การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ

SYNTHESIS OF BIODIESEL FROM PALM OIL BY USING VARIOUS CO-SOLVENT

กฤษฎิ์พรปวีณ์ พินดิษฐ
กฤษณะ ดาราสวาง
กัญญาพัชร ศรีปานวงศ์

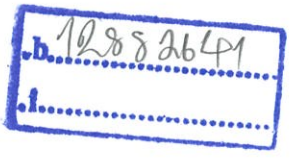
โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2558

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ

SYNTHESIS OF BIODIESEL FROM PALM OIL BY USING VARIOUS CO-SOLVENT

กฤษฎิ์พรปวีณ์ พินดิษฐ
กฤษณะ ดาราสว่าง
กัญญาพัชร ศรีปานวงศ์



โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตาม
หลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง
ปีการศึกษา 2558

SYNTHESIS OF BIODIESEL FROM PALM OIL BY USING VARIOUS CO-SOLVENT

KRITPORNPAWEE PINDIT
KRITSANA DARASAWANG
KANYAPAT SRIPANWONG

A SPECIAL PROJECT SUBMITTED IN PARTIAL FULFILLMENT OF
THE REQUIRMENT FOR
THE DEGREE OF BACHELOR OF SCIENCE (INDUSTRIAL CHEMISTRY)
DEPARTMENT OF CHEMISTRY, FACULTY OF SCIENCE
KING MONGKUT'S INSTITUTE OF TECHNOLOGY LADKRABANG
ACEDEMIC YEAR 2015

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ Synthesis of biodiesel from palm oil by using various co-solvent
ชื่อนักศึกษา	นางสาวกฤษฎิ์พรปวีณ์ พินดิษฐ รหัสนักศึกษา 55050565 นายกฤษณะ ดาราสว่าง รหัสนักศึกษา 55050566 นางสาวกัญญาพัชร ศรีปานวงศ์ รหัสนักศึกษา 55050568
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)
ภาควิชา	เคมี
ปีการศึกษา	2558
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล

คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง อนุมัติให้โครงงานพิเศษนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรวิทยาศาสตรบัณฑิต สาขาเคมีอุตสาหกรรม ประจำปีการศึกษา 2558

คณะกรรมการสอบ	ลายมือชื่อ
ดร. เอกรัฐ เดชศรี ประธานกรรมการ	
ดร. เชิดศักดิ์ มณีรัตนรุ่งโรจน์ กรรมการ	
ดร. อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล กรรมการและอาจารย์ที่ปรึกษา	

ลิขสิทธิ์ของภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์
สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

หัวข้อโครงงานพิเศษ	การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ	
ชื่อนักศึกษา	นางสาวกฤษฎ์พรปวีณ์ พินดิษฐ	รหัสนักศึกษา 55050565
	นายกฤษณะ ดาราสว่าง	รหัสนักศึกษา 55050566
	นางสาวกัญญาพัชร ศรีปานวงศ์	รหัสนักศึกษา 55050568
ปริญญา	วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม)	
ภาควิชา	เคมี	
คณะ	วิทยาศาสตร์	
มหาวิทยาลัย	สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง (สจล.)	
ปีการศึกษา	2558	
อาจารย์ที่ปรึกษา	ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล	

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มและเมทานอลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ ได้แก่ เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF) ได-ไอโซโพรพิล อีเทอร์ (Di-Isopropyl ether,DiPE) เมทิล เอทิล คีโตน (Methyl ethyl ketone, MEK) และบิวทิรัลดีไฮด์ (Butyraldehyde, BTD) โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้แก่ ชนิดของตัวทำละลายร่วม อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าการใช้ตัวทำละลายร่วมจะให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มากกว่าการไม่ใช่ตัวทำละลายร่วม และจากการเปรียบเทียบตัวทำละลายร่วมพบว่า THF , DiPE และ MEK ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกัน ดังนั้น THF จึงเป็นตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมที่สุด สภาวะที่ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด คือ การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในปริมาณ 0.5% โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันคือ 8:1 อุณหภูมิ 30°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 180 นาที ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์92.78% โดยใช้ THF เป็นตัวทำละลายร่วม

คำสำคัญ: ไบโอดีเซล เมทิลเอสเทอร์ ตัวทำละลายร่วม

Title	Synthesis of biodiesel from palm oil by using various co-solvent	
Students	Miss Kritpornpawee Pindit	Students ID 55050565
	Mr. Kritsana Darasawang	Students ID 55050566
	Miss Kanyapat Sripanwong	Students ID 55050568
Degree	Bachelor of Science (Industrial Chemistry)	
Department	Chemistry	
Faculty	Science	
University	King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang (KMITL)	
Academic Year	2015	
Advisor	Dr. Amnat Permsubscul	

Abstract

In this research, transesterification of palm oil and methanol in the presence of various co-solvents, i.e., tetrahydrofuran (THF), di-isopropyl ether (DiPE), methyl ethyl ketone (MEK) and butyraldehyde (BTD) catalyzed by potassium hydroxide (KOH), were investigated. The variable affecting the methyl ester yield, such as co-solvent type, methanol/oil molar ratio, reaction time, reaction temperature and catalyst content were studied. The results showed that the use of co-solvent allows the higher methyl ester yield than absence of co-solvent. Among the studied co-solvents, THF, DiPE and MEK were shown similar results on methyl ester yield. So, the most appropriate co-solvent was THF. The conditions were: 0.5 %wt of KOH catalyst; a molar ratio of methanol/oil of 8:1; reaction temperature of 30°C; and using THF as co-solvent. Under these conditions, the highest yield of methyl ester exceeded 92% after 180 minutes

Keywords : biodiesel , methyl ester , co-solvent

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานพิเศษฉบับนี้สามารถสำเร็จลุล่วงได้เป็นอย่างดีด้วยความกรุณาจากท่านอาจารย์ที่ปรึกษา ดร.อำนาจ เพิ่มทรัพย์สกุล ที่ให้คำปรึกษา ชี้แนะแนวทาง และตรวจทานแก้ไขโครงงานฉบับนี้ให้มีความสมบูรณ์

ขอขอบพระคุณ ดร.เอกรัฐ เดชศรี และ ดร.เชิดศักดิ์ มณีรัตนรุ่งโรจน์ กรรมการสอบโครงงานพิเศษที่ได้กรุณาให้คำแนะนำ ข้อชี้แนะ และตรวจสอบข้อมูลต่างๆ ในโครงงานพิเศษฉบับนี้ให้มีความถูกต้อง

ขอขอบพระคุณ คณาจารย์ สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่าน ที่ให้ความรู้และคำแนะนำ

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง ทุกท่าน ที่อำนวยความสะดวกในด้านอุปกรณ์และสารเคมี

ขอขอบพระคุณ เจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ทุกท่าน ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องมือในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์

ขอขอบพระคุณ ครอบครัวอันเป็นที่รักยิ่ง สำหรับกำลังใจที่มีให้เสมอมา

ขอขอบพระคุณ เพื่อนๆและพี่ๆ ที่คอยช่วยเหลือและกำใจที่มีให้เสมอมา

กฤษฎิ์พรปวีณ์ พินดิษฐ
กฤษณะ ดาราสว่าง
กัญญาพัชร ศรีปานวงศ์

สารบัญ

หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....ก
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....ข
กิตติกรรมประกาศ.....ค
สารบัญ.....ง
สารบัญตาราง.....ช
สารบัญรูปภาพ.....ฌ
บทที่ 1 บทนำ.....1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย.....1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย.....2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....3
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....4
2.1 วัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล.....4
2.1.1 กลุ่มน้ำมันจากพืช.....4
2.1.2 กลุ่มน้ำมันจากสัตว์.....4
2.1.3 กลุ่มน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว.....4
2.2 ประเภทของไบโอดีเซล.....6
2.2.1 ไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันพืชหรือไขมันจากสัตว์โดยตรง.....6
2.2.2 ไบโอดีเซลแบบลูกผสม.....7
2.2.3 ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์.....8
2.3 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล.....8
2.3.1 การใช้โดยตรงและการผสม.....8
2.3.2 การทำไมโครอีมัลชัน.....9
2.3.3 การแตกสลายด้วยความร้อนหรือไพโรลิซิส.....9
2.3.4 การทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤต.....10
2.3.5 กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....10
2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....11
2.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์.....11
2.4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์แบบกรด.....11
2.4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์แบบเบส.....12

2.4.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์หรือแบบของแข็ง.....14
2.4.1.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอนไซม์.....14
2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....15
2.5.1 น้ำหรือความชื้น.....15
2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....15
2.5.3 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....16
2.5.4 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....16
2.5.5 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา.....16
2.5.6 การกวนผสม.....16
2.5.7 สัดส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน.....16
2.6 คุณสมบัติและคุณภาพของไบโอดีเซล.....17
2.6.1 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์.....18
2.6.2 ความหนาแน่นที่อุณหภูมิ 15°C.....18
2.6.3 ความหนืดที่อุณหภูมิ 40°C.....18
2.6.4 จุดวาบไฟ.....19
2.6.5 น้ำ.....19
2.6.6 การกัดกร่อนแผ่นทองแดง.....19
2.6.7 ค่าความเป็นกรด.....19
2.6.8 กลีเซอรอลอิสระ.....19
2.6.9 กลีเซอรอลทั้งหมด.....19
2.6.10 สิ่งเจอปนทั้งหมด.....20
2.6.11 จุดขุ่นและจุดไหลเท.....20
2.6.12 เลขซีเทน.....20
2.6.13 ค่าความร้อนเชื้อเพลิง.....20
2.6.14 ค่าไอโอดีน.....20
2.6.15 ปริมาณกำมะถัน.....20
2.6.16 กากถ่าน.....21
2.6.17 เถ้าซัลเฟต.....21
2.6.18 ความเสถียรต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110°C.....21
2.6.19 กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์.....21
2.6.20 เมทานอล.....21
2.6.21 โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์.....21
2.6.22 โลหะหมู่ 1 และโลหะหมู่ 2.....22

2.6.23 ฟอสฟอรัส.....22
2.7 ตัวทำละลายร่วม.....22
2.7.1 เตตระไฮโดรฟูแรน.....22
2.7.2 บิวทิรัลดีไฮด์.....22
2.7.3 เมทิล เอทิล คีโตน.....22
2.7.4 ไดไอโซโพรพิล อีเทอร์.....23
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....23
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย.....26
3.1 สารเคมี.....26
3.2 อุปกรณ์และเครื่องมือ.....26
3.3 วิธีการทดลอง.....27
3.3.1 การหาปริมาณตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียวกัน.....27
3.3.2 การสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์.....28
3.3.3 การทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์.....33
บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง.....36
4.1 การศึกษาปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียว.....36
4.2 การศึกษาตัวแปรที่ผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....38
4.2.1 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบส.....38
4.2.2 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....41
4.2.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน.....43
4.2.4 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....46
4.2.5 ผลของชนิดตัวทำละลายร่วม.....48
4.3 การทดสอบสมบัติทางกายภาพและเคมีของเมทิลเอสเทอร์.....53
4.3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์โดยใช้เครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (FT-IR).....53
4.3.2 ลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซลโดยใช้เครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (FT-NMR).....55
4.3.3 ค่าความเป็นกรดและเลขไอโอดีน.....58
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ.....60
5.1 ข้อเสนอแนะ.....61
เอกสารอ้างอิง.....62
ภาคผนวก.....64

ภาคผนวก ก.....65
ภาคผนวก ข.....68

สารบัญตาราง

ตารางที่ หน้า

2.1 ปริมาณมลพิษในไอเสียที่เปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบระหว่างใช้ไบโอดีเซลร้อยละ 100 (B100) และน้ำมันดีเซลที่ผสมด้วยไบโอดีเซลร้อยละ 20 (B20).....7
2.2 การเปรียบเทียบข้อแตกต่างระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด.....15
2.3 เปรียบเทียบคุณสมบัติต่างๆ ของน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM.....17
2.4 ลักษณะและคุณภาพมาตรฐานของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและวิธีการทดสอบ.....18
2.5 คุณสมบัติทางกายภาพของตัวทำละลายร่วม.....23
3.1 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียวกัน.....27
3.2 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน.....30
3.3 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....31
3.4 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....32
3.5 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา.....32
4.1 ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียวกัน.....37
4.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ที่มีต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วม THF, DiPE, MEK และ BTD.....38
4.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วม THF, DiPE, MEK และ BTD.....41
4.4 ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วม 4 ชนิด ได้แก่ THF, DiPE, MEK และ BTD.....43
4.5 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ.....46
4.6 ผลของชนิดตัวทำละลายร่วมที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์.....48
4.7 สมบัติทางกายภาพของตัวทำละลายร่วม เมทานอล และน้ำมันปาล์ม.....49
4.8 แสดงหมู่ฟังก์ชันของน้ำมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์ที่การดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆ.....54
4.9 ค่าความเป็นกรดและเลขไอโอดีนของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะต่างๆ.....58
ข.1 ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลตัวกันเป็นเนื้อเดียว.....68

สารบัญรูปภาพ

รูปที่ หน้า
2.1 ขั้นตอนการแตกสลายด้วยความร้อนของไตรกลีเซอไรด์....9
2.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล....10
2.3 ปฏิกิริยาย่อยของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน....11
2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด....12
2.5 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด....12
2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส....13
2.7 ปฏิกิริยาสปอนิฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ....13
2.8 ปฏิกิริยาสปอนิฟิเคชันจากเอสเทอร์ในปฏิกิริยาที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ....14
2.9 ปฏิกิริยาไฮโดรไลติกระหว่างเมทิลเอสเทอร์กับน้ำที่ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระ....14
3.1 แสดงการตั้งอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์....28
3.2 แสดงการแยกชั้นของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล....29
3.3 เครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์....33
3.4 เครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์....34
4.1 เปรียบเทียบปริมาณตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆที่ทำให้เมทานอลและน้ำมันรวมเป็นเนื้อเดียว..37
4.2 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบสที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์....39
4.3 เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ....42
4.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์....44
4.5 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ....47
4.6 ผลของชนิดตัวทำละลายร่วมที่มีต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่อัตราโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 8:1....49
4.7 โครงสร้างทางเคมีของ MEK และ BTD....50
4.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส KOH....50
4.9 เปรียบเทียบผลการเติมตัวทำละลายร่วม (DiPE) และไม่เติมตัวทำละลายร่วมที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาต่างๆ ที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์....52
4.10 FT-IR สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มจากเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์53
4.11 FT-IR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 8:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH 0.5%โดยน้ำหนัก โดยใช้ตัวทำละลายร่วม DiPE....54

4.12 FT-NMR สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มจากเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....55
4.13 FT-NMR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ตัวทำละลายร่วม DiPE ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 8:1.....56
4.14 FT-NMR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ตัวทำละลายร่วม DiPE ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 12:1.....57
ก.1 สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์จากเครื่องฟูเรียทรานส์ฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์.....66

บทที่ 1
บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของงานวิจัย

เนื่องจากเชื้อเพลิงปิโตรเลียมมีปริมาณจำกัดและความต้องการของมนุษย์ที่มีมากขึ้นทุกวัน จึงส่งผลให้ราคาของเชื้อเพลิงปิโตรเลียมมีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องและยังก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมมากมาย ดังนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องหาแหล่งเชื้อเพลิงทดแทนที่มีความมั่นคงและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม หนึ่งในนั้น คือ การใช้น้ำมันพืชหรือไขมันจากสัตว์มาทดแทน ซึ่งนับว่าเป็นทางเลือกที่เหมาะสมทางหนึ่ง แต่เนื่องจากน้ำมันชีวภาพเหล่านี้มีความหนืดสูงมาก เราจึงจำเป็นที่จะต้องเปลี่ยนรูปของน้ำมันพืชหรือไขมันจากสัตว์ให้เป็นน้ำมันไบโอดีเซล (Biodiesel) เพื่อให้มีสมบัติเหมาะสมต่อการใช้งานในเครื่องยนต์ทดแทนการใช้น้ำมันดีเซลได้ เนื่องจากไบโอดีเซลเป็นสารประกอบที่มีสายโซ่คาร์บอนยาวใกล้เคียงกับสายโซ่ของสารประกอบอัลเคน (Alkane) ซึ่งมีในน้ำมันดีเซล และไบโอดีเซลที่ได้จากการนำน้ำมันพืชหรือไขมันจากสัตว์จะมีค่าความหนืดต่ำและใกล้เคียงกับความหนืดของน้ำมันดีเซล โดยการเปลี่ยนรูปของน้ำมันพืชหรือไขมันจากสัตว์ให้เป็นน้ำมันไบโอดีเซลจะทำผ่านปฏิกิริยาที่เรียกว่า ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) โดยไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ซึ่งเป็นสารตั้งต้น จะเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล (Methanol) หรือ เอทานอล (Ethanol) ในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดหรือเบสหรือเอนไซม์ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซล หรือ อัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid alkyl esters) และผลิตภัณฑ์ร่วม คือ กลีเซอรอล (Glycerol) ในการผลิตไบโอดีเซลจะนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous catalyst) ซึ่งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จะขึ้นอยู่กับปริมาณของกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) และปริมาณความชื้นที่มีอยู่ในวัตถุดิบ โดยส่วนใหญ่จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ที่มีฤทธิ์เป็นเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ซึ่งจะให้ร้อยละการผลิตสูง แต่มีข้อกำจัดอยู่นั่นก็คือต้องใช้กับน้ำมันที่มีปริมาณความชื้นและปริมาณของกรดไขมันอิสระต่ำ น้อยกว่า 1 % โดยน้ำหนัก หรือเป็นน้ำมันวัตถุดิบที่มีคุณภาพสูง เพื่อเป็นการลดการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือ การเกิดสบู่ (Soap formation) ซึ่งสบู่ที่เกิดขึ้นจะไปลดประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลง ด้วยเหตุนี้การผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสจึงมีต้นทุนการผลิตสูง

นอกจากนี้กระบวนการผลิตไบโอดีเซลยังต้องทำที่อุณหภูมิ 50 – 60 °C และยังต้องมีการปั่นกวนในความเร็วสูง เนื่องจากน้ำมันและแอลกอฮอล์ไม่ละลายรวมเป็นเนื้อเดียวกัน เป็นผลเนื่องมาจากความแตกต่างกันของความเป็นขั้วระหว่างสาร จึงส่งผลต่อการถ่ายเทมวลสารอัตราการเกิดปฏิกิริยาและยังใช้เวลามากในการแยกไบโอดีเซลกับกลีเซอรอลออกจากกัน ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการใช้ตัวทำละลายร่วมในการผลิตไบโอดีเซล เช่น ตัวทำละลายอะซิโตน (acetone) ซึ่งอะซิโตนสามารถละลายทั้งน้ำมันและแอลกอฮอล์ได้ดี ด้วยเหตุนี้การใช้ตัวทำละลายร่วมในกระบวนการผลิตจึงช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันให้มากขึ้นและยังช่วยลดระยะเวลาในการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซลกับกลีเซอรอล

ดังนั้นในการทำงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายที่จะศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มที่ใช้ตัวทำละลายร่วม โดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ในสภาวะที่มีเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โดยในงานวิจัยจะทำการศึกษาผลของตัวแปรที่มีต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) ที่ทำการสังเคราะห์ได้ ได้แก่ ชนิดของตัวทำละลายร่วม ได้แก่ เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) บิวทิรัลดีไฮด์ (Butyraldehyde) เมทธิล เอททิล คีโทน (Methyl ethyl ketone) และ ได-ไอโซโพรพิล อีเทอร์ (Di-Isopropyl ether) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1) เพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ร่วมกับตัวทำละลายร่วม

2) เพื่อศึกษาตัวแปรที่มีผลกระทบต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ ชนิดของตัวทำละลายร่วม อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

3) เพื่อศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ร่วมกับตัวทำละลายร่วม

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1.3.1) ศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่ส่งผลกระทบต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน รวมถึงหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาได้แก่

1.3.1.1) ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ทำให้เมทานอลและน้ำมันรวมกันเป็นเนื้อเดียวกันที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 3:1 ถึง 15:1 โดยใช้ชนิดของตัวทำละลายร่วมได้แก่ เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran) บิวทิรัลดีไฮด์ (Butyraldehyde) เมทิล เอทิล คีโทน (Methyl ethyl ketone) และ ได-ไอโซโพรพิล อีเทอร์ (Di-Isopropyl ether)

1.3.1.2) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน ได้แก่ 6:1, 8:1, 10:1 และ 12:1

1.3.1.3) เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ 30, 60, 120 และ 180 นาที

1.3.1.4) อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ 30 และ 60°C

1.3.1.5) ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ 0, 0.5 และ 1 wt%

1.3.2) ศึกษาถึงลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR), เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Nuclear magnetic resonance spectrophotometer, NMR) ค่าไอโอดีน (Iodine value) และ ค่าความเป็นกรด (Acid value)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1) ทราบถึงชนิดของตัวทำละลายร่วมที่ช่วยให้ประสิทธิภาพในการผลิตไบโอดีเซลโดยกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ร้อยละผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด

2) สามารถอธิบายถึงอิทธิพลของปัจจัยต่างๆ ได้แก่ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อเมทานอล, อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา, เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ส่งผลต่อร้อยละผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์ได้ เพื่อเป็นแนวทางในการเลือกใช้สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล

บทที่ 2
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล [1]

การผลิตไบโอดีเซล ได้มาจากวัตถุดิบหลัก ได้แก่ กลุ่มพืชที่ให้น้ำมัน ไขมันจากสัตว์ และจากน้ำมันพืชใช้แล้ว โดยจำแนกรายละเอียด ได้ดังนี้

2.1.1 **กลุ่มน้ำมันจากพืช** คือ น้ำมันที่ได้จากพืชเช่นน้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง ถั่วลิสง ละหุ่ง งา ทานตะวัน รำข้าว สบู่ดำ และพืชน้ำมันอื่นๆ น้ำมันพืชที่นิยมนำมาผลิตไบโอดีเซลปัจจุบัน คือ น้ำมันพืชที่ใช้ประกอบอาหารแล้วหรือน้ำมันพืชใช้แล้ว เนื่องจากมีราคาถูก และหาง่ายประกอบมีน้ำมันที่ใช้แล้วเหลือในประเทศไทยในปริมาณที่ค่อนข้างมาก นอกจากน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว ปัจจุบันได้เริ่มมีการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบมากขึ้น แต่เนื่องจากการปลูกปาล์มน้ำมันในประเทศมีจำนวนจำกัด การเพิ่มพื้นที่ปลูกยังมีความจำเป็นมากในอนาคต สำหรับน้ำมันจากพืชชนิดอื่นๆ ไม่นิยมนำมาทำเป็นเชื้อเพลิงเพราะมีราคาสูง และเหมาะกับการนำไปเป็นอาหารมากกว่า

2.1.2 **กลุ่มน้ำมันจากสัตว์** คือ น้ำมันที่เจียวออกมาจากไขมันสัตว์ สัตว์ทุกชนิดที่มีไขมันสามารถนำมาทำไบโอดีเซลได้ แต่ปัจจุบันน้ำมันสัตว์ที่นิยมนำมาทำไบโอดีเซลได้คือน้ำมันหมูและน้ำมันไก่ เพราะทำไบโอดีเซลได้ง่าย ปริมาณไบโอดีเซลมากจึงคุ้มทุน และมีสีสวยคือสีเหลืองอำพัน ในการผลิตของชาวบ้านจะมีความเข้าใจว่าน้ำมันที่มีสีเหลืองอำพันนั้นใช้ได้ดีกว่าน้ำมันสีเข้มๆ ซึ่งแท้จริงแล้วสีของน้ำมันมิได้มีผลกับการเผาไหม้ น้ำมันจากสัตว์ที่นำมาทำไบโอดีเซลมีข้อเสียอยู่บ้างคือเป็นไขง่าย ทำให้ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลต้องมีการอุ่นน้ำมันให้น้ำมันที่เป็นไขกลายเป็นของเหลวก่อนจึงจะนำมาผลิตไบโอดีเซล

2.1.3 **กลุ่มน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว** เป็นวัตถุดิบที่นิยมนำมาใช้ผลิตไบโอดีเซลมากที่สุดเนื่องจากมีเหลือใช้อยู่แล้วในปริมาณมากและหาได้ง่าย จากการสำรวจของสถานจัดการและอนุรักษ์พลังงาน มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ภายใต้การสนับสนุนจากกองทุนอนุรักษ์พลังงาน สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน พบว่าประเทศไทยมีน้ำมันใช้แล้วทั้งประเทศ มีปริมาณสูงถึง 74 ล้านลิตรต่อปี นับได้ว่าเป็นปริมาณที่มากและเหมาะสมที่จะนำมาผลิตไบโอดีเซล น้ำมันพืชที่ใช้แล้วจึงเป็นวัตถุดิบอันดับแรกที่เราจะเลือกนำมาผลิตไบโอดีเซล

วัตถุดิบที่มีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซล

<u>ปาล์มน้ำมัน</u> เป็นพืชยืนต้นขนาดใหญ่ ที่ผลผลิตสามารถนำไปใช้ประโยชน์อย่างกว้างขวางในชีวิตประจำวันของมนุษย์ ทั้งด้าน การบริโภค อาทิ การทำน้ำมันพืช การใช้ในอุตสาหกรรมขนม และอาหารขบเคี้ยว การใช้ทำนมข้นและเนยเทียม หรือในใช้ในอุตสาหกรรมอุปโภคอื่นๆ เช่น อุตสาหกรรมพลาสติก เครื่องสำอาง และยางรถยนต์เป็นต้น

โดยปริมาณการใช้น้ำมันปาล์มของประเทศในแต่ละปีมีเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากน้ำมันที่ได้จากผลปาล์มนั้น นอกจากจะมีคุณภาพดีแล้ว ยังถือได้ว่าปาล์มน้ำมันเป็นพืชน้ำมันที่สามารถให้ผลผลิตต่อไร่สูงสุดเมื่อเทียบกับพืชชนิดอื่น โดยปาล์มน้ำมัน จะเริ่มให้ผลผลิตหลังปลูกลงในแปลงแล้วประมาณ 3 ปี ซึ่งจะให้ผลผลิตตลอดไปจนถึงอายุประมาณ 20-25 ปี จึงจัดได้ว่าเป็นพืชที่ให้ผลผลิตยาวนาน รวมทั้งต้นทุนการดูแลรักษา ในระยะหลังมีน้อยและไม่ยุ่งยากอีก เนื่องด้วยคุณลักษณะที่เด่นของปาล์มน้ำมัน คือเมื่อมีอายุมากขึ้น จะมีศัตรูพืชลดลง

สำหรับพื้นที่เพาะปลูกปาล์มน้ำมัน จะเหมาะสมกับสภาพอากาศร้อนชื้น ดังนั้น จึงเจริญเติบโตได้ดีในภาคใต้ของไทย โดยบริเวณที่ปลูกมากที่สุด คือ จังหวัดกระบี่ สุราษฎร์ธานี ชุมพร สตูลและตรัง และจากผลตอบแทนที่ดีกว่าพืชชนิดอื่น เช่น ยางพารา และการทำนาข้าว ทำให้เป็นแรงจูงใจที่สำคัญให้เกษตรกรหันมาให้ความสนใจปลูกกันมากขึ้น ซึ่งปัจจุบันมีการศึกษาพื้นที่เพาะปลูกปาล์มน้ำมันอื่น ๆ อาทิ บางจังหวัดในภาคอีสาน และภาคเหนือ

ปาล์มน้ำมัน จึงนับได้ว่าเป็นพืชชนิดหนึ่งของประเทศไทยที่มีศักยภาพมากที่สุดในการนำมาผลิตไบโอดีเซล เพื่อลดผลกระทบจากปัญหาน้ำมันปิโตรเลียมที่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ และมีราคาสูงขึ้น ซึ่งนับได้ว่าเป็นความโชคดีของประเทศไทย ที่เป็นประเทศเกษตรกรรม ทำให้เหมือนมีแหล่งน้ำมันอยู่บนดิน เพื่อลดการพึ่งพาการนำเข้า แถมยังช่วยส่งเสริมให้เกษตรกรมีรายได้ที่มั่นคง นำพาประเทศเจริญรุ่งเรืองต่อไป

<u>น้ำมันพืชและไขมันสัตว์ใช้แล้ว</u> การนำน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ใช้แล้วกลับมาประกอบอาหารซ้ำมีความเสี่ยงต่อการก่อให้เกิดโรคมะเร็งได้ เนื่องจากในน้ำมันพืชใช้แล้วที่นำกลับมาใช้ซ้ำมีสารพิษก่อมะเร็ง อยู่ 2 กลุ่ม คือ อนุมูลอิสระ และไดออกซิน จึงสมควรนำน้ำมันใช้แล้วเหล่านั้นมาแปรรูปให้เกิดประโยชน์เป็นพลังงานโดยนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซล แทนการนำกลับไปใช้บริโภค

ทั้งนี้ กระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชใช้แล้ว เริ่มต้นจากการเก็บรวบรวมน้ำมันพืชใช้แล้ว จากตลาดหรือภายในชุมชน นำมาพักให้ตกตะกอนและกรองเอาตะกอนออก ให้ความร้อนเพื่อให้น้ำแยกตัวออกจากน้ำมันเพื่อให้น้ำมันที่นำไปผลิตมีน้ำและสิ่งสกปรกเจือปนให้น้อยที่สุด

จากนั้นนำน้ำมันที่ได้มาผ่านกระบวนการกระตุ้นด้วยกรด และแอลกอฮอล์ เพื่อปรับสภาพน้ำมันให้มีคุณสมบัติคงที่แล้วพักไว้ 1 คืน จากนั้นนำมากระตุ้นด้วยแอลกอฮอล์และด่าง ที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส พักทิ้งไว้ 12 ชั่วโมง จะเกิดการแยกตัวเป็นน้ำมันไบโอดีเซลและกลีเซอรีน จึงแยกเอาน้ำมันไบโอดีเซลไปผ่านกระบวนการล้างอย่างน้อย 3-4 ครั้ง โดยครั้งแรกต้องเป็นน้ำที่มีการเติมกรดอ่อน เพื่อปรับสภาพน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ให้มีค่าความเป็นกลาง จากนั้นนำน้ำมันไปอุ่นเพื่อไล่น้ำออกจากน้ำมัน จะได้น้ำมันไบโอดีเซลที่ใส เมื่อนำไปใช้กับเครื่องยนต์ ต้องผ่านกระบวนการกรองอย่างดีอีกครั้ง หรือจะใช้วิธีตั้งพักทิ้งไว้หลายๆ วัน จะเป็นการประหยัดเชื้อเพลิงในการอุ่นน้ำมัน

โดยน้ำมันไบโอดีเซล B100 ที่ผลิตได้นี้ สามารถปรับใช้กับเครื่องยนต์ดีเซล หรือจะนำมาผสมกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนที่ต้องการ โดยไม่ต้องปรับเปลี่ยนเครื่องยนต์แต่อย่างใด คุณสมบัติเด่นของน้ำมันไบโอดีเซลมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบ ทำให้เครื่องยนต์มีกำลังแรงขึ้นเพราะช่วยเผาไหม้ มีสารหล่อลื่นในตัวเอง ทำให้เครื่องยนต์สึกหรอน้อยลง มีคุณสมบัติในการทำความสะอาดเครื่องยนต์ ทำให้ห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์สะอาด นอกจากใช้เป็นเชื้อเพลิงกับเครื่องยนต์ดีเซลแล้ว สามารถใช้เป็นน้ำมันซักแห้ง น้ำมันล้างเครื่อง ตัวทำละลาย ใช้ทำความสะอาดคราบเปื้อนจากสีน้ำมันได้เป็นอย่างดี

อย่างไรก็ตามจากการสำรวจของสำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน พบว่า ในปีๆ หนึ่งประเทศไทยมีน้ำมันพืชใช้แล้วเหลือถึง 74 ล้านลิตร แต่ปัจจุบันถูกนำมาผลิตไบโอดีเซลอยู่เพียง 25 ล้านลิตร ฉะนั้น จึงมีน้ำมันพืชใช้แล้ว เป็นวัตถุดิบที่มีศักยภาพ และสามารถนำมาผลิตไบโอดีเซลได้อย่างต่อเนื่อง

<u>สบู่ดำ</u> พืชหัวไร่ ปลายนา ที่ชาวโปรตุเกสนำเข้ามาปลูกในบ้านเราตั้งแต่ปลายสมัยกรุงศรีอยุธยา ซึ่งแต่ก่อนเป็นเพียง พืชแนวกันชน ที่ชาวบ้านเพาะปลูกไว้เพื่อป้องกันน้ำท่วมเข้าในเรือกสวนไร่นา ปัจจุบันสบู่ดำกำลังจะมีบทบาทสำคัญอย่างยิ่งในการลดผลกระทบด้านต้นทุนค่าใช้จ่ายพลังงานให้แก่เกษตรกรหรือชุมชน

สบู่ดำ สามารถนำมาเป็นพลังงานทดแทนในรูปแบบของ น้ำมันไบโอดีเซล ที่ใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล โดยนำผลแก่ของเมล็ดสบู่ดำ มาบีบจนได้น้ำมัน เพื่อใช้ในเครื่องยนต์ที่มีรอบต่ำ เช่น เครื่องจักรกลทางการเกษตร เครื่องดักปลาของชาวประมง เป็นต้น ซึ่งจะช่วยลดการนำเข้าน้ำมันจากต่างประเทศ และเพิ่มความมั่นคงด้านพลังงาน ที่สำคัญก็ คือ เป็นการช่วยเกษตรกรไทยอย่างยั่งยืน เป็นที่ยอมรับกันว่าสามารถทำให้มลภาวะในอากาศลดลง เนื่องจากไม่มีสารซัลเฟอร์ไดออกไซด์ เป็นส่วนประกอบจึงทำให้ไอเสียที่ออกจากเครื่องยนต์ปราศจากมลพิษ นอกจากนี้ กากของสบู่ดำภายหลังจากการสกัดน้ำมันแล้วมาทำปุ๋ย เผาเป็นเชื้อเพลิง หรือในส่วนอื่นๆ อย่างเมล็ดใช้เป็นยารักษาโรคข้ออักเสบ โรคตัวเหลืองตาเหลือง ส่วนของใบ ใช้รักษาโรคริดสีดวงทวาร เป็นต้น

ปัจจุบัน ภาครัฐก็เร่งดำเนินการสนับสนุนเรื่องของสบู่ดำ เช่น การให้ความรู้แก่เกษตรกรผู้ที่จะตัดสินใจปลูกทั้งรายย่อยและรายใหญ่ รวมทั้งผู้ประกอบการเอกชนที่จะทำธุรกิจสบู่ดำครบวงจร เกษตรกรรายย่อยควรทดลองปลูก 200 - 300 ต้น (ประมาณ 1 ไร่) ซึ่งจะได้เมล็ดประมาณปีละ 300 - 400 กิโลกรัม จะได้น้ำมันประมาณ 75 - 100 ลิตร ซึ่งถ้าหากได้ผลดีติดต่อกัน ในช่วงปีที่ 2 ถึงปีที่ 3 ก็สามารถขยับขยายการปลูกมากขึ้นต่อไป ทั้งนี้ความรู้ในการเพาะปลูก การปฏิบัติ การบำรุงรักษา การเก็บเกี่ยว และขั้นตอนการบีบก็มีรายละเอียดอีกมากมายที่จะต้องศึกษา แต่ถ้าจะทำการปลูกในเชิงเศรษฐกิจที่ให้ผลตอบแทนในเชิงพาณิชย์อย่างคุ้มค่า จำเป็นต้องปฏิบัติอย่างถูกต้อง รวมถึงการพัฒนาพันธุ์ ที่ให้ผลผลิตมากกว่าปัจจุบัน รวมทั้งมีความจำเป็นที่ต้องใช้เทคโนโลยีมาประกอบ การปลูกและผลิตสบู่ดำเพื่อเข้าสู่กระบวนการทำพลังงานทดแทนในรูปของน้ำมันไบโอดีเซล เพื่อให้เกิดประโยชน์อย่างคุ้มค่าและเหมาะสมต่อไป

สบู่ดำจึงเป็นพืชทางเลือกหนึ่ง ที่ภาครัฐกำลังเร่งศึกษา และทดลองใช้ระดับชุมชน ซึ่งหากการพัฒนาพันธุ์ หรือมีเทคโนโลยีการปลูกที่ดี สบู่ดำก็น่าจะเป็นพืชน้ำมันที่มีผลต่อเศรษฐกิจไทยในอนาคต

2.2 ประเภทของไบโอดีเซล [2-5]

ไบโอดีเซลที่ทำการผลิตได้มีอยู่ 3 ประเภทใหญ่ๆ คือ

2.2.1 ไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันพืชหรือไขมันจากสัตว์โดยตรง (Straight Vegetable oil) เช่น การใช้น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม หรือน้ำมันจากสัตว์ เช่นน้ำมันหมู เป็นต้น ป้อนลงไปในเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่ผสมหรือทำการเติมสารอื่น เนื่องจากการนำน้ำมันพืชมาใช้โดยตรงจะส่งผลให้มีต้นทุนในการผลิตต่ำ น้ำมันที่ได้มีราคาถูก โดยเฉพาะการนำน้ำมันพืชที่ยังไม่ผ่านกระบวนการกลั่นมาใช้ แต่เนื่องจากน้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลถึง 11-17 เท่า และยังเกิดเป็นไขที่อุณหภูมิ

ต่ำ จึงทำให้ยากต่อการป้อนเข้าสู่ห้องเผาไหม้และทำให้หัวฉีดน้ำมันฉีดน้ำมันออกเป็นละอองฝอยได้ยากและเกิดการสันดาปไม่สมบรูณ์ นอกจากนี้แล้วน้ำมันพืชมีคุณสมบัติที่ระเหยตัวกลายเป็นไอได้ช้าและน้อยมาก (slow/low volatility) ยิ่งทำให้เกิดการจุดระเบิดได้ยาก จึงส่งผลให้เครื่องยนต์ติดยากและหลงเหลือคราบเขม่าเกาะที่หัวฉีด ผนังลูกสูบ แหวนวาล์ว ดังนั้นการที่จะนำน้ำมันพืชมาใช้โดยตรงกับเครื่องยนต์จึงจำเป็นต้องอาศัยความร้อนในการหลอมเหลวอย่างน้อย 70°C เพื่อเป็นการลดความหนืดของน้ำมัน จากปัญหาดังกล่าวทำให้น้ำมันพืชไม่เหมาะสมที่จะใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรง

2.2.2 ไบโอดีเซลแบบลูกผสม (Veggie / Kero Mix) เป็นการผสมน้ำมันพืชหรือน้ำมันจากสัตว์กับน้ำมันก๊าดหรือน้ำมันดีเซล เพื่อลดความหนืดของน้ำมันพืชลง เพื่อให้ได้น้ำมันไบโอดีเซลที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด เช่น ไบโอดีเซลที่ผสมกับน้ำมันมะพร้าว เรียกว่า โคโคดีเซล (Cocodiesel) น้ำมันที่ได้จากวิธีการดังกล่าวเหมาะกับกรณีจำเป็นต้องการใช้น้ำมันอย่างเร่งด่วน และใช้กับเครื่องยนต์ที่ใช้งานหนัก ตลอดจนใช้งานในภูมิอากาศเขตร้อน โดยที่อัตราส่วนผสมระหว่างน้ำมันก๊าดและน้ำมันพืชขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของพื้นที่ใช้งาน อัตราส่วนผสมของน้ำมันก๊าด : น้ำมันพืชมีตั้งแต่ 10:90 ไปจนถึง 40:60 แต่อัตราส่วนผสมที่เหมาะสมอยู่ที่ 20:80 แต่เนื่องจากราคาของน้ำมันก๊าดค่อนข้างสูงจึงต้องใส่ปริมาณของน้ำมันก๊าดน้อยเพื่อเป็นการลดต้นทุนการผลิต ทำให้น้ำมันที่ผสมได้เมื่อนำไปใช้งานจริงจึงเกิดผลกระทบต่อเครื่องยนต์เนื่องมาจากปัญหาการเผาไหม้ไม่สมบรูณ์ของน้ำมันผสม

โดยทั่วไปการใช้ไบโอดีเซลในต่างประเทศนั้นนิยมผสมเป็นสูตรต่างๆ เช่น

B2 (ไบโอดีเซล ร้อยละ 2 : ดีเซล ร้อยละ 98) มีจำหน่ายทั่วไปในมลรัฐมินนิโซตา ประเทศสหรัฐอเมริกา และบังคับใช้ทั้งมลรัฐ ในปี พ.ศ. 2548

B5 (ไบโอดีเซล ร้อยละ 5 : ดีเซล ร้อยละ 95) มีจำหน่ายทั่วไปในประเทศฝรั่งเศล โดยกว่าครึ่งหนึ่งของน้ำมันดีเซลที่จำหน่ายเป็นน้ำมันสูตร B5

B20 (ไบโอดีเซล ร้อยละ 20 : ดีเซล ร้อยละ 80) ปัจจุบันนิยมใช้ในประเทศสหรัฐอเมริกาโดยเฉพาะรถยนต์ในพื้นที่ที่ต้องคำนึงถึงมลพิษเป็นพิเศษ เช่น รถรับส่งนักเรียน รถประจำทาง เรือหรือเครื่องจักรกลที่ใช้ในเหมืองแร่

B40 (ไบโอดีเซล ร้อยละ 40 : ดีเซล ร้อยละ 60) เป็นสูตรที่ใช้ในรถขนส่งมวลชนในประเทศฝรั่งเศส ทั้งนี้เพื่อเป็นผลในการลดมลพิษ

B100 (ไบโอดีเซล ร้อยละ 100) นิยมใช้ในประเทศเยอรมันและออสเตรียโดยได้รับการรับรองจากบริษัทผู้ผลิตรถยนต์รายใหญ่ของประเทศ

ตารางที่ 2.1 ปริมาณมลพิษในไอเสียที่เปลี่ยนแปลง เมื่อเทียบระหว่างการใช้ไบโอดีเซล ร้อยละ 100 (B100) และน้ำมันดีเซลที่ผสมด้วยไบโอดีเซล ร้อยละ 20 (B20) [3]

มลพิษในไอเสีย	ไบโอดีเซล 100% (B100)	น้ำมันดีเซลที่ผสมไบโอดีเซล 20% (B20)
แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์	ลดลง ร้อยละ 42.3	ลดลง ร้อยละ 12.6
ไฮโดรคาร์บอน	ลดลง ร้อยละ 56.3	ลดลง ร้อยละ 11.0
ฝุ่นละออง	ลดลง ร้อยละ 55.4	ลดลง ร้อยละ 18.0
แก๊สไนโตรเจนออกไซด์	เพิ่มขึ้น ร้อยละ 5.8	ลดลง ร้อยละ 1.2
สารก่อมะเร็ง	ลดลง ร้อยละ 80-90	ลดลง ร้อยละ 20.0

2.2.3 ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ (Biodiesel/ Fatty acid alkyl esters) เป็นความหมายของไบโอดีเซลที่แท้จริงที่เป็นที่ยอมรับและใช้งานทั่วไป เช่น สหพันธรัฐเยอรมัน สหรัฐอเมริกา มีคำกำจัดความว่า เป็นเชื้อเพลิงที่มีคุณสมบัติเหมือนกับน้ำมันดีเซลมากที่สุดและมีความคงตัวมากขึ้น ทำให้ไม่มีปัญหาต่อการใช้งานในเครื่องยนต์ สามารถนำไปเติมในเครื่องยนต์ดีเซลได้ทุกชนิด ทั้งเติมได้โดยตรง หรือนำไปผสมกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนต่างๆ เช่น B5 หมายถึง การผสมน้ำมันไบโอดีเซลต่อน้ำมันดีเซลในอัตราส่วน 5:95 หรือ B100 ซึ่งเป็นน้ำมันไบโอดีเซล 100% เป็นต้น แต่น้ำมันไบโอดีเซลประเภทนี้มีปัญหาอยู่นั่นก็คือ มีต้นทุนการผลิตสูงกว่าเมื่อเทียบกับไบโอดีเซลประเภทอื่น และยังมีราคาแพงกว่าน้ำมันดีเซลอยู่ อย่างไรก็ตามการนำมาใช้กับเครื่องยนต์มักจะนำน้ำมันดีเซลมาผสมด้วย ซึ่งในปัจจุบันได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในระบบขนส่งมวลชน เนื่องจากเป็นน้ำมันที่มีราคาไม่ต่างจากน้ำมันดีเซลมากนัก นอกจากนี้ยังสามารถเผาไหม้ได้อย่างหมดจด ไม่มีเขม่าควันหลงเหลือให้เป็นมลพิษต่อสิ่งแวดล้อม จากความนิยมเป็นอย่างมากเช่นนี้ทำให้ปั๊มน้ำมันจำนวนมากนำไบโอดีเซลมาบริการให้กับลูกค้า เชื้อเพลิงชนิดนี้ มีความหนืดใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และมีความคงตัว ความหนืดเปลี่ยนแปลงได้น้อยมากเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน และจุดวาบไฟของไบโอดีเซลมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซล จึงทำให้มีความปลอดภัยในการใช้และการขนส่ง

2.3 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล [6-8]

นอกจากการนำน้ำมันพืชหรือน้ำมันจากสัตว์มาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยตรง และการนำน้ำมันพืชหรือน้ำมันจากสัตว์มาผสมกับน้ำมันก๊าดหรือน้ำมันดีเซลแล้ว ยังมีกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเทคนิคอื่นๆ อีกมากมาย ที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพของไบโอดีเซลให้ดีขึ้น เช่น

- การทำไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)
- การแตกสลายด้วยความร้อน (Thermal cracking or Pyrolysis)
- การทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical methanol conditions)
- ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification)

2.3.1 การใช้โดยตรงและการผสม (Direct use and blending)

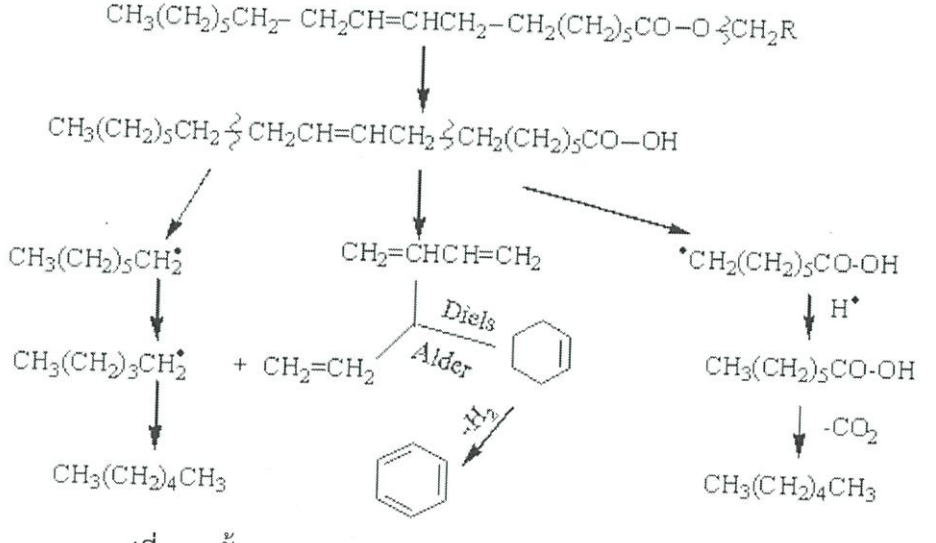
การใช้น้ำมันพืชเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงโดยตรงได้ทำมานานแล้วนับตั้งแต่เครื่องยนต์ดีเซลได้ถูกคิดค้นขึ้น แต่หลังจากนั้นน้ำมันดีเซลจากการกลั่นได้เข้ามาแทนที่ เนื่องจากคุณสมบัติทางการเผาไหม้ดีกว่าและราคาถูกกว่า ทำให้น้ำมันพืชไม่ได้รับความนิยมในการทำเป็นน้ำมันเชื้อเพลิง การใช้งานประเภทนี้เป็นลักษณะการใช้น้ำมันพืชแทนน้ำมันเชื้อเพลิงโดยตรง ไม่มีการปรับปรุงคุณสมบัติก่อนแต่อย่างใด สามารถนำมาเติมในเครื่องยนต์ลูกสูบเดียว ความเร็วรอบต่ำ ซึ่งเหมาะสำหรับการใช้ประโยชน์ทางด้านเกษตรกรรม ปัญหาหลักของการใช้น้ำมันพืชแทนน้ำมันดีเซลทั้งแบบผสมและแบบนำมาใช้โดยตรงนั้น ส่วนใหญ่เกิดจากปฏิกิริยาออกซิเดชัน ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาของออกซิเจนในอากาศกับพันธะคู่ในน้ำมันพืช ส่งผลให้ความหนืดของน้ำมันเพิ่มขึ้น และเกิดยางเหนียวของน้ำมัน การนำน้ำมันพืชมาใช้โดยตรงควรใช้ชนิดที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันมีพันธะคู่ที่ต่ำ

2.3.2 การทำไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)

เนื่องจากการใช้น้ำมันพืชโดยตรงในเครื่องยนต์ดีเซลทำให้เกิดปัญหาเรื่องความหนืดของน้ำมันพืชที่มีค่าสูง ดังนั้น แนวทางในการแก้ไขปัญหานี้คือ การผสมน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ในลักษณะที่เป็นคอลลอยด์กระจายตัวในสภาวะสมดุล โดยที่สารตั้งต้นทั้งสองไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน แต่กระจายตัวอยู่ได้ด้วยสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) ชนิดมีประจุและไม่มีประจุ โดยเกิดในลักษณะการกระจายตัวของอนุภาคของเหลวที่แขวนลอยในตัวกลางของของเหลวอีกชนิดอย่างสมดุล โดยมีขนาดอนุภาคอยู่ในช่วง 1-150 นาโนเมตร ซึ่งเป็นวิธีการหนึ่งที่ใช้ลดความหนืดของน้ำมันพืชลง โดยใช้ควบคู่กับตัวทำละลาย เช่น เมทานอล, เอทานอล และ 1-บิวทานอล ไมโครอิมัลชันที่เกิดจากเมทานอลกับน้ำมันพืช จะให้น้ำมันที่มีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล แต่เมื่อนำมาทดสอบกับเครื่องยนต์พบว่าจะเกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ มีการสะสมตัวของคราบเกาะอยู่บริเวณรอบหัวฉีดน้ำมันและวาล์วของเครื่องยนต์ ถือเป็นข้อเสียของน้ำมันที่ได้จากกระบวนการผลิตนี้

2.3.3 การแตกสลายด้วยความร้อนหรือไพโรลิซิส (Thermal cracking or Pyrolysis)

กระบวนแตกสลายด้วยความร้อนหรือไพโรไลซิสเป็นการเปลี่ยนจากสารประกอบหนึ่งชนิดไปเป็นสารประกอบอื่นๆ มากกว่าหนึ่งชนิด โดยใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียวหรือใช้ความร้อนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้จะต้องจำกัดปริมาณอากาศหรือออกซิเจนที่ใช้ในกระบวนการด้วยเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการจะอยู่ที่ประมาณ 500 – 850 องศาเซลเซียส สารประกอบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะถูกทำให้มีขนาดโมเลกุลที่เล็กลง ซึ่งกระบวนการนี้ยากที่จะกำหนดหรือควบคุมให้ได้ผลผลิตตามที่ต้องการเนื่องด้วยความหลากหลายทางปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ วัตถุดิบที่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสได้แก่ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติและเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน เป็นต้น ไบโอดีเซลที่ได้จากกระบวนการนี้ มีค่าดัชนีซีเทนและค่าความร้อนต่ำกว่าน้ำมันดีเซลทั่วไป แต่มีจุดไหลเทและค่าความหนืดที่มากกว่า แต่วิธีการนี้มีข้อจำกัดคือ อุปกรณ์มีราคาสูง และเมื่อผ่านกระบวนการไพโรลิซิสจะทำให้ออกซิเจนถูกกำจัดออกไป ทำให้เกิดผลเสียต่อสภาพแวดล้อม นอกจากนี้กระบวนการนี้มักจะเป็นการผลิตเชื้อเพลิงที่มีคุณสมบัติเหมือนแก๊สโซลีนมากกว่าไบโอดีเซล แต่ปริมาณที่ได้มีจำนวนน้อย



รูปที่ 2.1 ขั้นตอนการแตกสลายด้วยความร้อนของไตรกลีเซอไรด์

2.3.4 การทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤต (supercritical methanol conditions)

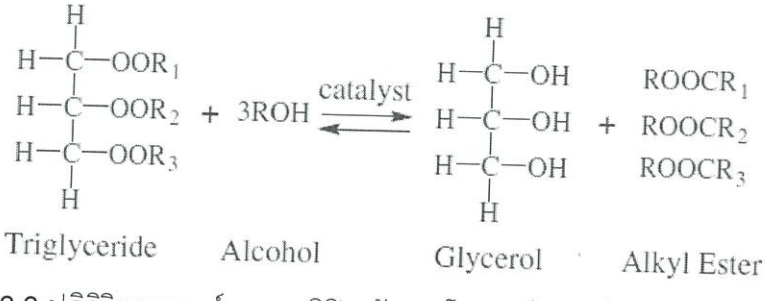
เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งวิธีนี้เป็นการนำเอาน้ำมันวัตถุดิบมาทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤต ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อย พร้อมทั้งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมกล่าวคือ ไม่มีของเสียจากกระบวนการ แต่อย่างไรก็ตามวิธีนี้จะต้องใช้อุณหภูมิและความดันในระดับที่ค่อนข้างสูงเพื่อให้เมทานอลอยู่ในสภาวะเหนือวิกฤต เนื่องจากจะทำให้พันธะไฮโดรเจนของเมทานอลอ่อนลงและสภาพขั้วของเมทานอลน้อยลง ดังนั้นเมทานอลจึงสามารถละลายรวมเป็นเนื้อเดียวกันกับน้ำมันได้

สำหรับการใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือวิกฤตเพื่อแปลงสภาพจากน้ำมันพืชเป็นไบโอดีเซลนั้นจะมี 2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นควบคู่กันภายในกระบวนการ คือ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และอัลคิลเอสเทอริฟิเคชันของกรดไขมันโดยวิธีการไหลแอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือวิกฤตนี้มีข้อดีกว่าวิธีใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสั้นกว่า ไบโอดีเซลที่ได้มีความบริสุทธิ์มากกว่า กระบวนการแยกและเพิ่มความบริสุทธิ์ให้ไบโอดีเซลทำได้ง่ายและไม่มีข้อจำกัดในเรื่องของน้ำและกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมัน แต่กลับเป็นข้อได้เปรียบเนื่องจากน้ำจะช่วยให้แยกไบโอดีเซลและกลีเซอรอลได้ง่ายขึ้น ส่วนกรดไขมันอิสระก็สามารถเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันที่เกิดควบคู่กับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ส่วนข้อเสียของวิธีการนี้คือ ค่าปฏิบัติการต่างๆ มีราคาแพงเนื่องจากต้องมีการควบคุมความดันและอุณหภูมิในช่วงที่สูง เช่นเมทานอลที่สภาวะของไหลเหนือจุดวิกฤต ความดันอย่างต่ำที่ต้องใช้ 8.09 เมกกะปาสคาล และอุณหภูมิอย่างต่ำเท่ากับ 239 องศาเซลเซียสจึงจะถึงสภาวะเหนือจุดวิกฤต

ของไหลในสภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical fluid, SCF) คือ สารใดๆ ในสภาวะที่มีอุณหภูมิอยู่เหนืออุณหภูมิวิกฤต (Critical temperature, T_c) และมีความดันอยู่เหนือความดันวิกฤต (Critical pressure, P_c) ซึ่งในสภาวะนี้สารดังกล่าวจะไม่ควบแน่นกลายเป็นของเหลว หรือระเหยกลายเป็นก๊าซจึงไม่สามารถจำแนกได้ว่าสารอยู่ในสถานะแก๊สหรือเป็นของเหลว

2.3.5 กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification)

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน หรือแอลกอฮอไลซิส (alcoholysis) เป็นปฏิกิริยาระหว่างโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ โดยจะมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมด้วยหรือไม่มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาก็ได้ ไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันเป็นองค์ประกอบ 3 สายโซ่ ซึ่งถูกเชื่อมกันด้วยพันธะเอสเทอร์เข้ากับโมเลกุลของกลีเซอรอล 1 โมเลกุลจะถูกเปลี่ยนไปเป็นโมโนแอลคิลเอสเทอร์ (mono-alkyl ester) หรือไบโอดีเซลและมีกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ร่วม ดังสมการในรูปที่ 2.2

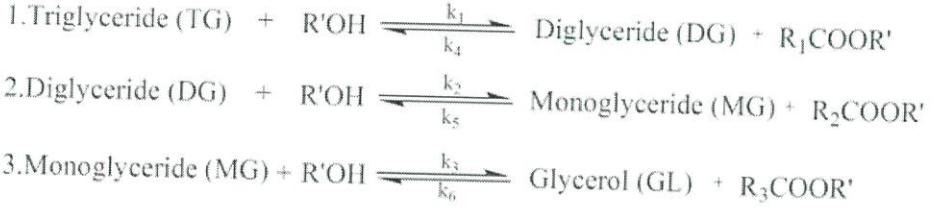


รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล

จากสมการข้างต้นจะเห็นได้ว่า 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์จะต้องทำปฏิกิริยากับ 3 โมลของแอลกอฮอล์ในการเกิดปฏิกิริยา แต่เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ (Reversible reaction) จึงมักใช้ปริมาณของแอลกอฮอล์ที่มากเกินพอ (excess alcohol) ในการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะช่วยให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้า สารตั้งต้นเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้ดีกว่า ทำให้ได้ปริมาณของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นและปฏิกิริยาเกิดได้อย่างสมบรูณ์ แต่มีข้อเสียคือ จะทำให้แยกกลีเซอรอลออกจากไบโอดีเซลได้ยากขึ้น

ในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ส่วนใหญ่จะใช้แอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่คาร์บอนสั้นที่สุดและเป็นของเหลวที่มีขั้วสูง ซึ่งช่วยเพิ่มอัตราเร็วในการทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้มากที่สุด

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันประกอบด้วย ปฏิกิริยาย่อยแบบผันกลับได้ 3 ขั้นตอนย่อย โดยขั้นแรกจะเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นไดกลีเซอไรด์ (Diglyceride) ตามด้วยการเปลี่ยนไดกลีเซอไรด์เป็นโมโนกลีเซอไรด์ (Monoglyceride) ในขั้นที่ 2 และในขั้นสุดท้ายโมโนกลีเซอไรด์จะถูกเปลี่ยนเป็นกลีเซอรอลและได้เอสเทอร์ทั้งหมด 3 โมเลกุล ดังสมการในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาย่อยของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

สำหรับ R_1 ,R_2 และ R_3 เป็นหมู่อัลคิลที่เป็นสายโซ่ยาวมีจำนวนคาร์บอนอยู่ในช่วงระหว่าง C_8 ถึง C_{18}

2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [9]

2.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (Homogeneous Catalyst)

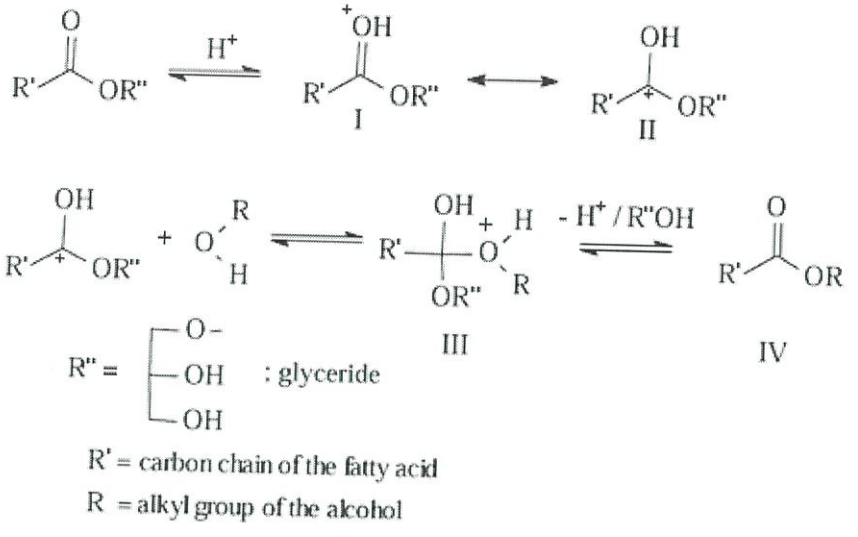
ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (Homogeneous Catalyst) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกันกับสารที่ทำปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน แต่มีข้อเสียคือมักสลายตัวหรือ เสียสภาพในสภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์มีสองชนิดคือ

2.4.1.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์แบบกรด

จากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีข้อเสียคือ ถ้าในระบบมีกรดไขมันอิสระมากจะทำให้การผลิตนั้นได้ไบโอดีเซลในปริมาณที่ไม่มากนัก ดังนั้นจึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดแทน แต่การใช้ตัวเร่งที่เป็นกรดก็มีข้อเสียคือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำมากเวลาที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลจึงใช้เวลานาน

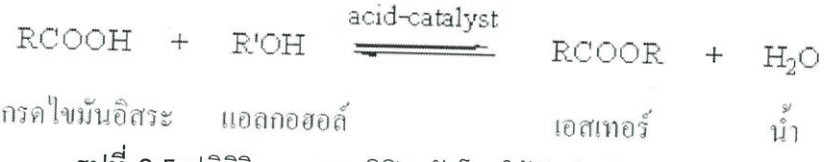
กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นแรกโปรตอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอน (Carbonyl Group) ของโมโนกลีเซอไรด์เกิดเป็นคาร์โบแคตไอออน (Carbocation) จากนั้นคาร์โบแคตไอออนจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เกิดเป็นสารมัธยันตร์เตตระฮีดอลล์ (Tetrahedral Intermediate) และเมื่อกำจัด

กลีเซอรอลและโปรตอนก็จะได้เอสเทอร์ดังกลไกของปฏิกิริยาในรูปที่ 2.4 การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล มีข้อดีคือ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ราคาถูก และสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเปลี่ยนเป็นกรดไขมันอิสระที่มีมากในน้ำมันที่ผ่านการปรุงอาหารแล้วให้เป็นเอสเทอร์ได้แต่ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน ซึ่งน้ำจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดลดลงอย่างมาก ทำให้เอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันลดลง



รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด

การใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) หรือกรดไฮโดรคลอริก (HCl) ในการผลิตไบโอดีเซล มีข้อดีคือ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูก และสามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันได้ เพราะสามารถเปลี่ยนกรดไขมันอิสระที่มีมากในน้ำมันวัตถุดิบให้เป็นเอสเทอร์ได้ แต่ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันคือ น้ำ ซึ่งน้ำทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยากรดลดลงอย่างมาก ทำให้เอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันลดลงดังสมการในรูปที่ 2.5



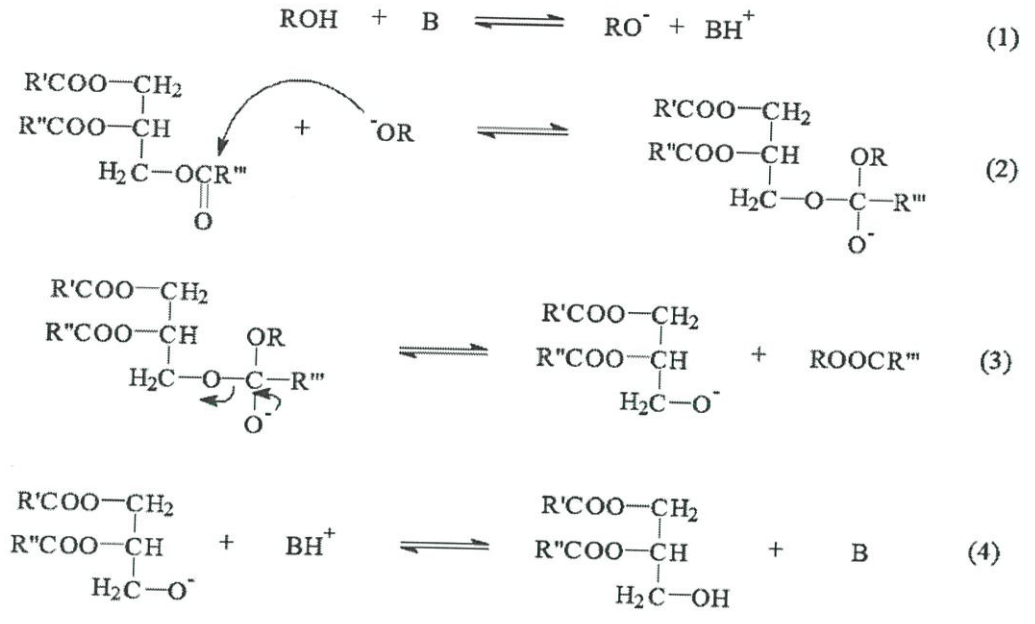
รูปที่ 2.5 ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด

2.4.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์แบบเบส

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์แบบเบสเป็นระบบที่ได้รับความนิยมที่สุดเนื่องจากมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดีที่สุด ให้ปริมาณไบโอดีเซลสูงในระยะเวลาอันสั้น

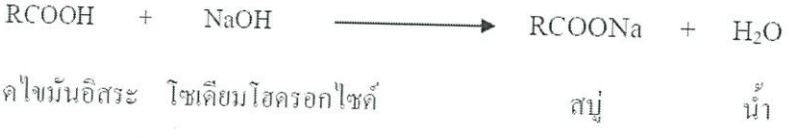
กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งเป็นเบสในการทำปฏิกิริยา ขั้นตอนที่หนึ่ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสจะเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เกิดเป็นอัลคอกไซด์ (Alkoxide, RO^-) และโปรตอนเนต (Protonated Catalyst, BH^+) จากนั้นอัลคอกไซด์จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นสารมัธยันตร์เตตระฮีดอลล์ (Tetrahedral Intermediate) ขั้นตอนที่

สอง สารมัธยันตร์เตตระฮีดอลล์จะเปลี่ยนไปเป็นอัลคิลเอสเทอร์และแอนไอออนของไดกลีเซอไรด์ ขั้นตอนที่สาม แอนไอออนของไดกลีเซอไรด์จะทำปฏิกิริยากับโปรตอนเนตเกิดเป็นไดกลีเซอไรด์และให้ตัวเร่งเบสกลับคืนมา ขั้นตอนที่สี่ กลไกของปฏิกิริยาจะกลับไปที่ขั้นตอนที่หนึ่งใหม่สุดท้ายจะให้กลีเซอรอลและอัลคิลเอสเทอร์ออกมา ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส

การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นที่นิยมในการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากมีราคาถูกและเป็นตัวเร่งที่ให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เร็ว แต่ข้อจำกัดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะทำให้ระบบมีความไวต่อน้ำและกรดไขมันอิสระ โดยกรดไขมันอิสระจะทำให้เกิดสบู่ของเอสเทอร์ ซึ่งกรดไขมันอิสระเกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสทำให้เกิดปฏิกิริยาสปอนิฟิเคชันหรือเกิดสบู่ดังรูปที่ 2.7 ทำให้สิ้นเปลืองตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้และการเกิดสบู่ยังทำให้เกิดคอลลอยด์ ซึ่งเป็นผลทำ ให้การเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับไบโอดีเซลได้ยากขึ้น

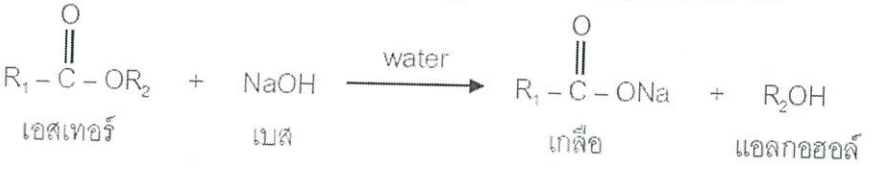


รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาสปอนิฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

จากปฏิกิริยาข้างต้นจะเห็นได้ว่าการใช้สารละลายเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา มีข้อจำกัดในการทำปฏิกิริยาคือ ไม่สามารถเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นอัลคิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลได้ แต่ทำให้เกิดสบู่ขึ้นซึ่งเป็นสารที่ไม่ต้องการและจำเป็นต้องกำจัดสบู่ที่เกิดขึ้นเหล่านั้นออก

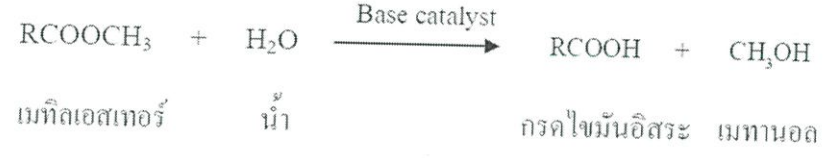
นอกจากนี้ปฏิกิริยาสปอนิฟิเคชันยังสามารถเกิดขึ้นได้จากเอสเทอร์กับสารละลายเบสโดยมีน้ำร่วมในปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาสปอนิฟิเคชันจากเอสเทอร์ในปฏิกิริยาที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาสปอนิฟิเคชันจากเอสเทอร์ในปฏิกิริยาที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ

และน้ำยังสามารถเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลติก (Hydrolytic) กับเมทิลเอสเทอร์ได้กรดไขมันอิสระและเมทานอล



รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาไฮโดรไลติกระหว่างเมทิลเอสเทอร์กับน้ำที่ทำให้เกิดกรดไขมันอิสระ

จะเห็นได้ว่ากรดไขมันอิสระและน้ำทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นก่อนที่จะนำน้ำมันพืชและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสมาใช้เป็นวัตถุดิบจะต้องมีการกำจัดน้ำออกก่อนและทำการกำจัดกรดไขมันอิสระออกด้วย จากข้อกำหนดนี้เองทำให้การใช้น้ำมันปรุงอาหารที่ใช้แล้วมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลยังไม่เป็นทางเลือกที่ดีนัก แต่ถ้าต้องการที่จะใช้น้ำมันชนิดนี้มาเป็นวัตถุดิบก็สามารถทำได้ แต่ต้องนำไปกำจัดกรดไขมันอิสระออกก่อนโดยให้มาทำปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันกับเมทานอล ที่มีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเกิดปฏิกิริยาแล้วจะได้น้ำมันที่ใช้แล้วมีกรดไขมันอิสระน้อยกว่า 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

2.4.1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์หรือแบบของแข็ง (Heterogeneous / Solid Catalysts)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างกันกับสารตั้งต้น ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จะไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นทำให้ไม่มีไอออนบวกซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้เกิดสบู่ ละลายเจือปนอยู่ในระบบ นอกจากนี้ยังสามารถนำมากรองหรือตกตะกอนแยกออกจากปฏิกิริยาได้โดยง่าย เพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก ซึ่งถือเป็นข้อได้เปรียบกว่าตัวเร่งชนิดอื่นๆ และโดยทั่วไปแล้วมักนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดเบสสำหรับเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมากกว่า เนื่องจากเบสมีความว่องไวในปฏิกิริยามากกว่าและใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง

2.4.1.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอนไซม์

ตัวเร่งชนิดนี้มีทั้งแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ส่วนใหญ่ที่ใช้กันในปัจจุบันเป็นแบบเอกพันธุ์ซึ่งเป็นเอนไซม์ชนิด Mobilized Enzyme แต่ปัจจุบันได้มีการพัฒนาเป็น Immobilized Enzyme

ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ปัจจุบันมีการศึกษาโดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและพบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิห้อง ปฏิกิริยามีความจำเพาะสูง ง่ายต่อการแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกลีเซอรอล แต่มีข้อจำกัดที่ต้องควบคุมค่า pH อุณหภูมิที่ใช้และมีต้นทุนสูง

ตารางที่ 2.2 การเปรียบเทียบข้อแตกต่างระหว่างการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด [9]

ตัวแปร	ตัวเร่งชนิดเบส	ตัวเร่งชนิดกรด	เอนไซม์ไลเปส	เมทานอลยิ่งยวด	ตัวเร่งแบบวิวิธพันธุ์
อุณหภูมิ (°C)	60-70	55-80	30-40	239 - 385	180 - 220
กรดไขมันอิสระในวัตถุดิบ	เกิดสบู่	เกิดเอสเทอร์	เกิดเมทิลเอสเทอร์	เกิดเอสเทอร์	ไม่ทำปฏิกิริยา
น้ำในวัตถุดิบ	รบกวนต่อการเกิดปฏิกิริยา	รบกวนต่อการเกิดปฏิกิริยา	ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา	-	ไม่ทำปฏิกิริยา
ปริมาณเมทิลเอสเทอร์	ปกติ	ปกติ	สูง	ดี	ปกติ
การได้กลับคืนมาของกลีเซอรอล	ยาก	ยาก	ง่าย	-	ง่าย
การทำให้เมทิลเอสเทอร์บริสุทธิ์	ทำการล้างซ้ำ	ทำการล้างซ้ำ	ไม่ต้องล้าง	-	ง่าย
ราคาตัวเร่งปฏิกิริยา	ถูก	ถูก	ค่อนข้างแพง	ปานกลาง	อาจจะถูกกว่า

2.5 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [8]

2.5.1 น้ำหรือความชื้น

การที่มีความชื้นในไขมันจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไขมันหรือน้ำมัน โดยน้ำจะเป็นสาเหตุทำให้เกิดสบู่ และสบู่ที่เกิดขึ้นจะปนกับเอสเทอร์และกลีเซอรอลที่ได้ ทำให้สารละลายผสมทั้งสองมีความหนืดสูงขึ้น ส่งผลให้แยกกลีเซอรีนออกจากเอสเทอร์ได้ยากขึ้น วิธีป้องกันคือแอลกอฮอล์ไขมันหรือน้ำมัน ควรมีน้ำหรือความชื้นเจือปนอยู่น้อยที่สุด หรือไม่มีเลยเพื่อทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเกิดได้สมบูรณ์

2.5.2 ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทั้งกรดและเบส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส เนื่องจากเบสมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงและให้ผลดีที่อุณหภูมิต่ำกว่าการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในกรณีที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นเบส ควรใช้เร่งปฏิกิริยาที่สอดคล้องกับแอลกอฮอล์ เช่น ถ้าใช้เอทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ควรเป็นโซเดียมเอธ็อกไซด์หรือโซเดียมเมธ็อกไซด์ ซึ่งจะมีประสิทธิภาพมากกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากปริมาณน้ำที่เกิดขึ้นจากการใช้โซเดียมเอธ็อกไซด์จะมีปริมาณน้อยกว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด พบว่ามีข้อเสียหลายประการ

ได้แก่ ภาชนะที่ใช้ต้องมีความทนทานต่อการกัดกร่อนของกรด อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่ใช้และอุณหภูมิต้องสูง และใช้เวลานานในการทำปฏิกิริยา ส่วนกรณีการใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีข้อดีคือ สามารถช่วยลดปัญหาที่เกิดจากการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีข้อเสียหลายประการ ได้แก่ การแยกกลีเซอรอลออกจากปฏิกิริยาทำได้ยาก เสียค่าใช้จ่ายในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสออกจากผลิตภัณฑ์ ต้องมีการบำบัดน้ำเสียที่เกิดขึ้น นอกจากนี้ปริมาณกรดไขมันอิสระและปริมาณน้ำยังส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาได้อีกด้วย

2.5.3 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นในระยะแรกของปฏิกิริยา และจะลดลงเมื่อเวลามากขึ้น ดังนั้นระยะเวลาที่เหมาะสมจึงสำคัญมากในการผลิตไบโอดีเซล

2.5.4 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน อุณหภูมิมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา เมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาก็เพิ่มขึ้นด้วย เนื่องจากอุณหภูมิสูงทำให้แอลกอฮอล์ทำปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น แต่ถ้าอุณหภูมิที่ใช้สูงเกินจุดเดือดของแอลกอฮอล์จะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลง เนื่องจากมีการสูญเสียแอลกอฮอล์ในระหว่างที่ทำปฏิกิริยา แต่ถ้าอุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาต่ำลงจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงด้วย

2.5.5 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลต่อปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ได้กล่าวคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำและที่สูงเกินไปจะทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ที่ต่ำ ดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมจะมีค่าคงที่ค่าหนึ่งเท่านั้น และไม่เกิดการสิ้นเปลืองโดยไม่จำเป็น นอกจากนั้นถ้าปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงมากเกินไป จะทำให้ตัวเร่งที่ส่วนเกินไปทำปฏิกิริยากับน้ำมัน กรณีที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดปฏิกิริยาสปอนิฟิเคชันหรือการเกิดสบู่นั่นเอง

2.5.6 การกวนผสม

การกวนผสมถือเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญมากสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เพราะน้ำมันหรือไขมันที่นำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลนั้นจะไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงต้องมีการผสมให้เนื้อสารสัมผัสกัน ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจึงจะเกิดขึ้นและเกิดผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซล

2.5.7 สัดส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน

สัดส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันมีผลต่อปริมาณของเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น โดยตามทฤษฎีสัดส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันจะเท่ากับ 3:1 ในทางปฏิบัติจะต้องใช้ปริมาณของแอลกอฮอล์มากกว่าตามทฤษฎี เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งปกติจะใช้อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันระหว่าง 6:1 ถึง 15:1 ดังนั้นจะมีแอลกอฮอล์เหลือจากการทำปฏิกิริยา ซึ่งจะต้องมีระบบการกลั่นเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่

สำนักหอสมุดกลาง พระจอมเกล้าลาดกระบัง

2.6 คุณสมบัติและคุณภาพของไบโอดีเซล [9-11]

มาตรฐานของไบโอดีเซลแบ่งเป็น 2 มาตรฐาน คือ มาตรฐานของประเทศสหรัฐอเมริกา ASTM 6751 และมาตรฐานของยุโรป EN 14241 ซึ่งมาตรฐานทั้งสองมีค่าแตกต่างกัน คุณสมบัติของไบโอดีเซลจะใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมาก เช่น ไบโอดีเซลมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 0.88 ขณะที่น้ำมันดีเซลมีความถ่วงจำเพาะ 0.85 เป็นต้น ส่วนคุณสมบัติอื่นๆ แสดงดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 เปรียบเทียบคุณสมบัติต่างๆ ของน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM

คุณสมบัติ	น้ำมันดีเซล	ไบโอดีเซล
มาตรฐาน	ASTM D975	ASTM D6751
องค์ประกอบ	ไฮโดรคาร์บอน (C10 - C21)	เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน
ความหนืด (mm^2/s)	1.9 – 4.1 ที่ 40°C	1.9 – 4.1 ที่ 40°C
ความถ่วงจำเพาะ	0.85	0.88
จุดวาบไฟ (°C)	60 - 80	100 -170
ปริมาณน้ำ (%)	0.05	0.05
ปริมาณคาร์บอน (%)	87	77
ปริมาณไฮโดรเจน (%)	13	12
ปริมาณออกซิเจน (%)	0	11
ปริมาณกำมะถัน (%)	0.05	0.05
ดัชนีซีเทน	40 - 55	48 - 60

เนื่องจากไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชต่างชนิดกัน จะมีคุณสมบัติแตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากน้ำมันพืชเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้คุณสมบัติของน้ำมันมีคุณสมบัติทั้งทางเคมีและกายภาพเป็นไปตามกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบอยู่ ดังนั้นเมื่อนำน้ำมันพืชชนิดนั้นๆ มาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะมีคุณสมบัติตามกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบนั้นๆ ด้วย โดยไบโอดีเซลที่ได้มาตรฐานและมีคุณภาพต้องมีคุณสมบัติใกล้เคียงมาตรฐานของน้ำมันไบโอดีเซลดังแสดงในตารางที่ 2.4

149315

ตารางที่ 2.4 ลักษณะและคุณภาพมาตรฐานของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและวิธีการทดสอบ

European Biodiesel Standards EN 14214 for Vehicle Use and EN 14213 for Heating Oil Use

Property	Test method	Limits EN 14214	Limits EN 14213	Unit
Ester content	EN 14103	96.5 min	96.5 min	% (mol/mol)
Density, 15°C	EN ISO 3675, EN ISO 12185	860–900	860–900	kg/m³
Viscosity, 40°C	EN ISO 3104, ISO 3105	3.5–5.0	3.5–5.0	mm²/s
Flash point	EN ISO 3679	120 min	120 min	°C
Sulfur content	EN ISO 20846; EN ISO 20884	10.0 max	10.0 max	mg/kg
Carbon residue (10% distillation residue)	EN ISO 10370	0.30 max	0.30 max	% (mol/mol)
Cetane number	EN ISO 5165	51 min	—	
Sulfated ash	ISO 3987	0.02 max	0.02 max	% (mol/mol)
Water content	EN ISO 12937	500 max	500 max	mg/kg
Total contamination	EN 12662	24 max	24 max	mg/kg
Copper strip corrosion (3h, 50°C)	EN ISO 2160	1	—	degree of corrosion
Oxidative stability, 110°C	EN 14112	6.0 min	4.0 h	h
Acid value	EN 14104	0.50 max	0.50 max	mg KOH/g
Iodine value	EN 14111	120 max	130 max	g I_2/100 g
Linolenic acid content	EN 14103	12.0 max	—	% (mol/mol)
Content of FAME with ≥4 double bonds		1 max	1 max	% (mol/mol)
Methanol content	EN 14110	0.20 max	—	% (mol/mol)
MAG content	EN 14105	0.80 max	0.80 max	% (mol/mol)
DAG content	EN 14105	0.20 max	0.20 max	% (mol/mol)
TAG content	EN 14105	0.20 max	0.20 max	% (mol/mol)
Free glycerine	EN 14105, EN 14106	0.020 max	0.02 max	% (mol/mol)
Total glycerine	EN 14105	0.25 max	—	% (mol/mol)
Group I metals (Na + K)	EN 14108, EN 14109	5.0 max	—	mg/kg
Group II (Ca + Mg)	prEN 14538	5.0 max	—	mg/kg
Phosphorus content	EN 14107	10.0 max	—	mg/kg
Cold filter plugging point	EN 116	—	—	°C
Pour point	ISO 3016	—	0 max	°C
Heating value	DIN 51900-1 DIN 51900-2 DIN 51900-2	—	35 min	MJ/kg

2.6.1 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์

ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ คือ ค่าที่แสดงถึงความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซล และบอกถึงการเกิดปฏิกิริยาของไบโอดีเซลที่สมบูรณ์ โดยกำหนดปริมาณเมทิลเอสเทอร์ต้องมีค่ามากกว่าร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก ซึ่งทดสอบตามมาตรฐาน EN 14103 หากปริมาณเอสเทอร์น้อยกว่าที่กำหนด แสดงว่ายังคงมีโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ หรือไตรกลีเซอไรด์เหลืออยู่ในไบโอดีเซลในปริมาณสูงกว่าที่กำหนด ซึ่งจะส่งผลให้ไบโอดีเซลมีความหนืดสูง ทำให้เกิดการอุดตันในหัวฉีด หรือกระบอกสูบของเครื่องยนต์ได้

2.6.2 ความหนาแน่น (Density) ที่อุณหภูมิ 15°C

ค่าความหนาแน่นของไบโอดีเซล คือ ค่าที่บ่งบอกถึงปริมาณของพลังงานเชื้อเพลิง โดยค่าความหนาแน่นจะต้องอยู่ในช่วง 860-900 กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร เมื่อทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D1298 หากความหนาแน่นมีค่ามากจะให้พลังงานความร้อนที่มากขึ้นตามไปด้วย และนอกจากนี้ปริมาณเมทานอลที่ตกค้างในไบโอดีเซลยังเป็นสาเหตุให้ความหนาแน่นมีค่าต่ำอีกด้วย

2.6.3 ความหนืด (Kinematic viscosity) ที่อุณหภูมิ 40°C

ค่าความหนืด คือ ดัชนีแสดงการเสื่อมสภาพของไบโอดีเซล โดยความหนืดของไบโอดีเซล ที่ได้จะขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันพืชที่ใช้เป็นวัตถุดิบ ค่าความหนืดจะต้องอยู่ในช่วง 3.5-5.0 เซนติสโตก โดยทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D445 ซึ่งหากไบโอดีเซลมีความหนืดสูงเกินไปจะส่งผลต่อ

การฉีดเป็นฝอยของหัวฉีดในห้องเผาไหม้ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์แต่หากไบโอดีเซลมีความหนืดต่ำจะก่อให้เกิดการสึกหรอของเครื่องยนต์

2.6.4 จุดวาบไฟ (Flash Point)

จุดวาบไฟ คือ ค่าอุณหภูมิต่ำสุดเมื่อเปลวไฟผ่านเหนือไอของน้ำมันแล้วทำให้น้ำมันติดไฟ ดังนั้น จุดวาบไฟต้องไม่ต่ำกว่า 120°C ตามการทดสอบมาตรฐาน ASTM D93 ซึ่งปริมาณเมทานอลที่หลงเหลือในไบโอดีเซลจะทำให้จุดวาบไฟมีค่าต่ำกว่ามาตรฐาน โดยจุดวาบไฟมีผลต่อการขนส่ง เคลื่อนย้ายและการจัดเก็บ

2.6.5 น้ำ (water)

น้ำในไบโอดีเซลเป็นสาเหตุทำให้เกิดการเผาไหม้ได้ไม่ดี และน้ำยังก่อให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลติก (Hydrolytic) ระหว่างน้ำกับเอสเทอร์เกิดเป็นกรดไขมันอิสระ ซึ่งจะส่งผลต่อการกัดกร่อนในเครื่องยนต์ และเป็นตัวเร่งให้เกิดการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในถังเก็บน้ำมัน ซึ่งจะทำให้หัวฉีดอุดตัน ด้วยเหตุนี้ปริมาณน้ำในไบโอดีเซลต้องมีค่าไม่เกินร้อยละ 0.050 โดยน้ำหนักเมื่อทดสอบด้วยมาตรฐาน EN ISO 12937

2.6.6 การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion)

การกัดกร่อนแผ่นทองแดง คือ ตัวที่บ่งชี้การกัดกร่อนของน้ำมันต่อโลหะที่ใช้เป็นชิ้นส่วน ในเครื่องยนต์เนื่องจากปริมาณกรด เช่น กรดไขมันอิสระ และสารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมัน ซึ่งค่าการกัดกร่อนนี้จะส่งผลต่อการทำงานของเครื่องยนต์ โดยค่ามาตรฐานของการกัดกร่อนทองแดง จะต้องไม่สูงกว่าหมายเลข 1 ตามมาตรฐาน ASTM D130

2.6.7 ค่าความเป็นกรด (Acid value)

ค่าความเป็นกรดในไบโอดีเซล คือ ค่าที่แสดงกรดไขมันอิสระที่ปฏิกิริยาเกิดไม่สมบูรณ์ เป็นผลมาจากปริมาณกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบน้ำมันพืช และปริมาณกรดที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ค่าของกรดจะต้องไม่สูงกว่า 0.50 มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม ตามมาตรฐาน ASTM D644 ซึ่งหากมีค่าของกรดเกินกว่าที่กำหนดจะทำให้เกิดการกัดกร่อนในเครื่องยนต์เช่น ทำให้อายุการใช้งานของปั๊มและไส้กรองน้ำมันลดลง นอกจากนี้ยังแสดงถึงการเสื่อมสภาพของน้ำมันเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลติกจากปริมาณน้ำที่ปนอยู่ในน้ำมันและผลของสภาวะในการจัดเก็บ

2.6.8 กลีเซอรอลอิสระ (Free glycerol)

กลีเซอรอลอิสระ เป็นค่าที่แสดงปริมาณกลีเซอรอลที่ยังเหลืออยู่ในไบโอดีเซล เนื่องมาจากการแยกกลีเซอรอลไม่สมบูรณ์ โดยกลีเซอรอลอิสระจะต้องไม่สูงกว่าร้อยละ 0.02 โดยน้ำหนัก ทดสอบตามมาตรฐาน EN 14105 หากมีปริมาณกลีเซอรอลมากจะมีการสะสมของกลีเซอรอลที่บริเวณด้านล่างของถังน้ำมัน จะผลต่อการอุดตันที่หัวฉีดและระบบลำเลียงน้ำมัน และอาจทำให้การเผาไหม้ของไบโอดีเซลเกิดสารพิษปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมในปริมาณที่อาจก่อให้เกิดอันตราย

2.6.9 กลีเซอรอลทั้งหมด (Total glycerol)

กลีเซอรอลทั้งหมด คือ ปริมาณของกลีเซอรอลอิสระ และปริมาณกลีเซอรอลในโมเลกุลโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ที่เจือปนในองค์ประกอบไบโอดีเซล ซึ่งเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ไม่สมบูรณ์ กลีเซอรอลทั้งหมดจะต้องมีค่าไม่เกิน ร้อยละ 0.25

โดยน้ำหนัก ทดสอบตามมาตรฐาน EN 14105 หากมีปริมาณกลีเซอรอลทั้งหมดมากเกินไปจะส่งผลให้เกิดการอุดตันที่บริเวณหัวฉีดและไส้กรอง และปัญหาการใช้งานในสภาพอากาศที่เย็น

2.6.10 สิ่งเจือปนทั้งหมด (Total contaminate)

สารปนเปื้อนในไบโอดีเซลส่วนใหญ่เป็นผลมาจากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันและปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ของกรดไขมันอิสระเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส เป็นต้น โดยทั่วไปสิ่งเจือปนจะถูกกำจัดออกจากไบโอดีเซลในขั้นตอนการล้างน้ำซึ่งสิ่งเจือปนทั้งหมดจะต้องมีค่าไม่เกินร้อยละ 0.0024 โดยน้ำหนัก ตามมาตรฐาน EN 12662 หากปริมาณสิ่งเจือปนสูงกว่าปริมาณที่กำหนดจะส่งผลเสียต่อเครื่องยนต์ หรือลดความเสถียรของไบโอดีเซลระหว่างการเก็บรักษา เป็นต้น

2.6.11 จุดขุ่น (Cloud point) และจุดไหลเท (Pour point)

จุดขุ่น คือ อุณหภูมิทำให้น้ำมันเริ่มเกิดเป็นไขเมื่อถูกให้ความเย็นหรือเก็บไว้ในที่ที่อุณหภูมิต่ำ จุดไหลเท คืออุณหภูมิที่ไขเริ่มจับตัวกันเป็นก้อนและไม่อยู่ในสภาวะสารละลาย ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ต่ำที่สุดที่น้ำมันสามารถไหลได้ จุดขุ่นและจุดไหลเทสามารถตรวจวิเคราะห์ได้ตามมาตรฐาน ASTM D2500, EN ISO 23015

2.6.12 เลขซีเทน (Cetane number)

เลขซีเทนเป็นตัวแปรที่สำคัญสำหรับเชื้อเพลิงซึ่งเป็นตัวเลขที่แสดงถึงความสามารถในการเผาไหม้ของเชื้อเพลิงทำให้สามารถลุกไหม้ได้เร็วหลังจากได้รับการฉีดเป็นฝอยในเครื่องยนต์ ความสามารถในการเผาไหม้ที่ดีจะทำให้ค่าความร้อนที่ได้จากการเผาไหม้สูงไปด้วย เลขสามารถตรวจวิเคราะห์ได้ตามมาตรฐาน ASTM D613 และ EN 14214 ISO 5165

2.6.13 ค่าความร้อนเชื้อเพลิง (Heating Value)

ค่าความร้อนเชื้อเพลิง คือ พลังงานที่ได้จากการเผาไหม้ต่อหน่วยน้ำหนักของเชื้อเพลิง สามารถตรวจวิเคราะห์ได้ตามมาตรฐาน EN 14213 และ ASTM D240 ด้วยเครื่อง bomb calorimeter

2.6.14 ค่าไอโอดีน (Iodine value)

ค่าไอโอดีนแสดงถึงความไม่อิ่มตัวหรือปริมาณพันธะคู่ในน้ำมันซึ่งเป็นคุณสมบัติเฉพาะของน้ำมันพืชที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล ค่าไอโอดีนต่ำแสดงถึงการมีสัดส่วนกรดไขมันอิ่มตัวในโครงสร้างไบโอดีเซลสูงทำให้ไม่มีแนวโน้มในการเกิดออกซิเดชัน นอกจากนี้ค่าไอโอดีนยังมีความสัมพันธ์กับจุดขุ่นซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิที่น้ำมันเริ่มเกิดไขหรือจับตัวเป็นก้อนแข็ง ไบโอดีเซลที่มีค่าไอโอดีนต่ำจะมีจุดขุ่นสูงซึ่งมีผลต่อการใช้งานสภาพอากาศเย็น

2.6.15 ปริมาณกำมะถัน (Sulfur content)

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีปริมาณกำมะถันต่ำเนื่องจากน้ำมันพืชวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตมักมีองค์ประกอบของกำมะถันต่ำกว่า 15 ส่วนในล้านส่วน เมื่อกำมะถันในน้ำมันถูกเผาไหม้จะเปลี่ยนเป็นก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ซึ่งถูกปล่อยออกมาพร้อมไอเสียจากเครื่องยนต์และส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

2.6.16 กากถ่าน (Carbon Residue)

ปริมาณกากถ่าน (ร้อยละ10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น) มีความสัมพันธ์กับปริมาณกลีเซอไรด์ กรดไขมันอิสระ สบู่ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังหลงเหลืออยู่ในไบโอดีเซล หากมีปริมาณกากถ่านสูงกว่าข้อกำหนดชี้บอกถึงยังคงมีสารต่างๆที่กล่าวข้างต้นหลงเหลืออยู่ในไบโอดีเซล นอกจากนั้นยังแสดงถึงแนวโน้มของปริมาณกากถ่านที่เหลืออยู่หลังจากการเผาไหม้ในห้องเผาไหม้ กากถ่านมีผลต่อการอุดตันในหัวฉีดหรือที่ลูกสูบทำให้กำลังของเครื่องยนต์ลดลง เครื่องยนต์สกปรกและต้องเปลี่ยนถ่ายน้ำมันเครื่องบ่อยครั้ง

2.6.16 เถ้าซัลเฟต (Sulfate Ash)

เกิดจากการเผาไหม้ของสารปนเปื้อนในไบโอดีเซล เนื่องมาจากการตกค้างของสบู่และตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณเถ้าซัลเฟตมีผลต่อการอุดตันในเครื่องยนต์

2.6.18 ความเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ110°C (Oxidation Stability at 110°C)

การเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติจากปฏิกิริยาออกซิเดชันเนื่องจากการเกิดสารประเภทเพอร์รอกไซด์ (Peroxide Linkage) ขึ้นระหว่างพันธะคู่ของกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่อยู่ในโครงสร้างของไบโอดีเซล ปฏิกิริยาดังกล่าวเกิดเมื่อน้ำมันสัมผัสกับออกซิเจนในอากาศโดยที่ความร้อนและแสงแดดมีผลช่วยเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่โลหะ เช่น ทองแดงและตะกั่วก็เป็นตัวเร่งให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น ผลของปฏิกิริยาทำให้เกิดสารพอลิเมอร์ (Oxidation Polymerization) และเกิดของแข็งที่ไม่ละลายในไบโอดีเซล ความเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันนอกจากจะขึ้นกับประเภทและคุณสมบัติของน้ำมันพืชที่เป็นวัตถุดิบแล้วยังขึ้นกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลอีกด้วย โดยกระบวนการผลิตที่มีการให้ความร้อนสูงแก่ไบโอดีเซลเป็นระยะเวลานาน อาจส่งผลให้เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันมีค่าต่ำกว่าเกณฑ์มาตรฐาน

2.6.19 กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ (Linolenic Acid Methyl Ester Contents)

กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ แสดงถึง พันธะคู่หรือความไม่อิ่มตัวของไบโอดีเซลซึ่งมีแนวโน้มทำให้เกิดพอลิเมอร์ในเครื่องยนต์ ทำให้เกิดการอุดตันและการเสื่อมสภาพของน้ำมันเครื่อง ปริมาณกรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันพืชที่เลือกมาใช้เป็นวัตถุดิบ

2.6.20 เมทานอล (Methanol Content)

เป็นสารตั้งต้นที่เหลือจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งจำเป็นต้องกำจัดออกให้หมดก่อนนำไบโอดีเซลออกจำหน่าย จึงต้องมีปริมาณต่ำในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล เมทานอลมีค่าจุดวาบไฟต่ำ ถ้ายังมีเมทานอลปะปนอยู่ในไบโอดีเซลจะทำให้ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟต่ำลงด้วย ซึ่งมีผลต่อความปลอดภัยในการเก็บรักษา การขนส่งและการนำมาใช้ในเครื่องยนต์ เมทานอลที่มีค่าความเข้มข้นมากกว่า 5% จะมีผลกระทบต่อค่าซีเทนและความหล่อลื่นของน้ำมัน

2.6.21 โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ (Monoglyceride, Diglyceride, Triglyceride)

แสดงถึงความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้เกิดการอุดตันบริเวณหัวฉีดกระบอกสูบและวาล์วภายในเครื่องยนต์

2.6.22 โลหะหมู่ 1 (Sodium and Potassium Content) และโลหะหมู่ 2 (Calcium and Magnesium Content)

เป็นการวัดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบส สบู่และโลหะหนักจากน้ำที่ใช้ในขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลที่หลงเหลือในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล แคลเซียมยังมีคุณสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับกระบวนการพอลิเมอไรด์ของเอสเทอร์อีกด้วย

2.6.23 ฟอสฟอรัส (Phosphorus content)

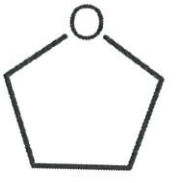
เป็นสารที่ปนเปื้อนอยู่ในวัตถุดิบน้ำมันพืชตั้งแต่เริ่มต้น หากไม่ทำการกำจัดออกจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะทำให้ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีฟอสฟอรัสปะปนอยู่ด้วย ซึ่งจะทำความเสียหายให้กับอุปกรณ์คะตะไลติกส์ คอนเวอเตอร์ (Catalytic Converter) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการควบคุมการแพร่มลพิษ จากการที่มาตรฐานของการแพร่มลพิษเป็นกฎข้อบังคับมากขึ้น อุปกรณ์ Catalytic Converter จึงเป็นอุปกรณ์ที่สำคัญที่ใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล

2.7 ตัวทำละลายร่วม (Co-solvent) [8]

หนึ่งในปัญหาที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันคือ การที่สารตั้งต้นไม่ผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกัน เพราะความต่างกันของสภาพความเป็นขั้วระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์ จึงทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยามีค่าต่ำ ทำให้ต้องใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน ด้วยเหตุนี้จึงได้มีการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวทำละลายร่วมด้วยในระหว่างการทำปฏิกิริยาเพื่อช่วยให้สารตั้งต้นทั้งสองสามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ จึงส่งผลให้ปฏิกิริยามีอัตราเร็วเพิ่มขึ้น

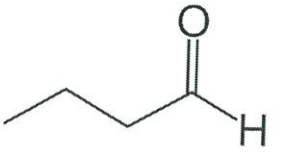
ตัวทำละลายร่วมที่ใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran), บิวทิรัลดีไฮด์ (Butyraldehyde), เมทธิล เอททิล คีโทน (Methyl ethyl ketone) และ ได-ไอโซโพรพิล อีเธอร์ (Di-Isopropyl ether)

2.7.1 เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran,THF)



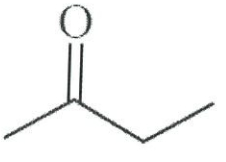
เตตระไฮโดรฟูแรน เป็นสารที่ไม่มีสี มีกลิ่นฉุน มีความหนืดต่ำที่อุณหภูมิและความดันปกติ เป็นสารประกอบประเภท Heterocyclic มีสูตรโครงสร้างคือ $(CH_2)_4O$ เป็นสารประกอบประเภทอีเทอร์ที่มีสมบัติความเป็นขั้วมากที่สุด เมื่อเป็นของเหลว นิยมใช้เป็นตัวทำละลายและสารตั้งต้นในการผลิตพอลิเมอร์

2.7.2 บิวทิรัลดีไฮด์ (Butyraldehyde, BTD)



เป็นของเหลวใส ไม่มีสี มีกลิ่นฉุนมาก ระเหยง่ายและติดไฟง่าย เป็นสารประกอบประเภทแอลดีไฮด์ ละลายได้ทั้งในน้ำและตัวทำละลายอินทรีย์ สามารถสังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยา Hydroformylation ของโพรพิลีน

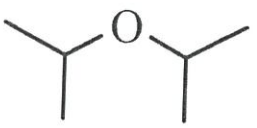
2.7.3 เมทธิล เอททิล คีโทน (Methyl ethyl ketone, MEK)



เป็นของเหลวใส ไม่มีสี มีกลิ่นคล้ายอะซิโตน ระเหยง่ายและติดไฟง่าย ใช้ในอุตสาหกรรมผลิตสารเคลือบ ตัวทำละลาย สารขจัดไขมัน แลคเกอร์ และตัวทำละลายในอุตสาหกรรมทั่วไป

2.7.4 ได-ไอโซโพรพิล อีเธอร์ (Di-Isopropyl ether, DIPE)

เป็นของเหลวใส ไม่มีสี มีกลิ่นฉุน ละลายได้ในน้ำเล็กน้อยและละลายได้ดีในตัวทำละลายอินทรีย์ ใช้เป็นสารเติมแต่งในน้ำมันแก๊สโซลีน



ตารางที่ 2.5 คุณสมบัติทางกายภาพของตัวทำละลายร่วม

ตัวทำละลายร่วม	สูตรเคมี	น้ำหนักโมเลกุล (g/mol)	จุดเดือด (°c)	ความหนาแน่น (g/mL)	ความหนืด (cP) ที่ 20°c	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก
THF	C_4H_8O	72.11	66	0.886	0.48	7.60
BTD	C_4H_8O	72.11	74.8	0.8016	0.45	13.40
MEK	C_4H_8O	72.11	79.64	0.8050	0.43	18.51
DIPE	$C_6H_{14}O$	102.18	68.5	0.725	0.33	4.04

2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

J.M. Encinar **และคณะ**[12] ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่นจากน้ำมันเรพซีดโดยใช้ตัวทำละลายร่วมหลากหลายชนิด ได้แก่ ไดเอททิล อีเทอร์ (diethyl ether,DEE), ไดบิวทิล อีเทอร์ (dibutyl ether,diBE), เทอร์เทียรี บิวทิล เมทิล อีเทอร์ (tert-butyl methyl ether,tBME), ไดไอโซโพรพิล อีเทอร์ (diisopropyl ether,dilPE), เตตระไฮโดรฟูแรน (tetrahydrofuran,THF) และอะซีโตน (acetone) โดยมีปัจจัยหลายอย่างที่ส่งผลต่อร้อยละผลผลิตในระหว่างการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ได้แก่ การเติมตัวเร่งปฏิกิริยา, อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน, อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อตัวทำละลายร่วม, ชนิดของตัวทำละลายร่วม, ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา, ความเร็วในการปั่นกวน และอุณหภูมิ ผลผลิตจะถูกตรวจวัดด้วย GC เพื่อดูความเข้มข้นของเมทิลเอสเทอร์ ไบโอดีเซลที่ได้จะถูกนำมาพิสูจน์เอกลักษณ์และเปรียบเทียบมาตรฐานกับ ISO จากการทดลองพบว่าตัวทำละลายร่วมชนิด DEE และ tBME ให้ผลดีที่สุด ส่วนตัวทำละลายร่วมชนิด diPE, diBE และอะซิโตนแทบไม่เห็นการแตกต่างกับการใช้เมทานอลเพียงอย่างเดียว สภาวะที่ดีที่สุดคือ 0.7% KOH, อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน คือ 9:1, อัตราส่วนโดยโมลตัวทำละลายร่วมต่อเมทานอล คือ 1:1, ความเร็วในการปั่นกวน 700 rpm และอุณหภูมิ 30°C

R. Pena **และคณะ** [13] ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกที่ให้ผลประโยชน์มากมายกว่าเชื้อเพลิงปิโตรเลียม ในการผลิตไบโอดีเซลนั้น ความหลากหลายของวัตถุดิบ ตัวเร่งปฏิกิริยา และตัวทำละลายร่วมเป็นข้อมูลตัวแปรที่สำคัญเพราะจะส่งผลกระทบต่อคุณสมบัติของไบโอดีเซลด้วย ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายที่จะศึกษาผลของความหลากหลายที่กล่าวไปในข้างต้นในเทอมของปริมาณเมทิลเอสเทอร์, ความหนืด, ความเป็นกรด และปริมาณน้ำในไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันละหุ่ง

(castor oil) ปฏิกิริยาเมทาโนไลซิสของน้ำมันละหุ่งใช้อุณหภูมิ 60°C ในเตาปฏิกรณ์แบบกะ ใช้คะตะลิสต์อัลคาไลน์สามชนิด คือ CH_3ONa, NaOH, และ KOH และตัวทำละลายร่วมเฮกเซน พบว่าโซเดียมเมททอกไซด์ให้ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาตัวอื่นๆ และถ้าเติมตัวทำละลายร่วมจะให้ผลผลิตเมทิลเอสเทอร์มากถึง 95.5% ซึ่งใกล้เคียงกับ EN14214 (>96.5%) ดังนั้นจึงสามารถอ้างได้ว่าสิ่งเหล่านี้มีความสำคัญต่อปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันและเมทานอล

G. Guan และคณะ [14] การไม่ผสมเป็นเนื้อเดียวกันของเมทานอลและน้ำมันพืชเป็นผลมาจากความต้านทานการถ่ายโอนมวลในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันพืช เพื่อที่จะแก้ปัญหานี้จึงใช้ไดเมทิลอีเทอร์ (dimethy ether,DME) ซึ่งเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมมาใช้ในการทำให้สารละลายมีความเป็นเนื้อเดียวกัน เมทิลเอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันข้าวโพดทั้งที่เติมและไม่เติม DME พบว่าจะทำให้เกิดกรดพาราโทลูอีนซัลโฟนิก (p-toluenesulfonic,PTSA), กรดเบนซีนซัลโฟนิก (benzenesulfonic), และกรดซัลฟิวริก (sulfuric) PTSA ที่เกิดขึ้นนี้แสดงให้เห็นถึงผลของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมาก ผลผลิตของ FAME อยู่ที่ 97.1% โดยมี PTSA 4%wt ของน้ำหนักน้ำมัน ใช้อุณหภูมิ 80°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง และใช้ DME เป็นตัวทำละลายร่วม ไบโอดีเซลที่ได้มีเมทิล ปาล์มมิเตท (methyl palmitate) 9.1%wt, เมทิล โอลิเอท (methyl oleate) 33.9%wt, เมทิล ไลโนลิเอท (methyl linoleate) 53.5%wt, เมทิล ไลโนลิเอท (methyl linolenate) 3.0%wt และ เมทิล อาราคิเดท (methyl arachidate) 0.5%wt ซึ่งมีองค์ประกอบเหมือนกับไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันข้าวโพดที่เคยบันทึกไว้ ผลกระทบของความเข้มข้น FFA และน้ำใน FAME จะถูกนำไปตรวจสอบ สรุปได้ว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะดีที่สุดก็ต่อเมื่อเติม DME ในระบบ

กรทิพย์ บุญศิริเภสัช, ธณัฏฐา เลไธสง และภัทรพงศ์ พงษ์เพียรไพโรจน์ [15] ศึกษาการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มกับเมทานอลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้ตัวทำละลายร่วมและตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยไฮดรอกไซด์ของโลหะแอลคาไลน์ ได้แก่โซเดียมไฮดรอกไซด์บนแมกนีเซียมออกไซด์ (NaOH/MgO) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์บนแมกนีเซียมออกไซด์ (KOH/MgO) ซึ่งเตรียมด้วยวิธีเอิบชุ่ม โดยศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่ ชนิดของตัวทำละลายร่วม ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม อัตราส่วนโดยปริมาตรของตัวทำละลายร่วมต่อน้ำมัน และเวลาในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ จากการเปรียบเทียบตัวทำละลายร่วม พบว่า ปิโตรเลียมอีเทอร์ให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์สูงกว่า เมทิลเทอร์เชียร์บิวทิลอีเทอร์ เตตระไฮโดรฟูแรน และเมทิลอีเทอร์คีโตน สภาวะที่ให้ร้อยละของ เมทิลเอสเทอร์สูงสุด ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH/MgO อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 10:1 อัตราส่วนโดยปริมาตรของปิโตรเลียมอีเทอร์ต่อน้ำมันเป็น 2:1 อุณหภูมิ 60 – 65 องสาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ 94.70 คำนวณจากสเปกตรัมของน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติก เรโซแนนซ์สเปกโตโฟโตมิเตอร์

L.T. Thanh และคณะ [16] ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) เป็นกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาเอกพันธุ์ (Homogeneous reaction) ระหว่างน้ำมันวัตถุดิบและเมทานอล ซึ่งมีตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยจะศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปริมาณผลผลิตของแฟตตี้แอซิดเมทิลเอสเตอร์ (Fatty acid methyl esters (FAME) yield) หรือน้ำมันไบโอดีเซล เช่น ปริมาณของตัวทำละลายร่วมอะซิโตนและตัวเร่งปฏิกิริยา

โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์, อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา สภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ 25 wt.% อะซิโตน และ 1.0 wt.% โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (โดยจะทำการเทียบกับปริมาณน้ำมันวัตถุดิบที่ใช้) อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน คือ 4.5:1 และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 25 องศาเซลเซียส ภายใต้สภาวะนี้จะมีเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลงจากน้ำมันวัตถุดิบไปเป็นแฟตตี้แอซิดเมทิลเอสเตอร์หรือน้ำมันไบโอดีเซล (Conversion of oil to FAME) เกิน 98% หลังเกิดปฏิกิริยาไปแล้ว 30 นาที กระบวนการนี้ยังสามารถนำไปประยุกต์ในการผลิตเชื้อเพลิงไบโอดีเซล (BDF) ได้จาก น้ำมันประกอบอาหารที่ใช้แล้ว (WCO), น้ำมันคาโนลา, น้ำมันปลาดุก และน้ำมันสบู่ดำ และจะทำการเทียบมาตรฐานของไบโอดีเซลที่ทำการสังเคราะห์ได้กับมาตรฐานอุตสาหกรรมของประเทศญี่ปุ่น JIS K2390 BDF (Japanese Industrial Standard สำหรับไบโอดีเซล (B100))

ชฎาพร สุเมธประจักษ์ และคณะ [17] ได้ทำการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันปาล์มกับเมทานอลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้ตัวทำละลายร่วม ได้แก่ เททระไฮโดรฟูแรน (THF) เมทิลเทอร์เชียรี่บิวทิลอีเทอร์ (MTBE) และ 2,2-ไดเมทอกซีโพรเพน (DMP) โดยจากการทดลองพบว่า การใช้ตัวทำละลายร่วมจะทำให้ร้อยละการเกิดเมทิลเอสเทอร์มากกว่าการไม่ใช้ตัวทำละลายร่วม และจากการเปรียบเทียบตัวทำละลายร่วมพบว่า MTBE ให้ร้อยละการเกิดเมทิลเอสเทอร์สูงกว่า THF และ DMP สภาวะที่ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดคือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 6:1 ใช้ตัวทำละลายร่วม MTBE อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C เป็นเวลา 120 นาที ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เป็น 94.58

บทที่ 3
วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 สารเคมี

3.1.1 น้ำมันปาล์ม ตรา มรกต ผลิตโดย บริษัท มรกต อินดัสตรี้ส์ จำกัด (มหาชน)

3.1.2 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (Potassium hydroxide, KOH) เกรดวิเคราะห์ ผลิตโดย บริษัทRankem

3.1.3 เมทานอล (Methanol, CH_3OH) เกรดวิเคราะห์ ผลิตโดย Loba Chemie

3.1.4 แอนไฮดรัสแมกนีเซียมซัลเฟต (Anhydrous magnesium sulfate, $MgSO_4$) เกรดวิเคราะห์ QP ผลิตโดย บริษัท Panreac

3.1.5 น้ำมันพาราฟิน เกรดการค้า

3.1.6 เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF) เกรดวิเคราะห์ ผลิตโดย บริษัท Panreac Quimica S.L.U.

3.1.7 บิวทิรัลดีไฮด์ (Butyraldehyde, BTD) เกรดวิเคราะห์ ผลิตโดย บริษัท Acros Organics

3.1.8 เมทธิล เอททิล คีโทน (Methyl ethyl ketone, MEK) เกรดวิเคราะห์ ผลิตโดย บริษัท Carlo Erba

3.1.9 ได-ไอโซโพรพิล อีเธอร์ (Di-Isopropyl ether, DIPE) เกรดวิเคราะห์ ผลิตโดย บริษัท Panreac

3.1.10น้ำกลั่น

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

3.2.1 เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR)

3.2.2 เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ Nuclear magnetic resonance spectrophotometer, FT-NMR)

3.2.3 เครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporator)

3.2.4 เครื่องชั่งไฟฟ้าความละเอียด 3 ตำแหน่ง

3.2.5 เครื่องให้ความร้อนพร้อมปั่นกวน (Hotplate Stirrer)

3.2.6 ขวดก้นกลมขนาด 250 ml

3.2.7 คอนเดนเซอร์

3.2.8 แท่งแม่เหล็ก

3.2.9 เครื่องแก้ว

3.2.10 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ

3.2.11 กระดาษยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์

3.3 วิธีการทดลอง

การทดลองแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ดังนี้

3.3.1 การหาปริมาณตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียว

3.3.2 การสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์

3.3.3 การทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์

3.3.1 การหาปริมาณตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียว

1. เติมน้ำมันปริมาณ 25 กรัม และเมทานอลปริมาณตามอัตราส่วนดังแสดงในตารางที่ 3.1 ลงในขวดรูปชมพู่

2. ไขตัวทำละลายร่วมจากบิวเรตปริมาณครั้งละ 0.5 ml ลงในขวดรูปชมพู่ที่มีน้ำมันและเมทานอลอยู่ แล้วทำการเขย่า เติมตัวทำละลายร่วมต่อไปจนน้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียวกัน

3. บันทึกปริมาณของตัวทำละลายร่วมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียวกัน

ตารางที่ 3.1 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียวกัน

ตัวทำละลายร่วม	อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน	ตัวทำละลายร่วม	อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน
Tetrahydrofuran (THF)	6 : 1	Methyl ethyl ketone (MEK)	6 : 1
	8 : 1		8 : 1
	10 : 1		10 : 1
	12 : 1		12 : 1
Butyraldehyde (BTD)	6 : 1	Di-Isopropyl ether (DIPE)	6 : 1
	8 : 1		8 : 1
	10 : 1		10 : 1
	12 : 1		12 : 1

3.3.2 การสังเคราะห์เมทิลเอสเตอร์

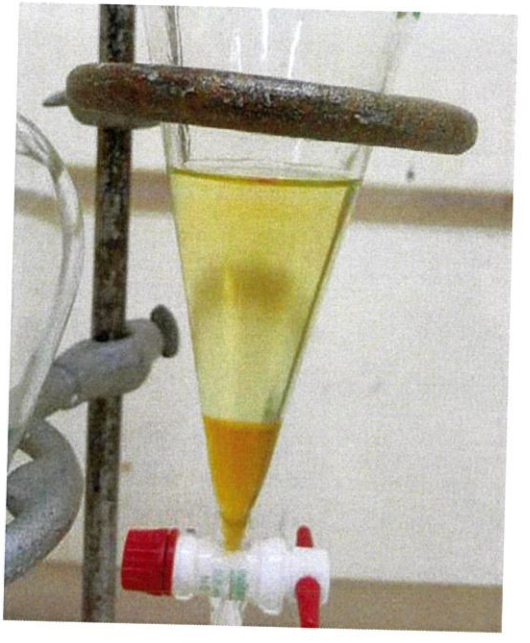
1. ติดตั้งอุปกรณ์สำหรับการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์เข้าด้วยกัน โดยมีอุปกรณ์ดังนี้ ขวดสามคอ, เครื่องให้ความร้อนพร้อมปั่นกวน, อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ, เทอร์โมมิเตอร์, คอนเดนเซอร์ และจุกยางปิดปากขวด โดยประกอบอุปกรณ์ดังรูปที่ 3.1

รูปที่ 3.1 แสดงการตั้งอุปกรณ์สำหรับสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์

2. เติมน้ำมันปริมาณ 25 กรัม เมทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH และตัวทำละลายร่วม (ปริมาณในการเติมเมทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH และตัวทำละลายร่วม เป็นดังตามตารางที่ 3.2 – 3.5) โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ละลายในสารละลายเมทานอลก่อน เมื่อละลายรวมเป็นเนื้อเดียวกันแล้วเติมตัวทำละลายร่วมลงไปตามปริมาณที่เหมาะสมซึ่งศึกษาในตอน 3.3.1 จากนั้นจึงค่อยเติมลงในขวดสามคอที่มีน้ำมันอยู่

3. ทำการปั่นกวนและให้ความร้อนตามข้อมูลที่แสดงในตารางที่ 3.2 – 3.5

4. เมื่อครบกำหนดเวลาในการทำปฏิกิริยาแล้ว ให้เทของผสมที่ได้ใส่กรวยแยก แล้วตั้งทิ้งไว้เพื่อให้เกิดการแยกชั้นโดยสมบูรณ์ โดยชั้นบนจะเป็นชั้นของเมทิลเอสเทอร์และตัวทำละลายร่วม ส่วนชั้นล่างเป็นชั้นของกลีเซอรอลซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวหนืดสีน้ำตาล ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 แสดงการแยกชั้นของเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล

5. ไขแยกชั้นล่างหรือชั้นกลีเซอรอลออกไป จากนั้นนำชั้นบนหรือชั้นเมทิลเอสเทอร์ที่มีตัวทำละลายร่วมผสมอยู่ด้วย ไปทำการระเหยตัวทำละลายร่วมออก ด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน (Rotary evaporator) โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการระเหยจะมีค่าใกล้เคียงกับจุดเดือดของตัวทำละลายร่วมที่ใช้

6. ล้างชั้นเมทิลเอสเทอร์ที่ระเหยตัวทำละลายร่วมออกแล้วด้วยน้ำกลั่นปริมาณครั้งละ 20 ml จนชั้นเมทิลเอสเทอร์มีสภาพเป็นกลาง ทดสอบโดยใช้กระดาษยูนิเวอร์แซลอินดิเคเตอร์

7. ดูดน้ำที่ปนอยู่กับเมทิลเอสเทอร์ในขั้นตอนการล้างหรือปรับสภาพให้เป็นกลางด้วยแอนไฮดรัสแมกนีเซียมซัลเฟต จะได้เมทิลเอสเทอร์ที่ใสขึ้น จากนั้นทำการกรองแอนไฮดรัสแมกนีเซียมซัลเฟตออก

8. ชั่งน้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ที่ได้และทำการหาค่าร้อยละผลผลิตด้วยเทคนิค FT-NMR

สภาวะการทดลองสำหรับใช้ในการศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 3.2 – 3.5

ตารางที่ 3.2 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน

ตัวทำละลายร่วม	อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH (%โดยน้ำหนัก)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (°C)
Tetrahydrofuran (THF)	6 : 1	0.5%	120	30
	8 : 1			
	10 : 1			
	12 : 1			
Butyraldehyde (BTD)	6 : 1	0.5%	120	30
	8 : 1			
	10 : 1			
	12 : 1			
Methyl ethyl ketone (MEK)	6 : 1	0.5%	120	30
	8 : 1			
	10 : 1			
	12 : 1			
Di-Isopropyl ether (DIPE)	6 : 1	0.5%	120	30
	8 : 1			
	10 : 1			
	12 : 1			

หมายเหตุ : ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ใช้ในแต่ละอัตราส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันจะเป็นไปตามผลการทดลองตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.3 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ตัวทำละลายร่วม	อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH (%โดยน้ำหนัก)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (°C)
Tetrahydrofuran (THF)	8 : 1	0.5%	30	30
			60	
			120	
			180	
Butyraldehyde (BTD)	8 : 1	0.5%	30	30
			60	
			120	
			180	
Methyl ethyl ketone (MEK)	8 : 1	0.5%	30	30
			60	
			120	
			180	
Di-Isopropyl ether (DIPE)	8 : 1	0.5%	30	30
			60	
			120	
			180	

ตารางที่ 3.4 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ตัวทำละลายร่วม	อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH (%โดยน้ำหนัก)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (°C)
Tetrahydrofuran (THF)	8 : 1	0.5%	120	30
				60
Butyraldehyde (BTD)	8 : 1	0.5%	120	30
				60
Methyl ethyl ketone (MEK)	8 : 1	0.5%	120	30
				60
Di-Isopropyl ether (DIPE)	8 : 1	0.5%	120	30
				60

หมายเหตุ : ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ใช้ในแต่ละอัตราส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันจะเป็นไปตามผลการทดลองตามตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.5 สภาวะที่ใช้ในการศึกษาผลของปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวทำละลายร่วม	อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH (%โดยน้ำหนัก)	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)	อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (°C)
Tetrahydrofuran (THF)	8 : 1	0%	120	30
		0.5%		
		1%		
Butyraldehyde (BTD)	8 : 1	0%	120	30
		0.5%		
		1%		
Methyl ethyl ketone (MEK)	8 : 1	0%	120	30
		0.5%		
		1%		
Di-Isopropyl ether (DIPE)	8 : 1	0%	120	30
		0.5%		
		1%		

หมายเหตุ : ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ใช้ในแต่ละอัตราส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันจะเป็นไปตามผลการทดลองตามตารางที่ 3.1

3.3.3 การทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์

ศึกษาถึงลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซลโดยใช้เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR) และ เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier- Transform Nuclear magnetic resonance spectrophotometer, FT-NMR)

รูปที่ 3.3 เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์

รูปที่ 3.4 เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์ม นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

การวิเคราะห์ค่าความเป็นกรด (Acid value)

วิธีทำ

1. เติมเอทานอลกับไดเอทิลอีเทอร์ ปริมาณอย่างละ 10 มิลลิลิตร ลงในขวดรูปชมพู่ เขย่าให้เข้ากัน หยดฟีนอล์ฟทาลีน 3-4 หยด แล้วเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จนเห็นเป็นสีชมพูอ่อนๆ (ไม่ต้องจดปริมาณ)

2. นำขวดดังกล่าวไปวางบนเครื่องชั่ง ปรับน้ำหนักให้เป็นศูนย์ แล้วเติมน้ำมันประมาณ 5 กรัม ลงไป เขย่าและไทเทรตด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จนถึงจุดยุติ ซึ่งได้สารละลายสีชมพูคงตัว (5-10 นาที)

3. จดปริมาตรโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไทเทรต แล้วนำไปคำนวณหาค่าความเป็นกรด

วิธีการคำนวณ

ให้ g เป็นจำนวนกรัมของน้ำมันที่ใช้

ให้ V เป็นจำนวนมิลลิลิตรของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต

จำนวนโมลของ KOH ที่ใช้ $= 0.01V / 1000$

จำนวนมิลลิกรัมของ KOH $= (0.01V / 1000) \times MW_{KOH} \times 1000$

$= (0.01V) \times 56$

ค่าความเป็นกรด $= \dfrac{(0.01V) \times 56}{g}$

การวิเคราะห์หาเลขไอโอดีน (Iodine value)

การเตรียมสารละลายฮานัสไอโอดีน

ละลายไอโอดีน 13.2 กรัม ในกรดอะซิติกเข้มข้นปริมาณ 1 ลิตร นำไปอุ่นให้ร้อนเพื่อช่วยให้ไอโอดีนละลายดีขึ้น และเก็บสารละลายที่ได้ไว้ในขวดสีชาที่มีฝาปิดแน่น

วิธีทำ

1. นำขวดรูปชมพู่ (กลั้วด้วยคลอโรฟอร์ม) แล้ววางบนเครื่องชั่งปรับน้ำหนักให้เป็นศูนย์ เติมน้ำมันประมาณ 0.3-1 กรัม

2. เติม 10% โพแทสเซียมไอโอไดด์ลงไปปริมาณ 10 มิลลิลิตร แล้วเขย่าเพื่อให้ทำปฏิกิริยากับฮานัสไอโอดีนที่เหลืออยู่ในชั้นคลอโรฟอร์ม ซึ่งจะได้ไอโอดีนออกมาอยู่ในชั้นของโพแทสเซียมไอโอไดด์ (เห็นสารละลายเป็นสีน้ำตาลเข้ม)

3. ใช้น้ำกลั่น 25 มิลลิลิตร ชะล้างไอโอดีนที่ติดอยู่ที่ผนังขวดและฝาให้หมดแล้วรีบปิดฝา

4. นำไปไทเทรตกับโซเดียมไทโอซัลเฟตจนสีของไอโอดีนจางลง (เห็นเป็นสีน้ำตาลจางๆ อมเหลือง) แสดงว่าเหลือไอโอดีนอยู่เพียงเล็กน้อย แล้วจึงเติมน้ำแป้งลงไปประมาณ 0.5-1 มิลลิลิตร จนกระทั่งสารละลายกลายเป็นสีน้ำเงิน จากนั้นไทเทรตต่อจนสีน้ำเงินหายไป แล้วทำการจดปริมาตร

วิธีการคำนวณ

$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \longrightarrow 2NaI + Na_2S_4O_6$$

ให้ A = มิลลิลิตรของโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการไทเทรตขวดตัวอย่าง
B = มิลลิลิตรของโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการไทเทรตขวดเปรียบเทียบ

จากสมการ 1 โมลของไอโอดีน = 2 โมลของโซเดียมไทโอซัลเฟต
ดังนั้น จำนวนโมลของไอโอดีนที่ถูกดูดด้วยไขมัน = ½ [0.2(B-A)/1000]
น้ำหนักโมเลกุลของไอโอดีน = 254
จำนวนกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดด้วยไขมัน = ½ [0.2(B-A)/1000] x 254
= 2.54(B-A)/100

เนื่องจาก เลขไอโอดีน = จำนวนกรัมของไอโอดีนที่ถูกดูดด้วยไขมัน 100 กรัม
g = จำนวนกรัมของน้ำมันที่ใช้
ดังนั้น เลขไอโอดีน = [2.54(B-A)/100] x 100/g
= 2.54(B-A)/g

บทที่ 4
ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวทำละลายร่วม (Co-solvent) 4 ชนิด ได้แก่ เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF)ไดไอโซโพรพิลอีเทอร์ (Di-isopropyl ether, DiPE) เมทิล เอทิล คีโตน (Methyl ethyl ketone, MEK) และ บิวทิรัลดีไฮด์ (Butyraldehyde, BTD) ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการนำเสนอผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลองนี้แบ่งออกเป็น 3 ตอน ได้แก่ ตอนที่ 1 การศึกษาปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมกันเป็นเนื้อเดียว จากนั้นตอนที่ 2 เป็นการศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อเมทิลเอสเทอร์ ได้แก่ ชนิดของตัวทำละลายร่วม อัตราส่วนระหว่างโมลเมทานอลต่อน้ำมัน เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และตอนที่ 3 เป็นการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางกายภาพและทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้

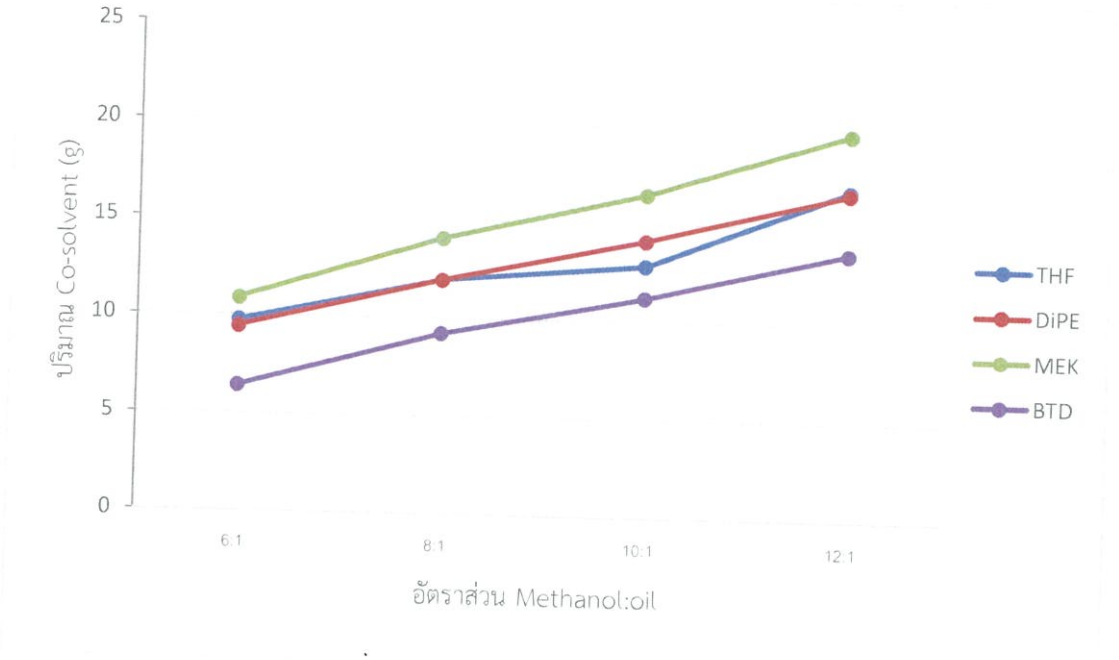
4.1 การศึกษาปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียว

ก่อนทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน น้ำมันที่ผสมกับเมทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ จะถูกนำมาเติมตัวทำละลายร่วมจนได้เป็นสารละลายเนื้อเดียว ปริมาณตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ ที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียวพอดี แสดงดังตารางที่ 4.1 และเปรียบเทียบในรูปที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียว

อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียว (g)			
	THF	DiPE	MEK	BTD
6:1	9.75	9.43	10.87	6.41
8:1	11.96	11.96	14.09	9.22
10:1	12.85	14.14	16.50	11.22
12:1	16.83	16.68	19.72	13.63

หมายเหตุ : ปริมาณน้ำมันปาล์มที่ใช้ 25 กรัม



รูปที่ 4.1 เปรียบเทียบปริมาณตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ ที่ทำให้เมทานอลและน้ำมันรวมเป็นเนื้อเดียว

เนื่องจากน้ำมันปาล์มเป็นสารไม่มีขั้ว ส่วนเมทานอลเป็นสารมีขั้ว เมื่อนำมาผสมกัน จะเกิดปัญหาในเรื่องของความเข้ากันได้ ดังนั้นตัวทำละลายร่วมที่เป็นสารมีขั้วต้องสามารถละลายกับน้ำมันปาล์มและลดความหนืด ส่งผลให้เมทานอลละลายเข้ากับน้ำมันปาล์มได้ดีขึ้นและรวมกันเป็นวัฏภาคเดียว [18]

จากรูปที่ 4.1 ซึ่งเปรียบเทียบปริมาณตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ ที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมกันเป็นเนื้อเดียว ซึ่งจะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่จะทำให้ของผสมรวมกันเป็นเนื้อเดียวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเนื่องจากการเพิ่มปริมาณเมทานอลทำให้สภาพขั้วโดยรวมของของผสมเพิ่มขึ้น การละลายเข้ากันของเมทานอลและน้ำมันปาล์มจะเป็นไปได้ยาก ดังนั้นจึงต้องเติมตัวทำละลายร่วมในปริมาณที่เพิ่มขึ้นเพื่อลดสภาพขั้วโดยรวมและเพิ่มความเข้ากันได้กับน้ำมันปาล์ม ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเดียวกัน MEK เป็นตัวทำละลายร่วมที่ต้องเติมลงไปในปริมาณมากที่สุด รองลงมาคือ DiPE, THF และ BTD ตามลำดับ

ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมเป็นเนื้อเดียวจะถูกนำไปใช้ในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ในตอนต่อไป

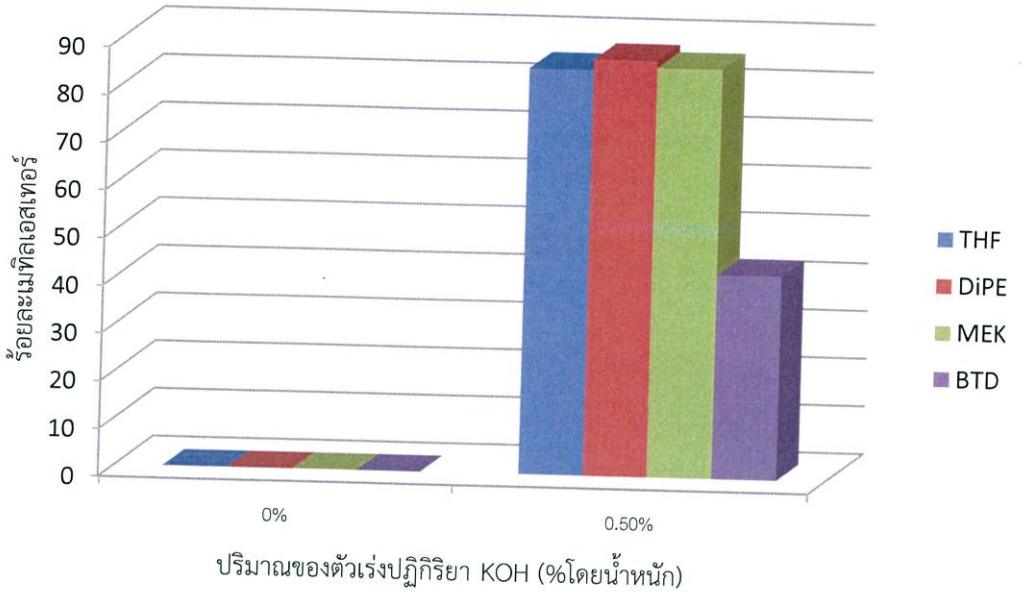
4.2 การศึกษาตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

4.2.1ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบสที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

ในการศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบส KOH ที่จะกำหนดสภาวะของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันคือ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 30°C เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 8:1เติมตัวทำละลายร่วม 4 ชนิด ได้แก่ Tetrahydrofuran (THF), Di-isopropyl ether (DiPE), Methyl ethyl ketone (MEK) และ Butyraldehyde (BTD) ในปริมาณที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้พอดี โดยเปลี่ยนแปลงปริมาณของร้อยละของตัวเร่งปฏิกิริยา KOHโดยน้ำหนักเทียบกับน้ำมันปาล์ม ได้แก่ 0,0.5 และ 1 ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.2 และรูปที่ 4.2

ตารางที่4.2ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ที่มีต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วม THF, DiPE, MEK และ BTD

ตัวทำละลายร่วม	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH (%โดยน้ำหนัก)	ร้อยละผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์
Tetrahydrofuran (THF)	0%	0.00
	0.5%	85.11
	1%	เกิดสบู่
Di-Isopropyl ether (DIPE)	0%	0.00
	0.5%	87.34
	1%	เกิดสบู่
Methyl ethyl ketone (MEK)	0%	0.00
	0.5%	85.84
	1%	เกิดสบู่
Butyraldehyde (BTD)	0%	0.00
	0.5%	47.36
	1%	เกิดสบู่



รูปที่ 4.2ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบสที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

จากรูปที่ 4.2 ซึ่งเป็นผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ที่มีต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งจะเห็นได้ว่า เมื่อไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา (0%) จะไม่พบว่าเกิดเมทิลเอสเทอร์ขึ้น แต่เมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 0.5% โดยน้ำหนัก พบว่าปฏิกิริยาเกิดเมทิลเอสเทอร์ขึ้นได้ โดยร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ประมาณ 85-89%เมื่อเติมตัวทำละลายร่วม THF, DiPEและ MEK สำหรับ BTD ให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เพียง 47.36 หลังจากนั้นเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มเป็น 1% โดยน้ำหนัก พบว่าเกิดสบู่ ซึ่งมีลักษณะเป็นอีมัลชันสีขาวขุ่นขึ้นทำให้ไม่สามารถแยกเมทิลเอสเทอร์ออกมาได้

การเกิดเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันและเมทานอลจำเป็นอย่างยิ่งต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาเบส เนื่องจากตามกลไกของปฏิกิริยา (รูปที่ 4.8) ไฮดรอกไซด์ (OH^-) ของตัวเร่งปฏิกิริยา จะเข้าทำกับเมทานอลเกิดเป็นอัลคอกไซด์ (RO^-) ซึ่งเป็นสารที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ จนได้ผลิตภัณฑ์เป็นเมทิลเอสเทอร์ การที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา KOH จึงทำให้ไม่เกิดอัลคอกไซด์(RO^-) ขึ้น ดังนั้นจึงไม่เกิดเมทิลเอสเทอร์ ตามผลการทดลองในรูปที่ 4.2 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเบสที่เลือกใช้จะต้องเป็นเบสที่แรง เนื่องจากจะสามารถแตกตัวให้ OH^- ได้ดี จึงทำให้เกิดเป็นอัลคอกไซด์ได้ง่าย และจากผลการทดลองพบว่าเมื่อเติมตัวเร่งปฏิกิริยา KOH เป็น 1% จะเกิดสบู่ที่มีลักษณะเป็นเจลขึ้นและแยกออกจากเมทิลเอสเทอร์ได้ยาก อาจเป็นเพราะมีปริมาณเบสซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากจนเกินไป ทำให้เกิดปฏิกิริยาสปอนนิฟิเคชัน (Saponification) ร่วมด้วย ดังสมการที่ 4.1 ทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของเบสลดลง

(4.1)

เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเบสไม่สามารถเปลี่ยนกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันพืชให้เป็นอัลคิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลได้ แต่ทำให้เกิดสบู่ขึ้นซึ่งเป็นสารที่ไม่ต้องการ และจำเป็นต้องกำจัดสบู่ที่เกิดขึ้นเหล่านั้นออกเพราะการมีสบู่ผสมอยู่ด้วยจะทำให้ความบริสุทธิ์ลดลง และยังเพิ่มความหนืดให้กับไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ [18]

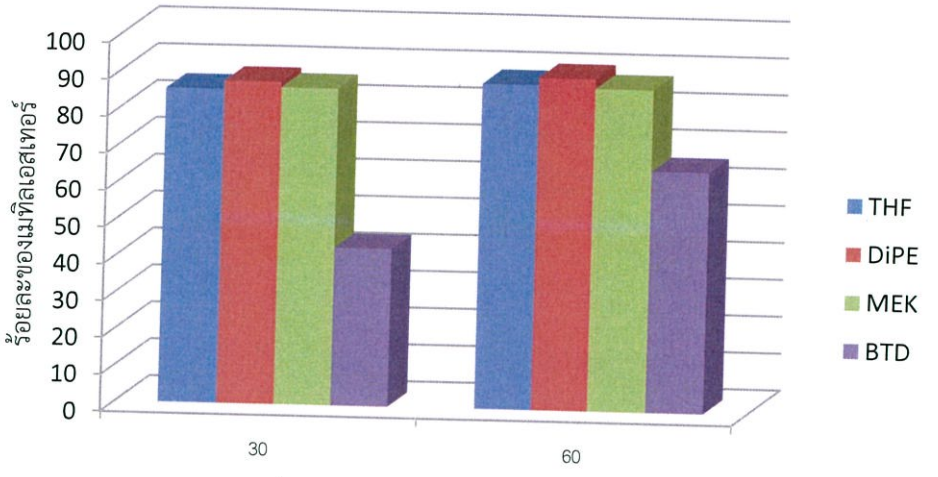
ดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในงานวิจัยนี้โดยมีตัวทำละลายร่วมด้วย คือ 0.5% โดยน้ำหนักและจะใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยานี้ในการศึกษาตัวแปรอื่นๆที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ต่อไป

4.2.2ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิจะกำหนดสภาวะของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH0.5% โดยน้ำหนัก เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 8:1เติมตัวทำละลายร่วม 4 ชนิด ได้แก่ Tetrahydrofuran (THF), Di-isopropyl ether (DiPE), Methyl ethyl ketone (MEK) และ Butyraldehyde (BTD) ในปริมาณที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้พอดี โดยเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ 30°Cและ 60°C ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.3 และเปรียบเทียบผลของอุณหภูมิในรูปที่ 4.3

ตารางที่4.3 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ที่มีต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วม THF, DiPE, MEK และ BTD

ตัวทำละลายร่วม	อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (เซลเซียส)	ร้อยละผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์
Tetrahydrofuran (THF)	30	85.11
	60	88.11
Di-Isopropyl ether (DIPE)	30	87.34
	60	90.09
Methyl ethyl ketone (MEK)	30	85.84
	60	87.49
Butyraldehyde (BTD)	30	42.74
	60	65.38



รูปที่ 4.3เปรียบเทียบผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ

รูปที่ 4.3 จะเห็นได้ว่าเมื่อมีการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวทำละลายร่วม ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มที่เพิ่มขึ้น ซึ่งอุณหภูมิมีผลต่ออัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา การที่ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่สูงขึ้น เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลและน้ำมันทำให้เกิดเป็นสองวัฏภาค โดยปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นที่วัฏภาคของเมทานอล ดังนั้นเมื่อความร้อนเพิ่มขึ้น การถ่ายโอนมวลระหว่างวัฏภาคของเมทานอลจะเกิดได้ดีขึ้น จึงส่งผลให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้น [18]

เมื่อพิจารณาร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 30 และ 60°C พบว่ามีความใกล้เคียงกันเมื่อใช้ตัวทำละลายร่วม THF, DiPEและ MEK ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าอุณหภูมิอาจไม่ใช่ปัจจัยสำคัญสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเมื่อเติมตัวทำละลายร่วม ถ้าการผสมเข้ากันได้ของน้ำมันและเมทานอลเป็นไปได้ดีและเป็นเนื้อเดียวกัน ดังนั้นการใช้ตัวทำละลายร่วมในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง(30°C) อาจเป็นทางเลือกหนึ่งในการลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลได้

สำหรับตัวทำละลายร่วม BTD จากผลการทดลองพบว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาจาก 30°Cเป็น 60°Cอาจเป็นผลเนื่องมาจากความร้อนจะทำลายแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุลหรือพันธะไฮโดรเจนระหว่างตัวทำละลายร่วม BTD กับเมทานอล จึงทำให้เบสรวมตัวกับเมทานอลเกิดเป็นแอลคอกไซด์ไอออนได้มากขึ้นทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและการเพิ่มอุณหภูมิยังช่วยในการเพิ่มการถ่ายโอนมวลสาร จึงทำให้การใช้ตัวทำละลายร่วม BTD ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ที่อุณหภูมิ 60°Cมีร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น [25]

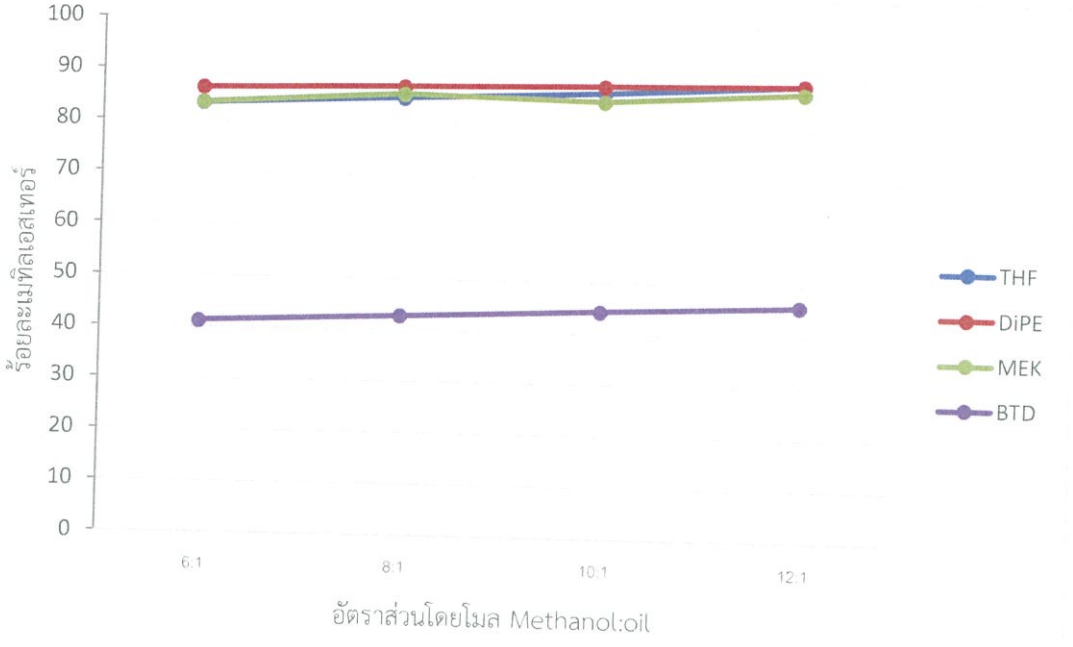
ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในงานวิจัยนี้โดยมีตัวทำละลายร่วมด้วย คือ 30°Cเนื่องจากจะช่วยในการประหยัดพลังงานและลดต้นทุนในการผลิตและจะใช้อุณหภูมิดังกล่าวในการศึกษาตัวแปรอื่นๆที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันต่อไป

4.2.3ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน

ในการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน จะกำหนดสภาวะของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาKOH0.5%โดยน้ำหนัก อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 30°C เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที เติมตัวทำละลายร่วม 4 ชนิด ได้แก่ Tetrahydrofuran (THF), Di-isopropyl ether (DiPE), Methyl ethyl ketone (MEK) และ Butyraldehyde (BTD) ในปริมาณที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้พอดี โดยเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1, 8:1, 10:1 และ 12:1 ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.4 และเปรียบเทียบร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ดังรูปที่ 4.4

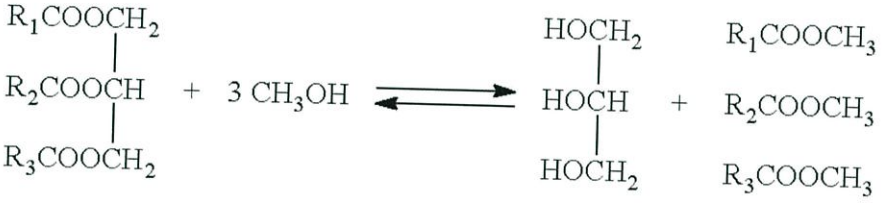
ตารางที่4.4ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วม 4 ชนิดได้แก่ THF, DiPE, MEK และ BTD

ตัวทำละลายร่วม	อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน	ร้อยละผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์
Tetrahydrofuran (THF)	6:1	83.52
	8:1	85.11
	10:1	86.76
	12:1	88.92
Di-isopropyl ether (DiPE)	6:1	86.56
	8:1	87.34
	10:1	88.11
	12:1	88.89
Methyl ethyl ketone (MEK)	6:1	83.67
	8:1	85.84
	10:1	85.11
	12:1	87.34
Butyraldehyde (BTD)	6:1	41.17
	8:1	42.74
	10:1	44.30
	12:1	45.87



รูปที่ 4.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์

จากรูปที่ 4.4 จะเห็นได้ว่าร้อยละของเมทิลเอสเทอร์โดยใช้ตัวทำละลายร่วมทั้ง 4 ชนิด มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็น equilibrium reaction (สมการที่ 4.2)



(4.2)

จากทฤษฎีจะต้องใช้เมทานอล 3 โมล ทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล เพื่อให้เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์ 3 โมลและกลีเซอรอล 1 โมล การใช้ปริมาณเมทานอลที่มากเกินพอ (มากกว่า 3 โมล) จะส่งผลให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้ดี ทำให้ได้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มากขึ้นจากหลายงานวิจัยแนะนำว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส คือ 6:1 เนื่องจากการใช้ปริมาณเมทานอลเท่ากับอัตราส่วนโดยโมล3:1 พอดีตามทฤษฎี พบว่าได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์น้อยกว่าอัตราส่วนโดยโมลที่มากกว่า 3:1 แม้จะมีใช้ตัวทำละลายร่วมด้วย นอกจากนี้ถ้าปฏิกิริยาดำเนินไปจนถึงจุดที่มีกลีเซอรอลเกิดขึ้นแล้วมากกว่า 40%wt พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะชะลอตัวลง เพราะจะมีเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาเบสบางส่วน ถูกละลายในวัฏภาคของกลีเซอรอล ทำให้ไม่สามารถนำมาใช้ในปฏิกิริยาได้ ด้วยเหตุนี้เราจึงจำเป็นต้องใช้อัตราส่วนโดยที่มากกว่า 3:1หรือปริมาณเมทานอลที่มากเกินพอในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [16,21-23]

โดยจากการทดลองพบว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้ตัวทำละลายร่วมให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่ไม่แตกต่างกันมากนัก สาเหตุที่เป็นเช่นนี้น่าจะมาจากทุกๆอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันจะเติมตัวทำละลายร่วมในปริมาณที่ทำให้ของผสมเป็นเนื้อเดียวกันพอดี ดังนั้นจึงไม่มีผลจากความไม่เข้ากันของเมทานอลและน้ำมันมาเป็นอุปสรรคให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ลดลง โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นได้ดีถ้าสารตั้งต้นอยู่ในวัฏภาคเดียวกัน ดังกลไกของปฏิกิริยาในรูปที่ 4.8 ซึ่งกล่าวไว้ในหัวข้อ 4.2.5 ผลของชนิดตัวทำละลายร่วม

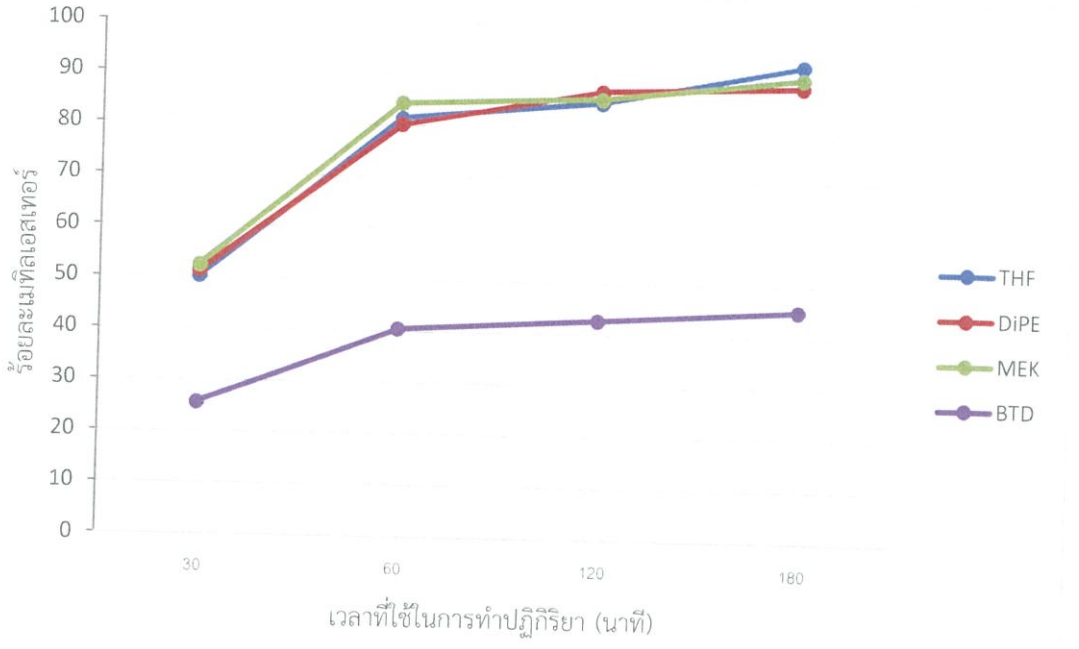
จากผลการทดลองข้างต้นพบว่า ในแต่ละอัตราส่วนโดยโมลต่อเมทานอลและน้ำมันให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงเลือกอัตราส่วนโดยโมล6:1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยมีตัวทำละลายร่วมด้วยในงานวิจัยนี้ เพื่อเป็นการประหยัดปริมาณการใช้เมทานอลและสามารถลดต้นทุนการผลิตลงได้

4.2.4ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ในการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จะกำหนดสภาวะของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชั่นคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาKOH0.5% โดยน้ำหนัก อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 30°C อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 8:1 เติมตัวทำละลายร่วม 4 ชนิด ได้แก่ Tetrahydrofuran (THF), Di-isopropyl ether (DiPE), Methyl ethyl ketone (MEK) และ Butyraldehyde (BTD) ในปริมาณที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้พอดี โดยเปลี่ยนแปลงเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 30, 60, 120 และ 180 นาที ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.5 และเปรียบเทียบผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ ดังรูปที่ 4.5

ตารางที่4.5 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันที่มีต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ

ตัวทำละลายร่วม	เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ร้อยละผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์
Tetrahydrofuran (THF)	30	50.25
	60	81.50
	120	85.11
	180	92.78
Di-isopropyl ether (DiPE)	30	51.38
	60	80.32
	120	87.34
	180	88.68
Methyl ethyl ketone (MEK)	30	52.45
	60	84.39
	120	85.84
	180	90.28
Butyraldehyde (BTD)	30	25.75
	60	40.50
	120	42.74
	180	45.15



รูปที่ 4.5 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ

จากรูปที่ 4.5 เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วมแต่ละชนิดในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน จะเห็นได้ว่าร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างมากเมื่อเพิ่มเวลาจาก 30 เป็น 60 นาที หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลาของปฏิกิริยามากกว่า 60 นาที ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยที่เวลา 180 นาที ทุกตัวทำละลายร่วมจะให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์สูงสุด โดยตัวทำละลายร่วม THF, DiPEและ MEK ให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ในช่วง 88-92 ซึ่งสูงกว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วม BTD

ในช่วงเวลา 30 ถึง 60 นาที ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างมาก อาจเกิดจากอัตราเร็วของปฏิกิริยาที่สูง เนื่องจากไตรกลีเซอไรด์ยังมีปริมาณมากและเกิดการผสมเข้ากันได้ดีกับเมทานอล หลังจาก 60 นาที ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ยังคงเพิ่มขึ้นแต่ในอัตราที่น้อยกว่าช่วงเวลา 30-60 นาที เป็นเพราะอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงเนื่องจากไตรกลีเซอไรด์มีปริมาณที่ลดลง

จากผลการทดลอง เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ 60 , 120 และ 180 นาที ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ไม่แตกต่างกันมากนัก ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมที่สุดสำหรับใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยมีตัวทำละลายร่วมด้วยสำหรับงานวิจัยนี้ คือ 60 นาที เนื่องจากช่วยประหยัดเวลาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้มาก

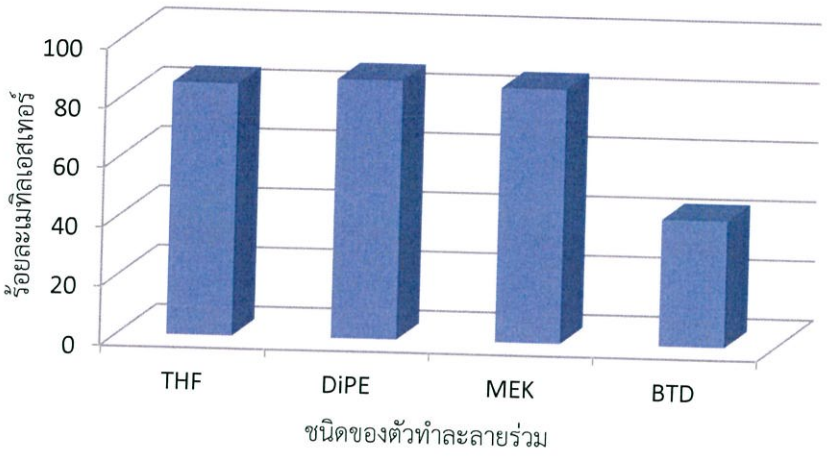
4.2.5ผลของชนิดตัวทำละลายร่วม

ทำการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์โดยเติมตัวทำละลายร่วม ได้แก่ เตตระไฮโดรฟูแรน (Tetrahydrofuran, THF), ไดไอโซโพรพิลอีเทอร์ (Di-isopropyl ether, DiPE), เมทิล เอทิล คีโตน (Methyl ethyl ketone, MEK) และ บิวทิรัลดีไฮด์ (Butyraldehyde, BTD) โดยกำหนดสภาวะของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชั่นคือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 8:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5%โดยน้ำหนัก อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 30°C เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที และเติมตัวทำละลายร่วมในปริมาณที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลผสมรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้พอดี ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.6 และเปรียบเทียบร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วมชนิดต่างๆ ดังรูปที่ 4.6

ตารางที่4.6ผลของชนิดตัวทำละลายร่วมที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

ตัวทำละลายร่วม	ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์
Tetrahydrofuran (THF)	85.11
Di-isopropyl ether (DiPE)	87.34
Methyl ethyl ketone (MEK)	85.84
Butyraldehyde (BTD)	42.74

หมายเหตุ: อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 8:1



รูปที่ 4.6ผลของชนิดตัวทำละลายร่วมที่มีต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 8:1

จากรูปที่4.6 ซึ่งเป็นร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 8:1 และมีการเติมตัวทำละลายร่วม จะเห็นได้ว่า ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เมื่อใช้ตัวทำละลายร่วม Di-isopropyl ether (DiPE) Methyl ethyl ketone (MEK) และTetrahydrofuran (THF) ให้ผลค่อนข้างใกล้เคียงกัน แต่ Butyraldehyde (BTD) ให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์น้อยที่สุด ดังนั้นชนิดของตัวทำละลายร่วมที่ให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์สามารถเรียงลำดับได้ดังนี้ DiPE ≈ MEK ≈ THF > BTD

เมื่อพิจารณาสูตรโมเลกุล จุดเดือด และค่าคงที่ไดอิเล็กตริก ของตัวทำละลายร่วมทั้ง 4 ชนิด เมทานอล และน้ำมันปาล์ม แสดงไว้ในตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.7 สมบัติทางกายภาพของตัวทำละลายร่วม เมทานอล และน้ำมันปาล์ม [19]

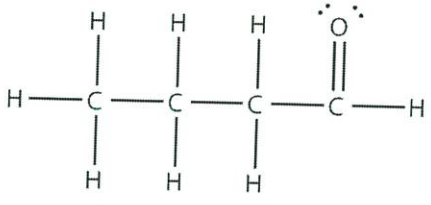
สารเคมี	สูตรเคมี	จุดเดือด (°C)	ค่าคงที่ไดอิเล็กตริก
THF	C_4H_8O	66	7.6
BTD	C_4H_8O	74.8	13.4
MEK	C_4H_8O	79.64	18.51
DIPE	$C_6H_{14}O$	68.5	4.04
Methanol	CH_3OH	66.8	33.1
น้ำมันปาล์ม	$C_{55}H_{96}O_6$	215-352	2.2

ความเป็นขั้วของสารเคมี สามารถพิจารณาได้จากค่าคงที่ไดอิเล็กตริก(Dielectric constant) ซึ่งจะเห็นได้ว่า เมทานอลเป็นสารที่มีค่าคงไดอิเล็กตริกสูงมาก สำหรับสารอื่นๆมีลำดับความเป็นขั้วเรียงจากมากไปหาน้อยดังนี้MEK > BTD > THF >DiPE

ดังนั้นสารที่เป็นตัวทำละลายร่วม จะต้องมีค่าคงที่ไดอิเล็กตริกที่อยู่ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของน้ำมันปาล์มและเมทานอล ซึ่งจากผลการทดลองในรูปที่ 4.6 จะเห็นได้ว่าตัวทำละลายร่วม

THF, DiPEและ MEK ให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่ใกล้เคียงกัน อาจจะมีผลมาจากค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของตัวทำละลายทั้ง 3 ชนิดที่อยู่ระหว่างค่าคงที่ไดอิเล็กตริกของน้ำมันปาล์มและเมทานอล จึงสามารถละลายทั้งน้ำมันปาล์มและเมทานอลได้ดี หรือมีความเป็นขั้วที่มีความพอดี และจุดเดือดของตัวทำละลายที่ใกล้เคียงกับเมทานอลดังนั้นในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่น ตัวทำละลายร่วมจึงไม่เกิดการกลายเป็นไอ ทำให้รักษาสภาพความเป็นเนื้อเดียวของเมทานอลกับน้ำมันปาล์มไว้ได้ ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาเกิดได้ดียิ่งขึ้น [18]

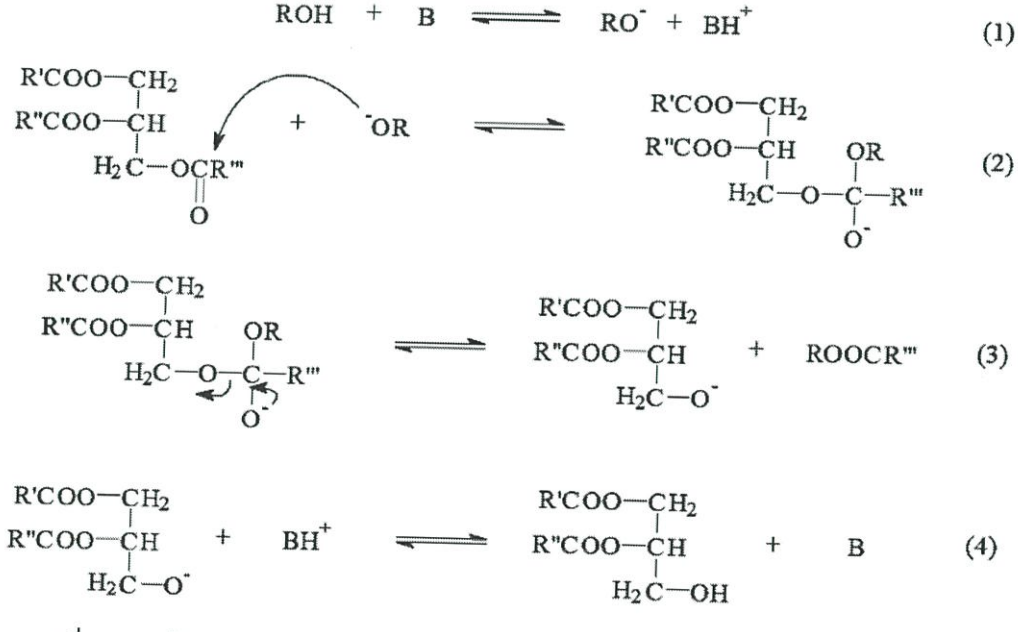
สำหรับตัวทำละลายร่วม BTD ถึงแม้จะมีคุณสมบัติที่ใช้เป็นตัวทำละลายร่วมใกล้เคียงกันกับตัวทำละลายร่วมMEK แต่ผลการทดลองกลับให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์น้อยกว่ามาก นั่นอาจเป็นผลมาจากโครงสร้างทางเคมีของ BTD (รูปที่ 4.7)



BTD

รูปที่ 4.7 โครงสร้างทางเคมีของBTD

จะเห็นได้ว่า BTD มีหมู่ฟังก์ชันคาร์บอกซาลดีไฮด์ ( ) ซึ่งสามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับเมทานอลได้จึงอาจส่งผลให้ปริมาณแอลคอกไซด์ไอออนที่ต้องใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันลดลง โดยกลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นดังรูปที่ 4.8



รูปที่ 4.8 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาKOH [18]

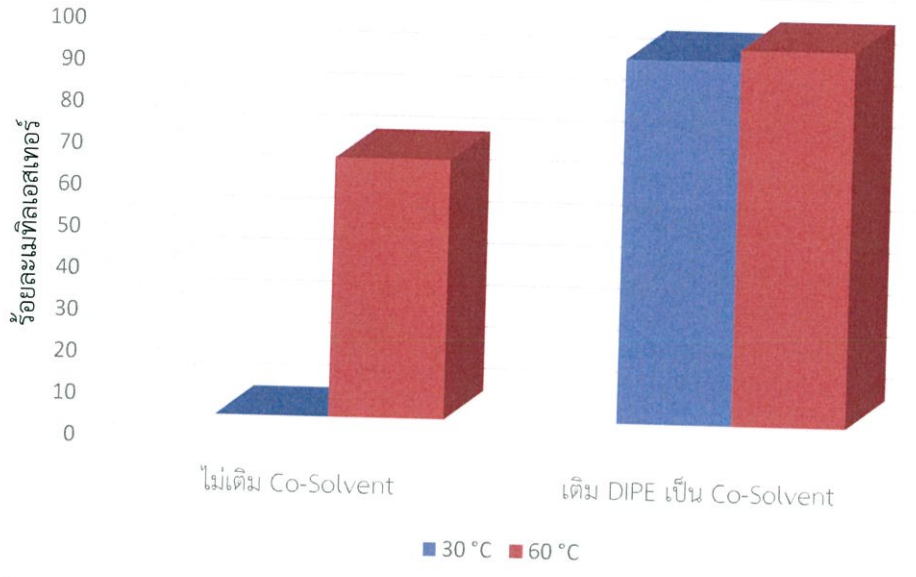
กลไกปฏิกิริยาเริ่มจากตัวเร่งปฏิกิริยาเบส(B หรือ KOH) เข้าไปรับโปรตอนมาจากเมทานอล (ROH หรือ CH_3OH) เกิดเป็น protonated base catalyst (BH^+) และแอลคอกไซด์ไอออน (RO^-) ซึ่งเป็น intermediated ที่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยา (1) โดยแอลคอกไซด์ไอออนจะเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่ง carbonyl carbon atom ของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นสารมัธยันตร์ลักษณะเป็นเตตระฮีดรอล(2) จากนั้นจะเกิดการจัดเรียงตัวใหม่ของสารมัธยันตร์เตตระฮีดรอลกลายเป็นไดกลีเซอไรด์ไอออนและเมทิลเอสเทอร์ออกมา (3) ในขั้นสุดท้ายไดกลีเซอไรด์ไอออนจะรับโปรตอนจาก protonated base catalyst กลายเป็นไดกลีเซอไรด์และเบส (4) เพื่อทำปฏิกิริยาต่อในขั้นตอนกลายเปลี่ยนจากไดกลีเซอไรด์เป็นโมโนกลีเซอไรด์ จนสุดท้ายจะได้กลีเซอรอลออกมา ซึ่งสามารถสรุปได้ดังสมการที่ 4.3

$$\begin{aligned}
&\text{1.Triglyceride (TG)} + \text{R'OH} \underset{k_4}{\overset{k_1}{\rightleftharpoons}} \text{Diglyceride (DG)} + \text{R}_1\text{COOR'} \\
&\text{2.Diglyceride (DG)} + \text{R'OH} \underset{k_5}{\overset{k_2}{\rightleftharpoons}} \text{Monoglyceride (MG)} + \text{R}_2\text{COOR'} \\
&\text{3.Monoglyceride (MG)} + \text{R'OH} \underset{k_6}{\overset{k_3}{\rightleftharpoons}} \text{Glycerol (GL)} + \text{R}_3\text{COOR'}
\end{aligned} \qquad (4.3)$$

การที่ตัวทำละลายร่วม BTD สามารถเกิดพันธะไฮโดรเจนกับเมทานอลได้ จึงส่งผลต่อการเกิดเป็นแอลคอกไซด์ไอออนที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เนื่องจากปฏิกิริยาโดยส่วนใหญ่จะเกิดขึ้นที่วัฏภาคของเมทานอลและพันธะไฮโดรเจนเป็นแรงระหว่างโมเลกุลที่มีความแข็งแรง จึงอาจส่งผลให้เบสไม่สามารถไปรับโปรตอนมาจากเมทานอลให้เกิดเป็นแอลคอกไซด์ไอออนได้จึงทำให้ปริมาณแอลคอกไซด์ไอออนลดลงและลดประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปัญหานี้อาจสามารถแก้ไขได้โดยเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา [24]

จากผลการทดลองข้างต้น เนื่องจาก THF, DiPEและ MEK ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกัน ดังนั้น THF จึงเป็นตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากมีราคาถูกกว่าตัวทำละลายร่วมชนิดอื่น และช่วยลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซล

เพื่อเป็นการเปรียบเทียบร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ระหว่างปฏิกิริยาที่มีการเติมตัวทำละลายร่วม และไม่เติมตัวทำละลายร่วม จึงได้ทำการทดลองในสภาวะเดียวกัน นั่นคือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 8:1 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 120 นาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH 0.5% โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 30 และ 60°C ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 เปรียบเทียบผลการเติมตัวทำละลายร่วม (DiPE) และไม่เติมตัวทำละลายร่วมที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาต่างๆ ที่มีผลต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

จากรูปที่ 4.10 จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาเป็น 30°C เฉพาะปฏิกิริยาที่เติมตัวทำละลายร่วม เท่านั้นที่สามารถเกิดเมทิลเอสเทอร์ได้ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 60°C ปฏิกิริยาที่เติมตัวทำละลายร่วมจะให้ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่มากกว่าเมื่อไม่เติมตัวทำละลายร่วมประมาณ 30%

ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าการเติมตัวทำละลายร่วมในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นการช่วยให้น้ำมันและเมทานอลเข้ากันได้เป็นเนื้อเดียว ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น และสามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้ที่อุณหภูมิห้อง เนื่องจากไม่จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิสูงในการลดความหนืดของน้ำมัน และเพิ่มความสามารถในการละลายของเมทานอลในน้ำมัน

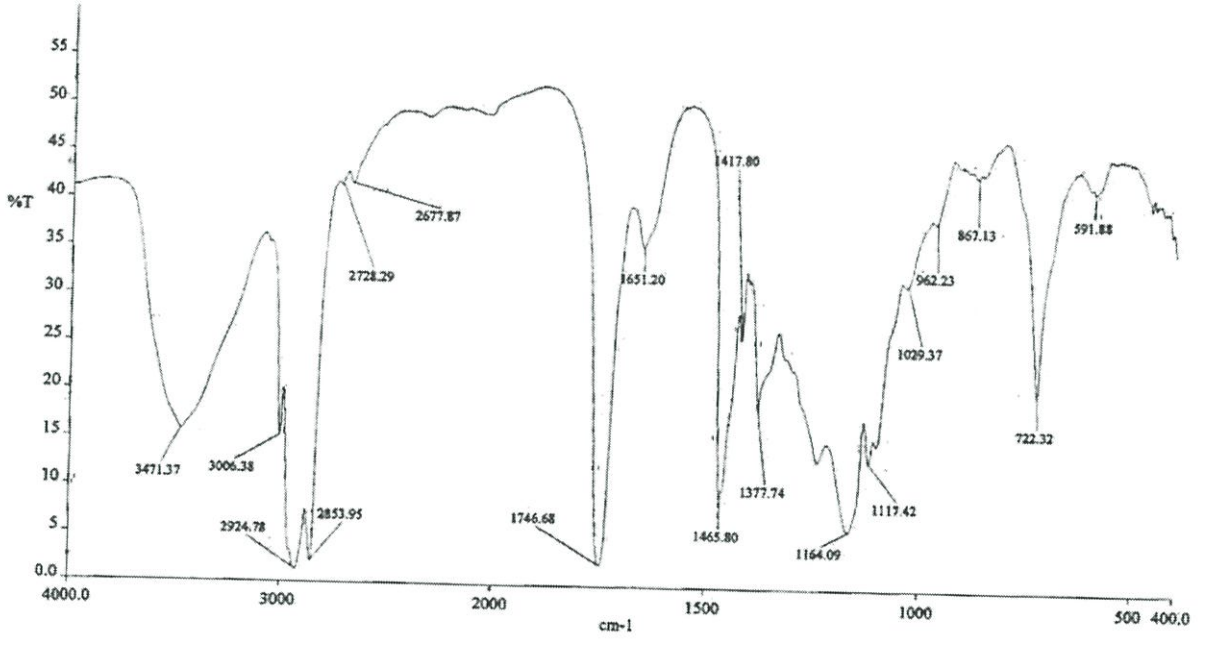
4.3การทดสอบสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์

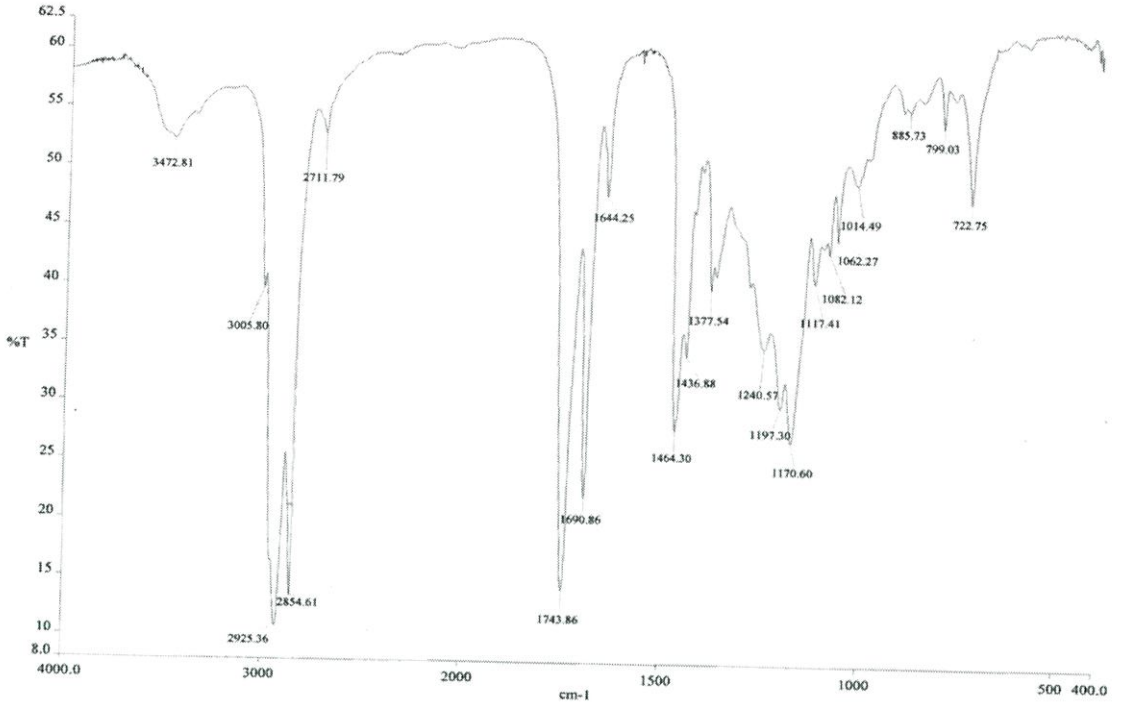
นำเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวทำละลายร่วมมาทำการพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์ด้วยเทคนิคฟูเรียทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมทรีและเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตเมทรี

4.3.1 การพิสูจน์เอกลักษณ์ทางเคมีของเมทิลเอสเทอร์โดยใช้เครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier-Transform Infrared Spectrophotometer, FT-IR)

สเปกตรัมของน้ำมันปาล์มก่อนทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน และเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ซึ่งทำการตรวจวัดด้วยเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์ แสดงดังรูปที่ 4.10 และ 4.11 ตามลำดับ และทำการสรุปหมู่ฟังก์ชันที่เลขคลื่นต่างๆในตารางที่ 4.8

รูปที่ 4.10FT-IRสเปกตรัมของน้ำมันปาล์มจากเครื่องฟูเรียทรานสฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตมิเตอร์





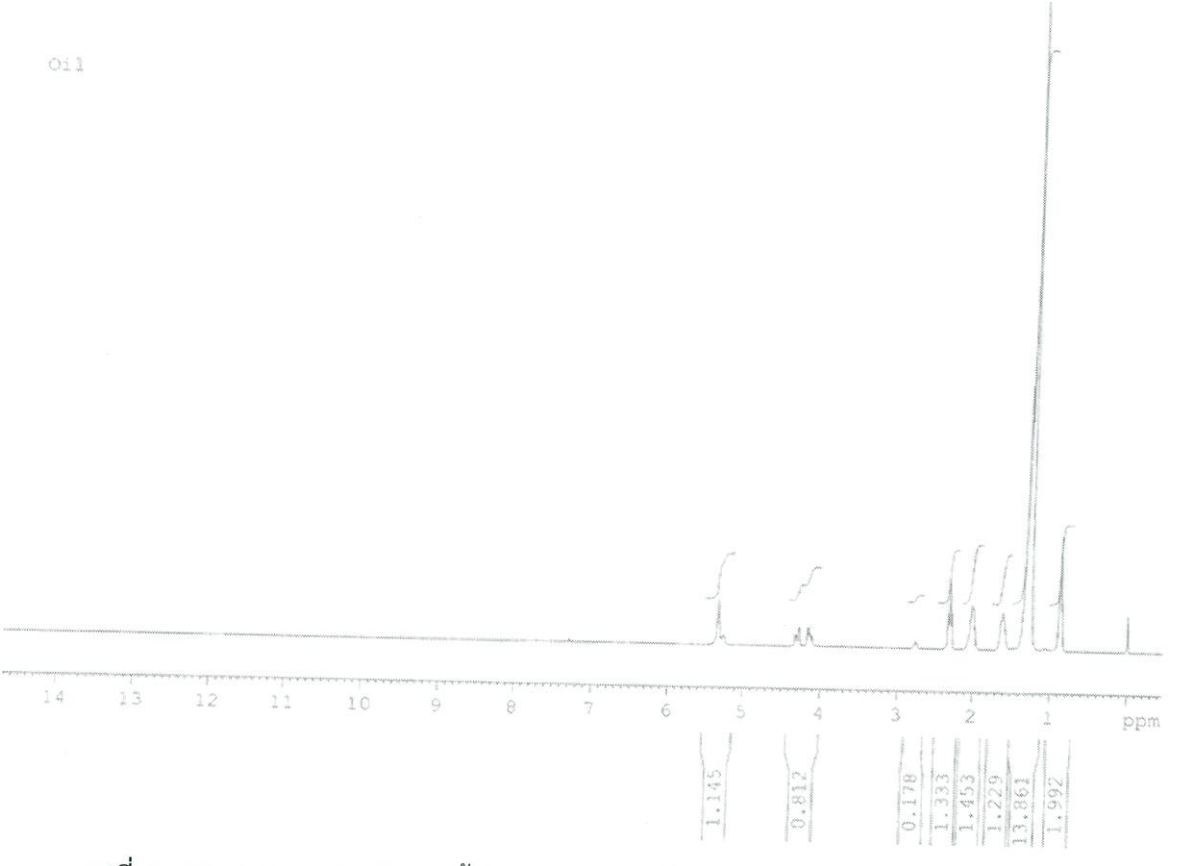
รูปที่ 4.11FT-IR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 8:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา KOH 0.5% โดยน้ำหนัก โดยใช้ตัวทำละลายร่วม DiPE

ตารางที่ 4.8แสดงหมู่ฟังก์ชันของน้ำมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์ที่การดูดกลืนแสงที่ความถี่ต่างๆ

Absorption frequency (cm^{-1})	Group	Remarks
3100-2800	alkene	C-H stretching
~1740	ester	Carbonyl ester
1470-1400	alkane	C-H bending for CH_2
1375	alkane	C-H bending for CH_3
1300-1200	ester	C-O stretching
1250,1100	ester	C-O-C ester

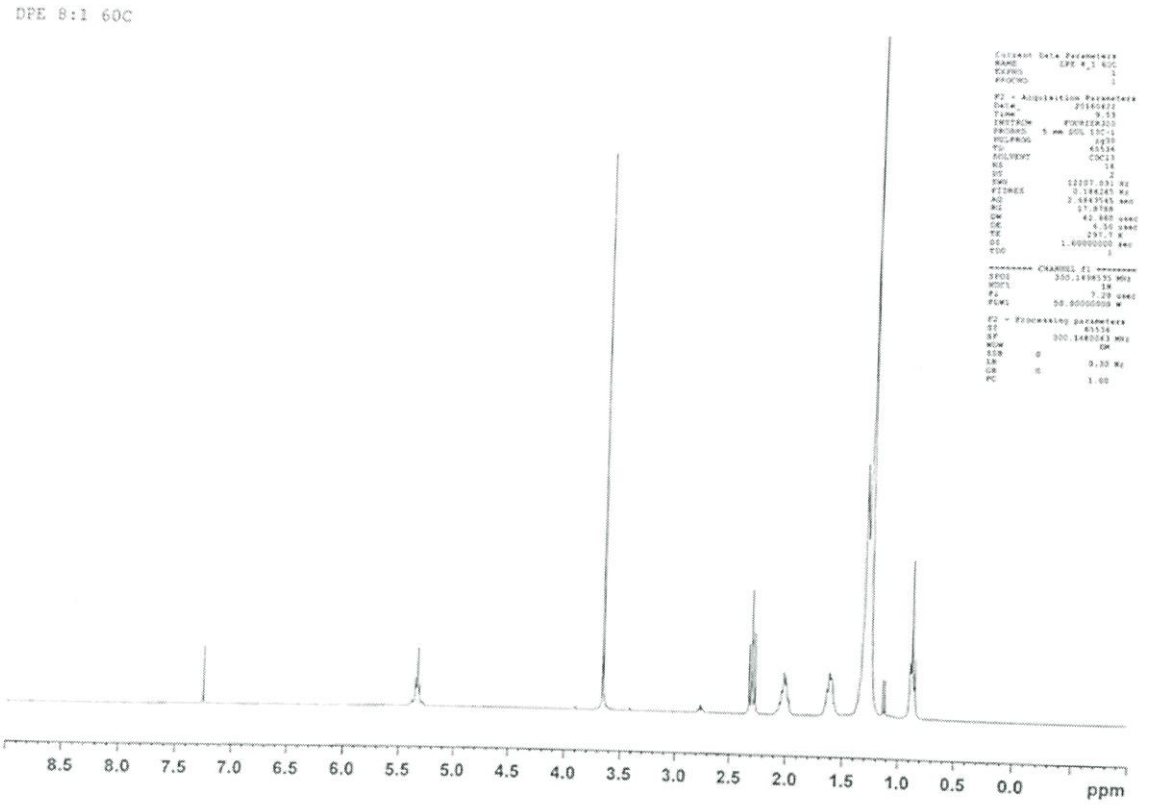
จากตารางที่ 4.8 เลขคลื่นและหมู่ฟังก์ชันต่างๆ ของน้ำมันปาล์มและเมทิลเอสเทอร์มีค่าใกล้เคียงกัน เพราะประกอบด้วยหมู่ฟังก์ชันที่คล้ายกัน ดังนั้นจึงทำการวิเคราะห์ต่อด้วยเทคนิค FT-NMR

4.3.2 ลักษณะทางเคมีของไบโอดีเซล โดยใช้เครื่องฟูเรียส์ทรานสฟอร์มนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์ (Fourier Transform Nuclear Magnetic Resonance Spectrophotometer, FT-NMR)



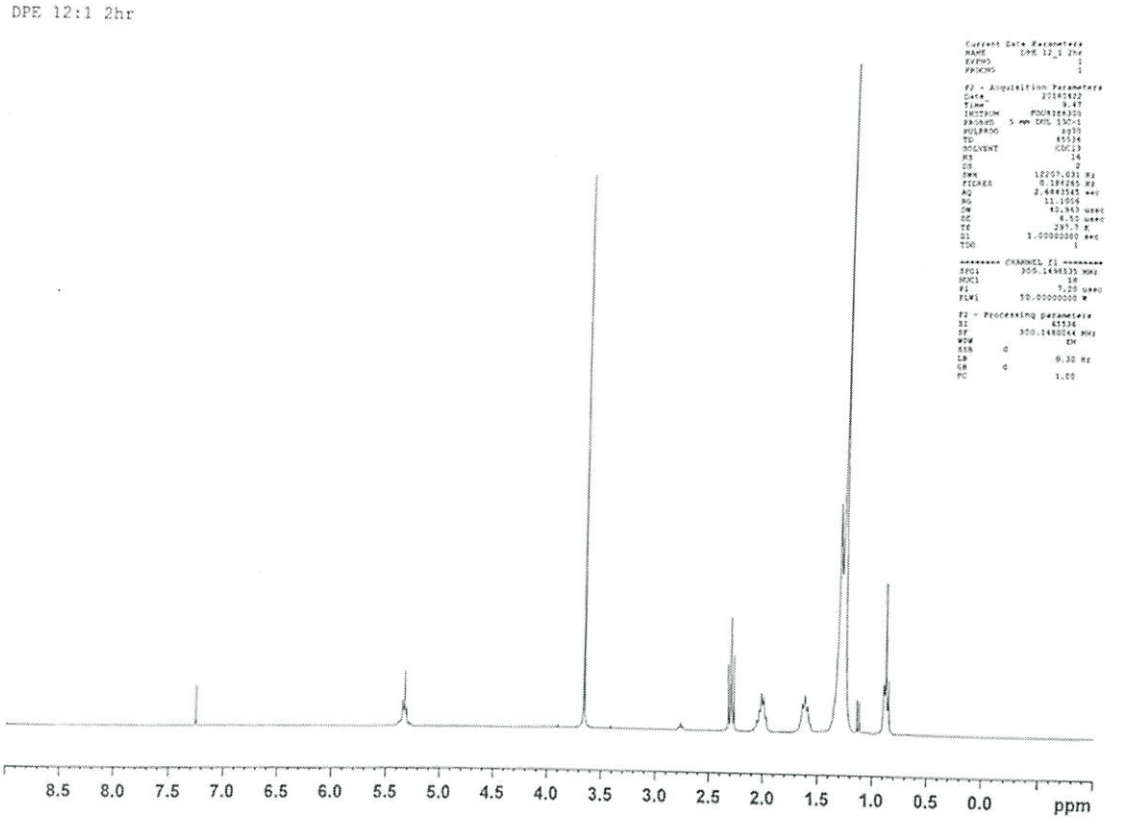
รูปที่ 4.12FT-NMRสเปกตรัมของน้ำมันปาล์มจากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

จากรูปที่ 4.13แสดงถึง ^{1}H-NMR สเปกตรัมของ เมทิลโปรตอน ($C\underline{H}_3$-C-)และ เมทิลีนโปรตอน(-C-$C\underline{H}_2$-C-) ที่ δ0.85-0.88 และ 1.25-1.30 ppm, สเปกตรัมของ -$C\underline{H}_2$-C-COO-C- ที่δ 1.61 ppm, สเปกตรัมของ -$C\underline{H}_2$-C=C ที่δ 2.01-2.05 ppm, สเปกตรัมของ -$C\underline{H}_2$-COO-C- ที่δ 2.28-2.33 ppm, สเปกตรัมของ -C=C-$C\underline{H}_2$-C=C- ที่δ 2.74-2.76 ppm, สเปกตรัมของ -$C\underline{H}_2$-OOC-R และ -$C\underline{H}$-OOC-R ที่δ 4.11-4.17 และ 4.27-4.32 ppm, สเปกตรัมของ -$C\underline{H}$=$C\underline{H}$- ที่δ 5.26-5.35 ppm



รูปที่ 4.13FT-NMR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ตัวทำละลายร่วม DiPEที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 8:1

จากรูปที่ 4.14 แสดงถึง ^{1}H-NMR สเปกตรัมของ เมทิลโปรตอน ($C\underline{H}_3$-C-) และ เมทิลีนโปรตอน (-C-$C\underline{H}_2$-C-) ที่ δ 0.84-0.92 และ 1.25-1.35 ppm, สเปกตรัมของ -$C\underline{H}_2$-C-COO-C- ที่δ 1.60-1.70 ppm, สเปกตรัมของ -$C\underline{H}_2$-C=C ที่δ 1.96-2.08 ppm, สเปกตรัมของ -$C\underline{H}_2$-COO-C- ที่ δ 2.25-2.35 ppm, สเปกตรัมของ -C=C-$C\underline{H}_2$-C=C- ที่ δ 2.73-2.78 ppm, สเปกตรัมของ เมทิลเอสเทอร์ (-R-COO-$C\underline{H}_3$) ที่δ 3.66 ppm, สเปกตรัมของ -$C\underline{H}$=$C\underline{H}$- ที่δ 5.30-5.38 ppm และสเปกตรัมของ Solvent Residual Signal($CDCl_3$) ที่ 7.25 ppm



รูปที่ 4.14FT-NMR สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้ตัวทำละลายร่วม DiPEที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 12:1

จากรูปที่ 4.15แสดงถึง ^{1}H-NMR สเปกตรัมของ เมทิลโปรตอน (CH_3-C-) และ เมทิลีนโปรตอน (-C-CH_2-C-) ที่ δ 0.83-0.85 และ 1.25-1.35 ppm, สเปกตรัมของ -CH_2-C-COO-C- ที่δ 1.60-1.70 ppm, สเปกตรัมของ -CH_2-C=C ที่δ 1.96-2.08 ppm, สเปกตรัมของ -CH_2-COO-C- ที่ δ 2.25-2.35 ppm, สเปกตรัมของ -C=C-CH_2-C=C- ที่ δ 2.73-2.78 ppm, สเปกตรัมของ เมทิลเอสเทอร์ (-R-COO-CH_3) ที่δ 3.66 ppm, สเปกตรัมของ -CH=CH- ที่δ 5.30-5.38 ppm และสเปกตรัมของ Solvent Residual Signal($CDCl_3$) ที่ 7.25 ppm

จากรูปที่ 4.14-4.15จะเห็นได้ว่าเมื่อนำน้ำมันปาล์มมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันกับเมทานอล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 8:1 และ 12:1 ตามลำดับ โดยใช้ตัวทำละลายร่วม DiPEจะพบว่าตำแหน่งโปรตอนของ -CH_2-OOC-R และ -CH-OOC-R ในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ที่ δ 4.11-4.17 และ 4.27-4.32 ppm หายไปเกิดเป็นตำแหน่งโปรตอนของ -R-COO-CH_3ในโมเลกุลของเมทิลเอสเทอร์ขึ้นมาแทนที่ δ 3.66 ppm โดยเทียบกับ FT-NMR สเปกตรัมของน้ำมันปาล์ม (รูปที่ 4.13) สำหรับที่สภาวะอื่นๆ ผลที่ได้เป็นไปในทางเดียวกัน

4.3.3ค่าความเป็นกรดและเลขไอโอดีน

นำเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวทำละลายร่วมที่สภาวะของปฏิกิริยาต่างๆมาวิเคราะห์เลขไอโอดีนและค่าความเป็นกรด แสดงผลการวิเคราะห์ในตารางที่ 4.9 ซึ่งผลที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานตามเกณฑ์ที่กฎหมายกำหนด

ตารางที่4.9ค่าความเป็นกรดและเลขไอโอดีนของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะต่างๆ

ชนิดของตัวทำละลายร่วม	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	ร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยาเบส	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ค่าความเป็นกรด (mg KOH/g)	เลขไอโอดีน (g Iodine/ 100g)
THF	8:1	0.5	30	120	0.21	1.27
	10:1		30	120	0.28	3.81
	12:1		30	120	0.48	1.02
	8:1		30	60	0.38	1.78
	8:1		30	180	0.39	1.78
	8:1		60	120	0.16	2.79
DiPE	6:1	0.5	30	120	0.39	2.79
	8:1		30	120	0.21	1.27
	10:1		30	120	0.34	1.27
	12:1		30	120	0.13	1.27
	8:1		30	30	0.46	2.79
	8:1		30	60	0.24	3.56
	8:1		30	180	0.42	5.59
	8:1		60	120	0.15	2.79

ชนิดของตัวทำละลายร่วม	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	ร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยาเบส	อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	เวลาในการทำปฏิกิริยา (นาที)	ค่าความเป็นกรด (mg KOH/g)	เลขไอโอดีน (g Iodine/ 100g)
MEK	6:1	0.5	30	120	0.49	2.03
	8:1		30	120	0.15	1.52
	10:1		30	120	0.46	6.10
	12:1		30	120	0.31	1.78
	8:1		30	60	0.22	2.29
	8:1		30	180	0.47	5.33
	8:1		60	120	0.36	1.27
BTD	6:1	0.5	30	120	0.28	8.64
	8:1		30	120	0.39	6.86
	10:1		30	120	0.39	5.84
	12:1		30	120	0.18	7.62
	8:1		30	180	0.49	6.86
	8:1		60	120	0.13	7.37

น้ำมันปาล์มมีเลขไอโอดีน 16-19 กรัมไอโอดีน/100 กรัม และมีค่าความเป็นกรดไม่เกิน 10 มิลลิกรัม KOH/กรัม จากตารางที่ 4.9 จะเห็นได้ว่าเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากสภาวะต่างๆ มีค่าความเป็นกรดอยู่ในช่วง 0.13-0.49 มิลลิกรัม KOH/กรัม (เกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซลต้องมีค่าความเป็นกรดต่ำกว่า 0.5 มิลลิกรัม KOH/กรัม) ซึ่งหากมีค่าของกรดเกินกว่าที่กำหนดจะทำให้เกิดการกัดกร่อนในเครื่องยนต์ เช่น ทำให้อายุการใช้งานของปั๊มและไส้กรองน้ำมันลดลง นอกจากนี้ยังแสดงถึงการเสื่อมสภาพของน้ำมันเนื่องจากเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลติกจากปริมาณน้ำที่ปนอยู่ในน้ำมันและผลของสภาวะในการจัดเก็บส่วนเลขไอโอดีนของเมทิเลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในช่วง 1.02-8.64 กรัมไอโอดีน/100 (เกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซลต้องมีเลขไอโอดีนต่ำกว่า120กรัมไอโอดีน/100 กรัม) ซึ่งหากมีเลขไอโอดีนสูงกว่ากำหนดแสดงว่ามีกรดไขมันไม่อิ่มตัวสูง กรดไขมันไม่อิ่มตัวนี้จะมีหมู่ฟังก์ชั่นพันธะคู่ที่สามารถเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันได้ง่าย ทำให้เครื่องยนต์เกิดเขม่าควันและเป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

บทที่ 5
สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

งานวิจัยนี้เป็นการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ตัวทำละลายร่วมหลากชนิดได้แก่ เตตระไฮโดรฟูแรน (THF), เมทิล เอทิล คีโตน (MEK), บิวเทอรัลดีไฮด์(BTD) และ ไดไอโซ โพรพิล อีเทอร์ (DiPE) และทำการศึกษาถึงตัวแปรที่มีผลกระทบต่อร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ พบว่า

1. เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 8:1 และมีการเติมตัวทำละลายร่วม พบว่า THF , DiPE และ MEK ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกัน ดังนั้น THF จึงเป็นตัวทำละลายร่วมที่เหมาะสมที่สุด เนื่องจากมีราคาถูกกว่าตัวทำละลายร่วมชนิดอื่น และช่วยลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซล
2. ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์โดยใช้ตัวทำละลายร่วมทั้ง 4 ชนิด มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อย เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน ดังนั้นจึงเลือกอัตราส่วนโดยโมลลของเมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุดสำหรับใช้ในปฏิกิริยา transesterification เพื่อเป็นการประหยัดปริมาณการใช้เมทานอลและสามารถ ลดต้นทุนการผลิตลงได้
3. ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจากเวลา 30 เป็น 60 นาที หลังจากนั้นร้อยละของเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มคงที่ ดังนั้นที่เวลา 60 นาทีจึงเป็นเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยมีตัวทำละลายร่วม
4. อุณหภูมิที่เหมาะสมที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพื่อใช้ในการผลิตเมทิลเอสเทอร์ ได้แก่ 30 องศาเซลเซียส หรือ อุณหภูมิห้อง เนื่องจากให้ร้อยละผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์ต่างจากอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพียงเล็กน้อย จึงช่วยในการประหยัดพลังงาน
5. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบส โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่เหมาะสม ได้แก่ 0.5% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม
6. สมบัติด้านเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ ได้แก่เลขไอโอดีนและค่าความเป็นกรด อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน

5.1 ข้อเสนอแนะ

1. เนื่องจาก Di-isopropyl ether (DiPE), Methyl ethyl ketone (MEK) และ Butyraldehyde (BTD) มีราคาแพง อาจส่งผลต่อต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซล ดังนั้นควรทำการศึกษาตัวทำละลายร่วมชนิดอื่นที่มีราคาถูกกว่าเพื่อลดต้นทุนการผลิต
2. ควรศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) ที่มีความเป็นเบส เช่น แคลเซียมออกไซด์ (CaO) หรือแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ร่วมกับตัวทำละลายร่วม
3. ควรมีการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งแต่ 3:1 ขึ้นไป เพื่อให้ได้ผลการทดลองที่ชัดเจนมากยิ่งขึ้น
4. ควรนำเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงเพิ่มเติม เช่น ความหนืด จุดวาบไฟ จุดไหลเท และค่าความร้อน เพื่อตรวจสอบว่าเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้มีสมบัติทางเชื้อเพลิงอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซลหรือไม่
5. ควรมีการทำการทดลองมากกว่า 1 ครั้ง เพื่อหาค่า error bar ของการทดลองครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

[1] สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน. **ไบโอดีเซลพลังงานใหม่เพื่อคนไทย.** [Online]. Available : www.rsu.ac.th/engineer/Energy/download/002/Fact%20Sheet.doc

[2] ป้วย อุ่นใจ และ สยาม ภพลือชัย. 2544. **ไบโอดีเซล เชื้อเพลิงชีวภาพแห่งยุคสมัย.** วรสารอัพเดท 16, 168 : 50-56.

[3] อาภาณี เหลืองนฤมิตชัย. 2549. **ไบโอดีเซล (Biodiesel).** [Online]. Available : http://www.vcharkarn.com/varticle/409

[4] บริษัท สยามไบโอเอ็นเนอยี่ จำกัด. 2555. **บทความพลังงาน ไบโอดีเซล.** [Online]. Available : http://www.siambioenergy.com/bio65/index.php/2012-10-14-08-58-20/2012-10-14-08-58-40/94-2012-10-13-15-23-07

[5] คณะกรรมมาธิการการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร. 2545. **พลังงานทดแทน เอทานอลและไบโอดีเซล.** กรุงเทพฯ : แปลน พริ้นท์ติ้ง.

[6] ไกรพัฒน์ จีนขจร. 2550. **พลังงานหมุนเวียน** : 40-44. กรุงเทพฯ : ส.ส.ท.

[7] อำนาจ คำเหล่า. 2551. **"การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมไนเตรท/ฟอจาไซต์"** โครงงานพิเศษ วิทยาศาสตรบัณฑิต (ฟิสิกส์) มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

[8] พุฒิพัฒน์ เบญจปรีชาพัฒน์. 2555. **"การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยใช้เอนไซม์ไลเปสตรึงบนมอริลโลไนต์"** โครงงานพิเศษ การศึกษามหาบัณฑิต (อุตสาหกรรมศึกษา) มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ.

[9] มหาวิทยาลัยเชียงใหม่. 2556. [Online]. Available : http://archive.lib.cmu.ac.th/full/T/2556/chem40756pp_ch1.pdf

[10] S. K. Hoekman, A. Broch, C. Robbins, E. Ceniceros, and M. Natarajan. **"Review of biodiesel composition, properties, and specifications"** Renewable and Sustainable Energy Reviews, vol. 16, no. 1, pp. 143–169, Jan. 2012.

[11] ตติยา คำทิพย์. 2555. **"ศักยภาพของน้ำมันเมล็ดมะเคาะในการเป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์แบบจุดระเบิดด้วยการอัด"** โครงงานพิเศษ วิทยาศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมกระบวนการอาหาร) มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.

[12] J.M. Encinar, J.F. Gonzalez, A. Pardal, and G. Martinez. "Transesterification of rapseed oil with methanol in the presence of various co-solvent" Proceedings Venice 2010, Third International Symposium on Energy from Biomass and Waste, November. 2010.

[13] Rosaura Pena, Rubi Romero, Sandra Luz Martinez, Maria Jesus Ramos, Aldo Martinez, and Reyna Natividad. "**Transesterification of Castor Oil: Effect of Catalyst and Co-Solvent**" Ind. Eng. Chem. Res. 48 (2009) 1186–1189.

[14] Guoqing Guan, Katsuki Kusakabe, Nozomi Sakurai, Kimiko Moriyama. "**Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using acid catalysts in the presence of dimethyl ether**" Fuel 88 (2009) 81–86.

[15] กรทิพย์ บุญศิริเภสัช, ธณัฏฐา เลไธสง และภัทรพงศ์ พงษ์เพียรไพโรจน์. 2553. "การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้ตัวทำละลายร่วมและตัวเร่งปฏิกิริยาแมกนีเซียมออกไซด์ที่ปรับปรุงด้วยด้วยไฮดรอกไซด์ของโลหะแอลคาไลน์" โครงงานพิเศษ วิทยาศาสตรบัณฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง.

[16] Le Tu Thanh, Kenji Okitsu, Yasuhiro Sadanaga, Norimichi Takenaka, Yasuaki Maeda, Hiroshi Bandow. "**A new co-solvent method for the green production of biodiesel fuel – Optimization and practical application**".Fuel 103 (2013) 742-748.

[17] ชฎาพร สุเมธประจักษ์, ภูมิศักดิ์ ภักดีจอหอ และมานิสา กัญจนา. 2554. "**การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยใช้สารประกอบอีเทอร์เป็นตัวทำละลายร่วม**" โครงงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัญฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

[18] สุนทร แสงส่อง, ปาทินันท์ แสงปิ่น และกิตติวัฒน์ วงศ์พิศาล. "**จลนศาสตร์และการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยการเติมตัวทำละลายร่วม**" วารสารวิชาการพระจอมเกล้าพระนครเหนือ 24 (2014) 178-188.

[19] Ian M. Smallwood. **Handbook of organic solvent properties.** [online] Available;file:///D:/GoogleChrome/Handbook%20of%20organic%20solvent%20properties.pdf

[20] กษิดิศ นิลรัตน์, ณัฐธิดา รัตนกำเนิด และณิชยา พลอยนุช. 2553. "**การใช้โลหะแอลคาไลน์บนแคลเซียมออกไซด์และแมกนีเซียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล**" โครงงานพิเศษวิทยาศาสตร์บัญฑิต (เคมีอุตสาหกรรม) สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

[21] Georgogianni KG, Kontominas MG, Pomonis PJ, Avlonitis D, Gergis V. "**Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel**". Fuel Process Technol 2008;89:503–9.

[22] Melero JA, Iglesias J, Morales G. "**Heterogeneous acid catalysts for biodiesel production: current status and future challenges**". Green Chem 2009;11:1285–308.

[23] Thanh LT, Okitsu K, Boi LV, Maeda Y. "**Catalytic technologies for biodiesel fuel production and utilization of glycerol: a review**". Catalysts 2012;2:191–222.

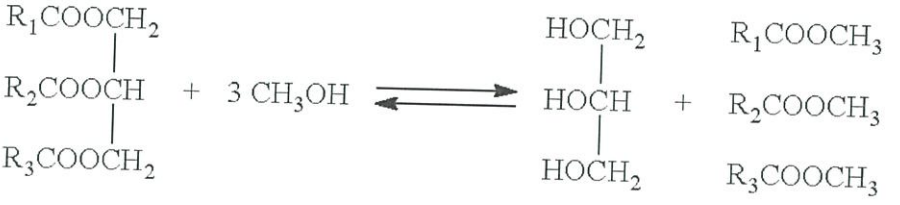
[24] https://sites.google.com/site/topengpjack/reiyn-khemi-xxnlin/sarprakxb-hidorkharbxn/prapheth-khxng-sar-xinthriy/xae-ldihid-laea-khi-ton-aldehyde-and-ketone

[25] http://www.kr.ac.th/tech/detchm48/b04.html

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก.

1. การคำนวณหาร้อยละของเมทิลเอสเทอร์โดยน้ำหนัก



Triglyceride + 3Methanol ⇌ Glycerol + Methyl Ester

จากสมการแสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่น จะต้องใช้ 3 โมลของเมทานอลทำปฏิกิริยากับ 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ เพื่อให้ได้เมทิลเอสเทอร์ 1 โมลและกลีเซอรอล 1 โมล ดังนั้นร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ (%yield) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ (ก-1)

$$\text{ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ (\%yield)} = \frac{\text{โมลของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้}}{\text{โมลของเมทิลเอสเทอร์ตามทฤษฎี}} \times 100 \qquad \text{(ก-1)}$$

<u>ตัวอย่างการคำนวณ</u> ที่สภาวะในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ ใช้น้ำมันพืช 25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชเท่ากับ 8:1 ใช้ตัวทำละลายร่วม DiPE อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาKOH 0.5%โดยน้ำหนัก เวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที พบว่าน้ำหนักของชั้นเมทิลเอสเทอร์มีค่าเท่ากับ 22.52 กรัม

โมลของเมทิลเอสเทอร์ตามทฤษฎีและที่สังเคราะห์ได้หาได้จาก

โมลของเมทิลเอสเทอร์ = น้ำหนักที่ชั่งได้/น้ำหนักมวลโมเลกุล

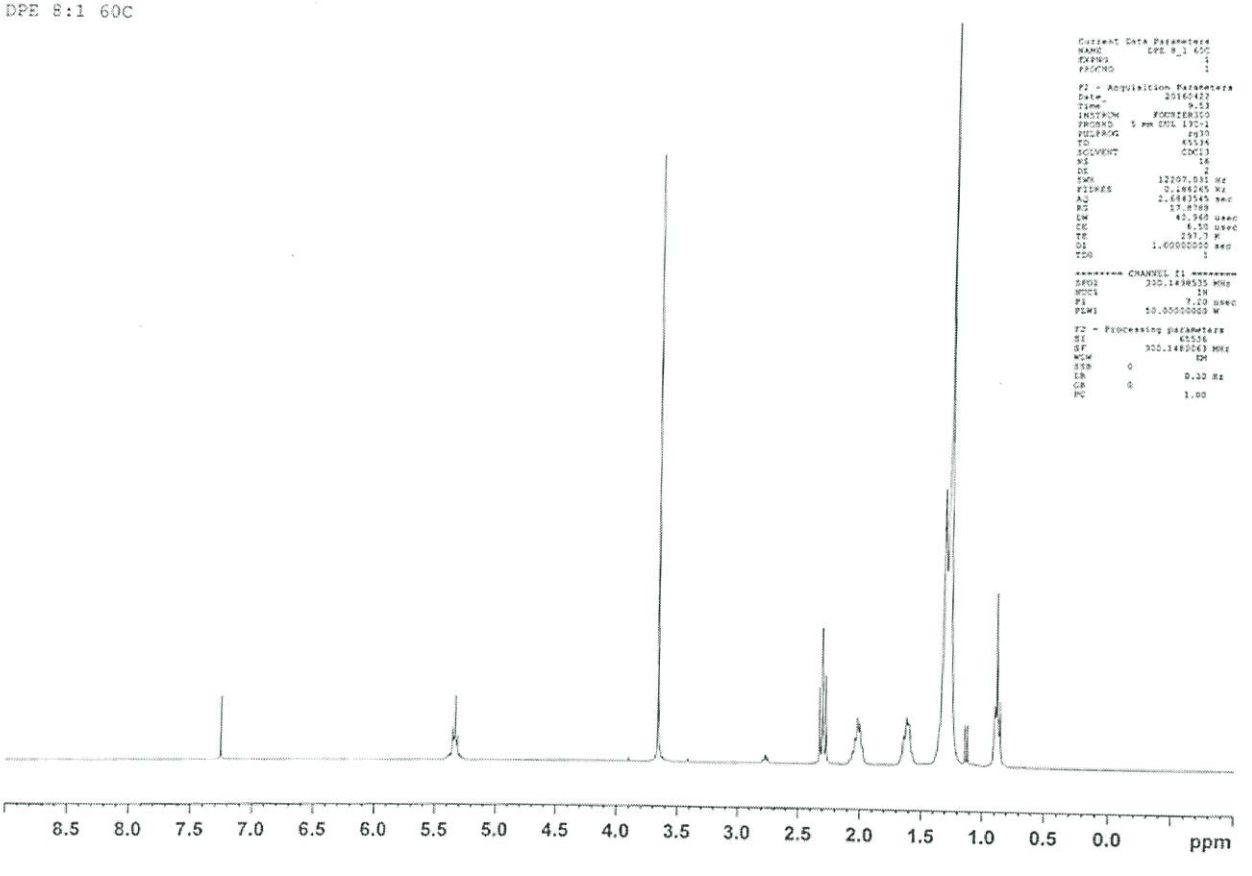
โมลของเมทิลเอสเทอร์ตามทฤษฎี = (25/850.25) x 3 = 0.088

โมลของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ = (22.52/284.17) = 0.079

ดังนั้น ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ (%yield) = (0.079/0.088)x100 = 89.77

2. การคำนวณหาร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ (%methyl ester) จากไฮโครเจนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม (H^1-NMR)

<u>ตัวอย่างการคำนวณ</u> ที่สภาวะในการสังเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ ใช้น้ำมันพืช 25 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชเท่ากับ 8:1 ใช้ตัวทำละลายร่วม DiPE อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาKOH 0.5%โดยน้ำหนัก เวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที การคำนวณหาร้อยละเมทิลเอสเทอร์สามารถหาได้จากไฮโดรเจนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกตรัม (H^1-NMR) ในรูปที่ ก.1 และสมการที่ (ก-2)



รูปที่ ก.1 สเปกตรัมของเมทิลเอสเทอร์จากเครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรโฟโตมิเตอร์

$$C = 100 \times \frac{2A_{ME}}{3A_{CH2}} \qquad \text{(ก-2)}$$

กำหนด C = ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

A_{ME} = พื้นที่จากการอินทิเกรตใต้กราฟของ methoxy protons

A_{CH2} = พื้นที่จากการอินทิเกรตใต้กราฟของ α-methelene protons

ดังนั้น ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ $C = 100 \times \frac{2(3.00)}{3(2.22)}$

$= 90.09$

ภาคผนวก ข.

ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมกันเป็นเนื้อเดียว

ตาราง ข.1 ปริมาณตัวทำละลายร่วมที่ทำให้น้ำมันและเมทานอลรวมกันเป็นเนื้อเดียว

ตัวทำละลายร่วม	อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน	ปริมาณน้ำมันวัตถุดิบ (g)	ปริมาณเมทานอล (g)	ปริมาตรตัวทำละลายร่วม (ml)	ปริมาณตัวทำละลายร่วม (g)
THF	6:1	25	5.76	11.00	9.75
	8:1		7.68	13.50	11.96
	10:1		9.59	14.50	12.85
	12:1		11.52	19.00	16.83
DiPE	6:1	25	5.76	13.00	9.43
	8:1		7.68	16.50	11.96
	10:1		9.59	19.50	14.14
	12:1		11.52	23.00	16.68
MEK	6:1	25	5.76	13.50	10.87
	8:1		7.68	17.50	14.09
	10:1		9.59	20.50	16.50
	12:1		11.52	24.50	19.72
BTD	6:1	25	5.76	8.00	6.41
	8:1		7.68	11.50	9.22
	10:1		9.59	14.00	11.22
	12:1		11.52	17.00	13.63