journal of Supercritical Fluids 55 (2010): 1–13.
- [16] Ma, F., and Hanna, M.A. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology 70 (1999): 1–15.
- [17] S.A. Basha, K.R. Gopal, and S. Jebaraj. A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. Renewable and Sustainable Energy Reviews 13 (2009): 1628–1634.
- [18] L. CMeher, D.V. Sagar, and S.N. Naik. Technical aspects of biodiesel production by transesterification a review. Renewable and Sustainable Energy Reviews 10 (2006): 248–268.
- [19] S. Zullaikah, 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.
- [20] H.J. Berchmans and S. Hirata. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* seed oil with a high content of free fatty acids. Bioresource Technology 99 (2008): 1716–1721.
- [21] J.M. Marchetti, V.U. Miguel and A.F. Errazu. Heterogeneous esterification of oil with high amount of free fatty acids. Fuel 86 (2007): 906–910.
- [22] M. DiSerio, M. Cozzolino, M. Giordano, R. Tesser, P. Patrono and E. Santacesaria. From homogeneous to heterogeneous catalysts in biodiesel production. Industrial and Engineering Chemistry Research 46 (2007): 6379–6384.

- [23] M. DiSerio, R. Tesser, L. Pengmeiand and E. Santacesaria. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. Energy and Fuels 22 (2008): 207–217.
- [24] C. Ngamcharussrivichai, W. Wiwatnimit and S. Wangnoi. Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 276 (2007): 24–33.
- [25] 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.
- [26] 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.
- [27] H. Fukuda, A. Kondo and H. Noda. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. Journal of Bioscience and Bioengineering 92 (2001): 405–416.
- [28] S.V. Ranganathan, S.L. Narasimhan and K. Muthukumar. An overview of enzymatic production of biodiesel. Bioresource Technology 99 (2008): 3975–3981.
- [29] 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.

- [30] A. Robles-Medina, P.A. Gonzalez-Moreno, L. Esteban-Cerdanand and E.Molina-Grima. Biocatalysis: towards ever greener biodiesel production. Biotechnology Advances 27 (2009): 398–408.
- [31] 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.
- [32] S. Saka and D. Kusdiana. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. Fuel 80 (2001): 225–231.
- [33] D. Kusdiana, and S. Saka. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. Fuel 80 (2001): 693–698.
- [34] McHugh, M. A., Krukonis, V. J. Supercritical Fluid Extraction Principles and Practice. UT: Butterworth-Heinemann, 1994.
- [35] Lee, M. L. and Markides, K. E.,Eds. Analytical Supercritical Fluid Chromatography and Extraction. UT: Chromatography Conferences, Inc. Provo, 1990.
- [36] 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.
- [37] N. Aimaretti, D.L. Manuale, V.M. Mazzieri, C.R. Vera, and J.C. Yori. Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel. Energy & Fuels 23 (2009): 1076–1080.

- [38] A. Demirbas. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. Energy Conversion and Management 43 (2002): 2349–2356.
- [39] T. Pinnarat, and P.E Savage. Assessment of noncatalytic biodiesel synthesis using supercritical reaction conditions. Industrial and Engineering Chemistry Research 47 (2008): 6801–6808.
- [40] R. Sawangkeaw, K. Bunyakiat and S. Ngamprasertsith. Effect of co-solvents on production of biodiesel via transesterification in supercritical methanol. Green Chemistry 9 (2007): 679–685.
- [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] R. Sawangkeaw, S. Teeravitud, K. Bunyakiat and S. Ngamprasertsith, Biofuel production from palm oil with supercritical alcohols: Effects of the alcohol to oil molar ratios on the biofuel chemical composition and properties, Bioresource Technology 102 (2011): 10704–10710.
- [43] Levenspiel, O. Chemical Reaction Engineering. New york: John Wiley & Sons, 1999
- [44] M. Diasakou, A. Louloudi, and N. Papayannakos. Kinetic of the non-catalytic transesterification of soybean oil, Fuel 77 (1998): 1297–1320.
- [45] V. Rathore and G. Madras. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. Fuel 86 (2007): 2650–2659.



- [46] M.N. Varma, and G. Madras. Synthesis of Biodiesel from Castor Oil and Linseed Oil in Supercritical Fluids. Industrial & Engineering Chemistry Research 46 (2007): 1-6.
- [47] 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.
- [48] T. Pinnarat and P.E. Savage. Noncatalytic esterification of oleic acid in ethanol. The journal of Supercritical Fluids 53 (2010): 53–59.
- [49] D. Kusdiana and S. Saka. Two –step preparation for catalyst-free biodiesel fuel production : Hydrolysis and methyl esterification. Applied Biochemistry and Biotechnology 113-116 (2004): 781–791.
- [50] D. Yujaroen, M. Goto, M. Sasaki and A. Shotipruk. Esterification of palm fatty acid distillate (PFAD) in supercritical methanol: Effect of Hydrolysis on reaction reactivity. Fuel 88 (2009): 2011–2016.
- [51] Y. Warabi, D. Kusdiana and S. Saka. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. Bioresource technology 91 (2004): 283-287.
- [52] S. Teeravitud. Lifecycle assessment of biofuel production from palm oil in supercritical methanol/ethanol. Master's thesis, Department of Chemical Technology, Chulalongkorn University, 2011.

ภาคผนวก

**ภาคผนวก ก**  
**สมบัติวิกฤตของสารและปริมาณของแอลกอฮอล์ตั้งต้นและน้ำมันปาล์ม**  
**ที่อัตราส่วนโดยโมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์มต่างๆ**

ตาราง ก1 สมบัติวิกฤตของน้ำมันปาล์ม เมทานอล และเอทานอล [42,52]

|          | $T_c$ (K) | $P_c$ (atm) | $V_c$ (cm <sup>3</sup> /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 ก2 การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและเมทานอล ภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (673 K) ความดัน 150 บาร์ (148.04 atm) และปริมาตร เครื่องปฏิกรณ์ 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มต่างๆ [42,52]

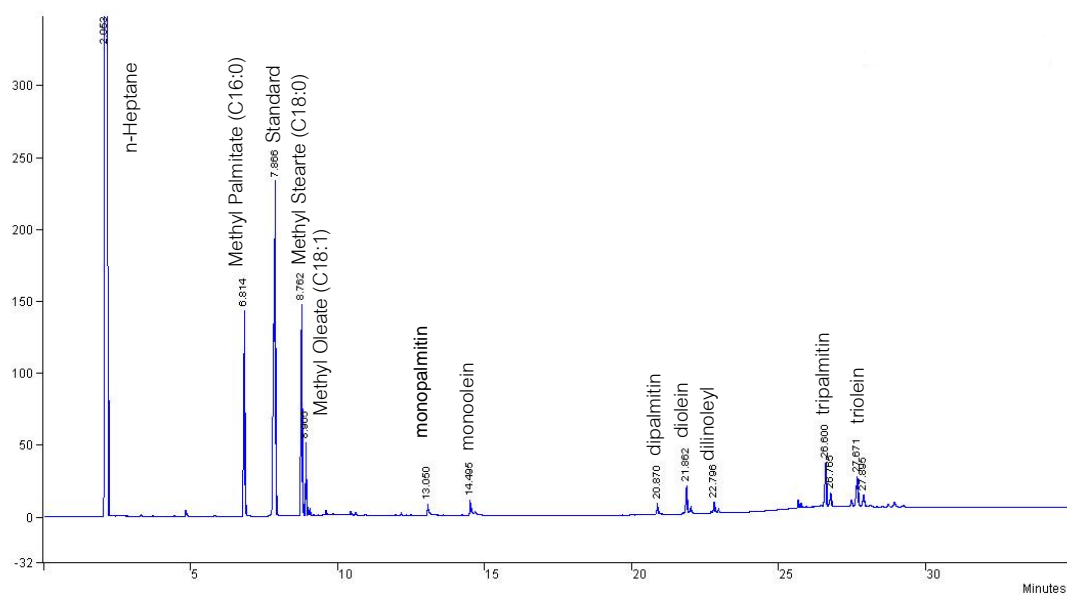
| Methanol<br>to oil<br>molar<br>ratio | $x_{\text{methanol}}$ | $x_{\text{palm oil}}$ | $V_{\text{cm}}$<br>( $\text{cm}^3/\text{gmol}$ ) | $T_{\text{cm}}$<br>(K) | $Z_{\text{cm}}$ | $P_{\text{cm}}$<br>(atm) | a          | b   | V<br>( $\text{cm}^3/\text{gmol}$ ) | Mixture<br>(gmol) | Methanol<br>(g) | Palm oil<br>(g) |
|--------------------------------------|-----------------------|-----------------------|--|------------------------|-----------------|--------------------------|------------|-----|------------------------------------|-------------------|-----------------|-----------------|
| 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          |

**ตาราง ก3** การคำนวณหาน้ำหนักน้ำมันปาล์มและเอทานอล ภาวะอุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส (673 K) ความดัน 150 บาร์ (148.04 atm) และปริมาตร เครื่องปฏิกรณ์ 4 ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่อัตราส่วนโดยโมลเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มต่างๆ [42,52]

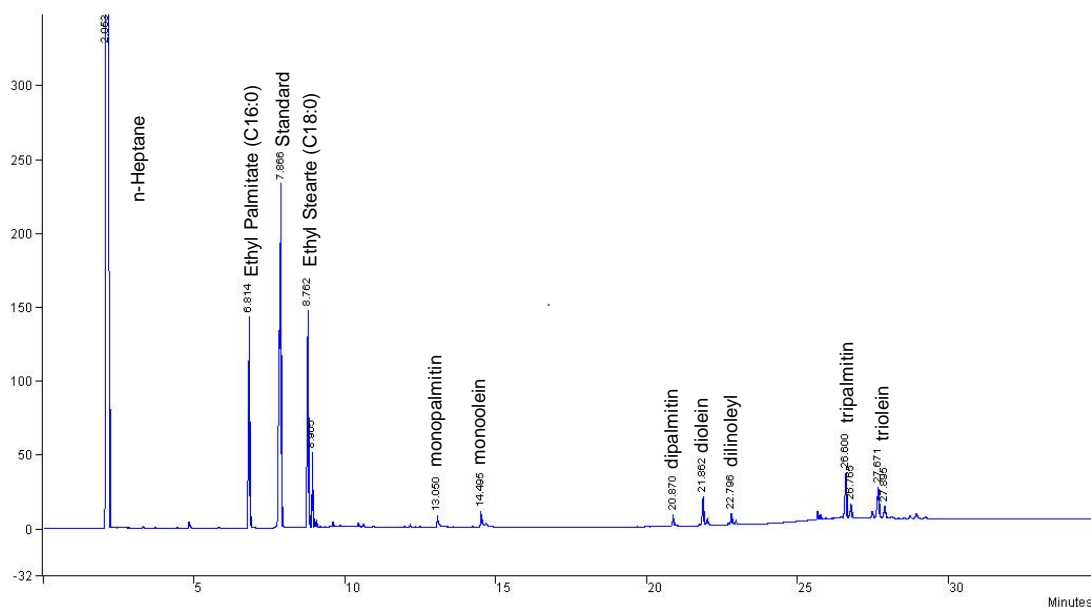
| Ethanol to<br>oil molar<br>ratio | $X_{\text{ethanol}}$ | $X_{\text{palm oil}}$ | $V_{\text{cm}}$<br>( $\text{cm}^3 /$<br>gmol) | $T_{\text{cm}}$<br>(K) | $Z_{\text{cm}}$ | $P_{\text{cm}}$<br>(atm) | a         | b  | V<br>( $\text{cm}^3 / \text{gmol}$ ) | Mixture<br>(gmol) | Ethanol<br>(g) | Palm oil<br>(g) |
|----------------------------------|----------------------|-----------------------|---|------------------------|-----------------|--------------------------|-----------|----|--------------------------------------|-------------------|----------------|-----------------|
| 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          |

**ภาคผนวก ข**  
**การคำนวณปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์**  
**และมอนอกลิเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์**  
**ไตรกลีเซอไรด์และกลีเซอรอลในเชื้อเพลิงชีวภาพ**

การวิเคราะห์เมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์และร้อยละการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์นั้นใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แสดงดังรูปที่ ข1



**รูปที่ ข1** ตัวอย่างโครมาแกรมในการวิเคราะห์ปริมาณเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต



**รูปที่ ข2** ตัวอย่างโครมาแกรมในการวิเคราะห์ปริมาณเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์ของการสังเคราะห์เชื้อเพลิงชีวภาพในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต

ชนิดของเอสเทอร์แต่ละชนิดจะปรากฏตามโครมาโทแกรมโดยเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์แต่ละชนิดจะมี retention time ต่างกันออกไป แต่เอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์ชนิดเดียวกันจะมี retention time เท่ากันเสมอ จึงใช้หลักการนี้ในการพิจารณาว่าพีค ที่ได้เป็นของเอสเทอร์หรือไตรกลีเซอไรด์ชนิดใด โดยเทียบกับเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์มาตรฐาน

### 1. การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์

การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ใช้วิธี internal standard method สารที่ใช้เป็นสารมาตรฐาน คือ เมทิลเฮปตะเดคาโนเอต โดยมีนอร์มอล-เฮปเทนเป็นตัวทำลายซึ่งหาพื้นที่ได้พีคจากโครมาโทแกรมของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (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. การหาปริมาณมอนอกลิเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์ และกลีเซอรอล

การหาร้อยละมอนอกลิเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ ไตรกลีเซอไรด์และกลีเซอรอลในผลิตภัณฑ์ใช้การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ของไตรกลีเซอไรด์ซึ่งสามารถหาได้จากสมการ

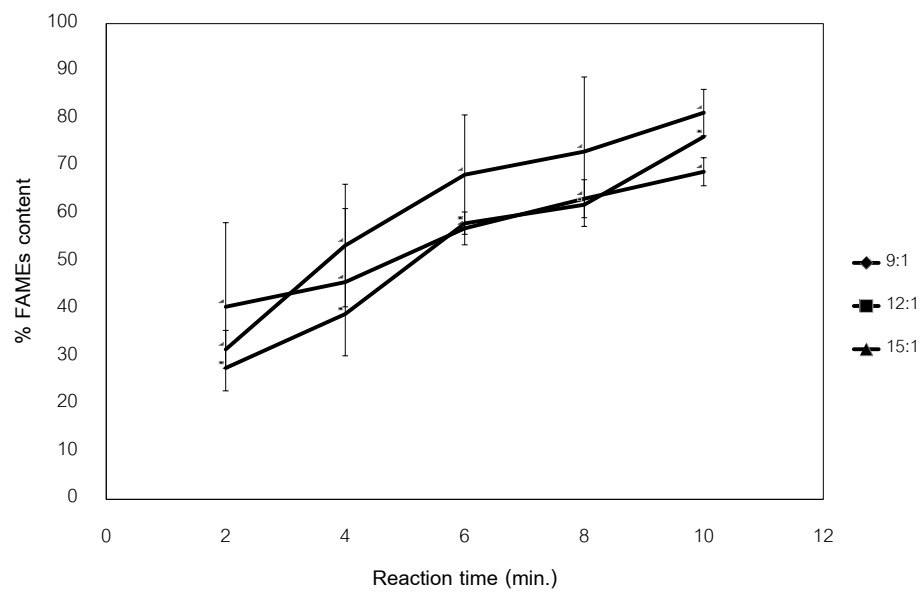
$$\% \text{ Triglyceride conversion} = \frac{\text{MTriglyceride}_{(i)} - \text{MTriglyceride}_{(f)}}{\text{MTriglyceride}_{(i)}} \times 100$$

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

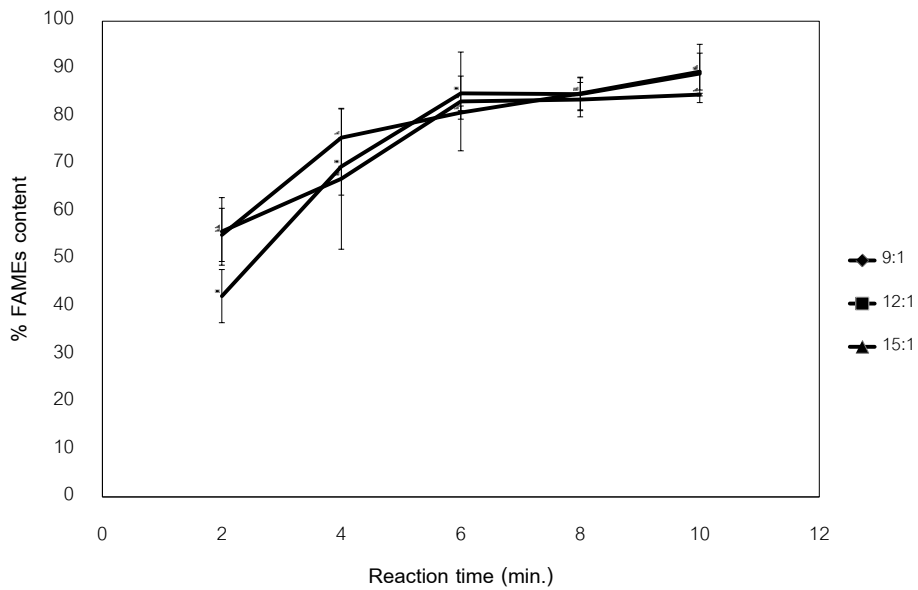
$\text{MTriglyceride}_{(f)}$  = น้ำหนักไตรกลีเซอไรด์หลังเกิดปฏิกิริยา



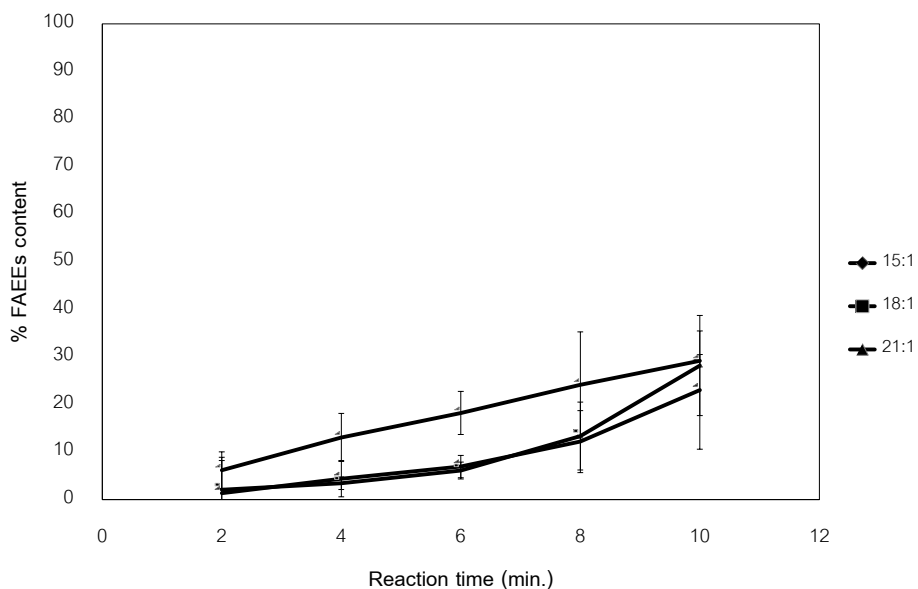
ภาคผนวก ค  
ข้อมูลการทดลอง  
ผลการทดลองของการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมล  
ของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม



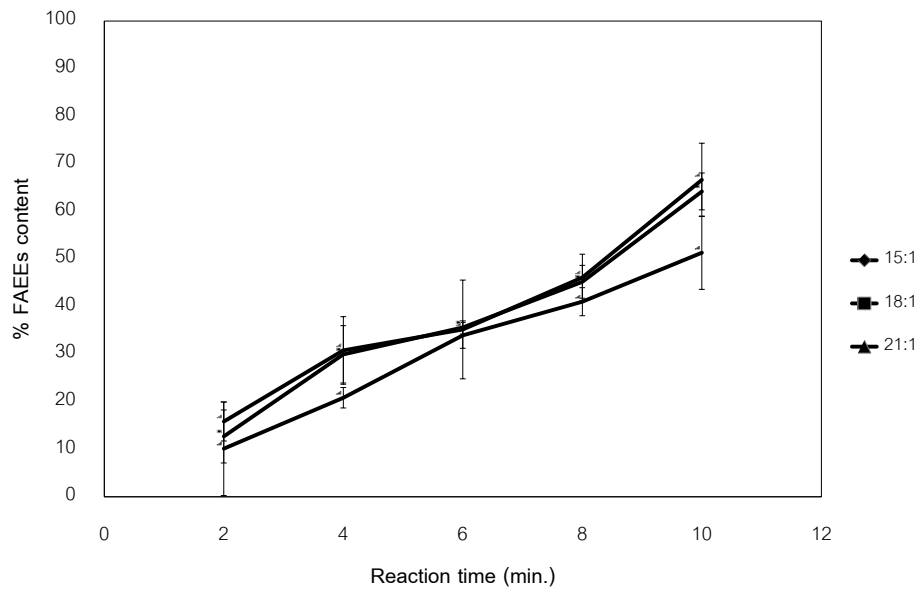
รูปที่ ค1 ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเมทิลเอสเทอร์ กับ เวลา โดยใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 9:1, 12:1 และ 15:1 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส



**รูปที่ ค2** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเมทิลเอสเทอร์ กับ เวลา โดยใช้อัตราส่วนของ เมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 9:1, 12:1 และ 15:1 ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส

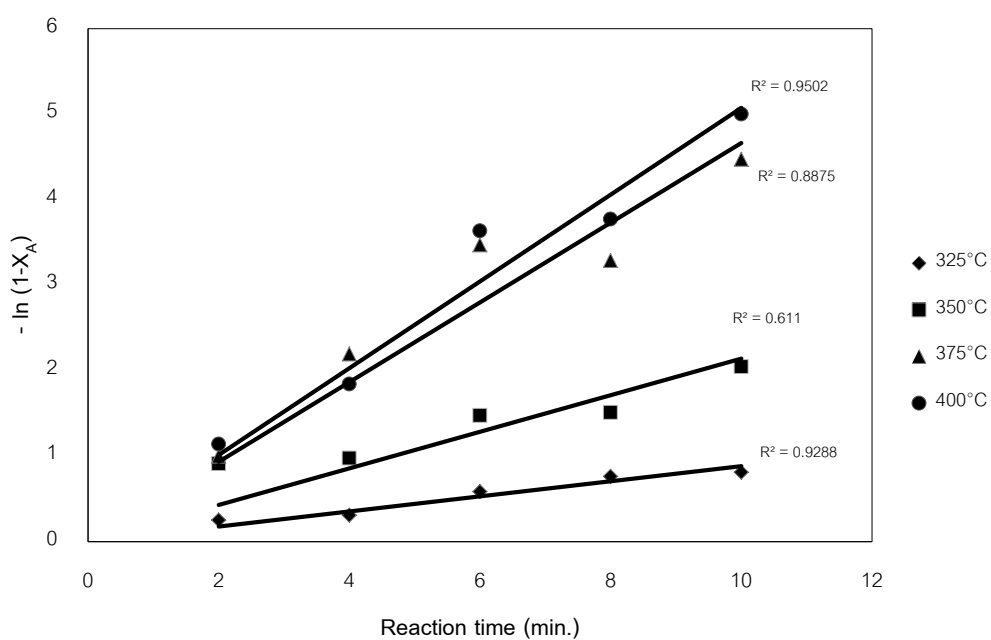


**รูปที่ ค3** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์ กับ เวลา โดยใช้อัตราส่วนของ เอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 15:1, 18:1 และ 21:1 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส

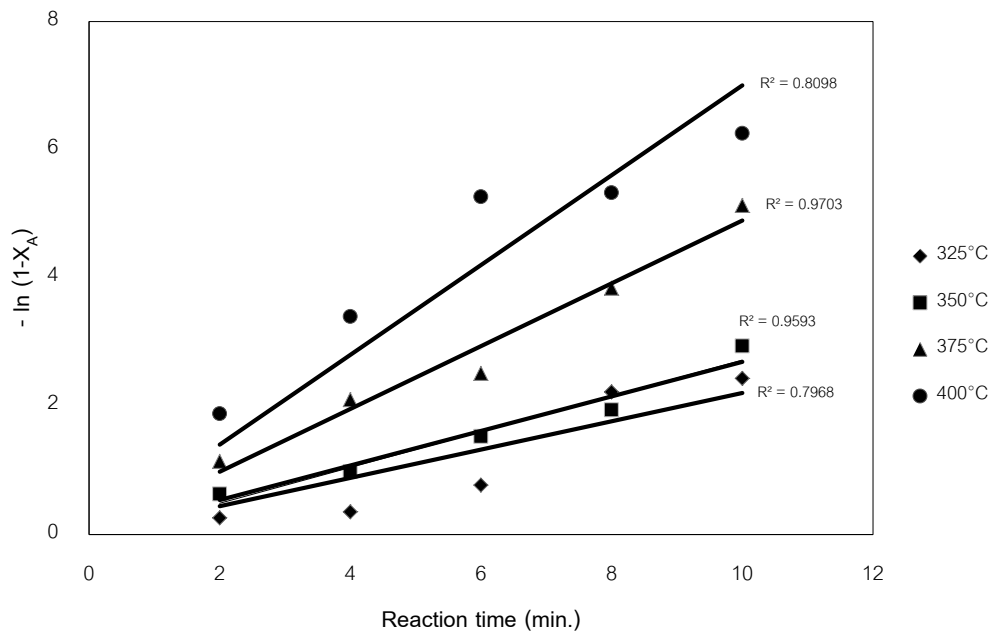


**รูปที่ ค4** ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเอทิลเอสเทอร์ กับ เวลา โดยใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 15:1, 18:1 และ 21:1 ที่อุณหภูมิ 375 องศาเซลเซียส

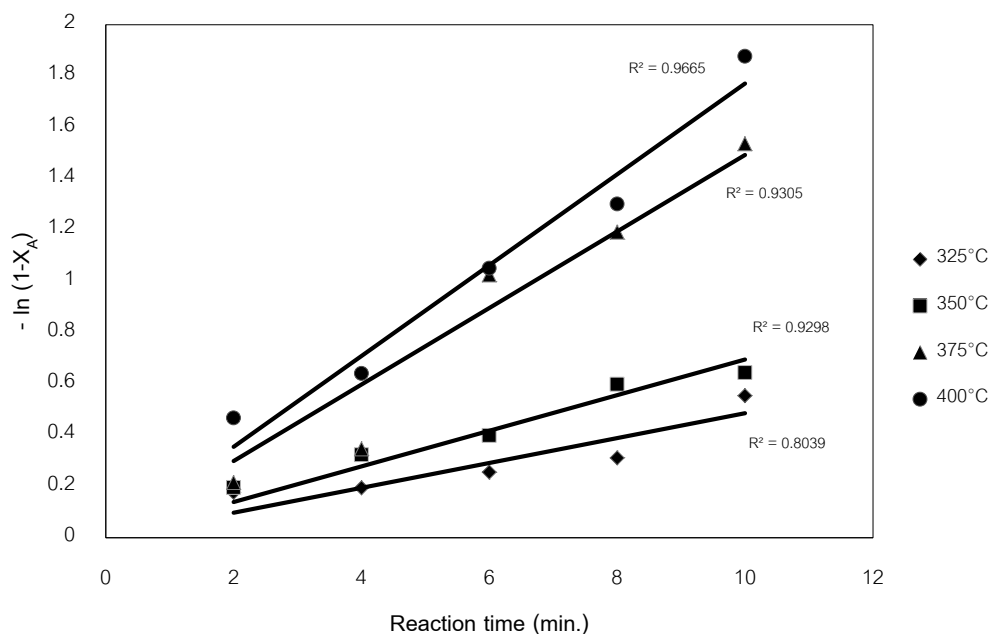
ภาคผนวก ง  
ข้อมูลการทดลอง  
ผลการทดลองของการศึกษาจลนพลศาสตร์ปฏิกิริยาทรานส์  
เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มในเมทานอลหรือเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต



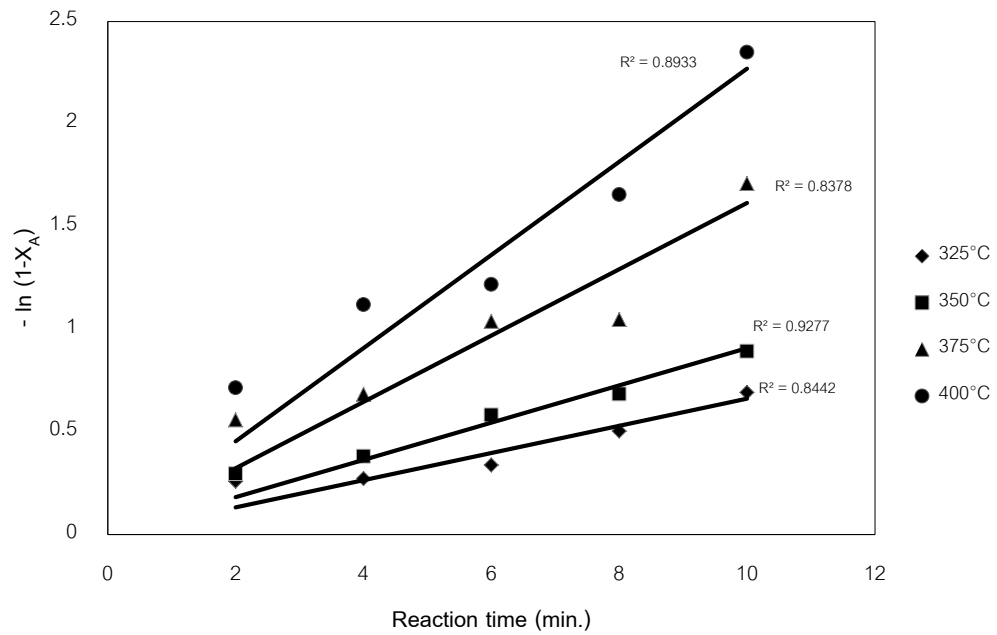
รูปที่ ง1 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln(1-X_A)$  กับ เวลา ของแบบจำลองของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม เมื่อใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 9:1 ที่อุณหภูมิ 325, 350, 375 และ 400 องศาเซลเซียส(ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)



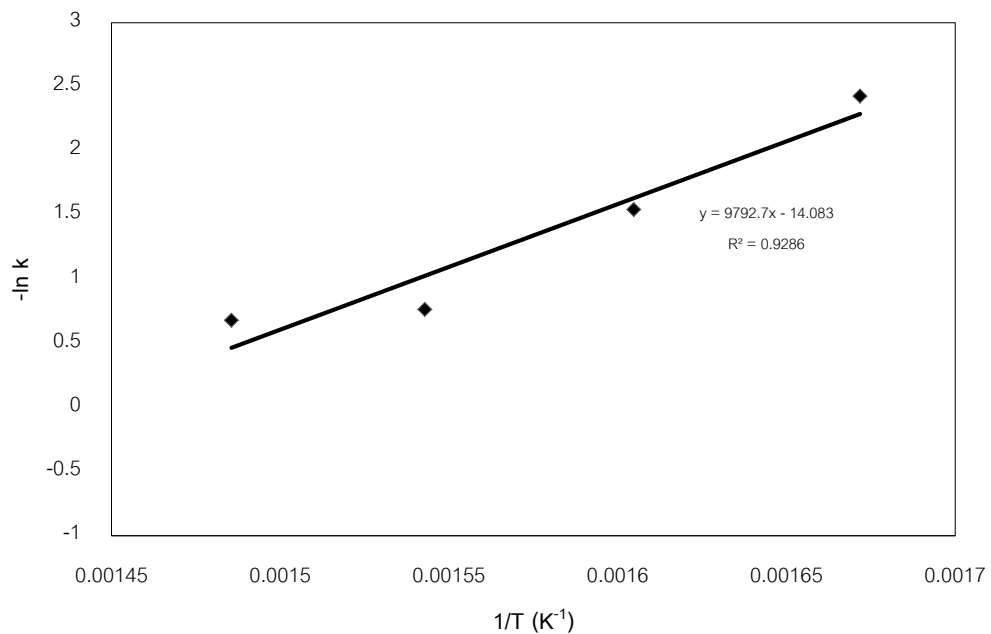
รูปที่ ๒ ความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln(1-X_A)$  กับ เวลา ของแบบจำลองของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม เมื่อใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 15:1 ที่อุณหภูมิ 325, 350, 375 และ 400 องศาเซลเซียส(ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)



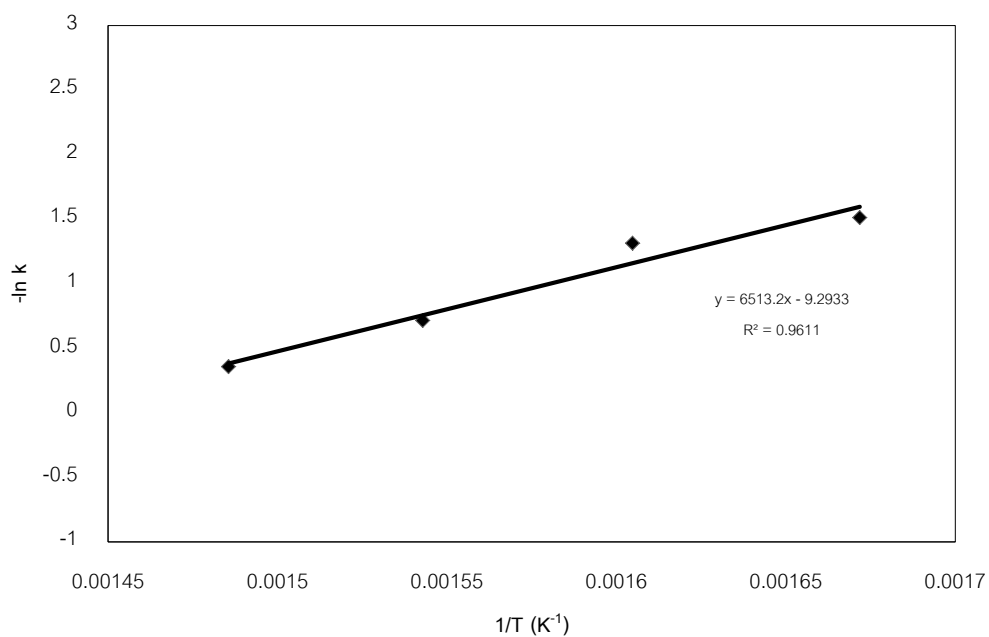
รูปที่ ๓ ความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln(1-X_A)$  กับ เวลา ของแบบจำลองของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม เมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 15:1 ที่อุณหภูมิ 325, 350, 375 และ 400 องศาเซลเซียส(ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)



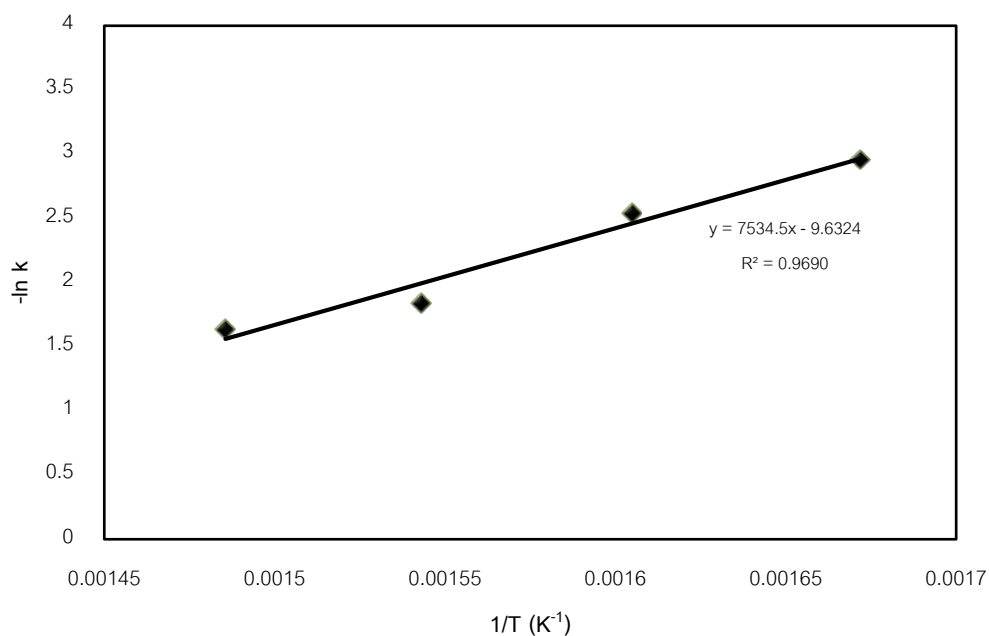
**รูปที่ ๔** ความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln(1-X_A)$  กับ เวลา ของแบบจำลองของปฏิกิริยาอันดับหนึ่งเทียม เมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 21:1 ที่อุณหภูมิ 325, 350, 375 และ 400 องศาเซลเซียส(ความดัน 10 – 15 เมกะพาสคัล)



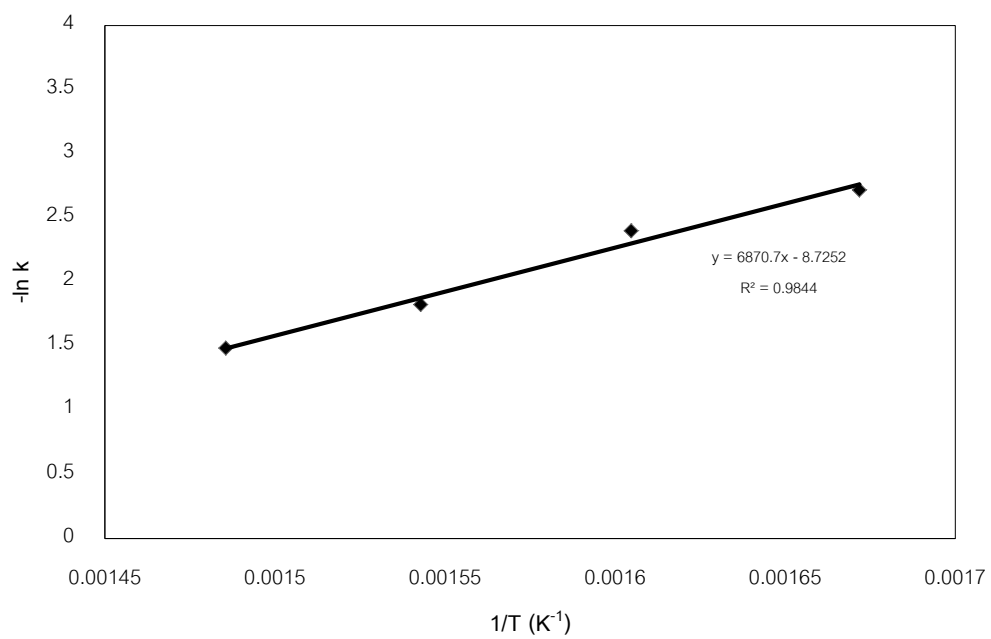
**รูปที่ ๕** ความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln k$  กับอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียสเมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 9:1



รูปที่ ๖6 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln k$  กับอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียสเมื่อใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 15:1



รูปที่ ๖7 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln k$  กับอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียสเมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 15:1



รูปที่ ๖8 ความสัมพันธ์ระหว่าง  $-\ln k$  กับอุณหภูมิ ตามสมการอาร์เรเนียสเมื่อใช้อัตราส่วนของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 21:1



### ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวสุนทรี ตระกูลมีนักร เกิดวันที่ 5 กรกฎาคม 2530 ที่จังหวัดแพร่ สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและวิศวกรรมวัสดุ มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปีการศึกษา 2552 และเข้าศึกษาต่อหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2553 และได้เข้าร่วมเสนอผลงานประชุมทางวิชาการระดับชาติในงาน The 3<sup>rd</sup> Research Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Advanced Materials and The 18th PPC Symposium on Petroleum, Petrochemicals, and Polymers ณ ห้อง Ballroom and Meeting Room 1-4 Queen Sirikit National Convention Center, Bangkok Thailand เมื่อวันที่ 24 เมษายน 2555 ชื่อผลงานที่นำเสนอ Kinetics of Biofuel Synthesis from Palm Oil and Supercritical Alcohols at High Temperature