

ปฏิกริยาของกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต: ผลของผลิตภัณฑ์
ต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพ



นายพงษ์ระวี แสงสุข

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

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

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2560

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

REACTIONS OF GLYCEROL AND SUPERCRITICAL METHANOL: EFFECTS OF PRODUCTS
ON BIOFUEL PROPERTIES

Mr. Pongrawee Saengsuk



A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology
Department of Chemical Technology
Faculty of Science
Chulalongkorn University
Academic Year 2017
Copyright of Chulalongkorn University



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ปฏิบัติการของกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต: ผลของผลิตภัณฑ์ต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพ
โดย	นายพงษ์ระวี แสงสุข
สาขาวิชา	เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	ศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุสิทธิ์
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม	ดร.เรืองวิทย์ สว่างแก้ว

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้บัณฑิตวิทยาลัยเป็นส่วนหนึ่ง
ของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(ศาสตราจารย์ ดร.พลกฤษณ์ แสงวณิช)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.เก็จวลี พุกษาทร)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(ศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุสิทธิ์)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม
(ดร.เรืองวิทย์ สว่างแก้ว)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(ดร.อนุรักษ์ วินิตสร)

พงษ์ระวี แสงสุข : ปฏิกริยาของกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต: ผลของผลิตภัณฑ์ต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพ (REACTIONS OF GLYCEROL AND SUPERCRITICAL METHANOL: EFFECTS OF PRODUCTS ON BIOFUEL PROPERTIES)
 อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก: ศ. ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสุทธิ, อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม: ดร.เรืองวิทย์ สว่างแก้ว, หน้า.

งานวิจัยนี้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิ รวมทั้งขอบเขตของการเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลด้วยวิธีปริมาตรคงที่พบว่าสามารถแบ่งกราฟความสัมพันธ์ได้เป็น 3 วัฏภาคตามการเปลี่ยนแปลงของความชื้น ได้แก่ วัฏภาคของเหลวผสมกับไอเมทานอล วัฏภาคของเหลวผสมกับไอผสมและวัฏภาคเอกพันธ์ โดยขอบเขตการเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนและความหนาแน่นรวมของของผสม จากนั้นศึกษาปฏิกริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่ความดันคงที่ 15 เมกะพาสคัล พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 และ 1 ต่อ 6 การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลาจะส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลเพิ่มขึ้น ในขณะที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 9 พบว่าร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่เวลา 8 ถึง 10 นาทีและเริ่มคงที่เมื่อเวลามากกว่า 10 นาที พิจารณาการดูดมวลสารและการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ด้วยเทคนิค GC-MS ทำให้สามารถสรุปได้ว่า กลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกริยาอีเทอร์ิฟิเคชันกับเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต รวมทั้งปฏิกริยาดีไฮเดรชันและปฏิกริยาไฮโดรจิโนไลซิส ปฏิกริยาไซคลิเซชันและการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงอีกด้วย จากการศึกษาผลของผลิตภัณฑ์จากปฏิกริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพ สามารถสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์จากปฏิกริยาดังกล่าวสามารถละลายในไบโอดีเซลได้ทำให้ช่วยเพิ่มร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล นอกจากนี้ยังส่งผลดีต่อสมบัติของไบโอดีเซลได้อีกด้วย โดยสามารถลดความหนืด จุดเกิดหมอกและจุดไหลเทของไบโอดีเซลได้แต่ไม่ส่งผลเสียต่อค่าความร้อน จุดวาบไฟและจุดติดไฟของไบโอดีเซล

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

5871994623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORDS: GLYCEROL / SUPERCRITICAL METHANOL / ETHERIFICATION / GLYCEROL ETHER

PONGRAWEE SAENGSIK: REACTIONS OF GLYCEROL AND SUPERCRITICAL METHANOL: EFFECTS OF PRODUCTS ON BIOFUEL PROPERTIES. ADVISOR: PROF.SOMKIAT NGAMPRASERTSITH, Dr. de l'INPT, CO-ADVISOR: RUENGWIT SAWANGKEAW, Ph.D., pp.

This work studied the relationship between temperature and pressure of glycerol-methanol mixtures at a given global density. It can be observed that the pressure-temperature lines were linear functions with three different slopes that represented as Liquid_{mixture}-Vapor_{methanol}, Liquid_{mixture}-Vapor_{mixture} and homogeneous phases. The slope of pressure-temperature lines slightly changed at the individual phase transition point corresponding to its global density. In homogeneous region, the mixture that has higher global density simultaneously shifts phase transition point to higher pressure and lower temperatures. In addition, the reactions of glycerol and supercritical methanol at a constant pressure of 15 MPa were investigated. The parameters affected glycerol conversion were molar ratio, temperature, and reaction time. At the molar ratio of 1 to 3 and 1 to 6, the increasing of temperature and reaction time resulted in the increasing glycerol conversion. Furthermore, at molar ratio of 1 to 9, the glycerol conversion was only increased with increasing of temperature and will be constant at time over 10 min. When considering the composition of the products, it can be concluded that the reactions of glycerol and supercritical methanol were etherification, cyclization, dehydration, hydrogenolysis and thermal decomposition of glycerol. Those reaction products can be dissolved in biodiesel and can positively influence the viscosity, pour point, and cloud point of biodiesel; whereas, they do not impact on the heating value, flash point and fire point of biodiesel.

Department: Chemical Technology Student's Signature

Field of Study: Chemical Technology Advisor's Signature

Academic Year: 2017 Co-Advisor's Signature

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ ศาสตราจารย์ ดร.สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ที่กรุณาให้คำปรึกษา ให้ความรู้ ชี้แนะแนวทางและแนวความคิดต่างๆที่เป็นประโยชน์ต่อการทำงานวิจัยจนถึงการเขียนเล่มวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงอย่างสมบูรณ์ ขอขอบพระคุณ ดร.เรืองวิทย์ สว่างแก้ว อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม และดร.วินัญฐา ศักดาศรี นักวิจัยหลังปริญญาเอกที่กรุณาให้คำปรึกษาและชี้แนะแนวทางในการวางแผนการทำงานวิจัย รวมถึงให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยตลอดจนวิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จอย่างสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. เกี้ยวลี พุกษาทร ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย กรรมการสอบวิทยานิพนธ์และดร.อนุรักษ์ วินิตสร กรรมการนอกมหาวิทยาลัย ที่ให้คำแนะนำในการทำวิทยานิพนธ์ให้สมบูรณ์ รวมถึงแก้ไขข้อผิดพลาดจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น ขอขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญหัวหน้าภาควิชาเคมีเทคนิคและคณาจารย์ในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ให้ความรู้และคำแนะนำต่างๆที่เป็นประโยชน์ต่อการทำงานวิทยานิพนธ์ฉบับนี้

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยเทคโนโลยีชีวภาพและวิศวกรรมพันธุศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่เอื้อเฟื้อเครื่องมือวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลและบริษัท โกลบอลกรีน เคมีคอล จำกัด (มหาชน) ที่ให้ความอนุเคราะห์ตัวอย่างไบโอดีเซลสำหรับการทดสอบผลของผลิตภัณฑ์ต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพ ขอขอบคุณศูนย์ความเป็นเลิศด้านเทคโนโลยีปิโตรเคมีและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่สนับสนุนทุนผู้ช่วยวิจัยระดับมหาบัณฑิต และภาควิชาเคมีเทคนิค รวมถึงเจ้าหน้าที่ห้องปฏิบัติการ ช่างเทคนิค และบุคลากรภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการ เครื่องมือในการวิจัย และช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ ขอขอบคุณเพื่อนๆ พี่ๆ น้องๆ ทุกคนทั้งในภาควิชาเคมีเทคนิคและนอกภาควิชาที่ให้ความช่วยเหลือ กำลังใจ ตลอดจนคำแนะนำที่เป็นประโยชน์ต่อการทำงานวิจัย

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา ญาติพี่น้อง และผู้ที่อยู่เบื้องหลังที่คอยดูแลช่วยเหลือ ให้คำปรึกษา และเป็นกำลังใจอย่างดีตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญรูป	ฅ
สารบัญตาราง.....	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	4
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	4
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
1.5 วิธีดำเนินการวิจัย.....	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	6
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	6
2.2 ไบโอดีเซล	6
2.3 การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน	8
2.3.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyzed transesterification processes)	9
2.3.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyzed transesterification processes)	10
2.3.3 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไลเปส (Lipase catalyzed transesterification processes).....	11

2.3.4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical transesterification processes).....	12
2.4 มาตรฐานไบโอดีเซล.....	14
2.4.1 ปริมาณเอสเทอร์.....	16
2.4.2 ค่าความเป็นกรด.....	16
2.4.3 ความหนาแน่น.....	17
2.4.4 ความหนืด.....	17
2.4.5 จุดวาบไฟและจุดติดไฟ.....	17
2.4.6 ค่าความร้อน.....	18
2.4.7 สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ.....	18
2.4.8 ค่าไอโอดีน.....	19
2.4.9 กากถ่านและเถ้าซัลเฟต.....	19
2.4.10 ปริมาณน้ำ.....	19
2.4.11 เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส.....	20
2.4.12 ปริมาณเมทานอล.....	20
2.4.13 ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์.....	20
2.4.14 ปริมาณกลีเซอรินอิสระและปริมาณกลีเซอรินทั้งหมด.....	20
2.4.15 โลหะหมู่ 1 (โซเดียมและโพแทสเซียม) โลหะหมู่ 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม).....	20
2.4.16 ฟอสฟอรัส.....	21
2.4.17 สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด.....	21
2.5 กลีเซอรอล.....	21
2.5.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอล.....	22
2.5.2 การสังเคราะห์กลีเซอรอล.....	23

2.5.2.1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน	23
2.5.2.2 ปฏิกริยาสะพอนิฟิเคชัน.....	24
2.5.2.3 ปฏิกริยาไฮโดรไลซิส.....	24
2.5.3 กลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตต่างๆ.....	25
2.6 การผลิตและตลาดของไบโอดีเซลและกลีเซอรอลทั่วโลก	26
2.6.1 ราคากลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ทั่วโลก	29
2.6.2 สถานการณ์กลีเซอรอลในประเทศไทย.....	31
2.7 ทางเลือกสำหรับการใช้กลีเซอรอล.....	33
2.7.1 การผลิตไฮโดรเจน	33
2.7.2 การสังเคราะห์สารเคมีและสารประกอบพอลิเมอร์.....	34
2.7.3 การผลิตเมทานอลและเอทานอล	35
2.7.4 สารเพิ่มคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง	35
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	37
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	40
3.1 สารที่ใช้ในการทดลอง	40
3.1.1 สารที่ใช้ในการศึกษาเกิดปฏิกริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือ วิกฤต	40
3.1.2 สารที่ใช้ในการวิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลและองค์ประกอบของ ผลิตภัณฑ์.....	40
3.1.3 สารที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเชื้อเพลิงชีวภาพ.....	40
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	40
3.3 วิธีดำเนินการทดลอง	41

3.3.1	ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของการเปลี่ยนวัฏภาคของ ของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ด้วยวิธีปริมาตรคงที่.....	41
3.3.2	ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์	42
3.3.3	การผลิตผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง	43
3.3.4	การวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอล	44
3.3.5	การวิเคราะห์หองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์	46
3.3.6	การวิเคราะห์สมบัติเชิงเพลิง.....	47
บทที่ 4	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	48
4.1	การศึกษาความสัมพันธ์ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของผสมระหว่าง กลีเซอรอลและเมทานอล.....	48
4.1.1	ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของผสม	48
4.1.2	ผลของความหนาแน่นรวมและอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลต่อความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิ.....	50
4.2	การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์	58
4.2.1	ผลของอุณหภูมิ.....	58
4.2.2	ผลของเวลา	58
4.2.3	ผลของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล	58
4.2.4	การควบคุมของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต..	61
4.2.5	การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์.....	62
4.3	ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง	66

4.4 การศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพ.....	66
4.4.1 ค่าความเป็นกรด.....	67
4.4.2 ความหนืดที่ 40 องศาเซลเซียส.....	68
4.4.3 จุดเกิดหมอกและจุดไหลเท.....	68
4.4.4 จุดวาบไฟและจุดติดไฟ.....	69
4.4.5 ค่าความร้อน.....	69
4.4.6 ความหนาแน่นที่ 30 องศาเซลเซียส.....	69
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....	71
5.1 สรุปผลการทดลอง.....	71
5.1.1 การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของการเปลี่ยนวัฏภาคของ ผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลด้วยวิธีปริมาตรคงที่.....	71
5.1.2 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือ วิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์.....	71
5.1.3 การศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพ.....	72
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	72
5.2.1 ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้กลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล.....	72
5.2.2 ศึกษาผลิตภัณฑ์แก๊ส.....	73
รายการอ้างอิง.....	74
ภาคผนวก.....	81
ภาคผนวก ก การคำนวณน้ำหนักของกลีเซอรอลและเมทานอลที่เติมในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ..	81
ภาคผนวก ข การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอล.....	82
ภาคผนวก ค การคำนวณดุลมวลสารของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล ภาวะเหนือวิกฤต.....	84
ภาคผนวก ง การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์.....	86

ภาคผนวก จ การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ 88

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์ 95



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY

สารบัญรูป

รูปที่ 1.1	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์	1
รูปที่ 2.1	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์.....	7
รูปที่ 2.2	ปฏิกิริยาย่อยของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์และ แอลกอฮอล์	8
รูปที่ 2.3	การผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการต่างๆ.....	9
รูปที่ 2.4	ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์.....	10
รูปที่ 2.5	ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์	11
รูปที่ 2.6	ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลด้วยโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไลเพส	11
รูปที่ 2.7	แผนผังวิภูภาคของสารที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ	12
รูปที่ 2.8	กระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต	13
รูปที่ 2.9	กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ในแอลกอฮอล์ ภาวะเหนือวิกฤต	14
รูปที่ 2.10	โครงสร้างโมเลกุลของกลีเซอรอล	22
รูปที่ 2.11	ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์	24
รูปที่ 2.12	ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์	25
รูปที่ 2.13	แสดงการผลิตและราคากลิเซอรอลทั่วโลก.....	28
รูปที่ 2.14	สถิติราคากลิเซอรอลที่บริสุทธิ์ร้อยละ 99.5	30
รูปที่ 2.15	ความผันผวนของราคากลิเซอรอลดิบในตลาดโลก	31
รูปที่ 2.16	การเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอล.....	33
รูปที่ 3.1	การศึกษาความสัมพันธ์ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิด้วยวิธีปริมาตรคงที่ (1) เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อในเตาเผาแบบท่อ (2) เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อ (3) เกจวัดความดัน (4) เทอร์โมคัปเปิลชนิดเค และ (5) มอนิเตอร์อ่านอุณหภูมิ	42

รูปที่ 3.2 การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (1) อ่างทรายฟลูอิดซ์ (2) เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อ (3) เทอร์โมคัปเปิลชนิดเค (4) มอนิเตอร์อ่านอุณหภูมิ และ (5) เครื่องให้ความร้อน.....	43
รูปที่ 3.3 การผลิตผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (1) เครื่องชั่งน้ำหนัก (2) ป้อนแรงดันสูง (3) Preheater (4) เครื่องปฏิกรณ์ (5) Heater (6) Thermocouple และ PID controller (7) ท่อแลกเปลี่ยนความร้อน (8) Back-pressure regulator และ (9) ขวดแก้วเก็บผลิตภัณฑ์.....	44
รูปที่ 3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.....	45
รูปที่ 3.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปกโตรมิเตอร์.....	46
รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 ความหนาแน่นรวม 0.266 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร.....	49
รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล (ก) 1 ต่อ 3 (ข) 1 ต่อ 6 (ค) 1 ต่อ 9 และ (ง) 1 ต่อ 12	51
รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นรวมของของผสมและความดันต่างๆ ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล (ก) 1 ต่อ 3 (ข) 1 ต่อ 6 (ค) 1 ต่อ 9 และ (ง) 1 ต่อ 12	55
รูปที่ 4.4 ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล (ก) 1 ต่อ 3 (ข) 1 ต่อ 6 และ (ค) 1 ต่อ 9	59
รูปที่ 4.5 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 325 ถึง 400 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล (ก) 1 ต่อ 3 (ข) 1 ต่อ 6 และ (ค) 1 ต่อ 9	61
รูปที่ 4.6 ปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต.....	61
รูปที่ 4.7 GC-MS โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที	63

รูปที่ 4.8 การเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต	63
รูปที่ 4.9 การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงของกลีเซอรอลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (ก) ปฏิกิริยาไซคลิเซชัน (ข) ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (ค) ปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิส และ (ง) การสลายตัวทางความร้อนของกลีเซอรอล	64
รูปที่ 4.10 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของกลีเซอรอลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต	65
รูปที่ ข.1 กราฟมาตรฐานของกลีเซอรอล	82
รูปที่ ค.1 แผนภาพสมดุลมวลของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต	84
รูปที่ ง.1 GC-MS โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวทางตัวร้อนของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที	86
รูปที่ ง.2 GC-MS โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที.....	87
รูปที่ ง.3 GC-MS โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จาก เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง	87
รูปที่ จ. 1 Calibrated Cannon-Fensky Viscometer	89
รูปที่ จ.2 อุปกรณ์การทดสอบจุดวาบไฟและจุดติดไฟ	90
รูปที่ จ.3 พิกโนมิเตอร์	91
รูปที่ จ.4 แคลอริมิเตอร์	93
รูปที่ จ.5 อุปกรณ์วิเคราะห์จุดเกิดหมอกและจุดไหลเท	94

สารบัญตาราง

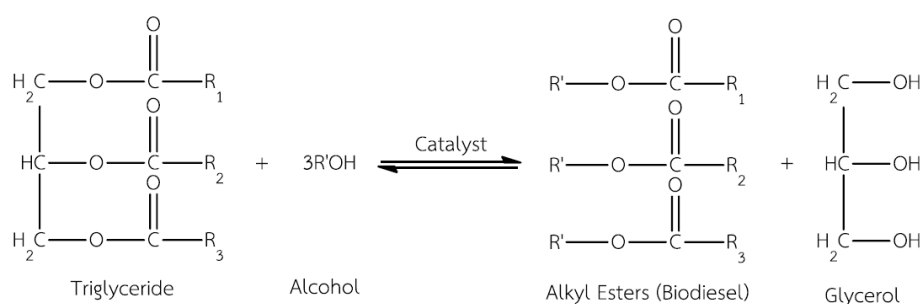
ตารางที่ 1.1	สรุปงานวิจัยที่มีการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยแอลกอฮอล์ ภาวะเหนียววิกฤต	2
ตารางที่ 2.1	สมบัติทางกายภาพของของไหลภาวะเหนียววิกฤต เปรียบเทียบกับของเหลวและ แก๊ส.....	13
ตารางที่ 2.2	ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลของสหรัฐอเมริกาและยุโรป	15
ตารางที่ 2.3	การทดสอบการไหลที่อุณหภูมิต่ำสำหรับไบโอดีเซล.....	18
ตารางที่ 2.4	สมบัติทั่วไปของกลีเซอรอล	23
ตารางที่ 2.5	องค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการทรานส์ เอสเทอริฟิเคชัน สะพอนิฟิเคชันและไฮโดรไลซิส	26
ตารางที่ 3.1	ภาวะการวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอล	45
ตารางที่ 3.2	ภาวะการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์	46
ตารางที่ 3.3	มาตรฐานการวิเคราะห์สมบัติเชื้อเพลิง	47
ตารางที่ 4.1	จุดเปลี่ยนวิภาคของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลที่ความหนาแน่น รวมและอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลต่างๆ.....	54
ตารางที่ 4.2	ความหนาแน่นรวมของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลที่ความดันคงที่ 15 เมกะพาสคัล	57
ตารางที่ 4.3	การตุลมวลของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนียววิกฤต โดยเปรียบเทียบระหว่างการคำนวณกับการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อ เมทานอล 1 ต่อ 3 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที	62
ตารางที่ 4.4	สมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพของไบโอดีเซลที่มีผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยา ระหว่าง กลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนียววิกฤตเปรียบเทียบกับของไบโอดีเซลของยุโรป และสหรัฐอเมริกา.....	67

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ในสถานการณ์ปัจจุบันไบโอดีเซลเป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือกที่สามารถนำมาใช้ทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงที่มาจากฟอสซิล โดยไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากชีวมวลลิวทิด (Lipid-based biomass) ซึ่งเป็นแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน (Renewable resource) เช่น ไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืช [1] ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ (Alcohol) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสหรือกรด เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และกรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid alkyl esters) หรือไบโอดีเซลและได้ผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอล (Glycerol) ดังแสดงในรูปที่ 1 [2, 3] เนื่องจากในน้ำมันพืชมีกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) ความชื้นและสิ่งเจือปนอื่นๆ ดังนั้นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิม (Conventional process) จำเป็นต้องผ่านการปรับสภาพเบื้องต้น (Pre-treatment) ก่อนทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ทำให้ในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาและการแยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์มีความซับซ้อน ส่งผลให้ใช้เวลาในการผลิตนานและก่อให้เกิดของเสียเป็นจำนวนมาก [4]



รูปที่ 1.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์ [2]

การผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical transesterification process) เป็นอีกกระบวนการหนึ่งที่มีความสนใจในช่วงที่ผ่านมา เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นภายใต้ภาวะความดันและอุณหภูมิสูงกว่าจุดวิกฤตของแอลกอฮอล์ ซึ่งแอลกอฮอล์จะมีสภาพขั้วลดลงเกิดการรวมตัวกันเป็นเนื้อเดียวกับน้ำมันพืชและทำปฏิกิริยากันได้อย่างสมบูรณ์ ส่งผลให้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเร็วกว่าการผลิตแบบดั้งเดิม นอกจากนี้แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตยังสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำมันที่มีปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระสูงได้โดยไม่เกิดสบู่ ดังนั้นกระบวนการนี้จึงสามารถใช้ได้กับวัตถุดิบคุณภาพต่ำ เช่น น้ำมันพืชใช้แล้ว โดยไม่จำเป็นต้องผ่านการปรับสภาพ

เบื้องต้น ทำให้สามารถลดขั้นตอนในกระบวนการผลิต นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์และผลพลอยได้ของปฏิกิริยายังมีความบริสุทธิ์สูง ช่วยลดขั้นตอนในการแยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ รวมทั้งลดของเสียจากกระบวนการผลิต แต่ในกระบวนการผลิตจำเป็นจะต้องใช้อุณหภูมิและความดันที่สูงกว่าจุดวิกฤตของแอลกอฮอล์ ทำให้มีค่าใช้จ่ายในการดูแลและซ่อมบำรุงเครื่องมือและอุปกรณ์ในการผลิต และมีการใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์สูง (1 ต่อ 40 ถึง 1 ต่อ 42) เพื่อเพิ่มร้อยละผลได้เอสเทอร์ ทำให้กระบวนการนี้ใช้พลังงานสูงเพื่อนำแอลกอฮอล์กลับมาใช้ใหม่และสร้างภาระต่อสิ่งแวดล้อม (Environment load) มากกว่ากระบวนการแบบดั้งเดิม [5-7]

ตารางที่ 1.1 สรุปงานวิจัยที่มีการศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต [8]

ชนิดน้ำมัน/ตัวทำละลายร่วม	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	อัตราส่วนโดยโมลของ		เวลา (นาที)	กระบวนการ	ร้อยละผลได้ (%)
		ความดัน (บาร์)	แอลกอฮอล์ต่อไตรกลีเซอไรด์			
ถั่วเหลือง	350-425	100-250	3-6	2-3	แบบต่อเนื่อง	~100
ถั่วเหลือง	285-290	100-110	10-12	N/R	แบบแบตช์	~100
มะพร้าวและปาล์ม	350	190	42	7	แบบต่อเนื่อง	95-96
กากน้ำมันดิบ/C ₃ H ₈	280	128	24	17	แบบต่อเนื่อง	95
คาโนลา	420-450	400	11-45	4	แบบต่อเนื่อง	~100
ถั่วเหลือง	280	68-74	15-20	120	แบบแบตช์	94-96
ไขมันไก่และน้ำมันทอลล์	275-325	165	10-40	20	แบบแบตช์	91
ถั่วเหลือง	310	350	40	25	แบบต่อเนื่อง	77-96
ละหุ่งและเมล็ดปอปาน	350	200	40	40	แบบแบตช์	98
ถั่วเหลือง	350	200	40	N/R	แบบต่อเนื่อง	77.5
ถั่วเหลือง/CO ₂	280	143	24	10	แบบแบตช์	98
ถั่วเหลือง/C ₃ H ₈	280	128	24	10	แบบแบตช์	98
ดอกทานตะวัน	350	200	40	40	แบบแบตช์	98
ถั่วเหลือง/C ₃ H ₈	288	96	64	10	แบบแบตช์	99
ฝ้าย	230-250	N/R	41	8	แบบแบตช์	60-98
ถั่วเหลือง	350	N/R	42	10	แบบแบตช์	98
ถั่วเหลือง/กรด	350	150	40	>11	แบบต่อเนื่อง	~90
ปาล์ม, ถั่วลิสง, หยีน้ำและสบู่ดำ	200-400	200	50	40	แบบแบตช์	~100
เมล็ดปาล์ม/C ₆ H ₁₄	290-350	150-200	12-42	10	แบบแบตช์	60-87
ปาล์ม	350	40	45	5	แบบแบตช์	~95

N/R คือ ไม่รายงาน

จากการวิจัยที่ผ่านมาพบว่า ปัจจัยหลักที่มีผลต่อผลได้ของเอสเทอร์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน ชนิดของน้ำมันและแอลกอฮอล์ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์และเวลาที่ในการทำปฏิกิริยา ดังแสดงในตารางที่ 1.1 โดยการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ภาวะเหนือวิกฤตในช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 450 องศาเซลเซียส ช่วงความดัน 4 ถึง 40 เมกะพาสคัล ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ถึง 120 นาที และช่วงอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อแอลกอฮอล์ 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 50 ขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันและกระบวนการในการผลิต [8-10] อย่างไรก็ตามที่อุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียส พบการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลและแอลกอฮอล์จากการทำดุลมวลสาร (Mass balance analysis) โดยพบว่าแอลกอฮอล์ถูกใช้ไปมากกว่าในปริมาณสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสัมพันธ์กับการหายไปของกลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้ของปฏิกิริยา นอกจากนี้การพบสารประกอบของกลีเซอรอลอีเทอร์ (2-methoxy-1-propanol และ 3-methoxy-1, 2-propanediol) เป็นองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดังกล่าวยังเป็นการยืนยันการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชัน (Etherification) โดยผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาของกลีเซอรอลและแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตสามารถรวมกันเป็นเนื้อเดียวกับเชื้อเพลิง ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเชื้อเพลิง (Fuel yield) เพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้พบว่าสารประกอบของกลีเซอรอลอีเทอร์ยังสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติของเชื้อเพลิงบางประการให้กับน้ำมันเชื้อเพลิงได้ เช่น ความหนืดและสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow properties) [10-12]

เนื่องจากยังไม่มีงานวิจัยที่ศึกษาเกี่ยวกับปฏิกิริยาของกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่ช่วงอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 12 อุณหภูมิในช่วง 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล ช่วงเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ถึง 12 นาที โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (Batch reactor) นอกจากนี้ยังทำการศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพโดยเปรียบเทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซลของยุโรปและสหรัฐอเมริกา

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1. ศึกษาปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

1.2.2. ศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพ

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิ รวมถึงหาขอบเขตการเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์ด้วยวิธีปริมาตรคงที่ (Isochoric method) ที่อุณหภูมิ 130 ถึง 600 องศาเซลเซียส ความดัน 0.1 ถึง 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลและเมทานอล 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 12 และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่ช่วงอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 9 อุณหภูมิในช่วง 325 ถึง 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล ช่วงเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ถึง 12 นาที โดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์ เพื่อศึกษาภาวะในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต รวมทั้งองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จากนั้นทำการผสมผลิตภัณฑ์ในเชื้อเพลิงชีวภาพร้อยละ 3 ถึง 10 โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพโดยเปรียบเทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซลของยุโรปและสหรัฐอเมริกา

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

องค์ความรู้เกี่ยวกับอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ เช่น อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล อุณหภูมิ ความดันและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

1.5 วิธีดำเนินการวิจัย

1.5.1 ค้นคว้าและรวบรวมข้อมูลที่เกี่ยวข้องจากงานวิจัยทั้งในประเทศและต่างประเทศ

1.5.2 ศึกษาวิธีการทดลอง การใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพ วางแผนการดำเนินการทดลองและเตรียมอุปกรณ์สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1.5.3 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิ รวมทั้งหาขอบเขตการเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์ ด้วยวิธีปริมาตรคงที่

- อุณหภูมิ 130 ถึง 600 องศาเซลเซียส
 - อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลช่วง 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 12
 - ความหนาแน่นรวม 0.21 ถึง 0.68 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
 - ความดัน 0.1 ถึง 20 เมกะพาสคัล
- 1.5.4 ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ความดัน 15 เมกะพาสคัล
- อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลช่วง 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 9
 - อุณหภูมิ 325 ถึง 400 องศาเซลเซียส
 - ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ถึง 12 นาที
- 1.5.5 วิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์
- วิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph, GC)
 - วิเคราะห์องค์ประกอบต่างๆ ในผลิตภัณฑ์เหลวด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas chromatograph mass spectrometry, GC-MS) วิทยาลัย
- 1.5.6 ศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพ โดยเปรียบเทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซลของยุโรปและสหรัฐอเมริกา
- 1.5.7 วิเคราะห์ข้อมูลและสรุปผลการทดลอง
- 1.5.8 เขียนวิทยานิพนธ์

บทที่ 2

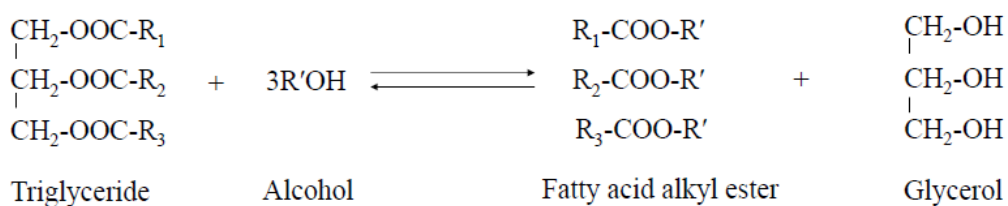
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ในปัจจุบันโลกมีความต้องการใช้พลังงานเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้น ในขณะที่พลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลมีอยู่อย่างจำกัด ส่งผลให้พลังงานเชื้อเพลิงมีราคาเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้การใช้พลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิลยังก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตและสิ่งแวดล้อมในด้านต่าง ๆ เช่น การก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ รวมทั้งปัญหาของคาร์บอนมอนอกไซด์จากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ ซึ่งเป็นสาเหตุสำคัญที่ส่งผลให้เกิดภาวะโลกร้อน ดังนั้นการลดปัญหาที่กล่าวมาข้างต้นจึงเป็นแรงผลักดันให้เกิดการศึกษาเกี่ยวกับพลังงานเชื้อเพลิงทางเลือก เพื่อใช้ทดแทนการใช้พลังงานเชื้อเพลิงฟอสซิล โดยไบโอดีเซลเป็นอีกพลังงานทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่มาจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน อีกทั้งยังเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อย่างไรก็ตามในช่วงเวลาที่ผ่านมาการผลิตไบโอดีเซลเพิ่มมากขึ้น ส่งผลทำให้กลีเซอรอลดิบซึ่งเป็นผลพลอยได้เพิ่มขึ้นด้วย แต่การนำเอากลีเซอรอลดิบมาใช้ประโยชน์ยังไม่แพร่หลาย ประกอบกับกระบวนการทำให้กลีเซอรอลบริสุทธิ์นั้นมีความซับซ้อนและมีค่าใช้จ่ายสูง ก่อให้เกิดภาวะล้นตลาด ทำให้ราคาของกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ลดลงอย่างต่อเนื่อง จึงทำให้กำไรจากการจำหน่ายผลพลอยได้ลดลง ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการคิดค้น วิจัย และพัฒนากระบวนการแปรรูปกลีเซอรอลดิบให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์มากขึ้น รวมทั้งลดปริมาณกลีเซอรอลดิบที่เกิดจากการผลิตไบโอดีเซลเพื่อรองรับปัญหาการสะสมของกลีเซอรอลที่จะเพิ่มขึ้นในอนาคต

2.2 ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดหนึ่งที่สามารถผลิตได้จากชีวมวลลิกพิด ซึ่งเป็นแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ [1] โดยการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็ก เช่น เมทานอลและเอทานอล ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสหรือกรด เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และกรดซัลฟิวริก เพื่อเปลี่ยนโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันหรือไบโอดีเซล ดังรูปที่ 2.1 นอกจากนี้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนี้ยังได้ผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอล [13]



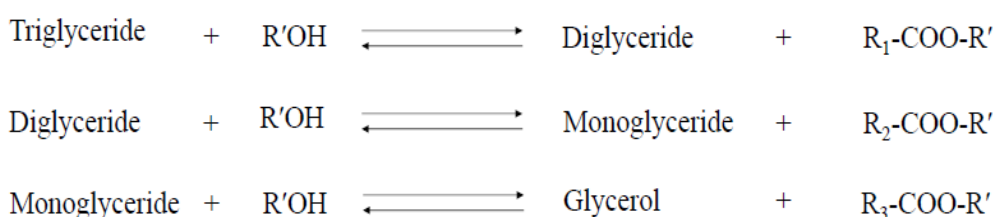
รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ [2]

จากโครงสร้างและองค์ประกอบของไบโอดีเซลซึ่งมีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างร้อยละ 10 ถึง 12 และไม่มีสารประกอบประเภทแอโรมาติก (Aromatic compounds) ทำให้การเผาไหม้ไบโอดีเซลมีประสิทธิภาพเพิ่มมากขึ้นและปล่อยไอเสีย ฝุ่นละอองขนาดเล็ก รวมถึงควันดำน้อยกว่าการเผาไหม้ของน้ำมันดีเซล อย่างไรก็ตามการมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบทำให้ไบโอดีเซลมีค่าความร้อนต่ำกว่าน้ำมันดีเซลประมาณร้อยละ 10 นอกจากนี้ไบโอดีเซลไม่มีองค์ประกอบของกำมะถัน (Sulfur compounds) ทำให้ไอเสียที่ปล่อยออกมานั้นไม่ก่อให้เกิดภาวะฝนกรด [14] อย่างไรก็ตามไบโอดีเซลมีสมบัติทางเชื้อเพลิงที่ดี เช่น ช่วยหล่อลื่นเครื่องยนต์ได้ดีกว่าน้ำมันดีเซล จึงช่วยลดการสึกหรอของเครื่องยนต์ได้ดีและยังมีจุดวาบไฟที่สูงกว่าน้ำมันดีเซล จึงมีความปลอดภัยในการจัดเก็บมากกว่าน้ำมันดีเซลและค่าความถ่วงจำเพาะใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงได้โดยไม่ต้องก่อให้เกิดความเสียหายต่อเครื่องยนต์ จากการทดลองใช้ไบโอดีเซลกับเครื่องยนต์ดีเซลพบว่าสามารถลดควันดำได้มากกว่าร้อยละ 50 ลดคาร์บอนมอนนอกไซด์ได้ร้อยละ 20 ลดฝุ่นละอองได้ร้อยละ 39 ลดซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ร้อยละ 99 ในปี ค.ศ. 2004 มีการรายงานของกรมพลังงานสหรัฐอเมริกา (Department of energy U.S.) ว่าการใช้ไบโอดีเซลทดแทนน้ำมันดีเซลนั้นสามารถลดวงจรชีวิต (Life cycle) ของคาร์บอนไดออกไซด์ได้ร้อยละ 78 [15] ซึ่งเป็นผลให้ช่วยลดการเกิดภาวะโลกร้อนได้ด้วย ไบโอดีเซลจึงเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าน้ำมันดีเซล ข้อเสียของไบโอดีเซลอีกข้อหนึ่งคือมีพันธะคู่นิวโมเลกุลของน้ำมันขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบตั้งต้นของไบโอดีเซล ซึ่งจะก่อให้เกิดออกซิเดชันได้เร็วกว่าน้ำมันดีเซลที่ไม่มีพันธะคู่นิวโมเลกุล การใช้ไบโอดีเซลเป็นแหล่งพลังงานทดแทนเริ่มต้นจากการนำไบโอดีเซลผสมร่วมกับน้ำมันดีเซลเพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำมันดีเซลให้ดีขึ้น การกำหนดราคาไบโอดีเซลตามท้องตลาดร้อยละ 75 ถึง 95 ขึ้นกับราคาวัตถุดิบตั้งต้นของไบโอดีเซล [16]

2.3 การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

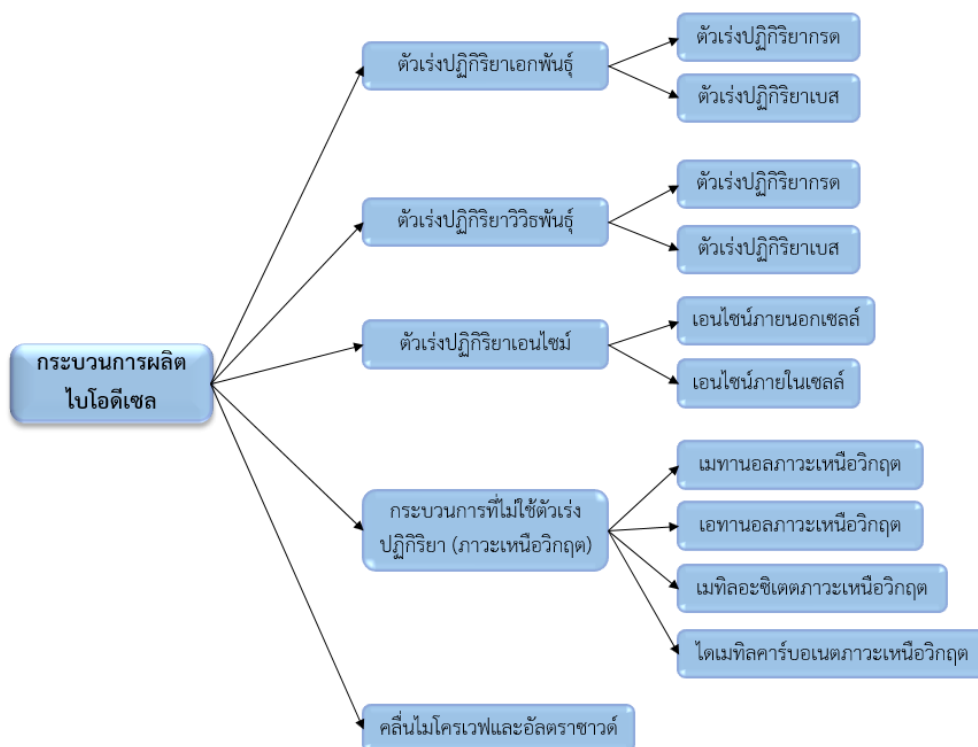
กระบวนการผลิตไบโอดีเซลส่วนใหญ่นิยมผลิตผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเปลี่ยนหมู่แอลคอกซี (Alkoxy group, OR-) ของเอสเทอร์โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืช ไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืชใช้แล้ว ด้วยแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีฤทธิ์เป็นกรดหรือเบส อาจเรียกว่า ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยแอลกอฮอล์ (Alcoholysis reaction) โดยผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยา คือ แอลคิลเอสเทอร์ (Alkyl ester) หรือไบโอดีเซลและกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ ดังแสดงในรูปที่ 2.1 สำหรับแอลกอฮอล์ที่มีการนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นจะเป็นแอลกอฮอล์ที่มีจำนวนคาร์บอนในโครงสร้างตั้งแต่ 1 ถึง 8 อะตอม แต่ส่วนใหญ่จะนิยมใช้เมทานอลและเอทานอล โดยน้ำมันพืชที่มีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทย ได้แก่ น้ำมันปาล์ม น้ำมันมะพร้าว น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันละหุ่ง น้ำมันงา น้ำมันเมล็ดทานตะวัน น้ำมันสบู่ดำและน้ำมันพืชใช้แล้ว

ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ อุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ชนิดของน้ำมันและแอลกอฮอล์ อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ ความบริสุทธิ์ของน้ำมัน (ปริมาณกรดไขมันอิสระ น้ำและสารอื่นๆ) ชนิดและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ปฏิกิริยาเป็นแบบผันกลับได้ (Reversible reaction) ในกระบวนการจึงมักใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไป เพื่อให้สมดุลการเกิดปฏิกิริยาเลื่อนไปทางด้านหน้ามากขึ้น แต่จะส่งผลให้ต้องมีขั้นตอนการแยกแอลกอฮอล์เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ รวมทั้งการแยกกลีเซอรอลทำได้ยากขึ้น [17] กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันประกอบด้วย ปฏิกิริยาย่อยแบบผันกลับได้ 3 ขั้นตอน จากรูปที่ 2.2 จะเห็นว่าไตรกลีเซอไรด์ 1 โมลทำปฏิกิริยาพอดีกับแอลกอฮอล์ 3 โมล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลคิลเอสเทอร์ 3 โมลและกลีเซอรอล 1 โมล



รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาย่อยของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์และแอลกอฮอล์ [18]

การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถทำได้หลายวิธี ดังรูปที่ 2.3 โดยแต่ละวิธีมีรายละเอียดแตกต่างกัน ดังนี้

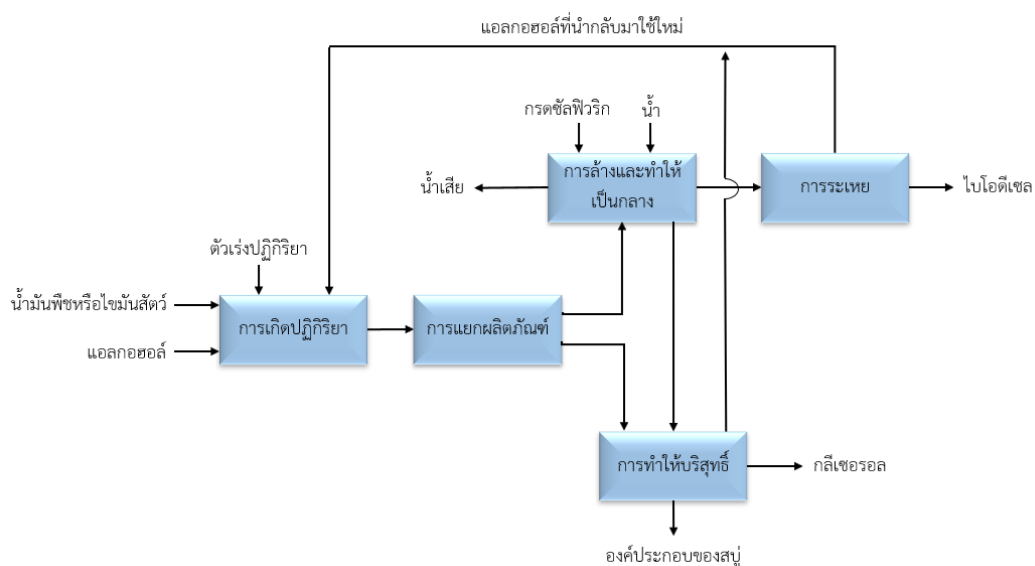


รูปที่ 2.3 การผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการต่างๆ [19]

2.3.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyzed transesterification processes)

ไตรกลีเซอไรด์เป็นสารไม่มีขั้วไม่สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกับแอลกอฮอล์ที่เป็นสารมีขั้ว ดังนั้นปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จึงเกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่มีฤทธิ์เป็นกรด เช่น กรดซัลฟิวริกและกรดไฮโดรคลอริก รวมถึงตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่มีฤทธิ์เป็นเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ดังนั้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จำเป็นต้องมีขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ การระเหยแอลกอฮอล์ที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยา การล้างด้วยน้ำและการทำให้ผลิตภัณฑ์เป็นกลาง ก่อให้เกิดการสิ้นเปลืองและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม [19, 20] ดังรูปที่ 2.4 อย่างไรก็ตามการผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสเนื่องจากราคาถูก เกิดการกัดกร่อนได้น้อยกว่า

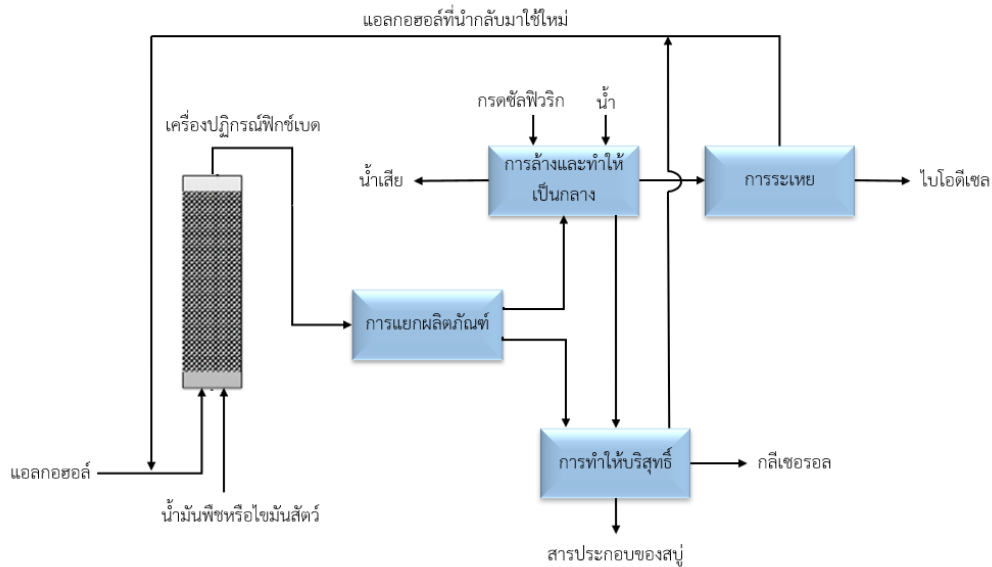
ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดและสามารถทำปฏิกิริยาได้เร็ว ทำให้ลดระยะเวลาในการผลิตไบโอดีเซลลง [21, 22]



รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ [23]

2.3.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyzed transesterification processes)

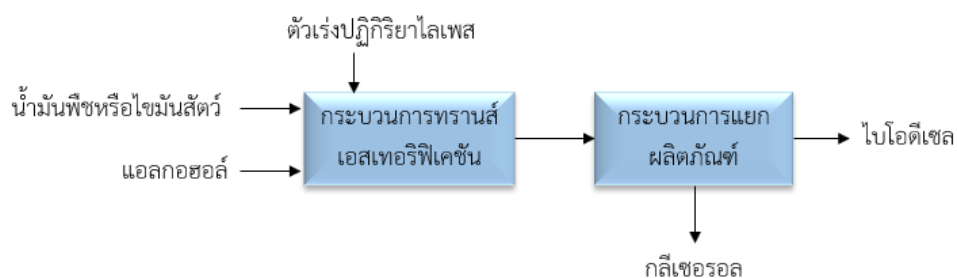
การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในการผลิตไบโอดีเซลเป็นอีกวิธีการหนึ่งในการแก้ปัญหาของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ดังกล่าวมาข้างต้น เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ทำให้แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลได้ง่ายและยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ ช่วยลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซล ดังรูปที่ 2.5 นอกจากนี้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ช่วยแก้ปัญหาการเกิดสบู่ในกระบวนการผลิตได้และมีประสิทธิภาพมากกว่าการเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ ตัวอย่างตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่นิยมสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล เช่น แคลเซียมออกไซด์ (CaO) สตรอนเซียมออกไซด์ (SrO) และซีโอไลต์ (Zeolites) [24, 25] อย่างไรก็ตาม การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เป็นของแข็งจะมีข้อจำกัดในเรื่องการถ่ายโอนมวลระหว่างสองวัฏภาค ดังนั้นจำเป็นจะต้องทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้นและใช้อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่สูง เพื่อที่จะทำให้สมดุลของปฏิกิริยาดำเนินไปด้านหน้ามากขึ้น



รูปที่ 2.5 ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [23]

2.3.3 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไลเปส (Lipase catalyzed transesterification processes)

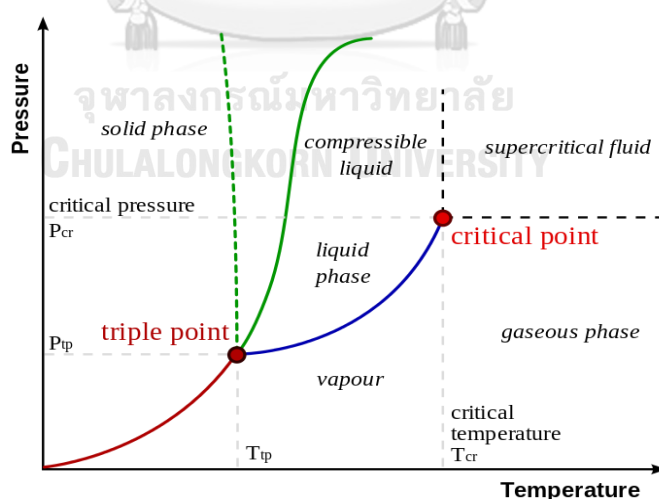
ตัวเร่งปฏิกิริยาจากวัสดุธรรมชาติ เช่น เอนไซม์ไลเปส (Lipase) ซึ่งสกัดจากจุลินทรีย์ [4, 19] ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลด้วยไลเปสแสดงดังรูปที่ 2.6 ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยานี้ คือ ไม่เกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน สามารถนำมาตรึงบนตัวรองรับได้ ทำให้สามารถแยกผลิตภัณฑ์ออกได้ง่ายขึ้น ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์มีความบริสุทธิ์สูง นอกจากนี้ยังมีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาสูง สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงกับน้ำที่มีอยู่ในน้ำมัน การใช้เอนไซม์ความเข้มข้นสูงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น [26] อย่างไรก็ตามการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์ต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และวิวิธพันธุ์ เนื่องจากทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันปกติ นอกจากนี้กลีเซอรอลยังสามารถเป็นตัวยับยั้งตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์ ส่งผลให้โปรตีนในเอนไซม์เสื่อมสภาพได้ ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์จะเป็นวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม แต่ก็มีราคาที่สูงกว่าสารเคมีทั่วไปจึงทำให้อย่างไม่ได้รับความสนใจในระดับอุตสาหกรรม [27]



รูปที่ 2.6 ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลด้วยโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไลเปส [19]

2.3.4 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical transesterification processes)

ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical condition) เป็นภาวะที่สารใดๆ มีอุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature, T_c) และความดันสูงกว่าความดันวิกฤต (Critical pressure, P_c) ของสารนั้นๆ ซึ่งในภาวะนี้สารดังกล่าวจะมีสมบัติทางกายภาพอยู่ระหว่างของเหลวและแก๊ส โดยสามารถอธิบายได้จากแผนภาพวัฏภาคของความดันและอุณหภูมิ (Pressure-Temperature Phase Diagram) ของสารบริสุทธิ์ใดๆ ดังรูปที่ 2.7 แสดงสถานะของแข็ง ของเหลว และแก๊สของสาร โดยมีเส้นการระเหิด (Sublimation line) เส้นการหลอมเหลว (Melting line) และเส้นความดันไอ (Vapor pressure line) อยู่ระหว่างสถานะต่างๆ ของสารบริสุทธิ์ โดยจุดที่อยู่ทั้ง 3 สถานะ เรียกว่า จุดร่วมสาม (Triple point, TP) ซึ่งแก๊สสามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้ 2 วิธี คือ การเพิ่มความดันหรือการลดอุณหภูมิ เพื่อลดพลังงานจลน์ทำให้ระยะทางระหว่างโมเลกุลลดลงและเกิดแรงดึงดูดระหว่างโมเลกุลจนเกิดการควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิและความดันสูงกว่าค่าหนึ่ง โมเลกุลของแก๊สจะไม่สามารถเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ โดยอุณหภูมิสูงสุดที่แก๊สยังสามารถควบแน่นเป็นของเหลวได้ เรียกว่า อุณหภูมิวิกฤต และความดันที่จุดนี้เรียกว่า ความดันวิกฤต จุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิวิกฤตและความดันเท่ากับความดันวิกฤต เรียกว่า จุดวิกฤต (Critical point, CP) และเรียกสารที่ภาวะอุณหภูมิและความดันสูงกว่าจุดวิกฤตว่า ของไหลภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical fluid) [28]

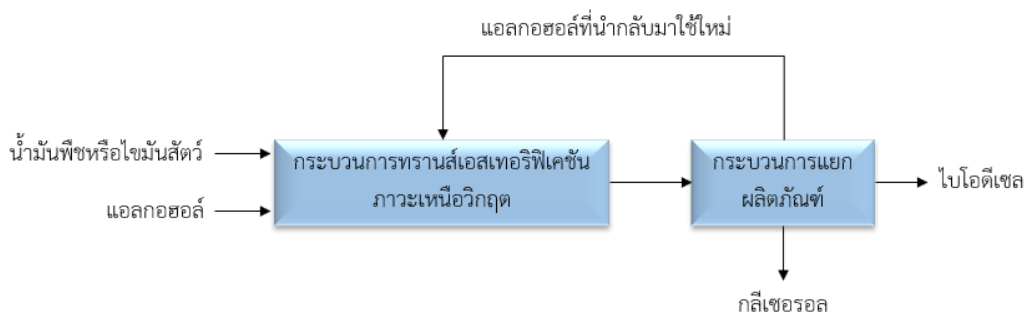


รูปที่ 2.7 แผนผังวัฏภาคของสารที่อุณหภูมิและความดันต่างๆ [29]

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของของไหลภาวะเหนือวิกฤต เปรียบเทียบกับของเหลวและแก๊ส[30]

สมบัติ	ความหนาแน่น (kg/m^3)	ความหนืด ($\mu\text{Pa}\cdot\text{s}$)	สภาพการแพร่ (mm^2/s)
แก๊ส	1	10	1-10
ของไหลภาวะเหนือวิกฤต	100-1000	50-100	0.010-0.100
ของเหลว	1000	500-1000	0.001

เมื่อพิจารณาสมบัติทางกายภาพของของไหลภาวะเหนือวิกฤตซึ่งมีสมบัติอยู่ระหว่างของเหลวและแก๊ส ดังตารางที่ 2.1 ด้วยสมบัติดังกล่าวจึงมีการนำของไหลภาวะเหนือวิกฤตมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งเป็นอีกหนึ่งทางเลือกที่ได้รับความสนใจ เนื่องจากกระบวนการผลิตไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถลดขั้นตอนต่างๆ ที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา อาทิเช่น การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา การทำให้ผลิตภัณฑ์เป็นกลางและการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ การล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำ รวมทั้งการกำจัดน้ำออกจากผลิตภัณฑ์ ทำให้กระบวนการนี้มีขั้นตอนการผลิตที่ไม่ซับซ้อน ดังรูปที่ 2.8

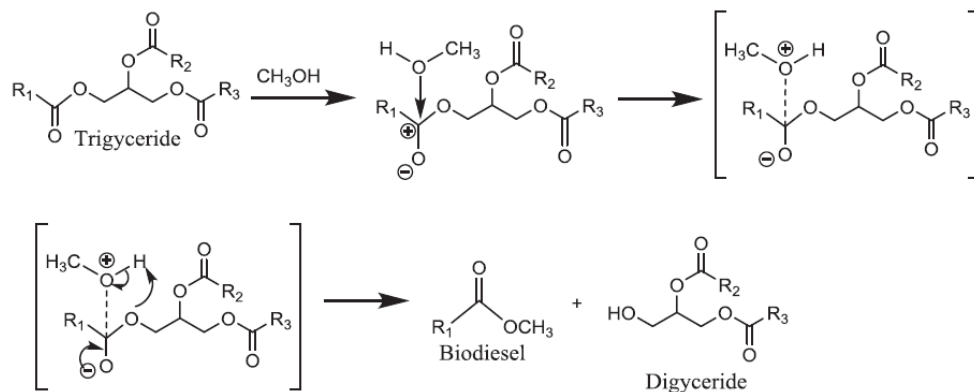


รูปที่ 2.8 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต [23]

โดยทั่วไปแล้วกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตใช้ช่วงอุณหภูมิ 200 ถึง 450 องศาเซลเซียส ช่วงความดัน 4 ถึง 40 เมกะพาสคัล ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ถึง 120 นาที และช่วงอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อแอลกอฮอล์ 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 50 ขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันและกระบวนการในการผลิต การผลิตที่อุณหภูมิและความดันสูงจำเป็นต้องใช้อุปกรณ์ทนอุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งส่งผลให้กระบวนการต้องลงทุนสูง นอกจากนี้การใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อแอลกอฮอล์ที่สูงส่งผลให้เกิดปัญหาทางสิ่งแวดล้อมในระยะ

ยาว จำเป็นจะต้องมีขั้นตอนการแยกแอลกอฮอล์ที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการผลิต [8-10]

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตแสดงดังรูปที่ 2.9 โดยขั้นแรกแอลกอฮอล์ที่มีขั้วสูงกว่าน้ำมันจะไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำมัน แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและความดันจนถึงจุดวิกฤตของแอลกอฮอล์ทำให้แอลกอฮอล์มีสภาพขั้วลดลงจึงสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำมันได้และเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่บริเวณผิวสัมผัสของของผสม โดยการเกิดปฏิกิริยาภายใต้ภาวะเหนือวิกฤตจะช่วยลดข้อจำกัดในการถ่ายโอนมวลระหว่างสารตั้งต้นสองชนิดและยังช่วยเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาได้อีกด้วย [20] นอกจากนี้แอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตยังสามารถทำปฏิกิริยากับน้ำมันที่มีปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระสูงได้โดยไม่เกิดสบู่ ดังนั้นกระบวนการนี้จึงสามารถใช้ได้กับวัตถุดิบคุณภาพต่ำ เช่น น้ำมันพืชใช้แล้ว โดยไม่จำเป็นต้องผ่านการปรับสภาพเบื้องต้น รวมทั้งในกระบวนการผลิตก่อให้เกิดของเสียในกระบวนการน้อยกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ผลิตภัณฑ์และผลพลอยได้ของปฏิกิริยายังมีความบริสุทธิ์สูง ช่วยลดขั้นตอนในการแยกผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์



รูปที่ 2.9 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต [19]

2.4 มาตรฐานไบโอดีเซล

มาตรฐานไบโอดีเซลใช้ในการกำหนดคุณภาพของไบโอดีเซล สำหรับการนำไปใช้งานเพื่อไม่ก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์และสิ่งแวดล้อม ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลตามประกาศกรมธุรกิจพลังงาน วันที่ 14 พฤศจิกายน พ.ศ. 2556 ดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลของสหรัฐอเมริกาและยุโรป [24, 31]

สมบัติเชื้อเพลิง	หน่วย	มาตรฐานไบโอดีเซล			
		สหรัฐอเมริกา		ยุโรป	
		ค่าที่กำหนด	วิธีทดสอบ	ค่าที่กำหนด	วิธีทดสอบ
น้ำและตะกอน	ร้อยละโดยปริมาตร	0.05	ASTM D2709	0.05	EN 12937
สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	24	ASTM D5452	24	EN 12662
ความหนืดที่ 40 องศาเซลเซียส	เซนติสโตกรก	3.50-5.00	ASTM D445	3.50-5.00	EN 14214
จุดวาบไฟ	องศาเซลเซียส	120	ASTM D93	120	EN 3679
ปริมาณเมทานอล	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	0.20	EN 14110
จำนวนซีเทน	-	51	ASTM D613	51	EN 5165
จุดเกิดหมอก	องศาเซลเซียส	16	ASTM D2500	16	EN 23015
เถ้าซัลเฟต	ร้อยละโดยน้ำหนัก	0.02	ASTM D874	0.02	EN 3987
โลหะหมู่ 1 โซเดียมและโพแทสเซียม	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	N/R	N/R	5.0	EN 14538
โลหะหมู่ 2 แคลเซียมและแมกนีเซียม	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม	N/R	N/R	5.0	EN 14538
ปริมาณกำมะถัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	0.001	ASTM D2622	N/R	N/R
ปริมาณฟอสฟอรัส	ร้อยละโดยน้ำหนัก	0.001	ASTM D4951	0.001	EN 14107
ค่าความเป็นกรด	มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมน้ำมัน	0.50	ASTM D664	0.50	EN14104
กากถ่าน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	0.30	ASTM D4530	0.30	EN10370
กลีเซอรินอิสระ	ร้อยละโดยน้ำหนัก	0.02	ASTM D6584	0.02	EN 14105
กลีเซอรินทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก	0.24	ASTM D6584	0.25	EN14105
มอนอกลิเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	0.70	EN14105
ไดกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	0.20	EN14105
ไตรกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	0.20	EN14105
อุณหภูมิการกลั่นเทียบเท่ากับที่ความดันบรรยากาศได้ร้อยละ 90	องศาเซลเซียส	36	ASTM D1160	N/R	N/R
การกักร้อนแผ่นทองแดงเป็นเวลา 3 ชั่วโมงที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส	-	No.1	ASTM D130	No.1	EN 2160

สมบัติเชื้อเพลิง	หน่วย	มาตรฐานไบโอดีเซล			
		สหรัฐอเมริกา		ยุโรป	
		ค่าที่กำหนด	วิธีทดสอบ	ค่าที่กำหนด	วิธีทดสอบ
เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส	ชั่วโมง	N/R	N/R	6.00	EN 14112
กรดลิโนเลอิกเมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	12	EN 14103
กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงซ้อนเมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	1.00	EN 15799
ปริมาณเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก	N/R	N/R	96.50	EN 14103
ค่าไอโอดีน	กรัมไอโอดีนต่อ 100 กรัมของน้ำมัน	N/R	N/R	120	EN 14111
ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส	กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร	860-900	ASTM D1298	860-900	EN 3675

N/R คือ ไม่รายงาน

2.4.1 ปริมาณเอสเทอร์

ปริมาณเอสเทอร์ (Ester contents) แสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สมบูรณ์และความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซล โดยมาตรฐานยุโรป (EN 14103) กำหนดให้มีปริมาณเอสเทอร์มากกว่าร้อยละ 96.50 โดยน้ำหนัก หากปริมาณเอสเทอร์ต่ำกว่าที่กำหนดไว้ส่งผลให้ความหนืดของไบโอดีเซลมีค่าสูงขึ้นซึ่งอาจก่อให้เกิดการอุดตันในหัวฉีดหรือกระบอกสูบเครื่องยนต์ [31]

2.4.2 ค่าความเป็นกรด

ค่าความเป็นกรด (Acid value) คือ จำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับกรดไขมันอิสระในน้ำมัน 1 กรัม สำหรับค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น ชนิดและความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้นที่ใช้ผลิตไบโอดีเซล กระบวนการผลิตที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือกรดไขมันอิสระที่จากปฏิกิริยาข้างเคียง นอกจากนี้ยังแสดงถึงการเสื่อมสภาพของไบโอดีเซลและภาวะในการจัดเก็บ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของน้ำที่ปนอยู่ในไบโอดีเซล ตามมาตรฐานไบโอดีเซลของทั้งยุโรป (EN 14104) และสหรัฐอเมริกา (ASTM D664) ได้กำหนดค่าความเป็นกรดไม่เกิน 0.50 มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมน้ำมัน [31]

2.4.3 ความหนาแน่น

ความหนาแน่น (Density) เป็นค่าที่บอกถึงน้ำหนักของไบโอดีเซลต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรที่อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งจะมีผลต่อประสิทธิภาพต่อการฉีดไบโอดีเซลของเครื่องยนต์ โดยทั่วไปความหนาแน่นที่ยอมรับได้มีค่าระหว่าง 800 ถึง 860 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา (ASTM D1298) ส่วนมาตรฐานยุโรป (EN 3675) กำหนดความหนาแน่นอยู่ระหว่าง 860 ถึง 900 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ซึ่งความหนาแน่นของไบโอดีเซลจะมีความแตกต่างกันขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันพืชที่เป็นวัตถุดิบ นอกจากนี้ปริมาณเมทานอลที่ตกค้างอยู่ในไบโอดีเซลยังเป็นสาเหตุให้ความหนาแน่นของไบโอดีเซลมีค่าต่ำลงอีกด้วย [31]

2.4.4 ความหนืด

ค่าความหนืด (Viscosity) คือ ความสามารถในการต้านทานต่อการไหลของไบโอดีเซล ซึ่งความหนืดจะส่งผลโดยตรงต่อการทำงานของเครื่องยนต์ โดยไบโอดีเซลที่มีความหนืดสูงเกินไปคุณภาพในการฉีดเป็นฝอยจะลดลงเกิดเป็นหยดน้ำมันขนาดใหญ่ ทำให้มีผลต่อการกระจายตัวของน้ำมันและส่งผลให้เกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้ความหนืดยังเป็นดัชนีแสดงการเสื่อมสภาพของไบโอดีเซลเนื่องจากปฏิกิริยาออกซิเดชันได้อีกด้วย สำหรับความหนืดของไบโอดีเซลที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสตามมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา (ASTM D445) และมาตรฐานยุโรป (EN 14214) กำหนดให้ไบโอดีเซลต้องมีความหนืดอยู่ในช่วง 3.50 ถึง 5.00 เซนติสโตรก [31]

2.4.5 จุดวาบไฟและจุดติดไฟ

จุดวาบไฟ (Flash point) คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่ไบโอดีเซลได้รับความร้อนจนกลายเป็นไอและเมื่อไอนี้ถูกเปลวไฟจะลุกวับขึ้นที่ความดัน 760 มิลลิเมตรปรอท จุดวาบไฟมีความสัมพันธ์กับอัตราการระเหยกลายเป็นไอของไบโอดีเซล นอกจากนี้ยังแสดงถึงความปลอดภัยในการเก็บรักษาและการใช้งานของไบโอดีเซล โดยการปนเปื้อนจากแอลกอฮอล์ที่มากเกินไปจะมีผลทำให้จุดวาบไฟของไบโอดีเซลมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานได้ โดยมาตรฐานของสหรัฐอเมริกา (ASTM D93) ได้กำหนดจุดวาบไฟที่อุณหภูมิเท่ากับ 120 องศาเซลเซียส ส่วนยุโรป (EN 3679) กำหนดที่อุณหภูมิเท่ากับ 120 องศาเซลเซียส [31]

จุดติดไฟ (Fire Point) คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่ไบโอดีเซลได้รับความร้อนจนกลายเป็นไอและเมื่อไอนี้ถูกเปลวไฟจะติดไฟอยู่เป็นเวลายาวนานอย่างน้อย 5 วินาทีที่ความดัน 760 มิลลิเมตรปรอท ซึ่งโดยทั่วไปจุดติดไฟจะสูงกว่าจุดวาบไฟประมาณ 5 ถึง 35 องศาเซลเซียส [31]

2.4.6 ค่าความร้อน

ค่าความร้อน (Heating value) คือ ปริมาณความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้ (Combustion) ของไบโอดีเซลอย่างสมบูรณ์ แสดงถึงพลังงานสูงสุดของเครื่องยนต์ที่เป็นไปได้ในทางทฤษฎี โดยค่าความร้อนสามารถอ้างอิงได้ 2 รูปแบบได้แก่ ค่าความร้อนสูง (Higher Heating Value, HHV) เป็นค่าความร้อนที่ปล่อยออกมาจากการเผาไหม้รวมกับค่าความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำและค่าความร้อนต่ำ (Lower Heating Value, LHV) คือ ค่าความร้อนที่ปล่อยออกมาจากการเผาไหม้ไบโอดีเซลลบด้วยความร้อนแฝงของการกลายเป็นไอของน้ำ [31]

2.4.7 สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ

สมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำ (Cold flow properties) มีความสำคัญต่อความสามารถในการไหลของไบโอดีเซลที่อุณหภูมิต่ำ รวมทั้งการเกิดไขของไบโอดีเซล การทดสอบสมบัติการไหลที่อุณหภูมิต่ำของน้ำมันไบโอดีเซลหลายวิธีแสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 การทดสอบการไหลที่อุณหภูมิต่ำสำหรับไบโอดีเซล [24, 31]

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

จุดเกิดหมอก (Cloud point) เป็นอุณหภูมิต่ำที่ไขของไบโอดีเซลรวมตัวจนสามารถมองเห็นเป็นกลุ่มคล้ายหมอก จุดเกิดหมอกนี้มีความสำคัญมากกับเครื่องยนต์ที่ใช้ในประเทศเมื่องหนาว เนื่องจากอากาศเย็นสามารถทำให้น้ำมันเป็นไขและเกิดการอุดตันไส้กรองได้ โดยทั่วไปจุดเกิดหมอกจะมีค่าประมาณ 10 ถึง 20 องศาเซลเซียส

จุดไหลเทหรือจุดเริ่มไหล (Pour point) เป็นค่าบ่งชี้ถึงอุณหภูมิต่ำสุดที่ไบโอดีเซลสามารถไหลได้ในสถานะของเหลว โดยจะบ่งบอกถึงปริมาณและคุณลักษณะของไขที่อยู่ในไบโอดีเซล โดยไบโอดีเซลที่มีจุดไหลเทสูงแสดงว่ามีปริมาณไขสูง ซึ่งจะส่งผลต่อการอุดตันที่น้ำมันและหม้อกรอง

2.4.8 ค่าไอโอดีน

ค่าไอโอดีน (Iodine value) เป็นการวัดปริมาณของไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของสายโซ่กรดไขมันในไบโอดีเซล ดังนั้นค่าไอโอดีนแปรผันโดยตรงกับปริมาณแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว ซึ่งปริมาณของพันธะคู่ใช้ในการบ่งชี้เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไบโอดีเซล นอกจากนี้ค่าไอโอดีนยังมีความสัมพันธ์กับจุดขุ่น ซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิที่น้ำมันเริ่มเกิดไขหรือจับตัวเป็นก้อนแข็ง โดยไบโอดีเซลที่มีค่าไอโอดีนต่ำจะมีจุดขุ่นสูง ซึ่งมีผลต่อการใช้งานในสภาพอากาศเย็น สำหรับมาตรฐานยุโรป (EN 14111) ได้กำหนดค่าไอโอดีนสูงสุดเท่ากับ 120 กรัมไอโอดีนต่อ 100 กรัมไบโอดีเซล [31]

2.4.9 กากถ่านและเถ้าซัลเฟต

ปริมาณกากถ่านมีความสัมพันธ์กับปริมาณกลีเซอไรด์ กรดไขมันอิสระ สบู่ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลืออยู่ในไบโอดีเซล หากมีปริมาณกากถ่านสูงกว่าข้อกำหนด จะบ่งชี้ถึงแนวโน้มของปริมาณกากถ่านที่อาจจะเกิดขึ้นหลังจากการเผาไหม้ในห้องเครื่องยนต์ นอกจากนี้กากถ่านยังมีผลต่อการอุดตันในหัวฉีดหรือลูกสูบ ทำให้กำลังของเครื่องยนต์ลดลง รวมทั้งทำให้เครื่องยนต์สกปรกและต้องเปลี่ยนถ่ายน้ำมันเครื่องบ่อยครั้ง สำหรับมาตรฐานสหรัฐอเมริกา (ASTM D4530) ได้กำหนดปริมาณของกากถ่านสูงสุดเท่ากับร้อยละ 0.30 โดยน้ำหนัก [31]

เถ้าซัลเฟตเกิดจากการเผาไหม้ของสารปนเปื้อนในน้ำมันไบโอดีเซล เนื่องจากการตกค้างของสบู่และตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ปริมาณเถ้าซัลเฟตยังมีผลต่อการอุดตันในเครื่องยนต์อีกด้วย สำหรับมาตรฐานสหรัฐอเมริกา (ASTM D874) ได้กำหนดปริมาณเถ้าซัลเฟตสูงสุดเท่ากับร้อยละ 0.02 โดยน้ำหนัก [31]

2.4.10 ปริมาณน้ำ

ปริมาณน้ำในไบโอดีเซลส่งผลทำให้การเผาไหม้ในเครื่องยนต์ลดลง นอกจากนี้ น้ำในไบโอดีเซลยังเป็นสาเหตุให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของเอสเทอร์เกิดเป็นกรดไขมันอิสระและเร่งให้เกิดการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในถังเก็บน้ำมัน สำหรับมาตรฐานสหรัฐอเมริกา (ASTM D2709) และมาตรฐานยุโรป (EN 12937) ได้กำหนดปริมาณน้ำสูงสุดเท่ากับร้อยละ 0.05 โดยปริมาตร [31]

2.4.11 เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส

การเปลี่ยนแปลงสมบัติจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเนื่องจากการเกิดสารประเภทเพอร์ออกไซด์ (Peroxide linkage) ชั้นระหว่างพันธะคู่ของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่อยู่ในโครงสร้างของไบโอดีเซล ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดขึ้นเมื่อไบโอดีเซลสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศ โดยที่ความร้อนและแสงแดด มีผลช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยา ในขณะที่โลหะ เช่น ทองแดงและตะกั่วก็เป็นตัวเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ผลของปฏิกิริยาทำให้เกิดสารพอลิเมอร์ (Oxidation polymerization) และเกิดของแข็งที่ไม่ละลายในไบโอดีเซล โดยเกณฑ์มาตรฐานยุโรป (EN 14112) กำหนดให้ไบโอดีเซลมีค่าไอโอดีนสูงกว่า 6 ชั่วโมงที่ 110 องศาเซลเซียส [31]

2.4.12 ปริมาณเมทานอล

เมทานอลเป็นสารตั้งต้นของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลปัจจุบัน ซึ่งจำเป็นต้องกำจัดออกให้หมดก่อนนำไบโอดีเซลไปใช้งาน ปริมาณของเมทานอลที่ปนอยู่ในไบโอดีเซลยังส่งผลให้ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟต่ำลงซึ่งจะมีผลต่อความปลอดภัยในการเก็บรักษา การขนส่งและการนำมาใช้ในเครื่องยนต์ รวมถึงมีผลกระทบต่อค่าซีเทนและความหล่อลื่นของน้ำมัน สำหรับมาตรฐานยุโรป (EN 1410) ได้กำหนดปริมาณเมทานอลสูงสุดเท่ากับร้อยละ 0.20 โดยน้ำหนัก [31]

2.4.13 ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์

ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์แสดงถึงความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่ไม่สมบูรณ์ จะส่งผลให้ไบโอดีเซลมีความหนืดเพิ่มสูงขึ้นและอาจเกิดการอุดตันบริเวณหัวฉีด กระจบบอกสูบและวาล์วภายในเครื่องยนต์ [31]

2.4.14 ปริมาณกลีเซอรินอิสระและปริมาณกลีเซอรินทั้งหมด

ปริมาณกลีเซอรินทั้งหมด คือ ปริมาณของกลีเซอรินอิสระและปริมาณกลีเซอรินในโมเลกุลโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ที่เจือปนในองค์ประกอบของไบโอดีเซล ซึ่งเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่ไม่สมบูรณ์ ทำให้เกิดการอุดตันที่บริเวณหัวฉีดและไส้กรอง รวมทั้งปัญหาการใช้งานในสภาพอากาศเย็น [31]

2.4.15 โลหะหมู่ 1 (โซเดียมและโพแทสเซียม) โลหะหมู่ 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม)

ปริมาณโลหะหมู่ 1 และ 2 แสดงถึงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบส สบู่และโลหะที่เหลือในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล นอกจากนี้แคลเซียมยังมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของเอสเทอร์อีกด้วย ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลตามประกาศกรมธุรกิจ

พลังงานกำหนดให้ปริมาณโลหะหมู่ 1 และโลหะหมู่ 2 ไม่สูงกว่า 5.00 มิลลิกรัมต่อกิโลกรัมของไบโอดีเซล ตามมาตรฐานยุโรป (EN 14538) [31]

2.4.16 ฟอสฟอรัส

ฟอสฟอรัสเป็นสารที่ปนเปื้อนอยู่ในวัตถุดิบน้ำมันพืชตั้งแต่เริ่มต้น หากไม่มีการกำจัดออกจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะส่งผลทำให้ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีฟอสฟอรัสผสมอยู่ด้วย ซึ่งจะทำให้เกิดความเสียหายแก่อุปกรณ์แคทอะไลติก คอนเวอร์เตอร์ (Catalytic converter) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการควบคุมการแพร่มลพิษ [31]

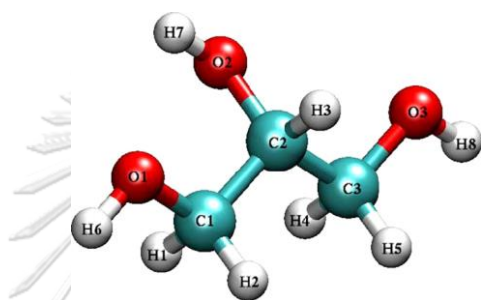
2.4.17 สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด

สารปนเปื้อนในไบโอดีเซลส่วนใหญ่เป็นผลมาจากการเกิดทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ของกรดไขมันอิสระและตัวเร่งปฏิกิริยาเบส ตัวเร่งปฏิกิริยาและสารอื่นๆ เช่น ไขมันที่ไม่อยู่ในรูปของกลีเซอไรด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอน สารประกอบแคโรทีน เป็นต้น ซึ่งขึ้นอยู่กับสมบัติของน้ำมันพืชที่เป็นวัตถุดิบ โดยทั่วไปสิ่งปนเปื้อนทั้งหมดจะถูกกำจัดออกด้วยขั้นตอนการล้าง สิ่งปนเปื้อนในไบโอดีเซลมีผลเสียต่อเครื่องยนต์หลายด้าน เช่น สมบัติด้านความเสถียรของไบโอดีเซลระหว่างการเก็บรักษา [31]

2.5 กลีเซอรอล

กลีเซอรอล (Glycerol) หรือที่เรียกว่ากลีเซอริน (Glycerin) คือ สารประเภทพอลิไฮดริคแอลกอฮอล์ (Polyhydric alcohol) ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (Hydroxyl group) 3 หมู่ ประกอบด้วยหมู่ไฮดรอกซิลปฐมภูมิ (Primary hydroxyl) จำนวน 2 หมู่และหมู่ไฮดรอกซิลทุติยภูมิ (Secondary hydroxyl) อีก 1 หมู่ โดยมีสูตรเคมีคือ $C_3H_8O_3$ มีชื่อทางเคมีตามระบบของสหภาพเคมีบริสุทธิ์และเคมีประยุกต์ระหว่างประเทศ (International Union of Pure and Applied Chemistry, IUPAC) ว่า 1,2,3-โพรเพนไตรออล (1,2,3-propanetriol) [32] และมีสูตรโครงสร้างดังรูปที่ 2.10 กลีเซอรอลถูกค้นพบครั้งแรกในปี ค.ศ. 1779 โดย ซีลี (Scheele) พบว่ากลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมของปฏิกิริยาการผลิตสบู่ระหว่างน้ำมันมะกอกกับออกไซด์ของตะกั่ว (PbO) [33] ต่อมาในปี ค.ศ. 1813 เชฟรูล (Chevreul) ได้พบว่ากลีเซอรอลเป็นส่วนประกอบในไขมันซึ่งอยู่ในรูปของกลีเซอรอลเอสเทอร์ของกรดไขมันจึงเรียกว่า กลีเซอรอล โดยกลีเซอรอลถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมครั้งแรกเมื่อปี ค.ศ. 1866 โดย อัลเฟรด โนเบล (Alfred Noble) ซึ่งได้นำกลีเซอรอลมาใช้ในการผลิตระเบิดไดนาไมต์หรือไนโตรกลีเซอริน (Nitroglycerine) ต่อมาช่วงปลายปี ค.ศ. 1930 ฟาร์เบน (Farben) ได้สังเคราะห์และพัฒนาไกลีเซอรอลโดยใช้โพรเพน (Propane) เป็นสารตั้งต้น นับตั้งแต่ปี ค.ศ. 1980 จนถึงปัจจุบันการผลิตกลีเซอรอลส่วนใหญ่ได้จากการแตกตัวของน้ำมันที่ได้จากธรรมชาติมากถึง

ร้อยละ 75 และสังเคราะห์จากโพรเพนร้อยละ 25 กลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีการนำไปใช้อย่างกว้างขวางในอุตสาหกรรม เช่น ใช้เป็นสารรักษาความชื้น ใช้เป็นตัวเพิ่มสภาพพลาสติก (Plasticizer) ชนิดที่ช่วยเก็บรักษาความอ่อนนุ่มและความเหนียว ใช้เป็นสารอิมัลชันและสารเพิ่มความคงตัวในผลิตภัณฑ์ประเภทมากรีน น้ำสัดและลูกกวาด ใช้รักษาความชื้นให้กับยาสูบและเป็นส่วนผสมในไส้กรองทำให้บุหรี่ติดไฟช้า ใช้เป็นส่วนผสมของยาหลายชนิด ใช้ผสมในเครื่องสำอางประเภทครีมและโลชั่นเพื่อทำให้ผิวนุ่มและชุ่มชื้น ใช้ป้องกันไม่ให้ยาสีฟันแห้งแข็งตัวในหลอด ใช้ห่อเนื้อและทำกระดาษชนิดพิเศษ ใช้เป็นสารหล่อลื่นเนื่องจากมีความเหนียวสูงและไม่เป็นของแข็งที่อุณหภูมิต่ำ ใช้เป็นสารประกอบซีเมน สารอิมัลซีไฟเออร์ในยางรถถนน เซรามิกและแก้ว เป็นต้น [34, 35]



รูปที่ 2.10 โครงสร้างโมเลกุลของกลีเซอรอล [32]

2.5.1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอล

สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของกลีเซอรอลแสดงในตารางที่ 2.4 พบว่ากลีเซอรอลมีลักษณะเป็นของเหลว ไม่มีสี ไม่มีกลิ่น ไม่มีพิษ มีความเหนียวสูง โมเลกุลของกลีเซอรอลประกอบด้วยพันธะไฮโดรเจนและมีหมู่ไฮดรอกซิล ($-OH$) 3 หมู่มารวมกัน จึงทำให้กลีเซอรอลมีความชอบน้ำ (Hydrophilic) และสามารถละลายได้ดีในน้ำ [36, 37] นอกจากนี้ยังสามารถละลายได้ในตัวทำละลายหลายชนิด เช่น เมทานอล เอทานอล ไอโซเมอร์ของโพรพานอล บิวทานอล เพนทานอล เอทิลีนไกลคอล โพรพิลีนไกลคอล ไตรเมทิลีนไกลคอล ฟีนอลไกลคอล มอนอเมทิลอีเทอร์ โพรเพนไดออลเอมีน ไดเอทิลอีเทอร์ เอทิลเอสเทอร์ไดออกเซนและสารประกอบที่เป็นเฮเทอร์โรไซคลิกที่ประกอบด้วยอะตอมของไนโตรเจนวงแหวน เช่น ไพรีดีน ควิโนลีน นอกจากนี้กลีเซอรอลยังสามารถละลายในแอสिटอนได้ประมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และเกิดการบวมตัวในตัวทำละลายที่มีคลอรีนเป็นองค์ประกอบ (Chlorinated solvent) เช่น คลอโรฟอร์ม [35] แต่จะไม่สามารถละลายได้ในไฮโดรคาร์บอน น้ำมันพืชและสัตว์ แอลกอฮอล์ที่มีโซ่ยาวและตัวทำละลายจำพวกเฮโลเจน เนื่องจากกลีเซอรอลละลายได้ในสารอินทรีย์หลายประเภท จึงถูกนำมาใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับอุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น อุตสาหกรรมยา อาหารและเครื่องสำอาง เป็นต้น กลีเซอรอลสามารถทนความร้อนได้ถึง 275 องศาเซลเซียสโดยไม่เกิดอะโครลีน ในทางกลับกันในภาวะที่เป็นกรดเล็กน้อยพบว่าที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียสจะสามารถเกิดอะโครลีนได้ ดังนั้นปฏิกิริยาของกลีเซอรอลจึงควรทำในภาวะที่เป็น

กลางหรือเป็นเบสที่อุณหภูมิห้อง กลีเซอรอลจะดูดความชื้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากมีความดันไอต่ำและไม่เกิดการระเหยที่อุณหภูมิปกติ นอกจากนี้กลีเซอรอลยังสามารถเกิดออกซิไดซ์กับโลหะ เหล็ก ทองแดงได้ง่าย เนื่องจากเกลือที่มีอยู่ในโลหะสามารถเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ โดยที่อะตอมคาร์บอนด้านนอกจะถูกออกซิไดส์เป็นหมู่คาร์บอกซิลและอะตอมคาร์บอนตรงกลางจะเกิดเป็นหมู่คาร์บอนิล [38]

ตารางที่ 2.4 สมบัติทั่วไปของกลีเซอรอล

สมบัติ	ค่าคงที่
มวลโมเลกุล	92.09 กรัมต่อโมล
ความหนาแน่น	1.26 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
จุดหลอมเหลว	18 องศาเซลเซียส
จุดเดือด ที่ 101.3 กิโลพาสคัล	290 องศาเซลเซียส
จุดวาบไฟ	160 องศาเซลเซียส (ระบบปิด)
	170 องศาเซลเซียส (ระบบเปิด)
ความหนืด	1.41 พาสคัลวินาที
ความเป็นกรด-ด่าง (pH)	5 ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส
ความกว้างจำเพาะ	1.26
สถานะและสี	ของเหลว ไม่มีสี
ค่าดัชนีหักเหแสง	1.47

2.5.2 การสังเคราะห์กลีเซอรอล

ในปัจจุบันกลีเซอรอลสามารถสังเคราะห์ได้จากการเกิดปฏิกิริยา 3 ปฏิกิริยาหลักๆ ได้แก่ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์จากการผลิตสบู่และปฏิกิริยาการแตกตัวของไขมันหรือน้ำมันพืชด้วยน้ำ

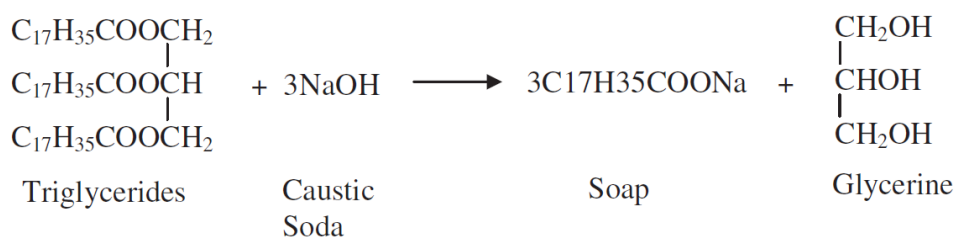
2.5.2.1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ปัจจุบันกลีเซอรอลผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นหลักดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น ซึ่งในกระบวนการจะมีกลีเซอรอลดิบเกิดขึ้นประมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักและจะแยกชั้นกับไบโอดีเซล กลีเซอรอลที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะมีความบริสุทธิ์ที่ประมาณ

ร้อยละ 80 เนื่องจากมีองค์ประกอบของเกลือและแอลกอฮอล์ส่วนเกินในปริมาณมาก ขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิต [32, 33]

2.5.2.2 ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน

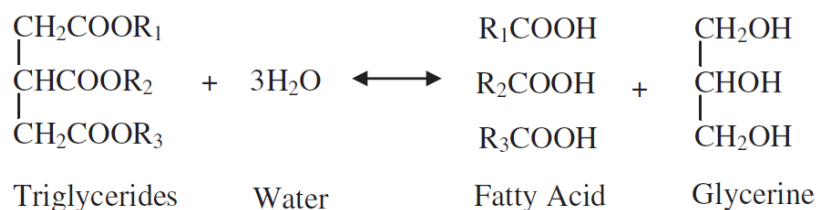
กลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ในกระบวนการสะพอนิฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาการย่อยสลายไขมันและไตรกลีเซอไรด์ ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สองชนิด ได้แก่ เกลือโซเดียมของกรดไขมันหรือที่เรียกทั่วไปว่าสบู่และกลีเซอรอล ดังรูปที่ 2.11 [33] ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันนี้เป็นปฏิกิริยาพื้นฐานของอุตสาหกรรมการผลิตสบู่ของไขมันและน้ำมันในเชิงพาณิชย์ ซึ่งจะทำให้มีกลีเซอรอลเกิดขึ้นในกระบวนการประมาณร้อยละ 10 ของปริมาณของสบู่ที่เกิดขึ้น ดังนั้นแนวทางหนึ่งที่น่าจะเป็นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการผลิตสบู่ในปริมาณมาก คือ การแยกกลีเซอรอลและทำให้บริสุทธิ์ รวมถึงการเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอล [32, 33] ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน เริ่มจากเบสสามโมเลกุลจะเข้าทำลายพันธะเอสเทอร์ในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์หนึ่งโมเลกุลแล้วเกิดเป็นสบู่จำนวนสามโมเลกุลและกลีเซอรอลอีกหนึ่งโมเลกุล



รูปที่ 2.11 ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และโซเดียมไฮดรอกไซด์ [33]

2.5.2.3 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส

การผลิตกลีเซอรอลผ่านปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสมีความคล้ายคลึงกับปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน แต่ไขมันหรือน้ำมันจะทำปฏิกิริยากับน้ำเกิดเป็นกรดไขมันและกลีเซอรอล ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ถูกไฮโดรไลซ์ด้วยไอน้ำสามโมเลกุล เกิดเป็นกรดไขมันอิสระจำนวนสามโมเลกุลและกลีเซอรอลหนึ่งโมเลกุล แสดงไว้ในรูปที่ 2.12 ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสจะมีเฟสเบาที่ประกอบด้วยกรดไขมันและเฟสหนักซึ่งประกอบด้วยกลีเซอรอลและสิ่งสกปรกต่างๆ [32] โดยผลิตภัณฑ์เฟสหนักที่มีกลีเซอรอลในปริมาณมากจะถูกเรียกว่า น้ำหวาน (Sweet water) ซึ่งจะต้องมีการดึงออกจากกระบวนการอย่างต่อเนื่องเพื่อให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปด้านหน้ามากขึ้น [32, 33] กลีเซอรอลที่ได้จากการเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวจะมีส่วนผสมของกลีเซอรอล น้ำ และสิ่งสกปรกต่างๆ เช่น กรดไขมันอิสระ ดังนั้นความต้องการกลีเซอรอลที่มีความบริสุทธิ์สูงจึงจำเป็นต้องขจัดสิ่งสกปรกออกจากสารละลายผ่านการทำให้บริสุทธิ์



รูปที่ 2.12 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์ [33]

2.5.3 กลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตต่างๆ

กลีเซอรอลดิบเป็นผลพลอยได้ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน รวมถึงปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ โดยกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตดังกล่าวมีสีน้ำตาลเข้มและมีสถานะกึ่งแข็งกึ่งเหลว เนื่องจากมีตัวเร่งปฏิกิริยา แอลกอฮอล์ส่วนเกิน เถ้า น้ำ เกลือ กรดไขมันอิสระรวมทั้งสิ่งเจือปนที่เป็นสารอินทรีย์ปนอยู่ ซึ่งชนิดและปริมาณของสิ่งเจือปนเหล่านี้จะขึ้นอยู่กับกระบวนการที่ใช้ในการผลิต ดังแสดงในตารางที่ 2.5 นอกจากนี้ยังส่งผลต่อสมบัติพื้นฐานของกลีเซอรอลดิบอีกด้วย อย่างไรก็ตามปริมาณและองค์ประกอบต่างๆ ในกลีเซอรอลดิบจากแต่ละโรงงานย่อมแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับชนิดของสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะและกระบวนการที่ใช้ในการผลิต โดยพบว่าองค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลประกอบด้วย กลีเซอรอลร้อยละ 70 ถึง 88 และสิ่งเจือปน ได้แก่ แอลกอฮอล์น้อยกว่าร้อยละ 1 เกลือร้อยละ 5 ถึง 15 น้ำร้อยละ 5 ถึง 15 และสารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล (Non-glycerol organic material) ร้อยละ 1 ถึง 5 โดยน้ำหนัก จึงทำให้กลีเซอรอลสามารถนำไปประยุกต์ใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนได้ [32] อย่างไรก็ตามคุณภาพและกำลังการผลิตของกลีเซอรอลดิบในอุตสาหกรรมไบโอดีเซลและอุตสาหกรรมการผลิตสบู่มีมากกว่าความต้องการของตลาด ส่งผลให้ราคาของกลีเซอรอลลดลงอย่างต่อเนื่อง ดังนั้นการทำให้กลีเซอรอลมีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นโดยการผ่านกระบวนการต่างๆ จึงเป็นอีกวิธีที่จะช่วยลดปริมาณการสะสมของกลีเซอรอลในอุตสาหกรรม อีกทั้งยังช่วยเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลในตลาดได้อีกด้วย โดยกลีเซอรอลจากกระบวนการผลิตสามารถทำให้บริสุทธิ์ด้วยการกลั่นแบบสุญญากาศ (Vacuum distillation) และการระเหย (Evaporation) เพื่อแยกเมทานอลและน้ำ การทำให้เกิดความเป็นกรด (Acidulation) เพื่อแยกกรดไขมัน การเกิดปฏิกิริยาสะเทิน (Neutralization) เพื่อให้เป็นกลาง [32, 33]

ตารางที่ 2.5 องค์ประกอบในกลีเซอรอลดิบที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน สะพอนิฟิเคชันและไฮโดรไลซิส [33]

องค์ประกอบ	ทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (%)	สะพอนิฟิเคชัน (%)	ไฮโดรไลซิส (%)
กลีเซอรอล	75.0	83.0-84.0	88.0-90.0
เถ่า	10.0	8.8-9.5	0.7-1.0
น้ำ	10.0	6.0-7.0	8.0-9.0
สารอินทรีย์ที่ไม่ใช่กลีเซอรอล	5.0	3.0-4.0	0.7-1.0
ไตรเมทิลีน ไกลคอล (Trimethylene glycol)	1.0	0.1	0.2

2.6 การผลิตและตลาดของไบโอดีเซลและกลีเซอรอลทั่วโลก

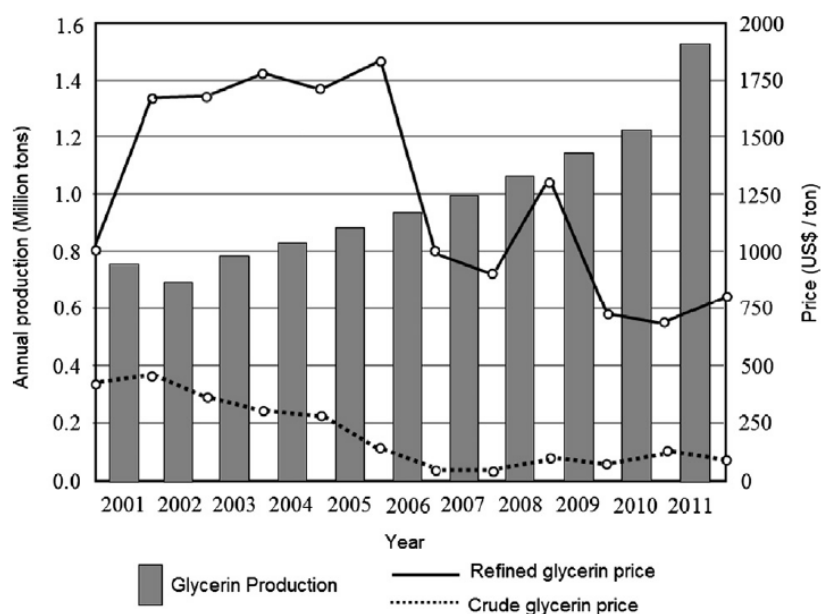
การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศโลกและเสถียรภาพด้านพลังงาน รวมทั้งราคาน้ำมันดิบที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ผู้คนหันมาให้ความสนใจที่จะพัฒนาพลังงานหมุนเวียนเพิ่มมากขึ้น [32] ส่งผลให้ความต้องการไบโอดีเซลซึ่งเป็นพลังงานทางเลือกที่สามารถผลิตได้จากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียนเพิ่มสูงขึ้น โดยเฉพาะสหภาพยุโรปได้เริ่มการผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมมาตั้งแต่ปี ค.ศ. 1992 ซึ่งเป็นเวลากว่า 25 ปีมาแล้วที่ไบโอดีเซลได้พิสูจน์ว่าสามารถนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนให้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้ ในปี ค.ศ. 2003 อุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลทั้งในสหภาพยุโรปและสหรัฐอเมริกามีการเติบโตอย่างเห็นได้ชัด โดยสหภาพยุโรปเป็นผู้ผลิตไบโอดีเซลรายใหญ่ที่สุดและมีกำลังการผลิตไบโอดีเซลมากถึงร้อยละ 82 ของโลก รองลงมาคือ สหรัฐอเมริกา บราซิลและประเทศอื่นตามลำดับ ในปี ค.ศ. 2006 ทั่วโลกมีการผลิตไบโอดีเซลมากถึง 10 ล้านลูกบาศก์เมตร ซึ่งผลิตจากสหภาพยุโรปประมาณ 5 ล้านตัน โดยเพิ่มขึ้นจากการผลิตในปี ค.ศ. 2000 มากถึงร้อยละ 28 บ่งชี้ว่าสหภาพยุโรปมีการเติบโตของอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลอย่างเห็นได้ชัด นอกจากนี้การผลิตไบโอดีเซลในปี ค.ศ. 2008 ประมาณ 10.8 ล้านตันโดยมีการผลิตจากสหภาพยุโรปร้อยละ 60 สหรัฐอเมริการ้อยละ 20 และผู้ผลิตรายอื่นร้อยละ 20 แสดงให้เห็นว่าแนวโน้มการเติบโตของอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลเพิ่มสูงขึ้นและได้รับความสนใจในประเทศอื่นๆเพิ่มมากขึ้น ซึ่งในปี ค.ศ. 2009 สหภาพยุโรปรายงานการผลิตไบโอดีเซลได้ 20.9 ล้านตัน โดยประเทศฝรั่งเศสและเยอรมนีผลิตได้มากกว่า 7.7 ล้านตัน [32] อย่างไรก็ตามในปี ค.ศ. 2016 พบว่ากำลังการผลิตไบโอดีเซลทั่วโลกมีมากถึง 30.8 ล้านลูกบาศก์เมตร ซึ่งเพิ่มขึ้นจากในปี ค.ศ. 2015 ถึงร้อยละ 7.5 โดยประเทศที่มีการผลิตมากที่สุดคือ สหภาพยุโรปร้อยละ 40 รองลงมาคือ สหรัฐอเมริการ้อยละ 18 บราซิลร้อยละ 12 เยอรมนีร้อยละ 3 อินโดนีเซียร้อยละ 3 และอาร์เจนตินาร้อยละ 3

ตามลำดับ [39] นอกจากนี้ยังได้มีการคาดการณ์ว่ากำลังการผลิตไบโอดีเซลในอนาคตจะเพิ่มขึ้นเป็น 41 ล้านลูกบาศก์เมตร ในปี ค.ศ. 2022 เพิ่มขึ้นจากในปี ค.ศ. 2016 ร้อยละ 4.5 โดยที่สหภาพยุโรปจะเป็นผู้ผลิตและเป็นผู้ค้ารายหลัก ส่วนประเทศอื่นๆ เช่น สหรัฐอเมริกา บราซิล อาร์เจนตินา อินโดนีเซีย และไทย จะยังคงเป็นผู้นำในตลาดไบโอดีเซลต่อไป [40]

จากการเติบโตของอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลในประเทศต่างๆ ส่งผลทำให้กลีเซอรอลดิบซึ่งเป็นผลพลอยได้ของการผลิตไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นตามไปด้วย ดังรูปที่ 2.14 โดยจะเห็นว่าตั้งแต่ปี ค.ศ. 2001 ถึง 2011 การผลิตกลีเซอรอลทั่วโลกเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องและมีรายงานฉบับหนึ่งกล่าวว่าการผลิตกลีเซอรอลจากทั่วโลกจะเพิ่มขึ้นถึง 2 ล้านตันในปี 2015 [33] ซึ่งมีการคาดการณ์ว่าในปี ค.ศ. 2025 จะเพิ่มขึ้นร้อยละ 3.5 ต่อปี โดยทวีปเอเชียเป็นผู้ผลิตกลีเซอรอลรายใหญ่ที่สุดในโลกและมีการผลิตกลีเซอรอลมากกว่าร้อยละ 44 ขณะที่ยุโรปตะวันตกมีการผลิตกลีเซอรอลร้อยละ 35 โดยในปี ค.ศ. 2002 ทั่วโลกมีการบริโภคกลีเซอรอลดิบประมาณ 750,000 ตัน ในขณะที่ปี ค.ศ. 2009 สหรัฐอเมริกามีการผลิตกลีเซอรอลสูงถึง 194,000 ตัน ซึ่งพบว่าในปี ค.ศ. 2007 ทวีปเอเชียเป็นผู้นำเข้ากลีเซอรอลบริสุทธิ์รายใหญ่ที่สุด โดยมีการนำเข้ากลีเซอรอลมากถึงร้อยละ 25 ของการนำเข้ากลีเซอรอลทั่วโลก ในขณะที่ยุโรปเป็นผู้นำเข้ากลีเซอรอลเป็นอันดับสองและอเมริกาเหนือเป็นประเทศผู้นำเข้ารายใหญ่อันดับสาม โดยทั่วไปแล้วสหภาพยุโรปจะนำเข้าทั้งกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์จากประเทศในแถบเอเชีย ส่วนสหรัฐอเมริกาเป็นผู้นำเข้ากลีเซอรอลจากอินโดนีเซีย มาเลเซีย อาร์เจนตินาและยุโรป จากข้อมูลดังกล่าวชี้ให้เห็นว่าเอเชียมีการส่งออกกลีเซอรอลทั้งในตลาดระดับภูมิภาคและระดับโลก โดยยุโรปยังเป็นตลาดส่งออกสำคัญอีกแห่งหนึ่ง เนื่องจากกลีเซอรอลยังนำไปใช้เป็นส่วนผสมสำคัญในการผลิตยาหลายชนิด เช่น ยาเฉพาะสำหรับรักษาโรคผิวหนัง ยารักษาแผลไฟลวก สำหรับตลาดเอเชียตะวันออกเฉียงใต้เองนั้นก็นับเป็นตลาดส่งออกที่น่าสนใจไม่แพ้กัน เนื่องจากมีอัตราการเติบโตของการนำเข้าเครื่องสำอางและสินค้าอุปโภคบริโภคจากกลีเซอรอลมากขึ้น ประกอบกับการขยายตัวทางเศรษฐกิจที่สูงขึ้น ตลอดจนการตระหนักถึงการใช้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมที่เริ่มเข้ามาในเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนผสมของกลีเซอรอลมีแนวโน้มจะตลาดได้มากขึ้น [32]

ทั้งนี้มีการคาดการณ์ว่าในช่วงปี ค.ศ. 2007 ถึง 2015 การผลิตกลีเซอรอลทั่วโลกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นร้อยละ 11 ถึง 13 เพื่อตอบสนองความต้องการกลีเซอรอลที่เพิ่มสูงขึ้นในภูมิภาคต่างๆ ทั้งในรูปแบบกลีเซอรอลบริสุทธิ์และผลิตภัณฑ์แปรรูปที่ใช้กลีเซอรอลเป็นส่วนผสมในการผลิต [32] โดยเอเชียยังคงเป็นผู้ผลิตและส่งออกรายใหญ่ที่สุดในโลก ทั้งนี้จีนเป็นตลาดส่งออกสำคัญมีส่วนการนำเข้ากลีเซอรอลสูงเป็นอันดับ 1 ของโลกและมีการนำเข้าจากเอเชียตะวันออกเฉียงใต้มากถึงร้อยละ 50 เนื่องจากการมีสภาพภูมิอากาศและดินที่ไม่เหมาะสม ทำให้จีนไม่สามารถผลิตปาล์มน้ำมัน

เองได้ นอกจากนี้จีนยังเป็นฐานการผลิตของอุตสาหกรรมต่อเนื่องที่สำคัญหลายประเภท เช่น เครื่องสำอางหรือสินค้าอุปโภคบริโภคต่างๆ ทำให้มีความต้องการกลีเซอรอลในภาคอุตสาหกรรม สูงขึ้นอย่างรวดเร็ว นอกเหนือจากอุตสาหกรรมการผลิตดังกล่าวแล้ว จีนยังใช้กลีเซอรอลเป็นวัตถุดิบ ในการผลิตอีพิคลอโรไฮดริน (*Epichlorohydrin*) ซึ่งใช้ในการผลิตอีพอกซีเรซิน สารเคลือบผิวชิ้นส่วน รถยนต์ และอิเล็กทรอนิกส์ทดแทนการใช้โพรพิลีนและคลอรีน ทำให้ช่วยลดปริมาณการใช้น้ำ และ ลดของเสียจากกากตะกอนคลอรีน ทำให้ต้นทุนการผลิตต่ำกว่าการใช้โพรพิลีนและคลอรีน [32, 33]



รูปที่ 2.13 แสดงการผลิตและราคากลิเซอรอลทั่วโลก [32]

อย่างไรก็ตามตลาดกลีเซอรอลทั่วโลกยังเป็นลักษณะที่คาดเดาไม่ได้และมีความซับซ้อน เนื่องจากความผันผวนของราคากลิเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ ดังแสดงในรูปที่ 2.13 รวมทั้งภาวะเศรษฐกิจระดับมหภาคที่ตกต่ำ จึงส่งผลให้เกิดการถดถอยของภาวะเศรษฐกิจในหลายภูมิภาค และส่งผลกระทบต่ออุตสาหกรรมการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอล เห็นได้จากการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลของอุตสาหกรรมต่างๆ ในปี ค.ศ. 2005 ถึง 2008 เริ่มลดลง ทำให้ความต้องการกลีเซอรอลดิบในตลาดลดลงด้วย จึงเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้ราคาของกลีเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ลดลงอย่างต่อเนื่องและก่อให้เกิดการสะสมของกลีเซอรอลดิบในอุตสาหกรรมเพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้ กลีเซอรอลส่วนใหญ่ในตลาดเป็นกลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งการเติบโตของอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลจะขึ้นกับราคาและการใช้ประโยชน์ของกลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้ของไบโอดีเซลด้วย ดังนั้นความผันผวนของตลาดกลีเซอรอลจึงส่งผลกระทบต่ออุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลให้เกิดความผันผวนและทำให้มี

กำลังการผลิตไบโอดีเซลในปี ค.ศ. 2013 ลดลงร้อยละ 25 นอกจากนี้การลดลงของราคากลิเซอรอลในตลาด ยังเป็นสาเหตุให้ผู้ผลิตเลือกที่จะทิ้งกลีเซอรอลในรูปของของเสียจากกระบวนการ ก่อให้เกิดการสะสมของกลีเซอรอลดิบในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล อย่างไรก็ตาม ในปี ค.ศ. 2011 ถึง 2012 ตลาดกลีเซอรอลเริ่มฟื้นตัวและรักษาอัตราการเติบโตในปีต่อไป นอกจากนี้การเพิ่มมูลค่าให้กับกลีเซอรอลเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมที่หลากหลายมากยิ่งขึ้น จึงเป็นแนวทางที่จะช่วยเพิ่มความต้องการกลีเซอรอลในระยะใกล้ และในปี ค.ศ. 2016 กลีเซอรอลจะเป็นที่ยอมรับในการใช้งานต่างๆ ในจีน ร้อยละ 27 สำหรับประเทศไทยมีอัตราการเติบโตของการส่งออกกลีเซอรอลที่สูงขึ้นเนื่องจากการผลิตอีพิกลอโรไฮดริน นอกจากนี้ยังพบว่าทั้งอินโดนีเซียและมาเลเซียมีอัตราการเติบโตของตลาดกลีเซอรอลที่สูงขึ้น ทำให้การบริโภคกลีเซอรอลในเอเชียเพิ่มขึ้นอย่างมากถึงร้อยละ 45 ของปริมาณกลีเซอรอลทั่วโลกในปี ค.ศ. 2016 [32]

2.6.1 ราคากลิเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ทั่วโลก

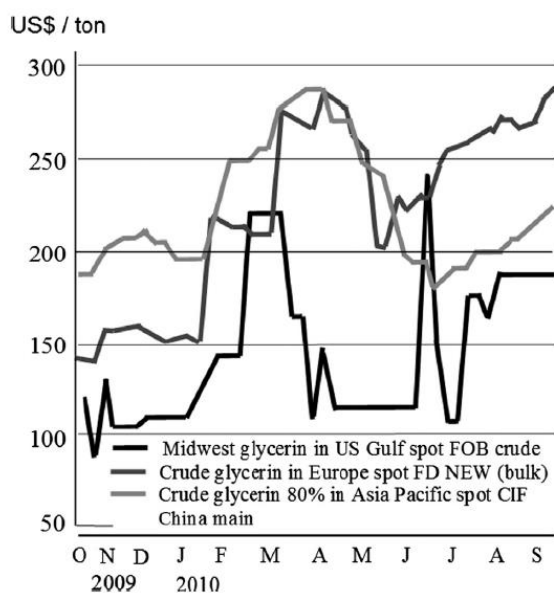
นับตั้งแต่ปี ค.ศ. 1970 จนถึงปี ค.ศ. 2004 ราคาของกลีเซอรอลบริสุทธิ์คงที่อยู่ระหว่าง 1,200 ถึง 1,800 เหรียญสหรัฐฯต่อตัน โดยราคาของกลีเซอรอลมีแนวโน้มเป็นไปตามตลาดปิโตรเคมี ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาพบว่านโยบายการสนับสนุนการผลิตไบโอดีเซลจากทั้งในยุโรปและสหรัฐอเมริกา ส่งผลต่อภาวะการผลิตและการตลาดของกลีเซอรอลอย่างมาก นอกจากนี้ตลาดกลีเซอรอลในยุโรป ซึ่งเป็นตลาดหลักยังมีการเปลี่ยนแปลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งมีบทบาทสำคัญในการกำหนดราคากลางของกลีเซอรอลทั่วโลก โดยพบว่าในปี ค.ศ. 2013 กลีเซอรอลบริสุทธิ์มีราคาประมาณ 1,200 เหรียญสหรัฐฯต่อตัน แต่ในปี ค.ศ. 2005 ถึง 2006 กลับพบว่ากลีเซอรอลบริสุทธิ์มีราคาลดลงอย่างต่อเนื่อง และลดลงถึง 600 เหรียญสหรัฐฯต่อตัน ในปี ค.ศ. 2010 ทั้งนี้เนื่องจากการเติบโตของอุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล ทำให้ปริมาณกลีเซอรอลที่เข้าสู่ตลาดเพิ่มมากขึ้น ขณะที่ตลาดมีความต้องการที่ค่อนข้างคงที่จึงส่งผลให้กลีเซอรอลเกิดภาวะล้นตลาด ทำให้ราคาของกลีเซอรอลลดลงอย่างมากและมีแนวโน้มลดลงเรื่อยๆ ในปี ค.ศ. 2005 พบว่าราคากลิเซอรอลที่มีเสถียรภาพเริ่มเข้าสู่ภาวะถดถอย ซึ่งภาวะดังกล่าวก็ส่งผลต่อราคาของกลีเซอรอลดิบ โดยในปี 2006 ราคากลิเซอรอลดิบ (กลีเซอรอล ร้อยละ 80) มีราคา 145 เหรียญสหรัฐฯต่อตันและเพิ่มขึ้นเป็น 175 เหรียญสหรัฐฯต่อตันในปี ค.ศ. 2008 [32]

รูปที่ 2.14 และ 2.15 แสดงให้เห็นถึงสถิติราคากลิเซอรอลดิบและกลีเซอรอลบริสุทธิ์ พบว่ากลีเซอรอลเป็นสินค้าที่ราคามีความผันผวนสูง [32] อย่างไรก็ตามในปี ค.ศ. 2007 อุตสาหกรรมการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลได้ผลักดันให้ราคากลิเซอรอลเพิ่มขึ้นมาอยู่ที่ 132 ถึง 220 เหรียญสหรัฐฯต่อตันและมีแนวโน้มของราคาอยู่ในช่วง 440 ถึง 660 เหรียญสหรัฐฯต่อตันขึ้นอยู่กับคุณภาพและความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอล แม้ว่าจะมีการใช้กลีเซอรอลในอุตสาหกรรมต่างๆ เพื่อช่วยในการบริโภค

กลีเซอรอลในปริมาณมากขึ้น แต่ปัจจัยด้านอุปสงค์และอุปทานยังคงเป็นปัจจัยหลักในการกำหนดราคาของกลีเซอรอล โดยในเดือนมกราคมปี ค.ศ. 2010 พบว่าราคาของกลีเซอรอลดิบในตลาดสหรัฐอเมริกาอยู่ที่ 110 เหรียญสหรัฐฯ ต่อตันและมีการเปลี่ยนแปลงเป็น 330 เหรียญสหรัฐฯ ต่อตันในเดือนธันวาคมปี ค.ศ. 2010 และปลายปี ค.ศ. 2010 ได้มีการคาดการณ์ราคากลีเซอรอลในตลาดสหรัฐอเมริกาจะอยู่ที่ 220 เหรียญสหรัฐฯ ต่อตัน เนื่องจากตลาดในเอเชียและยุโรปมีราคาที่ต่ำกว่าสหรัฐอเมริกา โดยในวันออกเสียงเหนือของยุโรปกลีเซอรอลที่มาจากพืชในท้องถิ่นถูกประเมินไว้ว่าจะมีราคาประมาณ 462 ถึง 506 เหรียญสหรัฐฯ ต่อตัน ส่วนในเอเชียกลีเซอรอลที่มาจากพืชมีการประเมินราคาไว้ที่ 506 ถึง 550 เหรียญสหรัฐฯ ต่อตัน (รวมทั้งต้นทุนและค่าขนส่ง) ในเดือนพฤศจิกายนปี ค.ศ. 2012 กลีเซอรอลจากน้ำมันพืชมีราคาอยู่ที่ 925 ถึง 1080 เหรียญสหรัฐฯ ต่อตัน และราคาของกลีเซอรอลจากไขมันสัตว์ระหว่าง 892 ถึง 1,069 เหรียญสหรัฐฯ ต่อตัน ในขณะที่ราคาของกลีเซอรอลเกรดเภสัชกรรมได้ประเมินราคาไว้ที่ 1,410 ถึง 1,565 เหรียญสหรัฐฯ ต่อตัน ส่วนในยุโรปกลีเซอรอลจากน้ำมันพืชมีราคาเพิ่มขึ้นมาอยู่ระหว่าง 974 ถึง 1,050 เหรียญสหรัฐฯ ต่อตันและกลีเซอรอลจากไขมันสัตว์มีราคาอยู่ที่ 860 ถึง 924 เหรียญสหรัฐฯ ต่อตัน ซึ่งจะมีความแตกต่างกับราคาของกลีเซอรอลดิบโดยพบว่าในปี ค.ศ. 2011 ถึง 2012 กลีเซอรอลดิบมีราคาตกลงลงอย่างเนื่องจากราคาระหว่าง 380 ถึง 450 เหรียญสหรัฐฯ ต่อตันใน เป็น 355 ถึง 370 เหรียญสหรัฐฯ ต่อตัน ในขณะที่ราคาของกลีเซอรอลดิบที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซลยังคงอยู่ที่ 44 เหรียญสหรัฐฯ ต่อตัน ส่งผลให้ผู้ผลิตหันมาแก้ไขปัญหาด้วยลดกำลังการผลิตกลีเซอรอลให้บริษัท เนื่องจากกระบวนการผลิตกลีเซอรอลให้บริษัทเป็นกระบวนการที่ค่อนข้างซับซ้อนและใช้ต้นทุนที่สูง จึงไม่คุ้มทุนกับราคาของกลีเซอรอลในตลาดที่กำลังลดลงเรื่อยๆ และผู้ผลิตไบโอดีเซลหลายรายเลือกที่จะจัดเก็บกลีเซอรอลดิบไว้รอตลาดที่ดีขึ้น ดังนั้นจึงจำเป็นต้องมีการคิดค้น วิจัย และพัฒนากระบวนการแปรรูปกลีเซอรอลดิบให้กลายเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์มากขึ้น รวมทั้งลดปริมาณการผลิตกลีเซอรอลดิบในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเพื่อรองรับปัญหาการสะสมของกลีเซอรอลที่จะเพิ่มขึ้นในอนาคต [32, 33]



รูปที่ 2.14 สถิติราคากลีเซอรอลที่บริษัทรีร้อยละ 99.5 [32]



รูปที่ 2.15 ความผันผวนของราคากลิเซอรอลดิบในตลาดโลก [32]

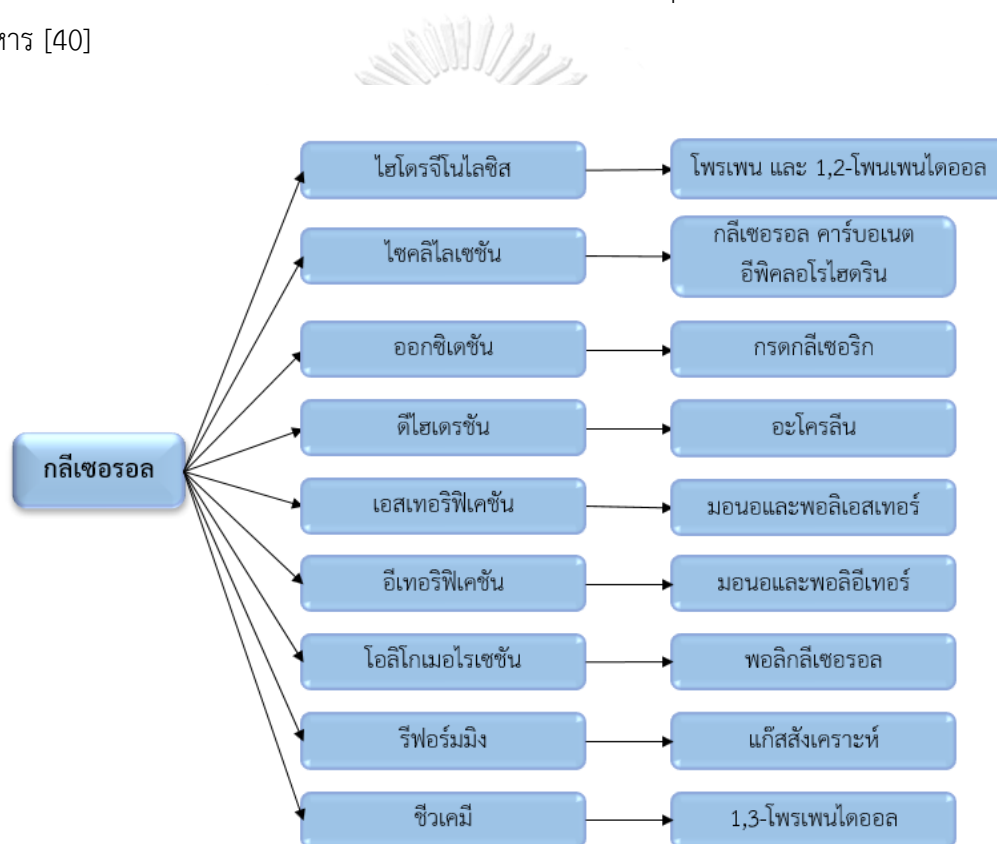
2.6.2 สถานการณ์กลีเซอรอลในประเทศไทย

กลีเซอรอลถือเป็นเคมีภัณฑ์จากธรรมชาติประเภทหนึ่งที่น่าสนใจอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน โดยเฉพาะในอุตสาหกรรมการผลิตเครื่องสำอาง สินค้าอุปโภคบริโภค อาหาร และยา เคมีภัณฑ์ประเภทนี้เป็นผลพลอยได้ที่มาจากการผลิตไบโอดีเซลของปาล์มน้ำมันเป็นหลัก รองลงมาคือน้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันมะพร้าว และไขมันจากสัตว์ ทั้งนี้กลีเซอรอลเป็นเคมีภัณฑ์ที่ไม่มีพิษและมีสมบัติให้ความชุ่มชื้นคล้ายกับมอยส์เจอร์ไรเซอร์ ดังนั้นจึงนิยมนำไปเป็นวัตถุดิบหลักในการทำสบู่ ยา สระผม ครีมบำรุง เครื่องสำอาง เป็นต้น โดยความต้องการกลีเซอรอลทั่วโลกมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องราวร้อยละ 11 ถึง 13 ทั้งในรูปแบบกลีเซอรินบริสุทธิ์และผลิตภัณฑ์แปรรูปที่ใช้กลีเซอรอลเป็นส่วนผสมในการผลิต สำหรับประเทศไทยมีการส่งออกกลีเซอรอลประมาณ 33 ล้านลิตร ในปี ค.ศ. 2015 ซึ่งไทยเป็นผู้ส่งออกกลีเซอรอลเป็นอันดับสองของเอเชียตะวันออกเฉียงใต้รองจากอินโดนีเซีย โดยปัจจุบันอินโดนีเซียมีการส่งออกกลีเซอรอลบริสุทธิ์มากถึง 180 ล้านลิตรต่อปี สูงเป็นอันดับ 2 ของโลก เนื่องจากอินโดนีเซียมีความแข็งแกร่งอย่างมากในอุตสาหกรรมต้นน้ำอย่างการปลูกปาล์มน้ำมัน แต่ยังไม่ค่อยมีความพร้อมในการนำกลีเซอรอลไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์รูปแบบต่างๆ ที่มีมูลค่าเพิ่มสูงขึ้น ทำให้ต้องส่งออกกลีเซอรินบริสุทธิ์เป็นหลัก ในขณะที่ไทยมีความแข็งแกร่งของอุตสาหกรรมทั้งในแง่การปลูกปาล์มน้ำมันและการเพิ่มมูลค่าให้แก่กลีเซอรอลได้อย่างหลากหลายด้วยการนำไปแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์รูปแบบต่างๆ โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการแปรรูปกลีเซอรอลมีมูลค่าสูงกว่าการขายกลีเซอรอลบริสุทธิ์ถึง 7 เท่า ประกอบกับความมีชื่อเสียงและความแข็งแกร่งผลิตภัณฑ์สินค้าของไทยทำให้สามารถดึงดูดผู้ซื้อจากประเทศต่างๆ ได้ ซึ่งซื้อได้เปรียบของอุตสาหกรรมตั้งแต่ต้นน้ำถึงปลายน้ำ

ทำให้ไทยสามารถควบคุมต้นทุนการผลิตได้ตลอดทั้งสาย การผลิตและสามารถแข่งขันกับผู้ส่งออกรายใหญ่อย่างอินโดนีเซียได้ในอนาคต แต่ไทยมีข้อเสียเปรียบอินโดนีเซียในด้านต้นทุนวัตถุดิบปาล์มน้ำมันที่สูงกว่ามาก เนื่องจากมีพื้นที่ในการเพาะปลูกน้อยและผลผลิตต่อไร่ต่ำ ดังนั้นไทยจึงจำเป็นต้องหาทางแก้ไขในการเพาะปลูกปาล์มน้ำมันให้เพิ่มผลผลิตต่อไร่ในพื้นที่ที่จำกัดให้มากขึ้น ซึ่งสอดคล้องตามแผนพัฒนาพลังงานทางเลือกของไทยฉบับล่าสุด [41] ที่ตั้งเป้าหมายว่าในปี ค.ศ. 2026 จะผลิตไบโอดีเซลให้ได้ 10 ล้านลิตรต่อวัน ทำให้มีกลีเซอรอลผลิตออกมาสู่ตลาดได้มากถึง 1 ล้านลิตรต่อวัน นอกจากนี้ศูนย์วิจัยเศรษฐกิจและธุรกิจของธนาคารประเทศไทยคาดการณ์ว่าในอนาคตไทยมีโอกาสสูงที่จะเป็นผู้ส่งออกกลีเซอรอลบริสุทธิ์รายหลัก รวมทั้งการแปรรูปกลีเซอรอลในรูปแบบผลิตภัณฑ์แบบต่างๆ เนื่องจากแผนพัฒนาพลังงานทางเลือกของไทยปีล่าสุดที่สนับสนุนให้มีการเพิ่มผลิตไบโอดีเซลและความต้องการใช้ไบโอดีเซล ทำให้มีกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการผลิตไบโอดีเซลออกสู่ตลาดในปริมาณมากขึ้น ทั้งนี้นโยบายส่งเสริมจากภาครัฐที่ผลักดันให้ไทยเป็นศูนย์กลางของอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง รวมทั้งอุตสาหกรรมต่างๆที่เกี่ยวข้องกับกลีเซอรอล จะเป็นปัจจัยสำคัญที่จะช่วยผลักดันให้ไทยก้าวเข้ามามีบทบาทสำคัญในอุตสาหกรรมนี้ในอาเซียน ทั้งการส่งออกในรูปแบบกลีเซอรอลบริสุทธิ์เพื่อใช้เป็นวัตถุดิบและกลีเซอรอลในรูปแบบผลิตภัณฑ์แปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ซึ่งช่วยสนับสนุนภาคการส่งออกของประเทศ ตลอดจนเป็นการเพิ่มรายได้และขยายตลาดให้ผู้ประกอบการไทยต่อไปในอนาคต ในช่วง 5 ปีที่ผ่านมา การนำเข้าเครื่องสำอางและสบู่ในเอเชียตะวันออกเฉียงใต้เติบโตอย่างต่อเนื่องเฉลี่ย 4 ถึง 5 ต่อปี โดยไทยเป็นผู้ส่งออกหลักและมีอัตราเติบโตเฉลี่ยราวร้อยละ 7 ต่อปี ซึ่งลาวและเมียนมามีอัตราการเติบโตของการนำเข้าสินค้าประเภทนี้จากไทยสูงที่สุดที่ร้อยละ 14 และร้อยละ 12 ตามลำดับ นับเป็นมูลค่าส่งออกรวมกันกว่า 8.3 พันล้านบาท ทั้งนี้การขยายตัวทางเศรษฐกิจของลาวและเมียนมาทำให้ผู้บริโภคในประเทศมีรายได้สูงขึ้นส่งผลให้มีความต้องการสินค้าประเภทนี้สูงขึ้นตามมา ในขณะที่ฟิลิปปินส์ซึ่งเป็นตลาดนำเข้าเครื่องสำอางและสบู่ที่มีมูลค่าสูงเป็นอันดับที่ 2 ของการส่งออกของไทยและมีโอกาสขยายตลาดเพิ่มเติมได้ เนื่องจากฟิลิปปินส์มีชื่อเสียงด้านธุรกิจสปาและการแพทย์อยู่แล้ว ประกอบกับกระแสนิยมต่อผลิตภัณฑ์ที่เป็นมิตรต่อธรรมชาติสูง จึงเป็นสาเหตุให้ความต้องการเครื่องสำอางและสบู่ที่ผลิตจากอุตสาหกรรมนี้เป็นที่นิยมมากขึ้นตามไปด้วย [42]

2.7 ทางเลือกสำหรับการใช้กลีเซอรอล

การลดลงของราคากลีเซอรอลเนื่องจากภาวะล้นตลาดเป็นแรงผลักดันที่สำคัญให้นักวิจัยหาแนวทางเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลที่มีการสะสมในอุตสาหกรรม โดยการเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถใช้ประโยชน์ได้หลากหลายมากขึ้นด้วยกระบวนการทางเคมีและทางชีวภาพ ดังแสดงในรูปที่ 2.16 ในปี ค.ศ. 2013 ผู้ผลิตกลีเซอรอลในยุโรปได้ริเริ่มโครงการการแปรรูปกลีเซอรอลให้เป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้นในอุตสาหกรรม รวมถึงกำหนดวัตถุประสงค์เพื่อหาทางออกและใช้เทคโนโลยีในการเปลี่ยนกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์ ทำให้ในช่วงเวลาที่ผ่านมา มีงานวิจัยที่มุ่งเน้นการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลเป็นจำนวนมาก ทั้งในอุตสาหกรรมยา เครื่องสำอาง และอาหาร [40]



รูปที่ 2.16 การเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอล [40]

2.7.1 การผลิตไฮโดรเจน

ไฮโดรเจนเป็นตัวเลือกที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากกลีเซอรอล โดยปัจจุบันมีการนำเทคโนโลยีต่างๆ มาประยุกต์ใช้ในการผลิตไฮโดรเจนจากกลีเซอรอล แม้ว่ากระบวนการดังกล่าวจะมีค่าใช้จ่ายในการผลิตที่ค่อนข้างสูง แต่การใช้วัตถุดิบจากแหล่งทรัพยากรทดแทน รวมถึงการส่งเสริมการผลิตที่เหมาะสมจะทำให้เทคโนโลยีเหล่านี้สามารถแข่งขัน

กับการผลิตแบบเดิมได้มากขึ้น เพื่อให้ไฮโดรเจนที่ผลิตได้จากแหล่งพลังงานทดแทนเป็นแหล่งพลังงานที่ยั่งยืนอย่างแท้จริง นอกจากนี้การผลิตไฮโดรเจนโดยใช้กลีเซอรอลยังมีความสำคัญต่ออุตสาหกรรมไบโอดีเซลเนื่องจากการเพิ่มมูลค่าให้กับห่วงโซ่การผลิต เนื่องจากผู้ผลิตไบโอดีเซลส่วนใหญ่จะทิ้งกลีเซอรอลในรูปของเสียจากกระบวนการ ซึ่งถ้ามีการนำกลีเซอรอลเหล่านี้มาแปรรูปให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่ม จะเป็นการลดต้นทุนในการกำจัดของเสียรวมทั้งลดต้นทุนของการผลิตไบโอดีเซลได้อีกด้วย โดยกลีเซอรอลสามารถเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนผ่านกระบวนการหลายกระบวนการ อาทิเช่น กระบวนการโฟโตแคตตาไลซิส (Photocatalysis) กระบวนการออกซิเดชันบางส่วน (Partial oxidation) กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยไอน้ำ (Steam reforming) กระบวนการออโตเทอร์มอลรีฟอร์มมิง (Auto thermal reforming) กระบวนการเอควีเฟสรีฟอร์มมิง (Aqueous-phase reforming) กระบวนการรีฟอร์มมิงด้วยน้ำภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical water reforming) เป็นต้น [43-45]

2.7.2 การสังเคราะห์สารเคมีและสารประกอบพอลิเมอร์

ปัจจุบันมีการคิดค้นแนวทางการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลในการผลิตสารประกอบต่างๆ เช่น การสังเคราะห์ของกลีเซอรอลดิบเป็น 1, 3-โพรเพนไดออล (1, 3-propanediol) โดยผ่านกระบวนการหมัก ปฏิกริยาดีไฮดรอกซีเลชัน (Dehydroxylation) และปฏิกริยาไฮโดรจีโนไลซิส (Hydrogenolysis) [33] สำหรับการผลิต 1, 3-โพรเพนไดออลทั่วโลกมีการเติบโตอย่างต่อเนื่องโดยมีกำลังการผลิตประมาณ 45,300 ตันต่อปี มีการคาดการณ์ว่าภายในปี ค.ศ. 2019 ความต้องการ 1, 3-โพรเพนไดออล ทั่วโลกจะมีมากถึง 150,000 ตันต่อปี โดยคาดว่าราคาจะเพิ่มขึ้นจาก 157 ล้านดอลลาร์สหรัฐในปี ค.ศ. 2012 เป็น 560 ล้านดอลลาร์สหรัฐในปี ค.ศ. 2019 ซึ่งการเพิ่มขึ้นนี้เกิดจากการใช้ผลิตภัณฑ์เป็นตัวกลางทางเคมีที่สำคัญในการผลิตเส้นใยโพลีเอสเตอร์และยูรีเทน การแพทย์ เครื่องสำอาง อาหาร กาว สารหล่อลื่น ตัวทำละลายและอื่นๆ รวมทั้งเป็นองค์ประกอบเคมีในการผลิตพอลิไตรเมทิลลีนเทรฟทาเลต ซึ่งเป็นพอลิเอสเตอร์ชนิดใหม่ที่ใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตเส้นใยเพราะมีความยืดหยุ่น คงทนและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม [40]

การผลิตสารประกอบพอลิเอสเตอร์โดยใช้กลีเซอรอลเป็นสารตั้งต้นเพื่อผลิตโฟมพอลิยูรีเทน กรดอะคริลิกหรือกรดโพรพิโนอิก รวมทั้งสารประกอบในปฏิกริยาพอลิเมอร์ไรเซชันสำหรับการผลิตพอลิเมอร์ เช่น พอลิเอสเตอร์ พอลิยูรีเทน เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการใช้กลีเซอรอลในการผลิตพลาสติกที่ย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ (Biodegradable plastics) โดยการผลิตโพรพิโนอิกจากกลีเซอรอลดิบ ซึ่งเป็นมอนอเมอร์ที่สำคัญในอุตสาหกรรมการผลิตพอลิพรอพิลีนเพื่อใช้เป็นบรรจุภัณฑ์อาหาร สุขอนามัยและผลิตภัณฑ์ทำความสะอาด ของเล่น อุปกรณ์โรงพยาบาล ชิ้นส่วนรถยนต์ พรม ผ้า เฟอร์นิเจอร์ เป็นต้น [40] นอกจากนี้โพรเพนยังสามารถนำมาใช้ในการผลิตอนุพันธ์ของอะคริลิก

สำหรับใช้ในอุตสาหกรรมสี กาว เส้นใยและตัวดูดซับสำหรับผ้าอ้อม ซึ่งโพรพีนที่สังเคราะห์ขึ้นได้ด้วยการใช้เทคนิคทางเคมีนี้จะไม่เป็นอันตรายต่อสภาพแวดล้อม จึงมีการเรียกชื่อในทางตลาดว่า "โพรพีนธรรมชาติ (Green propene)" ซึ่งจะช่วยให้มีมุมมองใหม่ๆ ในการพัฒนาผลิตภัณฑ์และบรรจุภัณฑ์พลาสติกตลอดจนการทดแทนทรัพยากรหมุนเวียนจากการใช้กลีเซอรอลที่เหลือจากการผลิตไบโอดีเซล [33]

2.7.3 การผลิตเมทานอลและเอทานอล

การผลิตเมทานอลและเอทานอลเป็นอีกหนึ่งความเป็นไปได้ในการเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอล โดยทั้งเมทานอลและเอทานอลเป็นสารตัวกลางในการสังเคราะห์สารเคมีจำนวนมากและเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยขั้นตอนแรกกลีเซอรอลจะถูกเปลี่ยนเป็นไฮโดรเจนและคาร์บอนมอนอกไซด์ด้วยปฏิกิริยารีฟอร์มมิงในเฟสของน้ำ จากนั้นจึงนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาเปลี่ยนเป็นเมทานอลต่อไป ดังนั้นการผลิตเมทานอลจากกลีเซอรอลดิบด้วยแก๊สสังเคราะห์และนำเมทานอลที่ผลิตได้กลับมาใช้ใหม่ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจึงเป็นการลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซล นอกจากนี้เมทานอลยังสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาไฮโดรจีโนไลซิสระหว่างกลีเซอรอลกับไฮโดรเจนผ่านตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยโลหะทรานซิชัน Posada และ Cardona [46] นำเสนอการเปลี่ยนแปลงทางชีวภาพที่อาจเกิดขึ้นของกลีเซอรอลดิบที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 60 โดยน้ำหนักไปเป็นเอทานอลโดยใช้ยีสต์ ซึ่งได้สรุปไว้ว่ากลีเซอรอลสามารถเปลี่ยนเป็นเอทานอลได้ และสามารถนำเอทานอลที่ผลิตได้มาใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล เป็นการลดค่าใช้จ่ายจากการซื้อเอทานอลจากตลาดพาณิชย์ อีกทั้งยังเป็นการนำกลีเซอรอลดิบที่ได้จากกระบวนการผลิตมาเพิ่มมูลค่าได้อีกด้วย ทำให้ต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลต่ำลง เมื่อพิจารณาจากข้อดีทางเศรษฐกิจจากกระบวนการนี้ Amaral และคณะ [47] พบว่าการผลิตเอทานอลจากกลีเซอรอลช่วยลดต้นทุนการผลิตได้มากกว่าร้อยละ 35 เมื่อเทียบกับการผลิตจากเอทานอลที่ได้จากข้าวโพด

2.7.4 สารเพิ่มคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิง

หนึ่งในทางเลือกสำหรับการใช้ประโยชน์จากกลีเซอรอลคือการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลเป็นอนุพันธ์ที่มีศักยภาพด้านพลังงาน โดยกลีเซอรอลสามารถเปลี่ยนเป็นโมเลกุลที่มีหมู่ออกซิเจน เช่น ไดเอทิลีนไกลคอล โพรพิลีนไกลคอลและสารประกอบอีเทอร์ผ่านการทำปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและแอลกอฮอล์ โดยผลิตภัณฑ์เหล่านี้สามารถนำมาใช้เป็นสารเติมแต่งเพื่อเพิ่มคุณภาพให้แก่ น้ำมันเชื้อเพลิง อาทิเช่น น้ำมันเบนซิน ดีเซลและไบโอดีเซล โดยสารเพิ่มคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการเปลี่ยนแปลงของกลีเซอรอลจะช่วยเพิ่มสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซล เช่น ปรับปรุงการเผาไหม้และสมรรถนะของเครื่องยนต์ การปรับปรุงความหนืด การเพิ่มค่าออกเทน

ลดจุดเกิดหมอก เพิ่มความหนืด และปรับปรุงสมบัติที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้เป็นสารที่ไม่อันตรายและไม่ก่อปัญหามลพิษทางอากาศ [48] ปัจจุบันมีการใช้สารเคมีตัวอื่นที่มีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบจากแหล่งกลีเซอรอลที่เป็นสารเพิ่มคุณภาพน้ำมันเบนซินทดแทนการใช้สารเมทิลเทอที่รีบิวทิลอีเทอร์ที่เป็นสารที่อันตราย [49] Karinen และ Krause [50] ได้ศึกษาถึงภาวะการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับไอโซบิวทีน (Isobutene) ที่ถูกเร่งปฏิกิริยาด้วยเรซินแลกเปลี่ยนไอออนที่เป็นกรด ในส่วนของการทดลองได้สนใจปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันเป็นหลัก โดยพบว่ากลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยากับไอโซบิวทีนเกิดเป็นสารประกอบอีเทอร์ 5 ชนิด และมีปฏิกิริยารอง คือเกิดปฏิกิริยาโอลิโกเมอไรเซชัน (Oligomerization) ของไอโซบิวทีนอีกด้วย นอกจากนี้ยังมีการใช้บิวทิลแอลกอฮอล์ (Tert-butyl alcohol) ในการผลิตอีเทอร์โดยการทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอล [51] ซึ่ง Rahmat และคณะ [52] ได้ศึกษาและอธิบายเส้นทางการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลเป็นสารเติมแต่งเชื้อเพลิงสำหรับผสมกับน้ำมันเบนซิน ไบโอดีเซลและเชื้อเพลิงดีเซล



2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Sawangkeaw และคณะ [11] ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพจากการทำปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล จากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนโดยโมลที่เหมาะสมของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลและเอทานอลคือ 1 ต่อ 12 และ 1 ต่อ 18 ตามลำดับ และเวลาในการทำปฏิกิริยาคือ 10 นาที จากผลการวิเคราะห์สมบัติเชื้อเพลิงของตัวอย่างเชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้จากภาวะที่เหมาะสม พบว่ามีสมบัติส่วนใหญ่อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซลของยุโรป (EN 14214) ยกเว้น ค่ากรดและร้อยละกลีเซอรอล นอกจากนี้ข้อดีของการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสยังให้ร้อยละผลได้ของน้ำมันเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 4.7 และ 12.9 ในเมทานอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตตามลำดับ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤตได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบกลีเซอรอลอีเทอร์ ซึ่งสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกับเชื้อเพลิงชีวภาพ นอกจากนี้สารประกอบกลีเซอรอลอีเธอร์ยังอาจจะส่งผลดีต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพอีกด้วย

Sakdasri และคณะ [12] ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว โดยทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1 ต่อ 6 ถึง 1 ต่อ 15 จากผลการทดลองพบว่าอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอลที่เหมาะสม ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อเมทานอล 1 ต่อ 12 สำหรับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันปาล์มใช้แล้ว โดยที่เวลาในการทำปฏิกิริยาในช่วง 18 ถึง 20 นาที มีร้อยละการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์มากกว่า 99 และมีร้อยละเอสเทอร์ คือ 90 และ 80 ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าการลดลงของปริมาณกลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้ของกระบวนการสัมพันธ์กับการหายไปของเมทานอลส่วนเกิน ซึ่งเป็นผลมาจากการสลายตัวทางความร้อนของกลีเซอรอล รวมทั้งการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล จึงทำการศึกษาปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล และอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 9 จากผลการทดลองพบว่าการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบของกลีเซอรอลอีเทอร์ เช่น 3-methoxy-1, 2-propandiol และ 2-methoxy-1-propanol ซึ่งสามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับเชื้อเพลิงชีวภาพ ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเชื้อเพลิงเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 2 ถึง 7 จึงสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของกลีเซอรอลกับเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตส่งผลในเชิงบวกต่อการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพและยังสามารถช่วยปรับปรุงสมบัติบางประการของน้ำมันเชื้อเพลิงได้อีกด้วย

Marulanda และคณะ [53] ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจากไขมันวัวด้วยเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตในกระบวนการแบบแบตช์ โดยศึกษาผลของอุณหภูมิตั้งแต่ 350 ถึง 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อไขมันวัว 9 ต่อ 1 ถึง 15 ต่อ 1 เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 8 ถึง 40 นาที จากการทดลองพบว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมล 15 ต่อ 1 และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 40 นาที จะพบสารประกอบกลีเซอรอลอีเทอร์ละลายอยู่ในไบโอดีเซลและยังพบว่าการเพิ่มขึ้นของปริมาณน้ำตามการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนโดยโมลและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งการเพิ่มขึ้นของปริมาณน้ำในไบโอดีเซลระหว่างการเกิดปฏิกิริยาสามารถบ่งบอกถึงการเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและเอทานอลภาวะเหนือวิกฤตได้ ทำให้สามารถสรุปแนวทางการเกิดปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้ โดยในช่วงเวลาเริ่มต้นไตรกลีเซอไรด์จะเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับเอทานอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์และกลีเซอรอล จากนั้นกลีเซอรอลจะเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันกับเอทานอลส่วนเกิน ได้ผลิตภัณฑ์เป็นกลีเซอรอลอีเทอร์ และมีน้ำเป็นผลพลอยได้ของปฏิกิริยา ซึ่งกลีเซอรอลอีเทอร์สามารถเป็นสารเติมแต่งช่วยปรับปรุงสมบัติให้กับไบโอดีเซลได้ นอกจากนี้ น้ำที่เกิดขึ้นยังส่งผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยน้ำสามารถเกิดปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้กรดไขมันและกลีเซอรอล จากนั้นกรดไขมันจะเกิดปฏิกิริยากับเอทานอลได้เอสเทอร์และน้ำ ซึ่งจะส่งผลให้ร้อยละผลได้ของเอสเทอร์เพิ่มสูงขึ้น

Marulanda และคณะ [54] ศึกษาการผลิตเชื้อเพลิงไบโอดีเซลจากไขมันไก่ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องที่อุณหภูมิ 350, 375 และ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 100, 200 และ 300 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของไขมันไก่ต่อเมทานอลช่วง 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 12 พบว่าการทดลองที่ภาวะ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 100 ถึง 300 บาร์ อัตราส่วนโดยโมลของไขมันไก่ต่อเมทานอล 1 ต่อ 9 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 6 นาที เป็นภาวะที่เหมาะสมสำหรับผลิตไบโอดีเซล นอกจากนี้ยังพบอีกว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ความดัน 200 บาร์ จะเกิดการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของกลีเซอรอล นอกจากนี้ยังพบการเพิ่มขึ้นของปริมาณน้ำในกระบวนการตามการเพิ่มขึ้นของอัตราส่วนโดยโมลและเวลาการทำปฏิกิริยาสัมพันธ์กับการหายไปของกลีเซอรอล รวมทั้งพบสารประกอบกลีเซอรอลอีเทอร์ที่ละลายอยู่ในไบโอดีเซล ซึ่งเกิดจากเมทานอลที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลกลีเซอรอลอีเทอร์ที่ละลายได้ดีในไบโอดีเซล ซึ่งเมทิลกลีเซอรอลอีเทอร์ที่เกิดขึ้นจะส่งผลโดยตรงต่อสมบัติของไบโอดีเซลโดยจะช่วยลดจุดเกิดหมอกของน้ำมันเชื้อเพลิงได้ถึง 5 องศาเซลเซียสและลดความหนืดของน้ำมันเชื้อเพลิงได้ร้อยละ 8 ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าสารประกอบกลีเซอรอลอีเทอร์สามารถเป็นสารเติมแต่งช่วยปรับปรุงสมบัติของไบโอดีเซล

Aimaretti และคณะ [55] ศึกษาการสลายตัวเนื่องจากความร้อนของกลีเซอรอลในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ ที่อุณหภูมิ 280 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันถั่วเหลืองต่อเมทานอลเป็น 1 ต่อ 15 และ 1 ต่อ 20 จากผลการทดลองพบว่า กลีเซอรอลสามารถเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลขนาดเล็กลงและน้ำ โดยในช่วงแรกน้ำจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับไตรกลีเซอไรด์เป็นกรดไขมัน ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์มีค่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้น จากนั้นกรดไขมันจะเกิดปฏิกิริยากับเมทานอลเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์ นอกจากนี้ยังพบว่ามีปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับเมทานอล (Glycerol methanolysis reaction) ทำให้การใช้เมทานอลในกระบวนการผลิตเพิ่มมากขึ้นเมื่อเทียบกับปริมาณสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีขนาดโมเลกุลเล็กลงและสามารถละลายได้ในไบโอดีเซล ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวยังสามารถช่วยลดความหนืดของผลิตภัณฑ์ที่เมื่อเวลาทำปฏิกิริยานานขึ้นและส่งผลดีต่อสมบัติอื่นๆ ของน้ำมันเชื้อเพลิงอีกด้วย

Galy และคณะ [56] ศึกษาการเพิ่มมูลค่าของกลีเซอรอลด้วยการแปรรูปกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีประโยชน์ในอุตสาหกรรมที่หลากหลายมากยิ่งขึ้น โดยใช้ตัวทำละลายที่สำคัญ เช่น น้ำ เมทานอลและสารละลายอินทรีย์ในภาวะกึ่งวิกฤต (Subcritical) และภาวะเหนือวิกฤต โดยศึกษาทั้งกระบวนการแบบแบตช์และแบบต่อเนื่อง และมีการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้เพื่อส่งเสริมการเกิดปฏิกิริยาด้วย ซึ่งพบว่ากลีเซอรอลสามารถเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าเพิ่มขึ้นโดยผ่านปฏิกิริยาต่างๆ เช่น อีพิกลอร์ไฮดริน กลีเซอรอลคาร์บอนेट อะซิโตน ไกลซิดอลผ่านปฏิกิริยาไซคลิไลเซชันในภาวะและตัวเร่งปฏิกิริยาที่แตกต่างกัน แก๊สสังเคราะห์ (CO และ H_2) ผ่านปฏิกิริยารีฟอร์มมิง โพรเพนไดออลและเอทิลีนไกลคอลผ่านปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสภายใต้ภาวะกรด อะโครลีนผ่านปฏิกิริยาดีไฮเดรชันภายใต้ภาวะเหนือวิกฤต กรดแอสติกผ่านปฏิกิริยาออกซิเดชันในน้ำภาวะเหนือวิกฤต สารประกอบของกลีเซอรอลอีเทอร์ผ่านปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันด้วยเมทานอลภาวะกึ่งวิกฤตและเหนือวิกฤต

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิ รวมถึงขอบเขตการเปลี่ยน วัฏภาคของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์ด้วยวิธีปริมาตรคงที่ และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยทำ การทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์ และศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อสมบัติของเชื้อเพลิง ชีวภาพโดยเปรียบเทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซลของยุโรปและสหรัฐอเมริกา

3.1 สารที่ใช้ในการทดลอง

3.1.1 สารที่ใช้ในการศึกษาเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือ วิกฤต

1. กลีเซอรอลบริสุทธิ์ (Analytical reagent grade 99.94% ยี่ห้อ Fisher Scientific จาก บริษัท เอเพกซ์ เคมีคัล จำกัด)
2. เมทานอล (Analytical reagent grade 96.50% ยี่ห้อ Qrec จากห้างหุ้นส่วนจำกัด เอิร์ต เคมี แล็บ)

3.1.2 สารที่ใช้ในการวิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลและองค์ประกอบของ ผลิตภัณฑ์

1. เอทานอล (Analytical reagent grade 99.94% ยี่ห้อ Qrec จากห้างหุ้นส่วนจำกัด เอิร์ต เคมี แล็บ)

3.1.3 สารที่ใช้ในการวิเคราะห์สมบัติเชื้อเพลิงชีวภาพ

1. เมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester จากบริษัท โกลบอล กรีน เคมีคอล จำกัด (มหาชน))

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

1. เครื่องให้ความร้อนแบบท่อ (Tubular heating furnace) รุ่น 2416CG จากบริษัท Lenton
2. อ่างทรายฟลูอิดิไซด์ (Fluidized sand bath) รุ่น FSB-4 จากบริษัท OMEGA
3. เครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์ชนิดท่อ SS 316 Swagelok high pressure tubing (Batch tube reactor) ปริมาตร 15.21 ลูกบาศก์เซนติเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก

0.95 เซนติเมตร ความหนาผนังท่อ 0.17 เซนติเมตร ความยาว 50.00 เซนติเมตร และปริมาตร 4.56 ลูกบาศก์เซนติเมตร ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.95 เซนติเมตร ความหนาผนังท่อ 0.17 เซนติเมตร ความยาว 15.00 เซนติเมตร

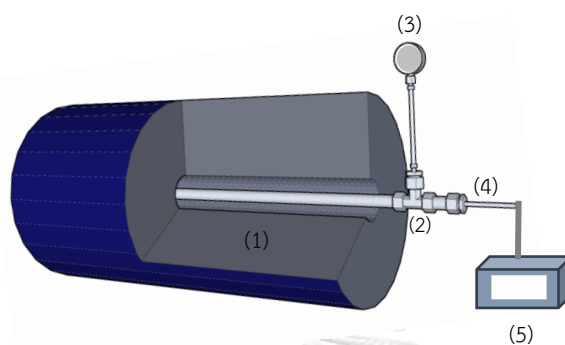
4. เครื่องชั่งสาร (Analytical balance)
5. อ่างน้ำเย็น (Water bath)
6. ปีกเกอร์ (Beaker)
7. ขวดเก็บตัวอย่าง
8. เครื่องดูดจ่ายสารละลาย (Micropipette) ขนาด 10 ถึง 100 ไมโครลิตร และ 100 ถึง 1000 ไมโครลิตร
9. นาฬิกาจับเวลา

3.3 วิธีดำเนินการทดลอง

3.3.1 ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของการเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ด้วยวิธีปริมาตรคงที่

1. คำนวณน้ำหนักตามความหนาแน่นและอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลที่เติมในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อปริมาตร 15.21 ลูกบาศก์เซนติเมตร ทำจากท่อสแตนเลส ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.95 เซนติเมตร ความหนาผนังท่อ 0.17 เซนติเมตร ความยาว 50.00 เซนติเมตร โดยคำนวณจากโปรแกรม Simulis thermodynamics และใช้สมการ Peng-Robinson equation of state ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล ตามอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลและเมทานอล 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 12 แสดงในภาคผนวก ก
2. ชั่งน้ำหนักของกลีเซอรอลและเมทานอลตามน้ำหนักที่คำนวณได้จากข้อ 1 แล้วเติมลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อ ติดตั้งเกจวัดความดัน (Swagelok pressure gauge รุ่น EN 837-1 ช่วงความดันที่วัดได้ 0.1 ถึง 400 บาร์) และมอนิเตอร์ที่ต่อกับเทอร์โมคัปเปิลชนิดเค (K-type thermocouple ขนาด 3.2 x 500 มิลลิเมตร จากบริษัท ไฮเด็น-ฮิตเทค จำกัด) ดังแสดงในรูปที่ 3.1 เพื่อวัดความดันและอุณหภูมิของของผสมภายในเครื่องปฏิกรณ์ ตามลำดับ จากนั้นหุ้มเครื่องปฏิกรณ์ด้วยแผ่นอะลูมิเนียมฟอยล์

- ใส่เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ชนิดท่อในเตาเผาแบบท่อ (Tubular furnace รุ่น 2416CG จากบริษัท Lenton) และเพิ่มอุณหภูมิอย่างช้าๆจนถึงอุณหภูมิที่กำหนดไว้ ด้วยอัตราการให้ความร้อน 5 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยบันทึกค่าความดัน เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นทุกๆ 5 องศาเซลเซียส

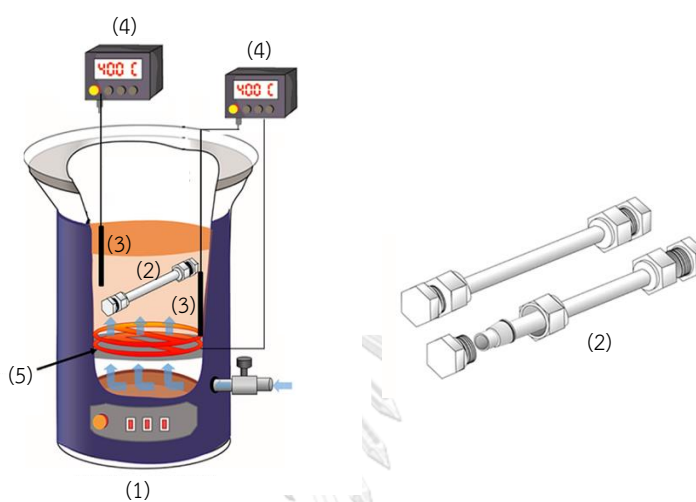


รูปที่ 3.1 การศึกษาความสัมพันธ์ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิด้วยวิธีปริมาตรคงที่
 (1) เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ชนิดท่อในเตาเผาแบบท่อ (2) เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ชนิดท่อ
 (3) เกจวัดความดัน (4) เทอร์โมคัปเปิลชนิดเค และ (5) มอนิเตอร์อ่านอุณหภูมิ

3.3.2 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์

- คำนวณน้ำหนักจากความหนาแน่นและอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลที่ได้จากขั้นตอนที่ 3.3.1 ที่อุณหภูมิ 325 ถึง 400 องศาเซลเซียส ความดัน 15 เมกะพาสคัล ตามอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลและเมทานอล 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 9
- ชั่งน้ำหนักของกลีเซอรอลและเมทานอลตามน้ำหนักที่คำนวณได้จากข้อ 1 แล้วเติมลงในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ชนิดท่อ ปริมาตร 4.56 ลูกบาศก์เซนติเมตร ทำจากท่อสแตนเลส ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.95 เซนติเมตร ความหนาผนังท่อ 0.17 เซนติเมตร ความยาว 15.00 เซนติเมตร
- กำหนดอุณหภูมิของอ่างทรายฟลูอิดซ์สำหรับให้ความร้อนอุณหภูมิ 325 ถึง 400 องศาเซลเซียส เมื่อถึงอุณหภูมิที่กำหนดไว้ จึงนำเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์มาให้ความร้อนพร้อมกับการเขย่าเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาเป็นเวลา 8 ถึง 12 นาที
- เมื่อครบตามเวลาที่กำหนด นำเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตซ์ชนิดท่อแช่ลงในอ่างน้ำเย็นเพื่อหยุดปฏิกิริยา

5. ชั่งน้ำหนักผลิตภัณฑ์ที่ได้และระเหยเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส จากนั้นชั่งน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการระเหยเมทานอล
6. นำผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี และวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์

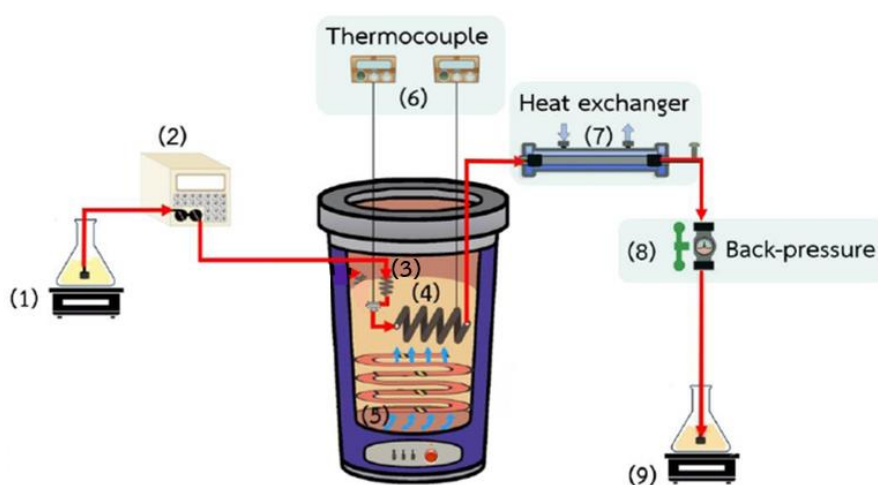


รูปที่ 3.2 การศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (1) อ่างทรายฟลูอิดซ์ (2) เครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ชนิดท่อ (3) เทอร์โมคัปเปิลชนิดเค (4) มอนิเตอร์อ่านอุณหภูมิ และ (5) Heater

3.3.3 การผลิตผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

1. เตรียมของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลจากภาวะที่ได้จากขั้นตอนที่ 3.3.2 จากนั้นคำนวณอัตราการไหลของของผสมที่เข้าสู่ปั๊มแรงดันสูง
2. ป้อนของผสมด้วยอัตราการไหลที่กำหนดด้วยปั๊มแรงดันสูง โดยอัตราการไหลของสารตั้งต้นจะถูกวัดเป็นหน่วยกรัมต่อนาทีด้วยเครื่องชั่งสาร ของผสมจะถูกป้อนเข้า Preheater หลังจากนั้นจึงผ่านเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ โดยทั้ง Preheater และเครื่องปฏิกรณ์จะถูกให้ความร้อนด้วยอ่างทรายฟลูอิดซ์และควบคุมอุณหภูมิด้วยเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (PID controller) เมื่ออัตราการไหลคงที่จึงทำการปรับเพิ่มความดันของระบบด้วย Back-pressure regulator เพื่อให้ได้ความดันที่ต้องการและปล่อยให้ความดันของระบบคงที่

- เก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ในขวดแก้ว ปฏิกริยาจะถูกหยุดโดยผ่านท่อแลกเปลี่ยนความร้อนกับน้ำเย็นอุณหภูมิประมาณ 30 องศาเซลเซียส ซึ่งน้ำหนักผลิตภัณฑ์ที่ได้และระเหยเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกริยาที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส จากนั้นชั่งน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่เหลือจากการระเหยเมทานอล
- นำผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี และวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี-แมสสเปกโตรมิเตอร์



รูปที่ 3.3 การผลิตผลิตภัณฑ์จากปฏิกริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (1) เครื่องชั่งน้ำหนัก (2) ปั๊มแรงดันสูง (3) Preheater (4) เครื่องปฏิกรณ์ (5) Heater (6) Thermocouple และ PID controller (7) ท่อแลกเปลี่ยนความร้อน (8) Back-pressure regulator และ (9) ขวดแก้วเก็บผลิตภัณฑ์

3.3.4 การวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอล

- การวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอล โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph, GC) รุ่น 6890N จากบริษัท Agilent ดังแสดงในรูปที่ 3.4 ประกอบกับเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติ โดยใช้ capillary column ชนิด MXT-WAX ความยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางของคอลัมน์ 0.25 มิลลิเมตร หนา 0.25 ไมโครเมตรและใช้ดีเทคเตอร์ชนิด FID ภาวะการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1 และเตรียมตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ใช้วิเคราะห์ที่ความเข้มข้นร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย

ตารางที่ 3.1 ภาวะการวิเคราะห์หาร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอล

ภาวะ	ค่า
Carrier gas (He) flow rate	1 mL/ min
Heating rate	10°C/ min
Detector temperature (FID)	260°C
Split ratio	1:11.7
Injection port temperature	260 °C
Inject volume	1 µL
Column initial temperature	100 °C
Column final temperature	370 °C



รูปที่ 3.4 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ

3.3.5 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์

1. การวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปกโตรมิเตอร์ (Gas chromatograph-mass spectrometry, GC-MS) จากบริษัท Shimadzu รุ่น QP2010 ดังรูปที่ 3.5 โดยใช้ Capillary column ยี่ห้อ J&W Scientific ชนิด DB-5 MS ความยาว 30 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 0.25 มิลลิเมตร และความหนาฟิล์ม 0.25 ไมโครเมตร ใช้ฮีเลียมเป็นแก๊สตัวพา ภาวะในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.3 และเตรียมตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ใช้วิเคราะห์ที่ความเข้มข้นร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก โดยใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลาย

ตารางที่ 3.2 ภาวะการวิเคราะห์หาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์

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



รูปที่ 3.5 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แมสสเปกโตรมิเตอร์

3.3.6 การวิเคราะห์สมบัติเชื้อเพลิง

การวิเคราะห์สมบัติเชื้อเพลิงเป็นไปตามมาตรฐานสหรัฐอเมริกาที่ตั้งแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 มาตรฐานการวิเคราะห์สมบัติเชื้อเพลิง

สมบัติเชื้อเพลิง	มาตรฐาน	หน่วย
ค่าความเป็นกรด	ASTM D664	มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมน้ำมัน
จุดชุนและจุดไหลเท	ASTM D2500	องศาเซลเซียส
ความหนืด ที่ 40 องศาเซลเซียส	ASTM D445	ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที
จุดวาบไฟและจุดติดไฟ	ASTM D93	องศาเซลเซียส
ค่าความร้อน	ASTM 5865	แคลลอรี่ต่อกรัม
ความหนาแน่น ที่ 30 องศาเซลเซียส	ASTM D4052	กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

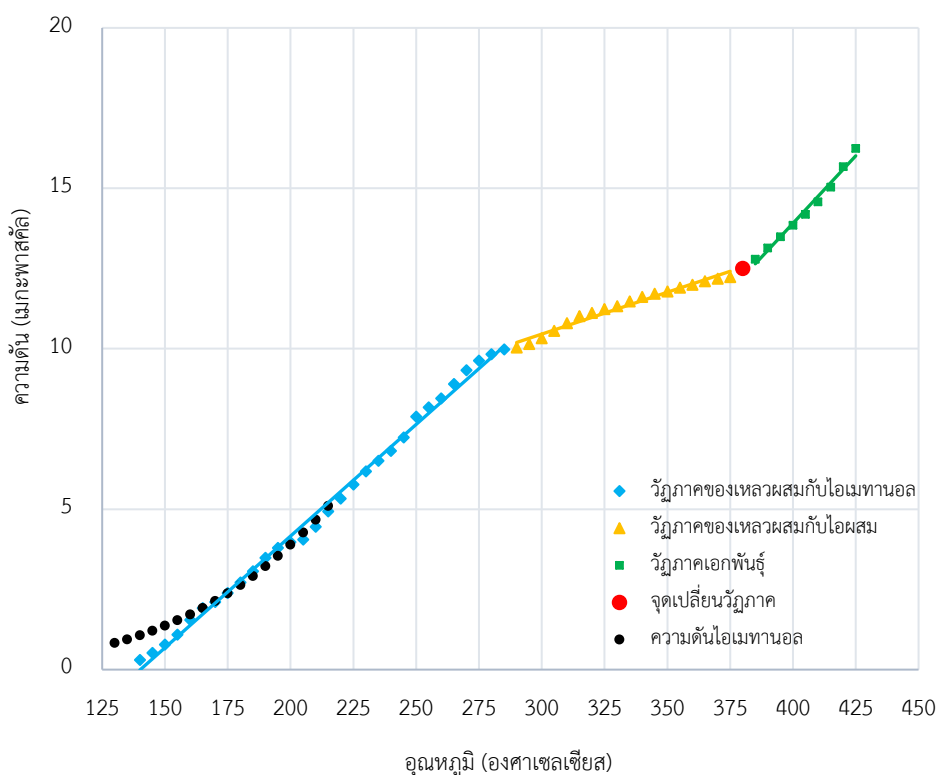
งานวิจัยนี้ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของการเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์ด้วยวิธีปริมาตรคงที่ (Isochoric method) โดยทำการศึกษาในอุณหภูมิช่วง 130 ถึง 600 องศาเซลเซียส ความดัน 0.1 ถึง 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลและเมทานอล 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 12 และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ความดัน 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลช่วง 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 9 อุณหภูมิในช่วง 325 ถึง 400 องศาเซลเซียส ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ถึง 12 นาที ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์ เพื่อศึกษาภาวะในการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตและองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น จากนั้นศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพและเปรียบเทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซลของยุโรปและสหรัฐอเมริกา

4.1 การศึกษาความสัมพันธ์ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล

4.1.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของผสม

การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลโดยใช้วิธีปริมาตรคงที่ ซึ่งวิธีดังกล่าวยังสามารถใช้หาขอบเขตการเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมได้อีกด้วย [57-59] โดยงานวิจัยของ Velez และคณะ [60, 61] เป็นงานวิจัยแรกที่นำวิธีนี้มาใช้ในการหาขอบเขตการเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมระหว่างน้ำมันมะพร้าวในเมทานอลและของผสมระหว่างน้ำมันดอกทานตะวันในเอทานอลสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยรูปที่ 4.1 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ที่มีปริมาตรคงที่ ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 และความหนาแน่นรวม 0.266 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร จากกราฟสามารถแบ่งความสัมพันธ์ออกเป็น 3 วัฏภาคตามการเปลี่ยนแปลงของความชัน สอดคล้องกับงานวิจัยของ Velez และคณะ [59, 60] โดยความสัมพันธ์ในช่วงแรกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่า 285 องศาเซลเซียส พบว่าการเพิ่มขึ้นของความดันของของผสมใกล้เคียงกับความดันไอของเมทานอล ซึ่งในช่วงความสัมพันธ์นี้ของผสมจะอยู่ในวัฏภาคของเหลวผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลกับไอเมทานอล ($\text{Liquid}_{\text{mixture}}\text{-Vapor}_{\text{methanol phase}}; \text{LV}_1$) [60, 61] เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นจาก 285 ถึง 380 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่า

อุณหภูมิวิกฤตของเมทานอล เส้นกราฟความสัมพันธ์จะมีความชันลดลง ในช่วงนี้กลีเซอรอลจะเกิดการระเหยเป็นไอมากขึ้นและอยู่ในวัฏภาคของเหลวผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลกับไอผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล (Liquid_{mixture}-Vapor_{mixture} phase; LV₂) [60] และในช่วงสุดท้ายเกิดขึ้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 380 องศาเซลเซียส พบว่าเส้นกราฟความสัมพันธ์จะมีความชันเพิ่มขึ้นอีกครั้ง เนื่องจากการเปลี่ยนวัฏภาคของเหลวผสมกับไอผสมจากวัฏภาควิวิธพันธุ์ (Heterogeneous phase) ไปเป็นวัฏภาคเอกพันธุ์ (Homogeneous phase) และของผสมจะอยู่ในภาวะที่เรียกว่าภาวะเหนือวิกฤต โดยภายใต้วัฏภาคดังกล่าวการถ่ายโอนมวลและข้อจำกัดในการละลายได้ของผสมจะลดลง ทำให้ของผสมสามารถเกิดปฏิกิริยาได้โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา [62] จุดที่เกิดการเปลี่ยนความชันจากวัฏภาควิวิธพันธุ์เป็นวัฏภาคเอกพันธุ์นี้เรียกว่า “จุดเปลี่ยนวัฏภาค (Phase transition point)” [61] ดังแสดงในรูปที่ 4.1 พบว่าจุดเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 และความหนาแน่นรวม 0.266 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรอยู่ที่อุณหภูมิ 380 องศาเซลเซียสและความดัน 12.5 เมกะพาสคัล

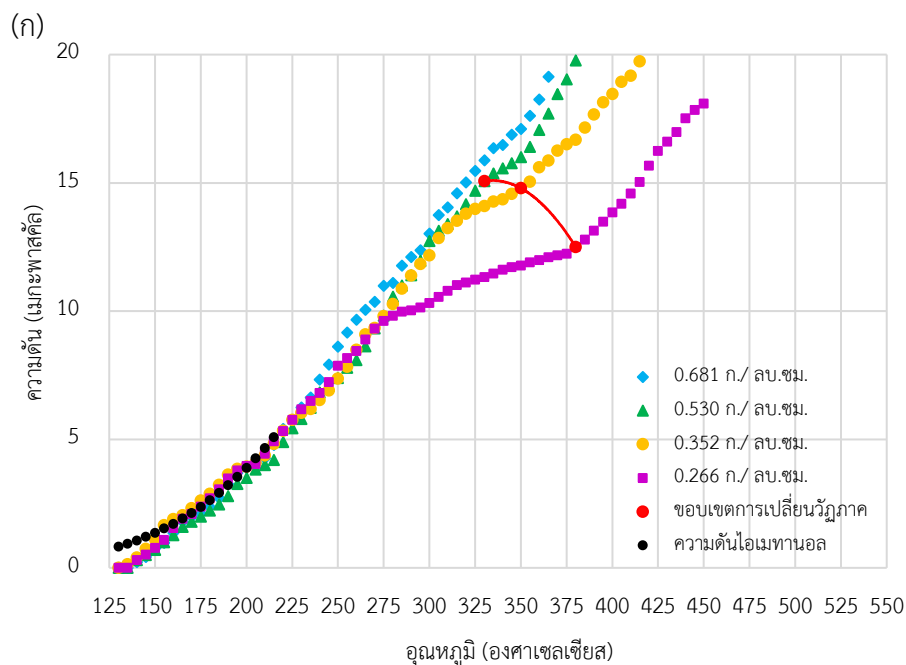


รูปที่ 4.1 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 ความหนาแน่นรวม 0.266 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร

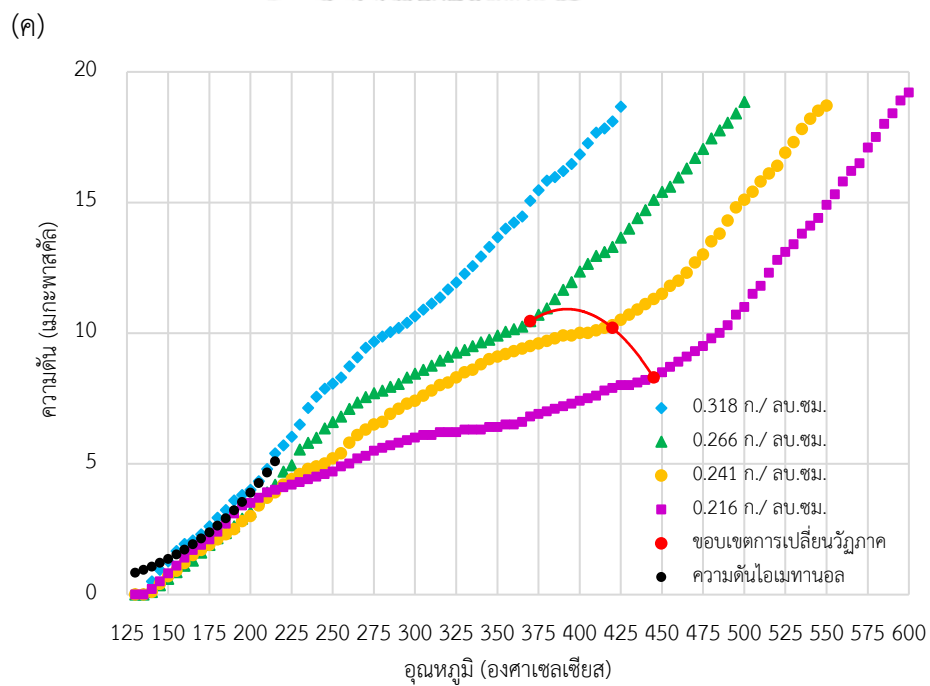
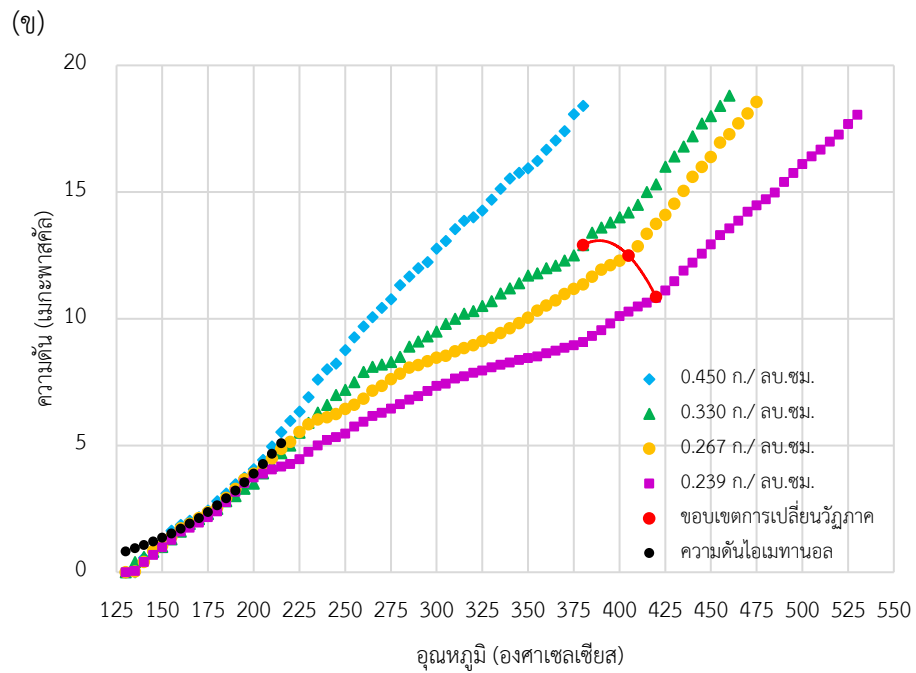
4.1.2 ผลของความหนาแน่นรวมและอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลต่อความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิ

ผลของความหนาแน่นรวมและอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลต่อความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลแสดงดังรูปที่ 4.2 (ก) ถึง (ง) พบว่าการเพิ่มความหนาแน่นรวมของของผสมจะส่งผลให้ความดันของวัฏภาคของเหลวผสมกับไอผสมและวัฏภาคเอกพันธ์เพิ่มขึ้น ทำให้จุดเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมมีความดันเพิ่มขึ้นด้วย จากรูปที่ 4.2 (ก) จะเห็นได้ว่าการเพิ่มความหนาแน่นรวมจาก 0.266 เป็น 0.352 และ 0.530 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรตามลำดับ จะส่งผลให้จุดเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมมีอุณหภูมิและความดันเปลี่ยนแปลงจาก 380 องศาเซลเซียสและ 12.50 เมกะพาสคัล เป็น 350 องศาเซลเซียสและ 14.73 เมกะพาสคัล และ 330 องศาเซลเซียสและ 15.07 เมกะพาสคัลตามลำดับ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของความหนาแน่นรวมจะทำให้วัฏภาคแก๊สมีความสามารถในการละลาย (Solvent power) เพิ่มขึ้น ซึ่งจะช่วยลดข้อจำกัดในการละลายได้ของของผสม [62] ผลการทดลองดังกล่าวมีความสอดคล้องกับผลการทดลองของ Hegel และคณะ [57] ซึ่งรายงานว่า การเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมจะขึ้นอยู่กับอัตราส่วนและความหนาแน่นรวมของของผสมนั้นๆ นอกจากนี้งานวิจัยของ Konynenburg และ Scott [63] ยังได้อธิบายอีกว่า นอกจากความหนาแน่นรวมของของผสมแล้ว องค์ประกอบของของผสมทั้งสองชนิดยังมีผลต่อพฤติกรรมการเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมดังกล่าวอีกด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มความหนาแน่นรวมเป็น 0.681 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรกลับพบว่า เส้นกราฟความสัมพันธ์จะมีความชันเดียวกันตลอดทั้งการทดลอง แสดงให้เห็นว่าของผสมอยู่ในวัฏภาคของเหลวผสมกับไอผสมตลอดทั้งอุณหภูมิและความดันที่ทำการศึกษา ผลการทดลองนี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Barrufet และ Eubank [64] ที่รายงานว่าพฤติกรรมทางอุณหพลศาสตร์ดังกล่าวเกิดขึ้นเนื่องจากปรากฏการณ์โคลลิเนียริตี (Collinearity phenomenon) ซึ่งเป็นปรากฏการณ์ที่วัฏภาควิวิธพันธุ์และวัฏภาคเอกพันธ์มีความชันเท่ากัน ทำให้เส้นกราฟความสัมพันธ์ของทั้งสองวัฏภาคเกิดเป็นเส้นตรงเดียวกัน จึงไม่สามารถศึกษาการเปลี่ยนแปลงพฤติกรรมทางอุณหพลศาสตร์และหาจุดเปลี่ยนวัฏภาคของผสมที่ความหนาแน่นดังกล่าวด้วยวิธีปริมาตรคงที่

เมื่อพิจารณาการเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลช่วง 1 ต่อ 6 ถึง 1 ต่อ 12 ดังแสดงในรูปที่ 4.2 (ข) ถึง (ค) ตามลำดับ พบว่าของผสมมีพฤติกรรมเช่นเดียวกับที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 นอกจากนี้ยังพบว่าแนวโน้มของความสัมพันธ์ในวัฏภาคของเหลวผสมกับไอผสมและวัฏภาคเอกพันธ์เกิดขึ้นที่ความดันต่ำลง เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนของเมทานอลในของผสม ส่งผลให้ของผสมดังกล่าวมีพฤติกรรมทางอุณหพลศาสตร์ที่ใกล้เคียงกับเมทานอลมากขึ้นตามกฎของการผสม โดยขอบเขตการเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมสรุปไว้ในตารางที่ 4.1 โดยข้อมูลที่ได้จะถูกนำไปใช้ในการคำนวณความหนาแน่นรวมสำหรับศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์และแบบต่อเนื่องต่อไป

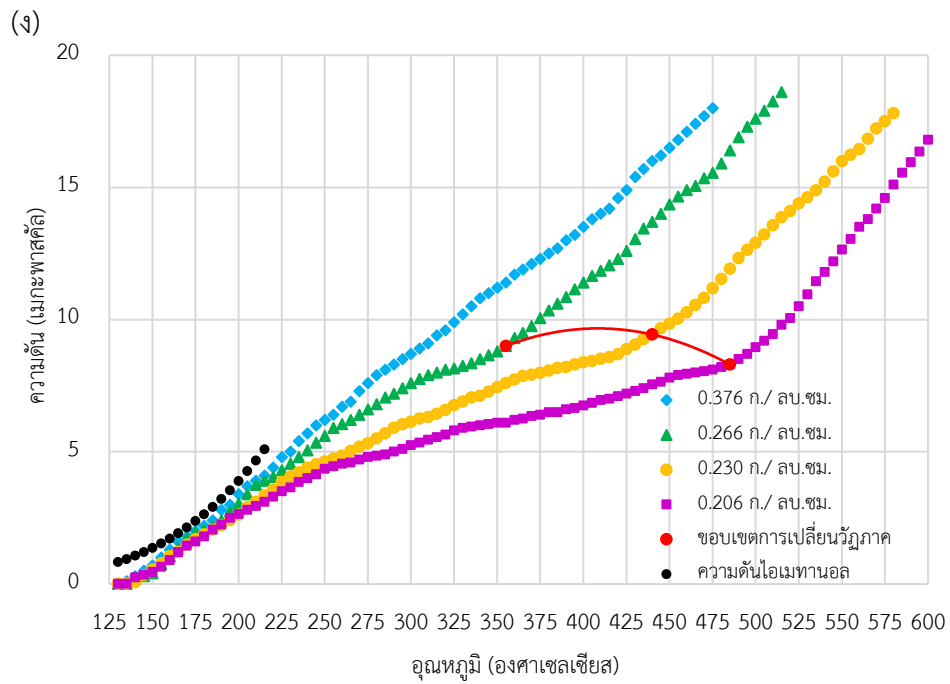


รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความหนาแน่นของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล (ก) 1 ต่อ 3 (ข) 1 ต่อ 6 (ค) 1 ต่อ 9 และ (ง) 1 ต่อ 12



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิจากของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล

ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล (ก) 1 ต่อ 3 (ข) 1 ต่อ 6 (ค) 1 ต่อ 9
และ (ง) 1 ต่อ 12 (ต่อ)



รูปที่ 4.2 ความสัมพันธ์ระหว่างความดันและความชื้นของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล

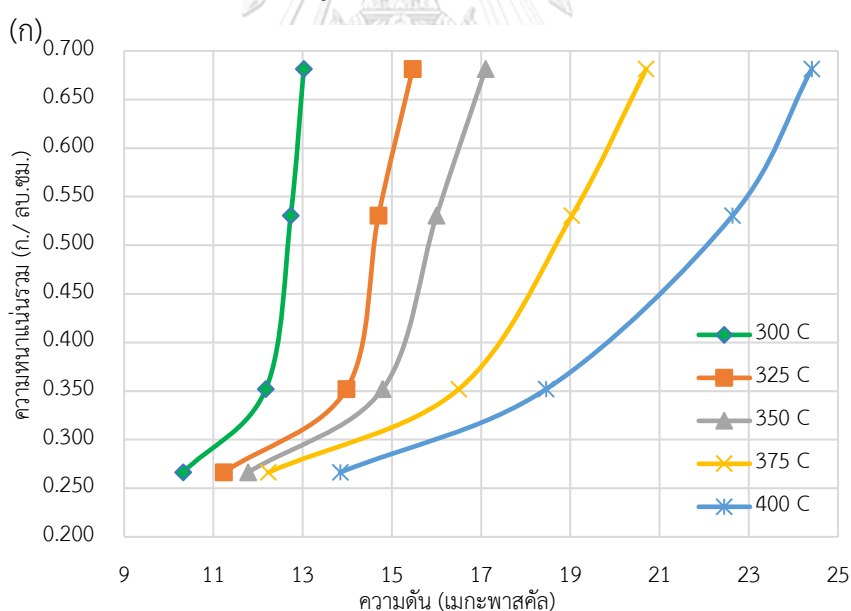
ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล (ก) 1 ต่อ 3 (ข) 1 ต่อ 6 (ค) 1 ต่อ 9
และ (ง) 1 ต่อ 12 (ต่อ)

ตารางที่ 4.1 จุดเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลที่ความหนาแน่นรวม และอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลต่างๆ

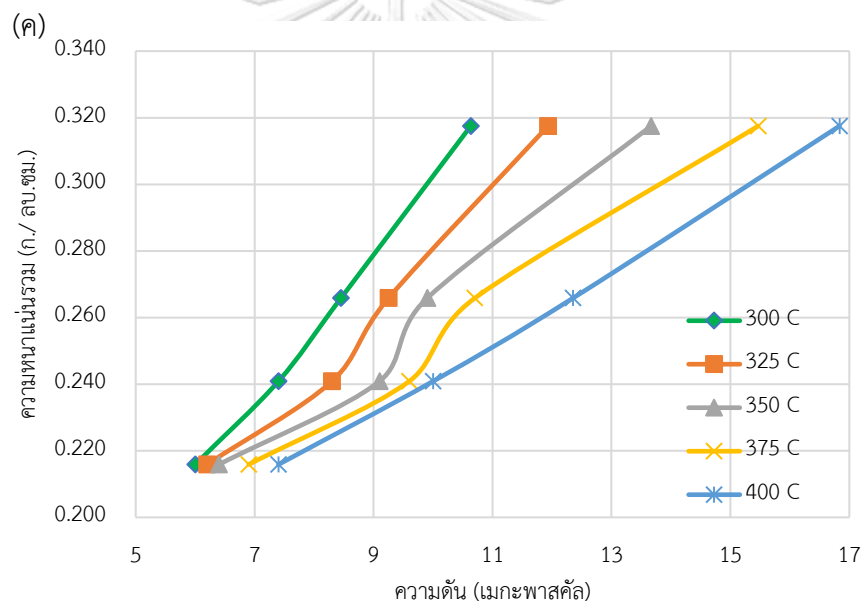
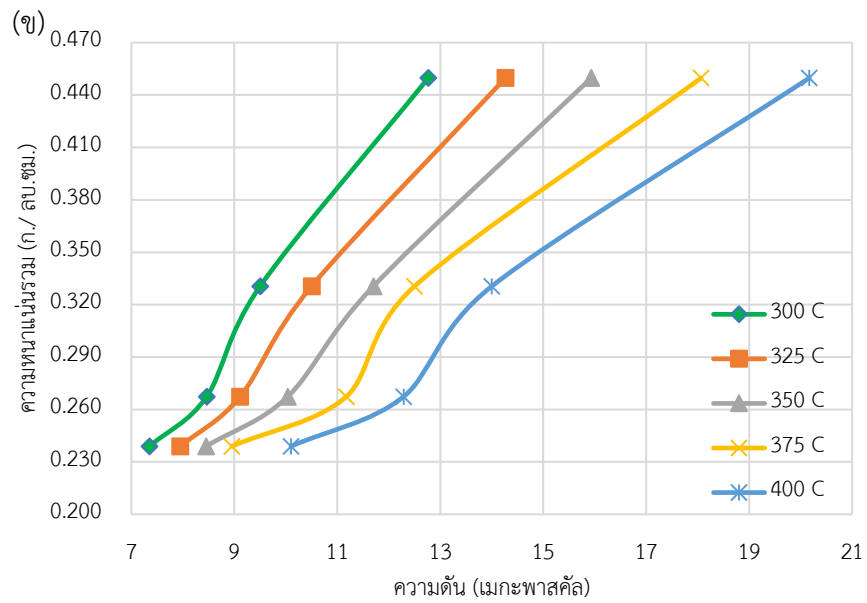
อัตราส่วนโดยโมลของ กลีเซอรอลต่อเมทานอล	ความหนาแน่นรวม (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)	จุดเปลี่ยนวัฏภาค	
		อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (เมกะพาสคัล)
1 ต่อ 3	0.681	N/D	N/D
	0.530	330	15.067
	0.352	350	14.792
	0.266	380	12.500
1 ต่อ 6	0.450	N/D	N/D
	0.330	380	12.900
	0.267	405	12.490
	0.239	420	10.860
1 ต่อ 9	0.318	N/D	N/D
	0.266	370	10.450
	0.241	420	10.200
	0.216	445	8.300
1 ต่อ 12	0.376	N/D	N/D
	0.266	355	9.000
	0.230	440	9.433
	0.206	485	8.300

N/D คือ ไม่สามารถตรวจพบ (Not detected)

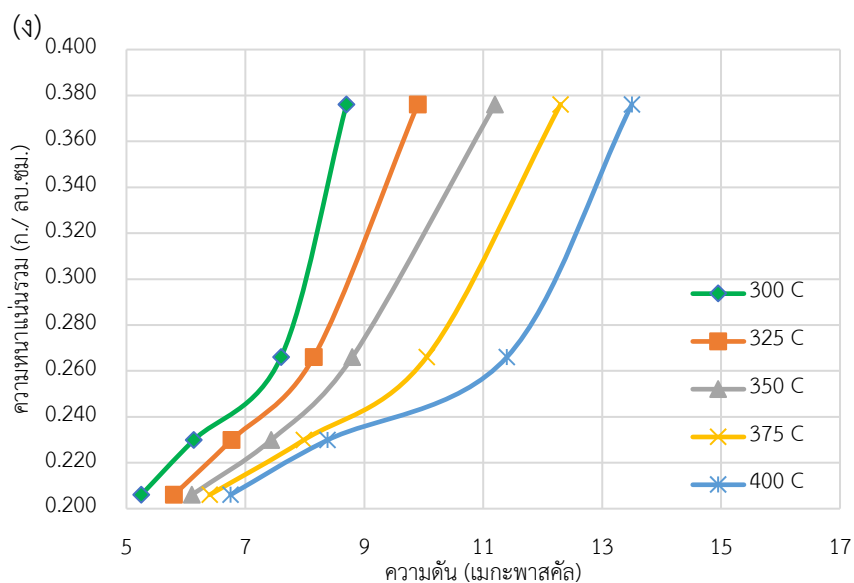
จากเส้นกราฟความสัมพันธ์เมื่อลากเส้นระหว่างจุดเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมแต่ละความหนาแน่นรวม ทำให้สามารถหาขอบเขตการเปลี่ยนวัฏภาคของของผสมได้ โดยที่ภาวะที่อยู่เหนือเส้นขอบเขตการเปลี่ยนวัฏภาคนี้จะเป็นภาวะที่ของผสมอยู่ในภาวะเหนือวิกฤต โดยจะเห็นได้ว่าที่ความดัน 15 เมกะพาสคัลเป็นภาวะที่เหมาะสมที่สุดของผสมภายในเครื่องปฏิกรณ์อยู่ในวัฏภาคเอกพันธ์ และอยู่ในภาวะเหนือวิกฤตอย่างสมบูรณ์ งานวิจัยนี้จึงเลือกใช้ความดันคงที่ 15 เมกะพาสคัลในการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ โดยข้อมูลที่ได้จะถูกนำไปสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นรวมของของผสมและความดันที่อุณหภูมิ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส เพื่อหาความหนาแน่นรวมของของผสมที่ทำให้ความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 15 เมกะพาสคัล ดังแสดงในรูปที่ 4.3 (ก) ถึง (ง) อย่างไรก็ตามที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 12 พบว่าจะไม่สามารถหาความหนาแน่นรวมที่ทำให้ความดันภายในเครื่องปฏิกรณ์เท่ากับ 15 เมกะพาสคัลได้ เนื่องจากปรากฏการณ์โคลิเนียร์ตีตั้งที่ได้กล่าวมาก่อนหน้านี้ [12] โดยความหนาแน่นรวมของผสมที่ความดัน 15 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 9 ที่อุณหภูมิต่างๆ ได้สรุปไว้ในตารางที่ 4.2



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นรวมของของผสมและความดันต่างๆ ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล (ก) 1 ต่อ 3 (ข) 1 ต่อ 6 (ค) 1 ต่อ 9 และ (ง) 1 ต่อ 12



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นรวมของของผสมและความดันต่างๆ ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล (ก) 1 ต่อ 3 (ข) 1 ต่อ 6 (ค) 1 ต่อ 9 และ (ง) 1 ต่อ 12 (ต่อ)



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างความหนาแน่นรวมของของผสมและความชื้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 300 ถึง 400 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล (ก) 1 ต่อ 3 (ข) 1 ต่อ 6 (ค) 1 ต่อ 9 และ (ง) 1 ต่อ 12 (ต่อ)

ตารางที่ 4.2 ความหนาแน่นรวมของของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลที่ความดันคงที่ 15 เมกะพาสคัล

อัตราส่วนโดยโมลของ กลีเซอรอลต่อเมทานอล	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความหนาแน่นรวม (กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร)
1 ต่อ 3	325	0.592
	350	0.364
	375	0.314
	400	0.286
1 ต่อ 6	350	0.425
	375	0.387
	400	0.352
1 ต่อ 9	375	0.311
	400	0.292

4.2 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

4.2.1 ผลของอุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยสำคัญปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในช่วง 325 ถึง 400 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยาช่วง 8 ถึง 12 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ก) และ (ข) พบว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 และ 1 ต่อ 6 การเพิ่มอุณหภูมิส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นและเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลให้ความเป็นขั้วของเมทานอลลดลง ส่งผลให้การถ่ายโอนมวลและข้อจำกัดในการละลายได้ของผสมลดลง ดังนั้นของผสมจึงมีโอกาสดเกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น [62] อย่างไรก็ตามที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 9 (รูปที่ 4.4 (ค)) พบว่าที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 นาที การเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นและเริ่มคงที่ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 และ 12 นาที

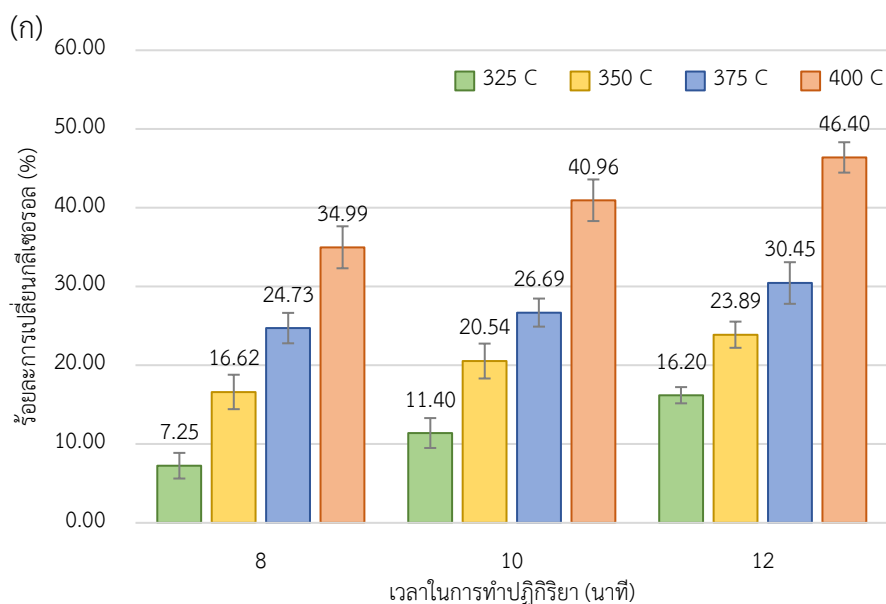
4.2.2 ผลของเวลา

เวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นอีกปัจจัยที่ส่งผลต่อร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอล จากการทดลองพบว่าเมื่อการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาช่วง 8 ถึง 12 นาที ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 และ 1 ต่อ 6 อุณหภูมิ 325 ถึง 400 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ก) และ (ข) พบว่าร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของเวลา ขณะที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 9 ที่อุณหภูมิ 375 และ 400 องศาเซลเซียส ดังแสดงในรูปที่ 4.4 (ค) พบว่าร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลเพิ่มขึ้นในการทำปฏิกิริยาช่วงเวลา 8 ถึง 10 นาทีและเริ่มคงที่จนถึง 12 นาที แสดงให้เห็นว่าการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 9 จะเข้าสู่สมดุลของการเกิดปฏิกิริยาที่เวลามากกว่า 10 นาที

4.2.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล

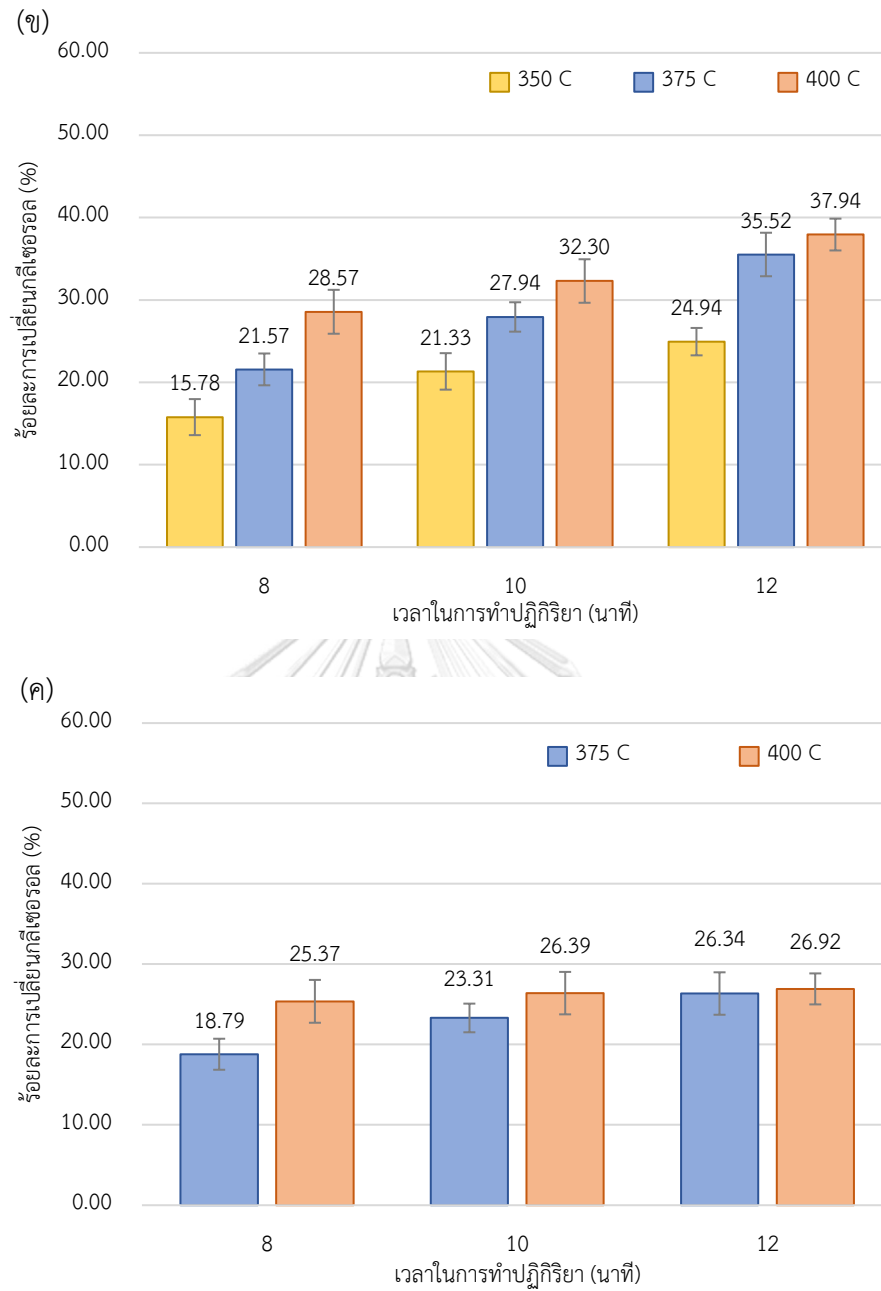
อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอล โดยการลดอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลจะส่งผลทำให้อุณหภูมิวิกฤตของผสม รวมทั้งภาวะของการเกิดปฏิกิริยาลดลง ทำให้โมเลกุลของกลีเซอรอลมีโอกาสทำปฏิกิริยากับเมทานอลได้มากขึ้น [65, 66] เมื่อพิจารณารูปที่ 4.4 (ก) ถึง (ค) กลับพบว่าการลดอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลจาก 1 ต่อ 3 เป็น 1 ต่อ 6 และ 1 ต่อ 9 ส่งผลให้ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลลดลง เนื่องจากที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลสูง กลีเซอรอลสามารถเกิด

ปฏิกิริยาข้างเคียงได้มากกว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลต่ำ สอดคล้องกับสีของผลิตภัณฑ์ดังแสดงในรูปที่ 4.5พบว่าผลิตภัณฑ์มีสีเข้มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลช่วง 1 ต่อ 9 ถึง 1 ต่อ 3 ซึ่งข้อมูลดังกล่าวสนับสนุนข้อสันนิษฐานที่ว่ากลีเซอรอลอาจจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงภายในเครื่องปฏิกรณ์ อาทิเช่น การสลายตัวทางความร้อนของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน เป็นต้น นอกจากนี้ยังพบอีกว่าที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 12 นาที ผลิตภัณฑ์จะมีการปนเปื้อนของของแข็งสีดำ โดยของแข็งที่เกิดขึ้นนี้อาจจะส่งผลเชิงลบต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพ เช่น การเก็บรักษาเชื้อเพลิง รวมถึงประสิทธิภาพการเผาไหม้ภายในเครื่องยนต์ของเชื้อเพลิงชีวภาพ ดังนั้นเพื่อเป็นการป้องกันข้อเสียดังกล่าวในงานวิจัยนี้จึงเลือกเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที สำหรับการตุลมวลสารและการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ในหัวข้อถัดไป



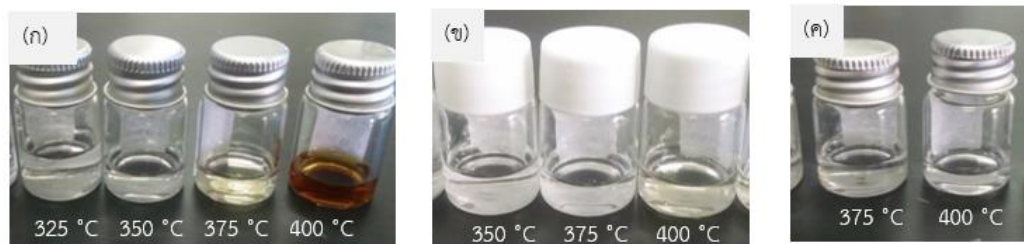
รูปที่ 4.4 ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล

(ก) 1 ต่อ 3 (ข) 1 ต่อ 6 และ (ค) 1 ต่อ 9



รูปที่ 4.4 ร้อยละการเปลี่ยนนกลีเซอรอลที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล

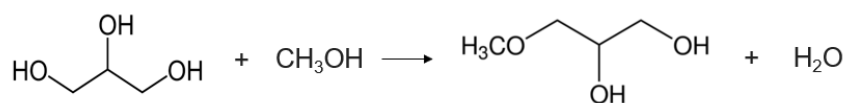
(ก) 1 ต่อ 3 (ข) 1 ต่อ 6 และ (ค) 1 ต่อ 9 (ต่อ)



รูปที่ 4.5 ตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่อุณหภูมิ 325 ถึง 400 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล (ก) 1 ต่อ 3 (ข) 1 ต่อ 6 และ (ค) 1 ต่อ 9

4.2.4 การควบคุมของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

การควบคุมของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์เพื่อเปรียบเทียบมวลสารระหว่างสารเข้าและสารออกจากการคำนวณและการทดลอง โดยในตารางที่ 4.9 แสดงการควบคุมที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที โดยกำหนดให้กลีเซอรอลเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบกลีเซอรอลอีเทอร์ (3-methoxy-1, 2-propanediol) และน้ำ ดังแสดงในรูปที่ 4.6 โดยเทียบจากกลีเซอรอลขาเข้า 100 กรัม ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลเท่ากับ 40.96 จากการคำนวณพบว่า มีการหายไปของน้ำหนักผลิตภัณฑ์สารออก 32.60 กรัม คิดเป็นร้อยละ 15.84 โดยน้ำหนัก นอกจากนี้พบว่าการหายไปของผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งสันนิษฐานได้ว่าในกระบวนการผลิตอาจจะมีการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิสูงได้ผลิตภัณฑ์เป็นแก๊ส สอดคล้องกับงานวิจัยของ Aymer Y. M. C. และ Josmar D. P. [67] รายงานว่ากลีเซอรอลสามารถเกิดการสลายตัวทางความร้อนได้ตั้งแต่อุณหภูมิ 230 องศาเซลเซียส โดยได้ผลิตภัณฑ์ที่มีโมเลกุลเล็กลง เช่น อะโครลีน กรดแอซิติค แอซีทัลดีไฮด์ [55] โดยผลิตภัณฑ์ดังกล่าวมีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้อง อย่างไรก็ตาม ในงานวิจัยนี้ไม่สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สดังกล่าวได้ เนื่องจากเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ที่มีขนาดเล็ก นอกจากนี้ผลิตภัณฑ์แก๊สดังกล่าวจะเกิดการระเหยออกสู่ภายนอกระหว่างการเปิดเครื่องปฏิกรณ์ภายหลังจากทำปฏิกิริยาเสร็จแล้ว โดยจะทำการศึกษาต่อในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องในอนาคต



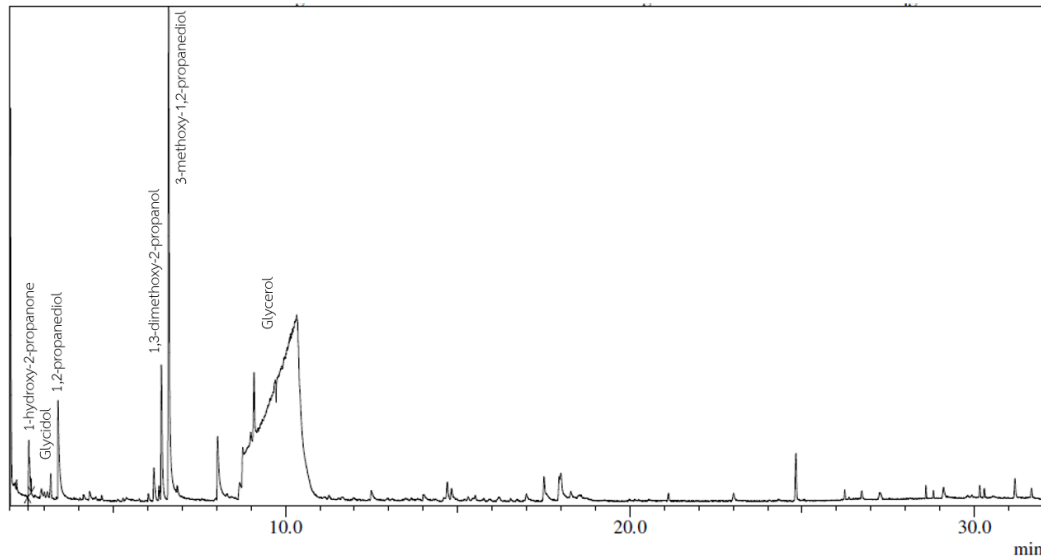
รูปที่ 4.6 ปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

ตารางที่ 4.3 การดูลมวอลของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต โดยเปรียบเทียบระหว่างการคำนวณกับการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที

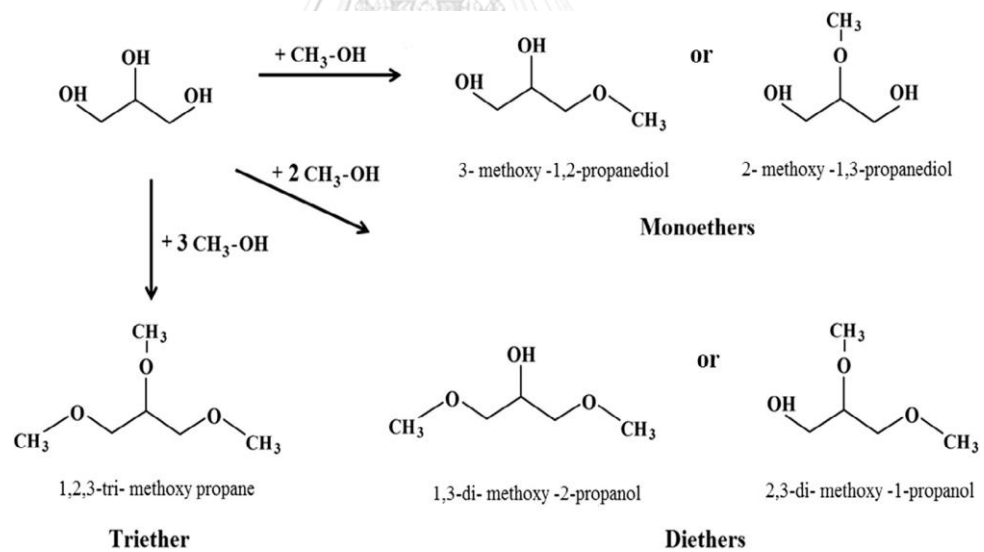
เปรียบเทียบ	สารเข้า (กรัม)		สารออก (กรัม)		
	กลีเซอรอล	เมทานอล	ผลิตภัณฑ์และกลีเซอรอล	เมทานอล	แก๊ส
การคำนวณ	100.00	34.79	114.25	20.54	0.00
การทดลอง	100.00	105.81	90.44	82.77	32.60

4.2.5 การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์

ในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค GC-MS เพื่อศึกษาองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที ดังแสดงในรูปที่ 4.7 พบองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ได้แก่ สารประกอบของกลีเซอรอลอีเทอร์ (3-methoxy-1, 2-propanediol และ 1, 3-dimethoxy-2-propanol) ดังแสดงในรูปที่ 4.6 และ 4.8 ตามลำดับ ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไซคลิกเซชัน (Cyclization) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาการเกิดโครงสร้างแบบวงของกลีเซอรอล ได้แก่ ไกลซิโดล (Glycidol) และพบ 1-hydroxy-2-propanone ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของกลีเซอรอลในภาวะกึ่งและเหนือวิกฤตของน้ำ โดยน้ำเกิดขึ้นจากการสลายตัวทางความร้อนของกลีเซอรอลและเป็นผลพลอยได้ของปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชัน [56] สอดคล้องกับการรายงานของ Markočić E. และคณะ [68] ที่อธิบายไว้ว่ากลีเซอรอลสามารถเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่ภาวะกึ่งและเหนือวิกฤตของน้ำที่อุณหภูมิช่วง 300 ถึง 500 องศาเซลเซียส ความดัน 15 ถึง 25 เมกะพาสคัล ได้ผลิตภัณฑ์แก๊ส เช่น อะโครลีน ไฮโดรเจน มีเทน คาร์บอนมอนอกไซด์และฟอร์มัลดีไฮด์ ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนี้ยังสามารถเกิดปฏิกิริยากับกลีเซอรอลได้อีกด้วย ยืนยันได้จากการพบ 1, 2-propanediol ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอลกับไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันและการสลายตัวทางความร้อนของกลีเซอรอล โดยปฏิกิริยาข้างเคียงของกลีเซอรอลในทานอลภาวะเหนือวิกฤตได้สรุปไว้ในรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.7 GC-MS โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต ที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที

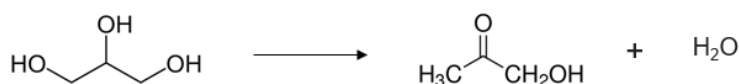


รูปที่ 4.8 การเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

(ก) ปฏิกริยาไซคลิเซชัน



(ข) ปฏิกริยาดีไฮเดรชัน

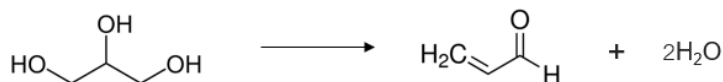


(ค) ปฏิกริยาไฮโดรจิโนไลซิส

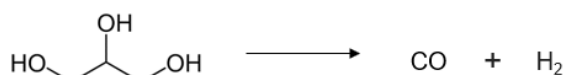


(ง) การสลายตัวทางความร้อนของกลีเซอรอล

ปฏิกริยาดีไฮเดรชัน



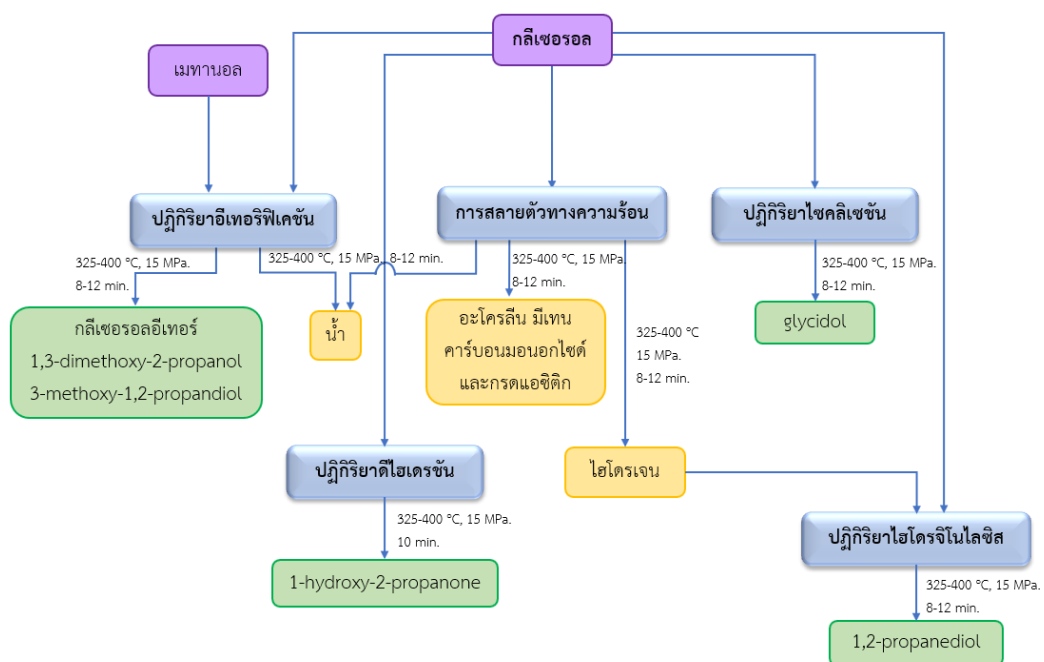
ปฏิกริยารีฟอร์มมิง

**รูปที่ 4.9** การเกิดปฏิกริยาข้างเคียงของกลีเซอรอลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

(ก) ปฏิกริยาไซคลิเซชัน (ข) ปฏิกริยาดีไฮเดรชัน (ค) ปฏิกริยาไฮโดรจิโนไลซิสและ (ง) การสลายตัวทางความร้อนของกลีเซอรอล

เพื่อยืนยันข้อสันนิษฐานของการเกิดปฏิกริยาข้างเคียงของกลีเซอรอลดังที่ได้กล่าวมาข้างต้น งานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการเกิดปฏิกริยาของกลีเซอรอลในภาวะกึ่งและเหนือวิกฤตของน้ำที่อุณหภูมิ 325 ถึง 400 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกริยา 10 นาที ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ พบ 1-hydroxy-2-propanone และ 1, 2-propanediol โดยพบว่าการเกิดปฏิกริยาดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ จากนั้นศึกษาการสลายตัวทางความร้อนของกลีเซอรอลด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบดซ์ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ใช้เวลาในการทำปฏิกริยา 10 นาที จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์พบผลิตภัณฑ์จากทั้งปฏิกริยาไฮโดรจิโนไลซิสและปฏิกริยาดีไฮเดรชัน ได้แก่ 1-hydroxy-2-propanone และ 1, 2-propanediol จากผลการทดลองข้างต้นสามารถยืนยันการเกิดปฏิกริยาดีไฮเดรชันของกลีเซอรอลในภาวะกึ่งและเหนือวิกฤตของน้ำ ปฏิกริยาไฮโดรจิโนไลซิสของกลีเซอรอลและไฮโดรเจน รวมทั้งเกิดการสลายตัวทางความร้อนของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส

จากผลการทดลองทั้งหมดทำให้สามารถสรุปการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลในเมทานอล ภาวะเหนือวิกฤตดังรูปที่ 4.10 โดยกลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันกับเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบของกลีเซอรอลอีเทอร์และน้ำ นอกจากนี้กลีเซอรอลยังสามารถเกิดปฏิกิริยาไซคลิเซชัน และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสกับกลีเซอรอลได้ผลิตภัณฑ์ 1-hydroxy-2-propanone และไฮโดรเจน ซึ่งไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสกับกลีเซอรอลได้ผลิตภัณฑ์เป็น 1, 2-propanediol รวมทั้งเกิดการสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูงได้อีกด้วย เมื่อพิจารณาปัจจัยต่างๆที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา รวมทั้งเปรียบเทียบองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นดังแสดงในภาคผนวกที่ ง ทำให้สามารถเลือกภาวะสำหรับการศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ต่อเชื้อเพลิงชีวภาพ คือ อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที ซึ่งภาวะดังกล่าวเป็นภาวะที่มีร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลสูง ผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีองค์ประกอบกลีเซอรอลอีเทอร์สูงและไม่มีการปนเปื้อนของของแข็งสีดำในผลิตภัณฑ์



รูปที่ 4.10 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นของกลีเซอรอลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

4.3 ผลลัพธ์จากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

สำหรับการผลิตด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องที่ภาวะในการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที โดยใช้ความดันคงที่ 15 เมกะพาสคัลเพื่อศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ต่อสมบัติเชื้อเพลิงชีวภาพ โดยความหนาแน่นของของผสมและเวลาในการทำปฏิกิริยาจากภาวะดังกล่าวจะถูกนำมาใช้ในการคำนวณอัตราการไหลของของผสมและเวลาที่ของผสมอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ (Residence time) จากสมการที่ 4.1 เพื่อเป็นข้อมูลในการผลิตผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

$$\tau_r = \frac{V}{M/\rho_m} \quad (4.1)$$

โดยที่ τ_r คือ เวลาที่ของผสมอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ V คือ ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ M คือ อัตราการไหลของของผสมและ ρ_m คือ ความหนาแน่นรวมของของผสมซึ่งได้จากการทดลองในหัวข้อ 4.1

จากการทดลองพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องมีร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลเท่ากับร้อยละ 40.09 จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์พบสารประกอบของกลีเซอรอลอีเทอร์และผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาข้างเคียงของกลีเซอรอลเช่นเดียวกับผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์แสดงในภาคผนวก ง

4.4 การศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพ

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากภาวะในการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องจะถูกนำมาศึกษาสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพก่อนนำไปใช้ โดยผสมผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นในไบโอดีเซลร้อยละ 3 ถึง 10 โดยน้ำหนัก เพื่อศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ต่อสมบัติเชื้อเพลิงชีวภาพ โดยเทียบกับค่ามาตรฐานของไบโอดีเซลของยุโรปและสหรัฐอเมริกา ดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 สมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพของไบโอดีเซลที่มีผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตเปรียบเทียบกับของไบโอดีเซลของยุโรปและสหรัฐอเมริกา

สมบัติเชื้อเพลิง	หน่วย	ค่าที่กำหนด	ร้อยละของผลิตภัณฑ์ (ร้อยละ)				
			0	3	5	7	10
ค่าความเป็นกรด	ร้อยละที่เพิ่มขึ้น	-	0.00	2.39±	3.71±	4.78±	7.93±
				0.43	0.79	0.29	0.21
ความหนืด	เซนติสโตรก	3.50-5.00	4.64±	4.20±	4.19±	4.15±	4.13±
			0.01	0.01	0.03	0.04	0.03
ค่าความร้อน	กิโลแคลอรีต่อกรัม	-	9.56±	9.54±	9.52±	9.52±	9.51±
			0.03	0.01	0.01	0.01	0.01
จุดเกิดหมอก	องศาเซลเซียส	16.00	17.00	16.00	15.00	15.00	14.50
จุดไหลเท	องศาเซลเซียส	-	15.00	14.00	13.00	13.00	12.00
จุดวาบไฟ	องศาเซลเซียส	120	175	175	175	175	175
จุดติดไฟ	องศาเซลเซียส	-	187	187	187	187	187
ความหนาแน่น	กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร	860-900	863.82±	862.80±	862.12±	862.45±	862.25±
			0.16	0.09	0.19	0.47	0.05

4.4.1 ค่าความเป็นกรด

ปริมาณกรดที่ปนอยู่ในไบโอดีเซลเป็นอีกค่าที่มีความสำคัญต่อการใช้งานไบโอดีเซลตามมาตรฐานสหรัฐอเมริกา (ASTM D664) จากการทดลองพบว่าค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลเท่ากับ 0.84 มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมน้ำมัน ซึ่งมีมากกว่าในเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซลของทั้งยุโรปและสหรัฐอเมริกา ได้กำหนดค่าความเป็นกรดไม่เกิน 0.50 มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมน้ำมัน สำหรับการศึกษามลของผลิตภัณฑ์พบว่าค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณผลิตภัณฑ์ที่เพิ่มขึ้นดังแสดงในตารางที่ 4.4 เนื่องจากผลิตภัณฑ์มีค่าความเป็นกรดประมาณ 1.46 ถึง 1.51 มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมน้ำมัน ดังนั้นเมื่อมีผลิตภัณฑ์ในไบโอดีเซลจึงส่งผลให้ค่าความเป็นกรดของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น นอกจากนี้การสลายตัวของความร้อนของกลีเซอรอลที่อุณหภูมิสูง ยังเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่อาจส่งผลให้ค่าความเป็นกรดของผลิตภัณฑ์มีค่าสูงขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของค่าความเป็นกรดจะส่งผลเสียต่อเครื่องยนต์ เนื่องจากกรดจะทำให้เกิดการกัดกร่อนชิ้นส่วนโลหะต่างๆ ในเครื่องยนต์ส่งผลให้อายุการใช้งานในระบบจ่ายน้ำมันสั้นลง

4.4.2 ความหนืดที่ 40 องศาเซลเซียส

เมื่อพิจารณาค่าความหนืดของไบโอดีเซลที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสพบว่ามีความหนืดเท่ากับ 4.64 เซนติสโตรก ซึ่งอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานของยุโรปและสหรัฐอเมริกา อย่างไรก็ตามการมีผลผลิตในไบโอดีเซลร้อยละ 3 ถึง 10 โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้ความหนืดของไบโอดีเซลลดลงอยู่ในช่วง 4.13 ถึง 4.20 เซนติสโตรก ดังแสดงในตารางที่ 4.4 เนื่องจากผลผลิตจากปฏิกิริยาประกอบด้วยกลีเซอรอลีเทอร์เป็นหลัก ซึ่งกลีเซอรอลีเทอร์มีความหนืดที่ต่ำกว่าไบโอดีเซล ดังนั้นเมื่อผลผลิตดังกล่าวละลายในไบโอดีเซลจึงส่งผลในความหนืดของไบโอดีเซล ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Marulanda และคณะ [54] ที่รายงานว่าผลผลิตที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตส่งผลในเชิงบวกต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพ โดยจะช่วยลดความหนืดของน้ำมันเชื้อเพลิงได้ร้อยละ 8 โดยการลดลงของความหนืดจะส่งผลดีต่อการหล่อลื่นของเครื่องยนต์ เมื่อน้ำมันเคลื่อนที่ภายในเครื่องยนต์เคลื่อนที่ได้ง่ายขึ้นเมื่อเทียบกับไบโอดีเซล นอกจากนี้ยังลดการสึกหรอของเครื่องยนต์ได้อีกด้วย ดังนั้นจึงกล่าวได้ว่าสารประกอบกลีเซอรอลีเทอร์สามารถเป็นสารเติมแต่งช่วยปรับปรุงสมบัติของไบโอดีเซล

4.4.3 จุดเกิดหมอกและจุดไหลเท

สำหรับจุดเกิดหมอกและจุดไหลเทของไบโอดีเซลนั้นไม่ได้มีการกำหนดค่ามาตรฐานอย่างชัดเจน [69] เนื่องจากความแตกต่างกันของสภาพภูมิอากาศของแต่ละประเทศ โดยประเทศไทยอยู่ในภูมิอากาศแบบร้อนชื้น มีอุณหภูมิอยู่ที่ประมาณ 23 ถึง 36 องศาเซลเซียส [70] โดยค่ามาตรฐานจุดเกิดหมอกสำหรับไบโอดีเซลของประเทศไทยกำหนดให้ไม่เกิน 16 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าจุดเกิดหมอกของไบโอดีเซลอยู่ที่ 17 องศาเซลเซียสซึ่งมีค่ามากกว่าเกณฑ์มาตรฐานสำหรับการใช้งานในประเทศไทย จากการศึกษาผลของผลผลิตต่อจุดเกิดหมอกและจุดไหลเท พบว่าการมีผลผลิตในไบโอดีเซลจะส่งผลดีต่อจุดเกิดหมอกและจุดไหลเทของไบโอดีเซล โดยสามารถลดจุดเกิดหมอกและจุดไหลเทของไบโอดีเซลดังแสดงในตารางที่ 4.4 ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Aimaretti และคณะ [55] ที่รายงานว่าสารประกอบกลีเซอรอลีเทอร์สามารถละลายได้ในไบโอดีเซลและส่งผลดีต่อจุดไหลเทของไบโอดีเซล สำหรับการลดลงของจุดเกิดหมอกและจุดไหลเท จะส่งผลในเชิงบวกกับไบโอดีเซล ทำให้สามารถใช้งานได้ที่สภาพอากาศที่มีอุณหภูมิต่ำลงได้รวมทั้งลดโอกาสในการก่อตัวเป็นของแข็งของไบโอดีเซล

4.4.4 จุดวาบไฟและจุดติดไฟ

จุดวาบไฟมีความสำคัญในแง่ของความปลอดภัยในการเก็บรักษาและการขนส่งไบโอดีเซล ดังนั้นจุดวาบไฟจึงเป็นอีกหนึ่งสมบัติทางเชื้อเพลิงที่ควรพิจารณา ในงานวิจัยนี้จะจุดวาบไฟและจุดติดไฟด้วยวิธีการทดสอบแบบถ้วยเปิดคลิฟแลนด์ (Cleveland Open Cup) โดยพบว่าไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟที่ 177 องศาเซลเซียสและมีจุดติดไฟที่ 185 องศาเซลเซียส ซึ่งอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานยุโรปและสหรัฐอเมริกาที่กำหนดให้จุดวาบไฟของไบโอดีเซลไม่ต่ำกว่า 120 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังพบว่าการมีผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลกับเมทานอลในไบโอดีเซลจะไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อจุดวาบไฟและจุดติดไฟของไบโอดีเซล ดังนั้นไบโอดีเซลที่มีผลิตภัณฑ์สามารถจัดเก็บรักษาและขนส่งได้ในภาวะเช่นเดียวกับไบโอดีเซลทั่วไป

4.4.5 ค่าความร้อน

สำหรับค่าความร้อนของไบโอดีเซลจะแสดงถึงประสิทธิภาพการสันดาปภายในห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ จากการทดลองพบว่าค่าความร้อนของไบโอดีเซลอยู่ที่ 9.56 กิโลแคลอรีต่อกรัม ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าความร้อนตามมาตรฐานของไบโอดีเซล นอกจากนี้ยังพบว่าค่าความร้อนของไบโอดีเซลที่มีการมีผลิตภัณฑ์จะอยู่ระหว่าง 9.51 ถึง 9.54 กิโลแคลอรีต่อกรัม ซึ่งกล่าวได้ว่าการมีผลิตภัณฑ์ในไบโอดีเซลจะไม่ส่งผลต่อค่าความร้อนของไบโอดีเซล ดังนั้นไบโอดีเซลที่มีผลิตภัณฑ์จะมีประสิทธิภาพการเผาไหม้ภายในเครื่องยนต์เช่นเดียวกับไบโอดีเซลทั่วไป

4.4.6 ความหนาแน่นที่ 30 องศาเซลเซียส

จากการศึกษาความหนาแน่นของไบโอดีเซลที่ 30 องศาเซลเซียส พบว่ามีความหนาแน่นอยู่ที่ 863.82 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ซึ่งอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานของยุโรปและสหรัฐอเมริกาที่กำหนดให้ความหนาแน่นอยู่ระหว่าง 860 ถึง 900 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร นอกจากนี้ยังพบว่าความหนาแน่นของไบโอดีเซลที่มีผลิตภัณฑ์ร้อยละ 3 ถึง 10 โดยน้ำหนัก จะอยู่ระหว่าง 862.12 ถึง 862.80 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับความหนาแน่นของไบโอดีเซลทั่วไป จึงกล่าวได้ว่าการมีผลิตภัณฑ์จะไม่ส่งผลอย่างมีนัยสำคัญต่อความหนาแน่นของไบโอดีเซล

จากผลการวิเคราะห์สมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพทำให้สามารถสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตสามารถละลายในไบโอดีเซลได้ ทำให้ช่วยเพิ่มร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล นอกจากนี้ยังทำหน้าที่คล้ายสารเติมแต่งช่วยปรับปรุงสมบัติของไบโอดีเซลได้อีกด้วย โดยสามารถลดความหนืด จุดเกิดหมอกและจุดไหลเทของไบโอดีเซลได้และยังไม่ส่งผลเสียต่อค่าความร้อน จุดวาบไฟและจุดติดไฟของไบโอดีเซลอีกด้วย บ่งชี้ให้เห็นว่าไบโอดีเซลที่มีผลิตภัณฑ์สามารถใช้งานได้เช่นเดียวกับไบโอดีเซลทั่วไปได้ ส่วนค่าความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นนั้นสามารถหาแนวทางที่จะช่วยลดค่าความเป็นกรดลงได้หลากหลายแนวทาง อาทิเช่น การนำไบโอดีเซลมาผ่านกระบวนการทำให้เป็นกลาง เป็นต้น



บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 การศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิของการเปลี่ยนวัฏภาคของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลด้วยวิธีปริมาตรคงที่

จากการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างความดันและอุณหภูมิช่วง 130 ถึง 600 องศาเซลเซียส ความดัน 0.1 ถึง 20 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 ถึง 1 ต่อ 12 สามารถแบ่งได้เป็น 3 วัฏภาคตามการเปลี่ยนแปลงความดัน ได้แก่ วัฏภาคของเหลวผสมกับไอเมทานอล วัฏภาคของเหลวผสมกับไอผสมและวัฏภาคเอกพันธ์ นอกจากนี้ยังพบว่าความหนาแน่นและอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลจะมีผลต่อความสัมพันธ์ในวัฏภาคของเหลวผสมกับไอผสมและวัฏภาคเอกพันธ์ โดยการเพิ่มความหนาแน่นจะส่งผลให้ความดันในวัฏภาคดังกล่าวเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ของผสมมีจุดเปลี่ยนวัฏภาคที่ความดันเพิ่มขึ้นอีกด้วย ในขณะที่การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอลจะทำให้ความดันในช่วงสมดุลดังกล่าวลดลง จากเส้นกราฟความสัมพันธ์ทั้งหมดแสดงให้เห็นว่าที่ความดัน 15 เมกะ-พาสคัลเป็นภาวะที่ของผสมภายในเครื่องปฏิกรณ์อยู่ในวัฏภาคเอกพันธ์อย่างสมบูรณ์ ข้อมูลที่ได้จะถูกนำไปใช้เพื่อใช้ในการคำนวณความหนาแน่นรวมสำหรับศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์และแบบต่อเนื่องต่อไป

5.1.2 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

จากผลการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 และ 1 ต่อ 6 จะพบว่าร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลจะเพิ่มขึ้นตามการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิและเวลาในการทำปฏิกิริยา ส่วนอัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 9 พบว่าการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิและเวลา จากนั้นจะเข้าสู่สมดุลของการเกิดปฏิกิริยาที่เวลามากกว่า 10 นาที นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อผลิตภัณฑ์ที่มีสถานะเป็นแก๊สที่อุณหภูมิห้องเกิดขึ้นในกระบวนการด้วย สำหรับการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ สามารถสรุปการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตได้ดังนี้ กลีเซอรอลสามารถเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบของกลีเซอรอลอีเทอร์และน้ำ นอกจากนี้กลีเซอรอลยังสามารถเกิดปฏิกิริยาไซคลิเซชัน การสลายตัวทางความร้อนที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันกับกลีเซอรอลได้

ผลิตภัณฑ์เป็นไฮโดรเจน จากนั้นไฮโดรเจนที่เกิดขึ้นสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรจิโนไลซิสกับกลีเซอรอล จากผลการทดลองทั้งหมดทำให้เลือกภาวะที่ให้ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลสูงสุดและเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตได้ผลได้สูงสุด เพื่อนำไปผสมในผสมในเชื้อเพลิงชีวภาพสำหรับการศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพต่อไป คือที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที

5.1.3 การศึกษาผลของผลิตภัณฑ์ต่อสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพ

จากผลการวิเคราะห์สมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพทำให้สามารถสรุปได้ว่าผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตสามารถละลายในไบโอดีเซลได้ ทำให้ช่วยเพิ่มร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล นอกจากนี้ยังทำหน้าที่คล้ายสารเติมแต่งช่วยปรับปรุงสมบัติของไบโอดีเซลได้อีกด้วย โดยสามารถลดความหนืด จุดเกิดหมอกและจุดไหลเทของไบโอดีเซลได้และยังไม่ส่งผลเสียต่อค่าความร้อน จุดวาบไฟและจุดติดไฟของไบโอดีเซลอีกด้วย บ่งชี้ให้เห็นว่าไบโอดีเซลที่มีผลิตภัณฑ์สามารถใช้งานได้เช่นเดียวกับไบโอดีเซลทั่วไป ส่วนค่าความเป็นกรดที่เพิ่มขึ้นนั้น สามารถหาแนวทางที่จะช่วยลดค่าความเป็นกรดลงได้หลากหลายแนวทาง อาทิเช่น การนำไบโอดีเซลมาผ่านกระบวนการทำให้เป็นกลาง เป็นต้น

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้กลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

งานวิจัยนี้เลือกใช้กลีเซอรอลบริสุทธิ์ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยา เนื่องจากต้องการที่จะลดผลจากการปนเปื้อนของสารอื่นๆในกลีเซอรอลจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งผลการทดลองที่ได้สามารถใช้เป็นข้อมูลในการประยุกต์ใช้ในการศึกษาการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอลดิบจากกระบวนการผลิต โดยอาจจะมีปัจจัยอื่นๆที่จำเป็นต้องคำนึงถึงมากขึ้น เช่น องค์ประกอบอื่นๆที่อยู่ในกลีเซอรอลดิบที่อาจจะมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาของกลีเซอรอล รวมทั้งอาจเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน นอกจากนี้ควรศึกษาจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาต่างๆที่เกิดขึ้น โดยจะทำให้สามารถอธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยา รวมทั้งเป็นข้อมูลในการกำหนดภาวะการเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่ต้องการมากขึ้น

5.2.2 ศึกษาผลิตภัณฑ์แก๊ส

ในหัวข้อการตุลมวลสารและการวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ ได้ตั้งข้อสันนิษฐานว่า ในกระบวนการมีผลิตภัณฑ์ที่เป็นแก๊สเกิดขึ้น อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ไม่สามารถวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สดังกล่าวได้ เนื่องจากผลิตภัณฑ์แก๊สจะเกิดการระเหยออกสู่ภายนอก ระหว่างการเปิดเครื่องปฏิกรณ์ภายหลังจากทำปฏิกิริยาเสร็จ ซึ่งหากมีการวิเคราะห์ทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณของผลิตภัณฑ์แก๊สดังกล่าว จะทำให้ทราบองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์แก๊สที่เกิดขึ้น รวมทั้งทำให้การตุลมวลสารมีความเชื่อถือเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถสรุปการเกิดปฏิกิริยาและปฏิกิริยาข้างเคียงที่เกิดขึ้นได้แม่นยำมากขึ้นและทราบถึงผลของผลิตภัณฑ์แก๊สที่อาจเกิดขึ้นในกระบวนการผลิต



รายการอ้างอิง

1. Silva, C. T.A., et al., *Continuous production of fatty acid ethyl esters from soybean oil in compressed ethanol*. Ind. Eng. Chem. Res., 2007. 46: p. 5304-5309.
2. Caldas, B.S., et al., *Supercritical ethanolysis for biodiesel production from edible oil waste using ionic liquid [HMim][HSO₄] as catalyst*. Applied Catalysis B: Environmental, 2016. 181: p. 289-297.
3. Xin, J., H. Imahara, and Saka S., *Oxidation stability of biodiesel fuel as prepared by supercritical methanol*. Fuel, 2008. 87(10-11): p. 1807-1813.
4. Ruhul, A.M., et al., *State of the art of biodiesel production processes: a review of the heterogeneous catalyst*. RSC Advances, 2015. 5(122): p. 101023-101044.
5. Marulanda, V.F., et al., *Investigations on supercritical transesterification of chicken fat for biodiesel production from low-cost lipid feedstocks*. The Journal of Supercritical Fluids, 2010. 54(1): p. 53-60.
6. Vieitez, I., et al., *Effect of temperature on the continuous synthesis of soybean esters under supercritical ethanol*. Energy & Fuels 2009. 23: p. 558-563.
7. Vieitez, I., et al., *Continuous catalyst-free methanolysis and ethanolysis of soybean oil under supercritical alcohol/water mixtures*. Renewable Energy, 2010. 35(9): p. 1976-1981.
8. He, H., et al., *Transesterification Kinetics of Soybean Oil for Production of Biodiesel in Supercritical Methanol*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007. 84(4): p. 399-404.
9. Minami, E. and Saka, S., *Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process*. Fuel, 2006. 85(17-18): p. 2479-2483.
10. Yin, J.Z., et al., *Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent*. Energy Conversion and Management, 2008. 49(5): p. 908-912.

11. Sawangkeaw, R., et al., *Biofuel production from palm oil with supercritical alcohols: effects of the alcohol to oil molar ratios on the biofuel chemical composition and properties*. *Bioresour Technol*, 2011. 102(22): p. 10704-10.
12. Sakdasri, W., et al., *Continuous production of biofuel from refined and used palm olein oil with supercritical methanol at a low molar ratio*. *Energy Conversion and Management*, 2015. 103: p. 934-942.
13. Balat, M., *Biodiesel Fuel Production from Vegetable Oils via Supercritical Ethanol Transesterification*. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*, 2008. 30(5): p. 429-440.
14. Bournay, L., et al., *New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants*. *Catalysis Today*, 2005. 106(1-4): p. 190-192.
15. ข้อดีของไบโอดีเซล. [cited 20 April 2018]; Available from: http://www.biodiesel.eng.psu.ac.th/adv_disadv.php.
16. Yuste, A.J. and M.P. Dorado, *A neural network approach to simulate biodiesel production from waste olive oil*. *Energy & Fuels*, 2006. 20: p. 399-402.
17. ยุทธศาสตร์การพัฒนาและส่งเสริมการใช้ไบโอดีเซลจากปาล์มและแผนปฏิบัติการการพัฒนาและส่งเสริมการใช้ไบโอดีเซล. [cited 9 April 2018]; Available from: <http://webkc.dede.go.th/testmax/node/230>.
18. Ma, F. and M.A. Hanna, *Biodiesel production a review*. *Bioresource Technology*, 1999. 70: p. 1-5.
19. Meher, L., D. Vidyasagar, and Naik, S., *Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2006. 10(3): p. 248-268.
20. Farobie, O. and Matsumura, Y., *State of the art of biodiesel production under supercritical conditions*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017. 63: p. 173-203.
21. Schuchardta, U., et al., *Transesterification of vegetable oils a review*. *J. Braz. Chem. Soc.*, 1998. 9: p. 199-210.
22. Aransiola, E.F., et al., *A review of current technology for biodiesel production: State of the art*. *Biomass and Bioenergy*, 2014. 61: p. 276-297.

23. Boro, J., D. Deka, and Thakur, A.J., *A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. 16(1): p. 904-910.
24. ศักดาศรี, ว., การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบบต่อเนื่องจากน้ำมันปาล์มในแอลกอฮอล์ภาวะเหนือวิกฤต, ภาควิชาเคมีเทคนิค. 2015, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
25. Hoekman, S.K., et al., *Review of biodiesel composition, properties, and specifications*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. 16(1): p. 143-169.
26. Janaun, J. and Ellis, N., *Perspectives on biodiesel as a sustainable fuel*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. 14(4): p. 1312-1320.
27. Arzamendi, G., et al., *Synthesis of biodiesel from sunflower oil with silica-supported NaOH catalysts*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2008. 83(6): p. 862-870.
28. Chen, J.W. and Wu, W.T., *Regeneration of immobilized candida antarctica lipase for transesterification*. JOURNAL OF BIOSCIENCE AND BIOENGINEERING, 2003. 95: p. 466-469.
29. Vandenburg, H.J., *Supercritical fluid extraction-supercritical fluid chromatography*. 2000.
30. *Triple Point of a Substance*. [cited 22 april 2018]; Available from: <https://mechanicalengineering.com/triple-point/>.
31. Hedrick, J.L., et al., *Supercritical fluid extraction*. Mikrochim. Acta, 1992. 108: p. 115-132.
32. Warabi, Y., et al., *Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols*. Bioresource Technology, 2004. 91(3): p. 283-287.
33. Saka, S. and Kusdiana, D., *Biodiesel fuel from rapeseed in supercritical methanol*. Fuel, 2001. 80: p. 225-231.
34. Marchetti, J.M. and Errazu, A.F., *Technoeconomic study of supercritical biodiesel production plant*. Energy Conversion and Management, 2008. 49(8): p. 2160-2164.
35. Marchetti, J.M., et al., *Techno-economic study of different alternatives for biodiesel production*. Fuel Processing Technology, 2008. 89(8): p. 740-748.

36. Kusdiana, D. and Saka, S., *Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment*. Bioresource Technology, 2004. 91(3): p. 289-295.
37. Varma, M.N. and Madras, G., *Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids*. Ind. Eng. Chem, 2007. 46: p. 1-6.
38. Tan, K.T., et al., *An optimized study of methanol and ethanol in supercritical alcohol technology for biodiesel production*. The Journal of Supercritical Fluids, 2010. 53(1-3): p. 82-87.
39. Bunyakiat, K., et al., *Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol*. Energy & Fuels, 2006. 20: p. 821-817.
40. จิยะพานิชกุล, ว., การผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพแบบต่อเนื่องจากน้ำมันปาล์มในไฮเดรตเอทานอลภาวะเหนือวิกฤต, ภาควิชาเคมีเทคนิค 2017, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
41. Vieitez, I., et al., *Continuous production of soybean biodiesel in supercritical ethanol-water mixtures*. Energy & Fuels, 2008. 22: p. 2805-2809.
42. Vieitez, I., et al., *Effect of Free Fatty Acids on the Efficiency of the Supercritical Ethanolysis of Vegetable Oils from Different Origins*. Energy & Fuels, 2012. 26(3): p. 1946-1951.
43. Velez, A., et al., *Continuous production of fatty acid ethyl esters from sunflower oil using supercritical ethanol*. Fuel, 2012. 97: p. 703-709.
44. Knothe, G., et al., *The Biodiesel Handbook*. 2004.
45. Quispe, C.A.G. , et al., *Glycerol: Production, consumption, prices, characterization and new trends in combustion*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. 27: p. 475-493.
46. Tan, H.W., et al., *Glycerol production and its applications as a raw material: A review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. 27: p. 118-127.
47. Oil-gasportal. [cited 29 April 2018]; Available from: <http://www.oil-gasportal.com/wp-content/uploads/2015/01/Imagine41.png>.
48. รุ่งโรจน์ชัยพร, ภ., กลีเซอรอล การใช้ประโยชน์เพื่อการผลิตแก๊สไฮโดรเจน. วารสารวิทยาศาสตร์ลาดกระบัง 2014. 2: p. 140-159.

49. Francis, G., et al., *A concept for simultaneous wasteland reclamation, fuel production, and socio-economic development in degraded areas in India need, potential and perspectives of jatropha plantations*. Natural Resources Forum, 2005. 29: p. 12-24.
50. Banse, M., et al., *Impact of EU biofuel policies on world agricultural production and land use*. Biomass and Bioenergy, 2011. 35(6): p. 2385-2390.
51. *Glycerol market* [cited 01 May 2018]; Available from: <http://www.biodieselmagazine.com/articles/1123/combating-the-glycerin-glut/>.
52. *Renewable Energy Policy Network for the 21st Century. Renewables 2017 global status report*. [cited 01 June 2018]; Available from: <http://www.ren21.net/status-of-renewables/global-status-report/>.
53. Monteiro, M.R., et al., *Glycerol from biodiesel production: Technological paths for sustainability*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2018. 88: p. 109-122.
54. แผนพัฒนาพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก พ.ศ. 2558 – 2579 (*Alternative Energy Development Plan: AEDP2015*). 2015. p. 1-22.
55. *Oleochemicals*. [cited 3 May 2018]; Available from: <https://www.sceic.com/th/detail/product/2271>.
56. Daskalaki, V.M. and Kondarides, D.I., *Efficient production of hydrogen by photo-induced reforming of glycerol at ambient conditions*. Catalysis Today, 2009. 144(1-2): p. 75-80.
57. Kondarides, D.I., et al., *Hydrogen Production by Photo-Induced Reforming of Biomass Components and Derivatives at Ambient Conditions*. Catalysis Letters, 2007. 122(1-2): p. 26-32.
58. Bowker, M., et al., *Photocatalytic Reforming of Glycerol over Gold and Palladium as an Alternative Fuel Source*. Catalysis Letters, 2008. 128(3-4): p. 253-255.
59. Posada, J.A. and Cardona, C.A., *Design and analysis of fuel ethanol production from raw glycerol*. Energy, 2010. 35(12): p. 5286-5293.

60. Amaral, P.F.F., et al., *Glycerol valorization: New biotechnological routes*. Food and Bioproducts Processing, 2009. 87(3): p. 179-186.
61. Barnwal, B.K. and Sharma, M.P., *Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2005. 9(4): p. 363-378.
62. Sabourin-Provost, G. and Hallenbeck, P.C., *High yield conversion of a crude glycerol fraction from biodiesel production to hydrogen by photofermentation*. Bioresour Technol, 2009. 100(14): p. 3513-7.
63. Karinen, R.S. and Krause, A.O.I., *New biocomponents from glycerol*. Applied Catalysis A: General, 2006. 306: p. 128-133.
64. Kiatkittipong, W., et al., *Cleaner gasoline production by using glycerol as fuel extender*. Fuel Processing Technology, 2010. 91(5): p. 456-460.
65. Rahmat, N., et al., *Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2010. 14(3): p. 987-1000.
66. Marulanda-Buitrago, P.-A. and V.-F. Marulanda-Cardona, *Supercritical transesterification experiments of beef tallow for biodiesel production in a batch reactor*. Ciencia, Tecnología y Futuro, 2015. 6: p. 57-68.
67. Marulanda, V.F., et al., *Biodiesel Fuels through a Continuous Flow Process of Chicken Fat Supercritical Transesterification*. Energy & Fuels, 2010. 24(1): p. 253-260.
68. Aimaretti, N., et al., *Batch study of glycerol decomposition in one-stage supercritical production of biodiesel*. Energy & Fuels, 2009. 23: p. 1076-1080.
69. Galy, N., et al., *Glycerol in subcritical and supercritical solvents*. Journal of Chemical Technology & Biotechnology, 2017. 92(1): p. 14-26.
70. Hegel, P., et al., *Phase Transitions in a Biodiesel Reactor Using Supercritical Methanol*. Ind. Eng. Chem. Res., 2007. 46: p. 6360-6365.
71. Yurttag, L., J.C. Holste, and Hall, K.R., *Semiautomated Isochoric Apparatus for p-V-T and Phase Equilibrium Studies*. J. Chem. Eng., 1994. 39: p. 418-423.
72. Duarte-Garza, H.A., et al., *Isochoric pVT and Phase Equilibrium Measurements for Carbon Dioxide + Nitrogen*. J. Chem. Eng., 1995. 40: p. 704-711.

73. Velez, A., et al., *Isochoric lines and determination of phase transitions in supercritical reactors*. The Journal of Supercritical Fluids, 2010. 55(2): p. 643-647.
74. Komintarachat, C., et al., *Density and Conversion in Biodiesel Production with Supercritical Methanol*. Engineering Journal, 2014. 19(2): p. 29-39.
75. Komintarachat, C., et al., *Density of Ethyl Acetate-Palm Oil Mixture in Supercritical Condition*. Engineering Journal, 2015. 19(2): p. 29-39.
76. Konynenburg, P.H.V. and Scott, R.L., *Critical Lines and Phase Equilibria in Binary Van Der Waals Mixtures*. Mathematical and Physical Sciences, 1980. 298: p. 495-540.
77. Eubank, M.A.B.P.T., *New physical constraints for fluid mixture equations of state and mixture combining rules*. Fluid Phase Equilibria, 1987. 37: p. 223-240.
78. Anitescu, G., et al., *Integrated Technology for Supercritical Biodiesel Production and Power Cogeneration*. Energy & Fuels, 2008. 22: p. 1391-1399.
79. Cordoba, A.Y.M. and Pagliuso, J.D., *Thermal Decomposition Behavior of Crude Glycerol*.
80. Markočič, E., et al., *Glycerol reforming in supercritical water; a short review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2013. 23: p. 40-48.
81. *Pour point depressing additives* [cited 08 May 2018]; Available from: <http://www.make-biodiesel.org/Winter-Biodiesel/biodiesel-in-winter.html>.
82. *Average temperature in thailand* [cited 10 May 2018]; Available from: <https://www.timeanddate.com/weather/thailand/bangkok/climate>.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

การคำนวณน้ำหนักของกลีเซอรอลและเมทานอลที่เติมในเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์

การคำนวณหาน้ำหนักของกลีเซอรอลและเมทานอล เพื่อให้มีอุณหภูมิ ความดัน และปริมาตร ตามภาวะเหนือวิกฤตที่ใช้ในการทดลอง โดยคำนวณตามสมการของ Peng-Robinson equation of state

$$P = \frac{RT}{v - b} - \left(\frac{a(T)}{v^2 + 2bv - b^2} \right) \quad (\text{ก.1})$$

$$a_i = 0.45725 \left(\frac{R^2 T_{c,i}^2}{P_{c,i}} \right) x \left[1 + (0.37464 + 1.5422\omega_i - 0.26699\omega_i^2)(1 - \sqrt{T_r}) \right]^2 \quad (\text{ก.2})$$

$$b_i = 0.07779 \left(\frac{RT_{c,i}}{P_{c,i}} \right) \quad (\text{ก.3})$$

เมื่อ P คือ ความดันของระบบ (atm)

T คือ อุณหภูมิของระบบ (K)

V คือ ปริมาตรต่อโมลของสารในระบบ (cm^3/mol)

R คือ ค่าคงที่ของแก๊ส ($8.3145 \text{ MPa cm}^3/\text{mol K}$)

สำหรับสารบริสุทธิ์สามารถหาค่าคงที่ $a(T)$ และ b ได้ โดยใช้อุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารนั้น แต่สำหรับของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล สามารถหาสมบัติวิกฤตของของผสมได้ตามกฎการผสม (Mixing rules) ซึ่งในงานวิจัยนี้เลือกใช้กฎการผสมของ modified Huron-Vidal (MHV) mixing rules โดยมีสมการที่ใช้ในการคำนวณดังนี้

$$q_1 \left(\alpha - \sum_i z_i \alpha_i \right) + q_2 \left(\alpha^2 - \sum_i z_i \alpha_i^2 \right) = \frac{g_0^E}{RT} + \sum_i z_i \ln \left(\frac{b}{b_i} \right) \quad (\text{ก.4})$$

$$b = \sum_{i=1}^n z_i b_i \quad \alpha_i = \frac{a_i}{b_i RT} \quad \alpha = \frac{a_i}{b_i RT} \quad (\text{ก.5})$$

โดยที่ q_1 และ q_2 มีค่าเท่ากับ -0.4347 และ -0.0037 ตามลำดับ นอกจากนี้ the excess Gibbs energy at zero pressure (g_0^E) สามารถหาได้จากโมเดล the universal quasi-chemical (UNI-QUAC)

ภาคผนวก ข
การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอล

การหาความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอล

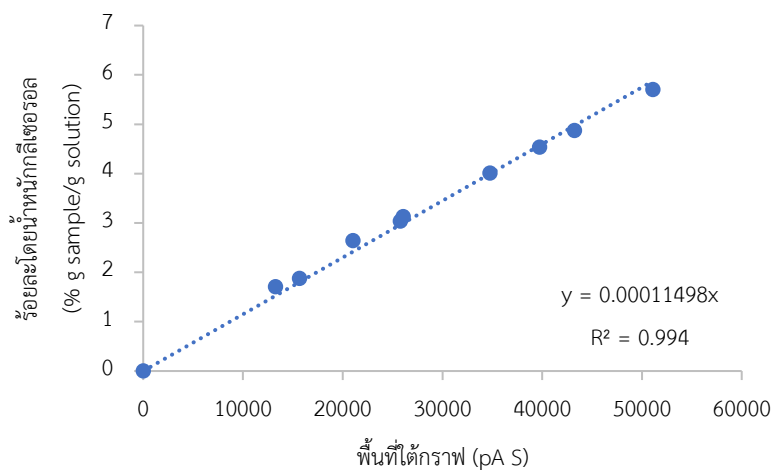
ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลสามารถคำนวณได้จากการพลอตพื้นที่ใต้กราฟ (Peak Area) กับความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐาน กราฟมาตรฐาน (Calibration curve) ให้แกน X เป็นพื้นที่ใต้พีคและแกน Y เป็นความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน มีความสัมพันธ์เป็นเส้นตรงผ่านจุดกำเนิด หลังจากนั้นแทนค่าที่ได้จากการทดลองลงในสมการของกราฟมาตรฐาน เพื่อหาร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลต่อไป แสดงดังสมการ ข.1

$$y = mx \quad (\text{ข.1})$$

เมื่อ y คือ ความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลายมาตรฐาน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

m คือ ความชันของกราฟ (ค่าคงที่)

x คือ พื้นที่ใต้กราฟ



รูปที่ ข.1 กราฟมาตรฐานของกลีเซอรอล

การคำนวณร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอล

พื้นที่ใต้กราฟของตัวอย่างที่อัตราส่วนโดยโมล 1 ต่อ 3 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที เท่ากับ 26826.0 pA.s

$$\text{ร้อยละโดยน้ำหนักกลีเซอรอล} = 0.00011498 \times 26826 = 3.0845 \%$$

$$\text{น้ำหนักรวมของสารละลายตัวอย่าง} = 1.0097 \text{ กรัม}$$

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของกลีเซอรอลที่เหลืออยู่ในสารละลายตัวอย่าง} &= 3.0845 \times 1.0097 / 100 \\ &= 0.0311 \text{ กรัม} \end{aligned}$$

$$\text{น้ำหนักของกลีเซอรอลในสารละลายตัวอย่าง} = 0.0543 \text{ กรัม}$$

$$\begin{aligned} \text{ร้อยละของกลีเซอรอลที่เหลืออยู่ในสารละลายตัวอย่าง} &= 0.0311 \times 100 / 0.0543 \\ &= 57.35 \% \end{aligned}$$

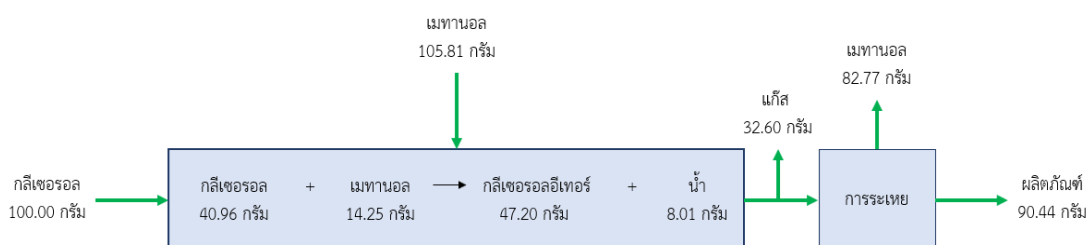
$$\text{ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอล} = 100 - 57.3549 = 42.64 \%$$



ภาคผนวก ค

การคำนวณตุลมวลสารของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล
ภาวะเหนือวิกฤต

การตุลมวลสารของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่อัตราส่วนโดยโมลของกลีเซอรอลต่อเมทานอล 1 ต่อ 3 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที แสดงดังรูปที่ โดยกำหนดให้กลีเซอรอลเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันกับเมทานอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบกลีเซอรอลอีเทอร์ (3-methoxy-1,2-propanediol) และน้ำ โดยเทียบจากกลีเซอรอลขาเข้า 100 กรัม ร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลเท่ากับ 40.96



รูปที่ ค.1 แผนภาพสมตุลมวลสารของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล
ภาวะเหนือวิกฤต

Basis กลีเซอรอลขาเข้า 100 กรัม

สมมุติฐาน กลีเซอรอลเกิดปฏิกิริยาอีเทอร์ิฟิเคชันกับเมทานอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบกลีเซอรอลอีเทอร์ (3-methoxy-1,2-propanediol) และน้ำ โดยมีร้อยละการเปลี่ยนกลีเซอรอลเท่ากับ 40.96 กลีเซอรอลไม่เกิดการสลายตัวทางความร้อนและปฏิกิริยาข้างเคียงอื่นๆ

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนักของเมทานอลขาเข้า} &= \frac{100 \text{ g}}{92.09 \text{ g/mol}} \times \frac{3 \text{ mol MeOH}}{1 \text{ mol Glycerol}} \times 32.04 \text{ g/mol} \\ &= 105.81 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{กลีเซอรอลที่เกิดปฏิกิริยา} = 100 \text{ g} \times 0.4096 = 40.96 \text{ g}$$

$$\text{กลีเซอรอลที่เหลือจากปฏิกิริยา} = 100 \text{ g} - 40.96 \text{ g} = 59.04 \text{ g}$$

$$\text{เมทานอลที่เกิดปฏิกิริยา} = \frac{100 \text{ g}}{92.09 \text{ g/mol}} \times 0.4096 \times 32.04 \text{ g/mol} = 14.25 \text{ g}$$

$$\text{เมทานอลที่เหลือจากปฏิกิริยา} = 105.81 \text{ g} - 14.25 \text{ g} = 91.56 \text{ g}$$

$$\begin{aligned} \text{กลีเซอรอลอีเทอร์ที่เกิดขึ้น} &= \frac{100 \text{ g}}{92.09 \text{ g/mol}} \times 0.4096 \times 106.12 \text{ g/mol} \\ &= 47.20 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\text{น้ำที่เกิดขึ้น} = \frac{100 \text{ g}}{92.09 \text{ g/mol}} \times 0.4096 \times 18 \text{ g/mol} = 8.01 \text{ g}$$

$$\text{ผลรวมของน้ำหนักสารเข้า} = 100.00 \text{ g} + 105.81 \text{ g} = 205.81 \text{ g}$$

$$\text{น้ำหนักสารหลังเกิดปฏิกิริยา} = 173.21 \text{ g}$$

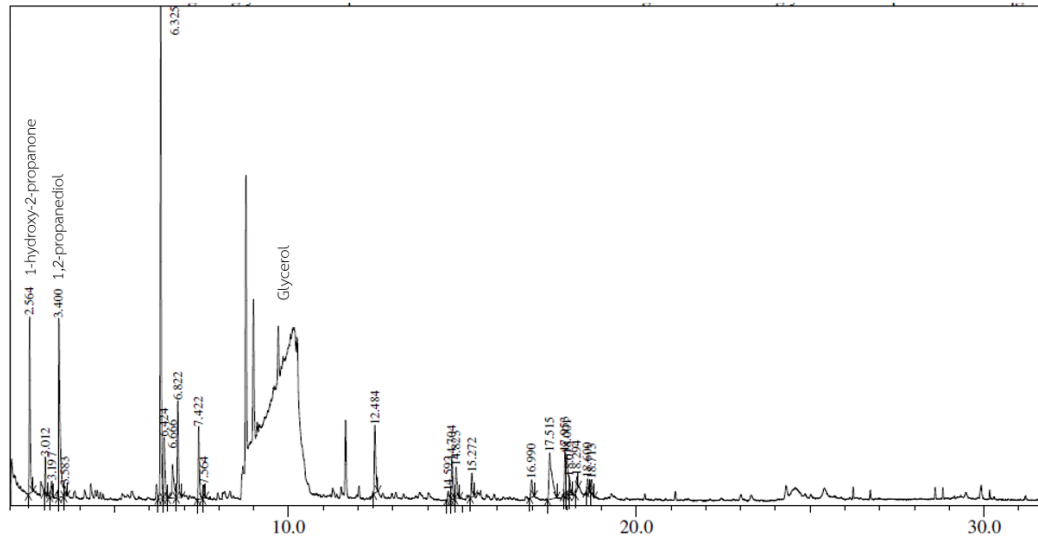
$$\text{น้ำหนักที่หายไปหลังเกิดปฏิกิริยา} = 205.81 \text{ g} - 173.21 \text{ g} = 32.59 \text{ g}$$

$$\text{น้ำหนักหลังจากระเหยเมทานอล} = 90.44 \text{ g}$$

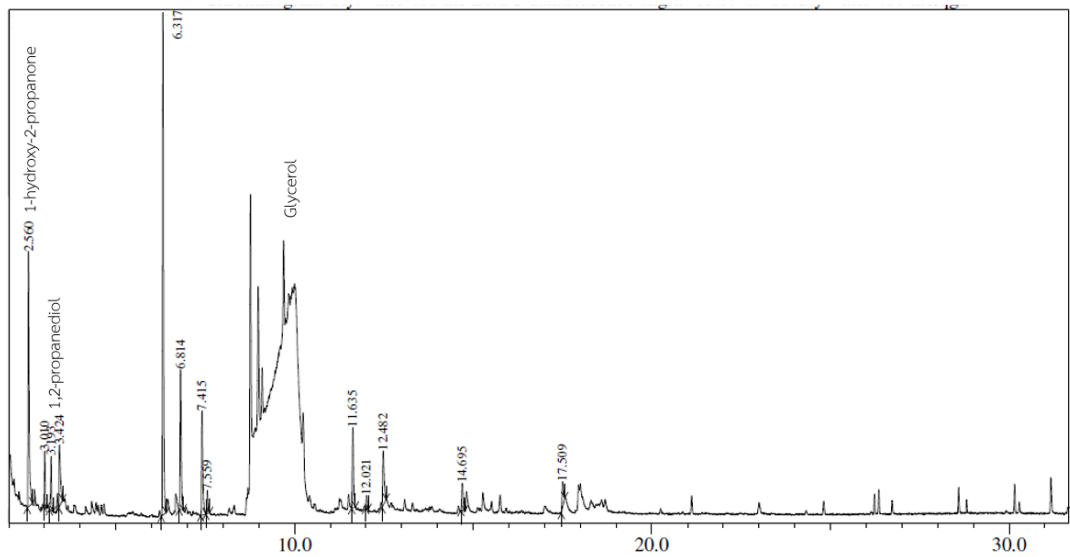
$$\text{น้ำหนักเมทานอลที่ระเหย} = 173.21 \text{ g} - 90.44 \text{ g} = 82.77 \text{ g}$$



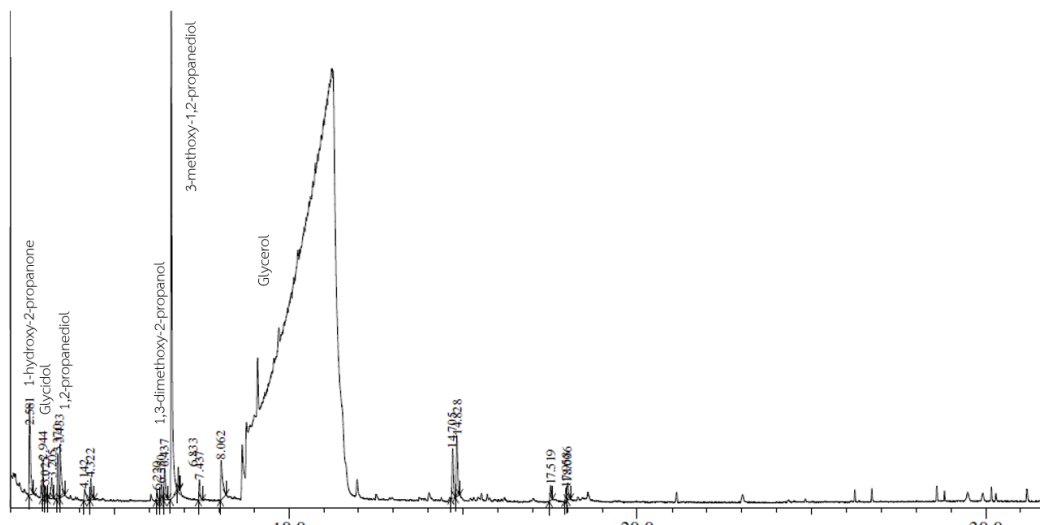
ภาคผนวก ง
การวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์



รูปที่ ง.1 GC-MS โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการสลายตัวทางตัวร้อนของกลีเซอรอล ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที



รูปที่ ง.2 GC-MS โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส
ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสและเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที



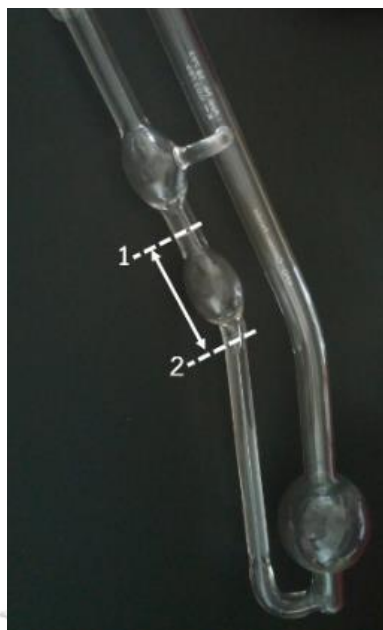
รูปที่ ง.3 GC-MS โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพที่ผลิตได้จาก
เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง

ภาคผนวก จ
การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์

ความหนืดจลน์ที่ 40 องศาเซลเซียส

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

1. เปิดเครื่องควบคุมอุณหภูมิแล้วตั้งอุณหภูมิที่ 40 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงก่อนทำการทดสอบ
2. เลือกขนาดของ Viscometer ที่แห้งและสะอาด ให้เหมาะสมกับชนิดและความหนืดของน้ำมันตัวอย่าง
3. ใส่น้ำมันตัวอย่างลงใน Viscometer โดยคว่ำ Viscometer ให้ทางด้านที่ไม่มีจุดจับเวลาจุ่มในน้ำมันตัวอย่างและใช้ลูกยางดูดปลายอีกด้านหนึ่งจนได้น้ำมันตัวอย่างตามที่ Viscometer นั้นๆได้กำหนด
4. นำ Viscometer ที่บรรจุตัวอย่างไปแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิเป็นเวลาอย่างน้อย 30 นาทีเพื่อให้อุณหภูมิของน้ำมันตัวอย่างเท่ากับอุณหภูมิของอ่างควบคุมอุณหภูมิ
5. ใช้ลูกยางบีบทางปลายด้านที่ไม่มีกระเปาะให้น้ำมันตัวอย่างอยู่สูงกว่าขีดหมายเลข 1 ประมาณ 7 มิลลิเมตร และปล่อยให้ไหลโดยอิสระภายใต้แรงโน้มถ่วงโลก เริ่มจับเวลาเมื่อไหลผ่านขีดหมายเลข 1 จากนั้นหยุดจับเมื่อไหลผ่านขีดหมายเลข 2 บันทึกเวลาการไหลที่ได้เป็นวินาที
6. ทำซ้ำและใช้ค่าเฉลี่ยในการคำนวณ ดังสมการ จ.1



รูปที่ จ. 1 Calibrated Cannon-Fensky Viscometer

$$v = K t$$

(จ.1)

เมื่อ v คือ Kinematic viscosity (ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที)

K คือ ค่าคงที่ Viscometer (ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที)

t คือ เวลาที่น้ำมันไหลจากหมายเลข 1 ถึง หมายเลข 2 (วินาที)

จุดวาบไฟและจุดติดไฟ

การหาจุดวาบไฟและจุดติดไฟตามมาตรฐาน ASTM D93 Standard Test Methods for Flash Point by Cleveland Open Cup Tester มีวิธีการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

1. ใส่ น้ำมันตัวอย่างลงในถ้วยทดสอบ Cleveland Open Cup จนถึงระดับที่กำหนดไว้ด้านในถ้วยทดสอบ ระวังอย่าให้เกิดฟองอากาศ จากนั้นวางลงตรงกลางของ heater ให้อุณหภูมิของถ้วยทดสอบและน้ำมันตัวอย่างต้องต่ำกว่าจุดวาบไฟที่คาดไว้อย่างน้อย 56 องศาเซลเซียส
2. เริ่มให้ความร้อน โดยในช่วงแรกให้อุณหภูมิเพิ่มขึ้น 14 ถึง 17 องศาเซลเซียสต่อนาที จนกระทั่งอุณหภูมิของน้ำมันต่ำกว่าจุดวาบไฟที่คาดไว้ประมาณ 56 องศาเซลเซียส จากนั้นให้ลดอัตราการให้ความร้อนช่วง 28 องศาเซลเซียสก่อนถึงจุดวาบไฟเป็น 5 ถึง 6 องศาเซลเซียสต่อนาที

3. จุดเปลวไฟที่จะทดสอบ เมื่ออุณหภูมิที่อ่านได้จากเทอร์โมมิเตอร์ต่ำกว่าจุดวาบไฟที่คาดไว้ 28 องศาเซลเซียส ปรับขนาดของลูกไฟเท่ากับหัวไม้ขีดไฟ และทำการทดสอบโดยผ่านเปลวไฟทดสอบจากขอบถ้วยด้านหนึ่งไปอีกด้านหนึ่งในแนวราบ โดยทำการทดสอบทุกๆ อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น 2 องศาเซลเซียส
4. บันทึกอุณหภูมิของน้ำมันเมื่อเกิดจุดวาบไฟซึ่งสังเกตได้เมื่อเกิดประกายไฟขึ้น
5. หาค่าจุดติดไฟโดยให้ความร้อนกับตัวอย่างน้ำมันไปเรื่อยๆ ด้วยอัตรา 5 ถึง 6 องศาเซลเซียส ต่อนาทีและผ่านเปลวไฟทดสอบทุกๆ 2 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเห็นการลุกไหม้ของเปลวไฟอย่างน้อย 5 วินาทีติดต่อกัน บันทึกอุณหภูมิของน้ำมันเมื่อเกิดจุดติดไฟ
6. เมื่อทำการทดสอบเสร็จแล้วปล่อยให้ระบบเย็นลงจนถึงอุณหภูมิห้อง



รูปที่ จ.2 อุปกรณ์การทดสอบจุดวาบไฟและจุดติดไฟ

ค่าความเป็นกรด

การหาค่ากรดตามมาตรฐาน ASTM D664 Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration มีวิธีการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

1. เตรียมสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร
2. เตรียมสารละลายตัวอย่างโดยการชั่งน้ำมันตัวอย่าง 1 กรัม แล้วเติมตัวทำละลายเอทานอล ปริมาตร 50 มิลลิลิตร จากนั้นใส่ฟีนอล์ฟทาเลอิน 2-3 หยดเป็นอินดิเคเตอร์
3. ทำการไทเทรตของผสมด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมไว้จนถึงจุดสมมูล สังเกตได้จากสารละลายที่เปลี่ยนเป็นสีชมพูอ่อน บันทึกปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่จุดสมมูล

4. นำจุดสมมูลของปฏิกิริยามาคำนวณหาค่าปริมาณกรดในตัวอย่างตามสมการที่ จ.3

$$\text{Acid value} = \frac{56.1 \times V \times c}{m} \quad (\text{จ.3})$$

เมื่อ V คือ ปริมาตรของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (มิลลิลิตร)

c คือ ความเข้มข้นของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (โมลต่อลิตร)

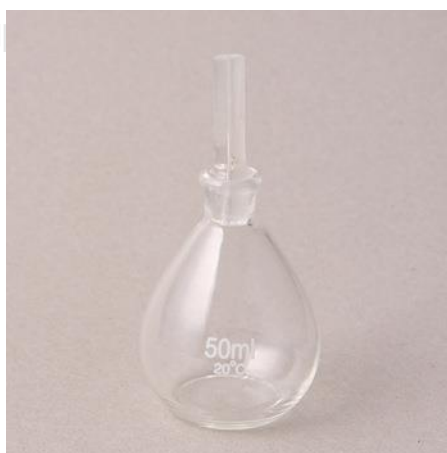
m คือ น้ำหนักน้ำมันตัวอย่าง (กรัม)

56.1 คือ น้ำหนักโมเลกุลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

ความหนาแน่นที่ 30 องศาเซลเซียส

การหาความหนาแน่นที่ 30 องศาเซลเซียสตามมาตรฐาน ASTM D4052-16 Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter มีวิธีการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

1. ควบคุมอุณหภูมิของพิคโนมิเตอร์และน้ำมันตัวอย่างให้ได้ 30 องศาเซลเซียส
2. เลือกพิคโนมิเตอร์ที่แห้งและสะอาด จากนั้นชั่งพิคโนมิเตอร์เปล่าและบันทึกค่าน้ำหนัก (m_1)
3. ใส่ น้ำมันตัวอย่างลงในพิคโนมิเตอร์ ระมัดระวังให้เกิดฟองอากาศ ปิดฝาหรือจุกปิดพิคโนมิเตอร์ให้แน่น ใช้วัสดุดูดซับตัวทำละลายเช็ดน้ำมันที่ล้นออกจากพิคโนมิเตอร์ให้สะอาด
4. ชั่งและบันทึกน้ำหนักของพิคโนมิเตอร์พร้อมน้ำมันตัวอย่าง (m_2)
5. นำน้ำหนักที่ได้มาคำนวณหาความหนาแน่นตามสมการ จ.4



รูปที่ จ.3 พิกโนมิเตอร์

$$\rho = \frac{m_2 - m_1}{V} \quad (\text{จ.4})$$

เมื่อ m_1 คือ น้ำหนักของพิคโนมิเตอร์เปล่า (กรัม)

m_2 คือ น้ำหนักของพิคโนมิเตอร์พร้อมน้ำมันตัวอย่างที่ทดสอบ (กรัม)

V คือ ปริมาตรของพิคโนมิเตอร์ที่อุณหภูมิ 30 องศาเซลเซียส (ลูกบาศก์เซนติเมตร)

ค่าความร้อน

การหาค่าความร้อนตามมาตรฐาน ASTM D5865-13 Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke มีวิธีการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

1. ชั่งสารตัวอย่างน้ำหนักประมาณ 1 กรัม ในถ้วยตัวอย่าง
2. ตัดลวด lead wire ยาว 10 เซนติเมตร นำไปสอดใน eyelet โดยขอให้เป็นรูปตัวยูให้เส้นลวดสัมผัสกับตัวอย่าง ขั้นตอนนี้ต้องระวังอย่าให้เส้นลวดแตะโดนขอบของถ้วยตัวอย่าง นำตัวอย่างที่บรรจุอยู่ในถ้วยตัวอย่างมาวางในที่วางของ bomb head
3. เติมน้ำใน bomb head 1 มิลลิลิตร แล้วปิดฝาให้สนิท
4. เติมออกซิเจนใน bomb head โดยการเปิดวาล์วของถังแก๊สออกซิเจน โดยเครื่องจะทำการเติมออกซิเจนเป็นเวลาประมาณ 60 วินาที
5. นำ bomb head ใส่ใน oxygen bomb แล้วปิดฝา
6. เติมน้ำลงในกระบอกสแตนเลส (bucket) 2000 มิลลิลิตร แล้วนำเข้าเครื่อง Calorimeter ใส่ข้อมูลของ bomb head และสารตัวอย่างนั้นๆ
7. เริ่มทำการทดลอง โดยเครื่องจะเริ่มทำงานโดยทำการ test run ที่อุณหภูมิคงที่ จากนั้นเครื่องจะแจ้งเตือนเริ่มการจุดและหลังจากนั้น 3 ถึง 4 นาที เครื่องจะแจ้งเตือนอีกครั้ง ซึ่งเป็นการเสร็จสิ้นการทดสอบ
8. เมื่อเครื่องทำงานเสร็จแล้ว ให้เปิดฝาและไล่แก๊สออก เปิดฝานำ bomb head ออกและทำความสะอาด

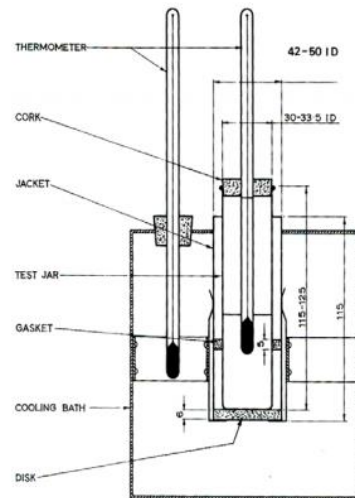


รูปที่ จ.4 แคลอรีมิเตอร์

จุดเกิดหมอกและจุดไหลเท

การหาจุดเกิดหมอกและจุดไหลเทของน้ำมันตามมาตรฐาน ASTM D2500-02 Standard Test Method for Cloud Point of Petroleum Products มีวิธีการวิเคราะห์ดังต่อไปนี้

1. อุ่นน้ำมันตัวอย่างที่อุณหภูมิ 45 องศาเซลเซียส แล้วปล่อยให้อุณหภูมิลดลงถึงอุณหภูมิห้อง
2. เทน้ำมันตัวอย่างลงในหลอดแก้วทดสอบเท่ากับขีดบอกระดับประมาณ 45 มิลลิลิตร
3. ปิดฝาด้วยจุกค็อกพร้อมใส่เทอร์โมมิเตอร์โดยให้ตำแหน่งช่วง capillary ของเทอร์โมมิเตอร์ต่ำกว่าผิวหน้าของสารตัวอย่าง
4. นำหลอดทดสอบใส่ในอ่างทดสอบและทำการลดอุณหภูมิของน้ำมันตัวอย่าง
5. ยกหลอดแก้วขึ้นจากอ่างทดสอบในแนวตั้ง เมื่อตัวอย่างมีอุณหภูมิลดลง 1 องศาเซลเซียส โดยสังเกตความขุ่นจากด้านบนหลอดแก้ว ถ้ายังไม่เต็มพื้นที่ก้นของหลอดแก้ว ให้ใส่หลอดแก้วลงในอ่างทดสอบเช่นเดิม (ขั้นตอนนี้ทำไม่เกิน 3 วินาที)
6. ถ้าพบว่าจุดขุ่นเต็มพื้นที่ก้นหลอดแล้ว ให้บันทึกอุณหภูมินั้นไว้และรายงานผลเป็นอุณหภูมิ จากนั้นทำการหาจุดไหลเทต่อไป
7. เมื่ออุณหภูมิของตัวอย่างมีค่าสูงกว่าจุดไหลเทที่คาดการณ์ไว้ประมาณ 9 องศาเซลเซียส ให้ยกหลอดแก้วขึ้นจากอ่างทดสอบ เอียงหลอดแก้ว ถ้าตัวอย่างยังไหลได้ให้ใส่หลอดแก้วลงในอ่างทดสอบเช่นเดิม (ขั้นตอนนี้ทำไม่เกิน 3 วินาที)
8. ทำการทดสอบทุกๆอุณหภูมิที่ลดลง 3 องศาเซลเซียส จะกระทั่งพบว่าตัวอย่างเป็นไขแข็งตัว ให้เอียงหลอดแก้วในแนวระนาบต่อเนื่อง 5 วินาที ถ้าตัวอย่างไม่มีการไหลตัวให้ทำการบันทึกอุณหภูมิต่ำสุดที่ตัวอย่างไหลได้เป็นจุดไหลเท



รูปที่ จ.5 อุปกรณ์วิเคราะห์จุดเกิดหมอกและจุดไหลเท



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายพงษ์ระวี แสงสุข เกิดวันที่ 16 กรกฎาคม 2535 ที่จังหวัดอุบลราชธานี สำเร็จ การศึกษาระดับมัธยมปลายจากโรงเรียนนารีราษฎร์ จังหวัดอุบลราชธานี สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิศวกรรมศาสตรบัณฑิต สาขาปิโตรเคมีและวัสดุพอลิเมอร์ ภาควิชาวิทยาการและ วิศวกรรมวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์และเทคโนโลยีอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยศิลปากร ในปี การศึกษา 2557 และเข้าศึกษาต่อหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเคมีเทคนิค ภาควิชา เคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2558 และได้เข้าร่วมเสนอ ผลงานประชุมวิชาการระดับชาติในงาน The 27th National Thai Institute of Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference (TICHe 2017) ระหว่างวันที่ 18-20 ตุลาคม 2560 ณ โรงแรมแชงกรีล่า กรุงเทพมหานคร ชื่อผลงานที่นำเสนอ “ความสัมพันธ์ระหว่าง ความดันและอุณหภูมิของการเปลี่ยนวิภาคของผสมระหว่างกลีเซอรอลและเมทานอล”



จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
CHULALONGKORN UNIVERSITY