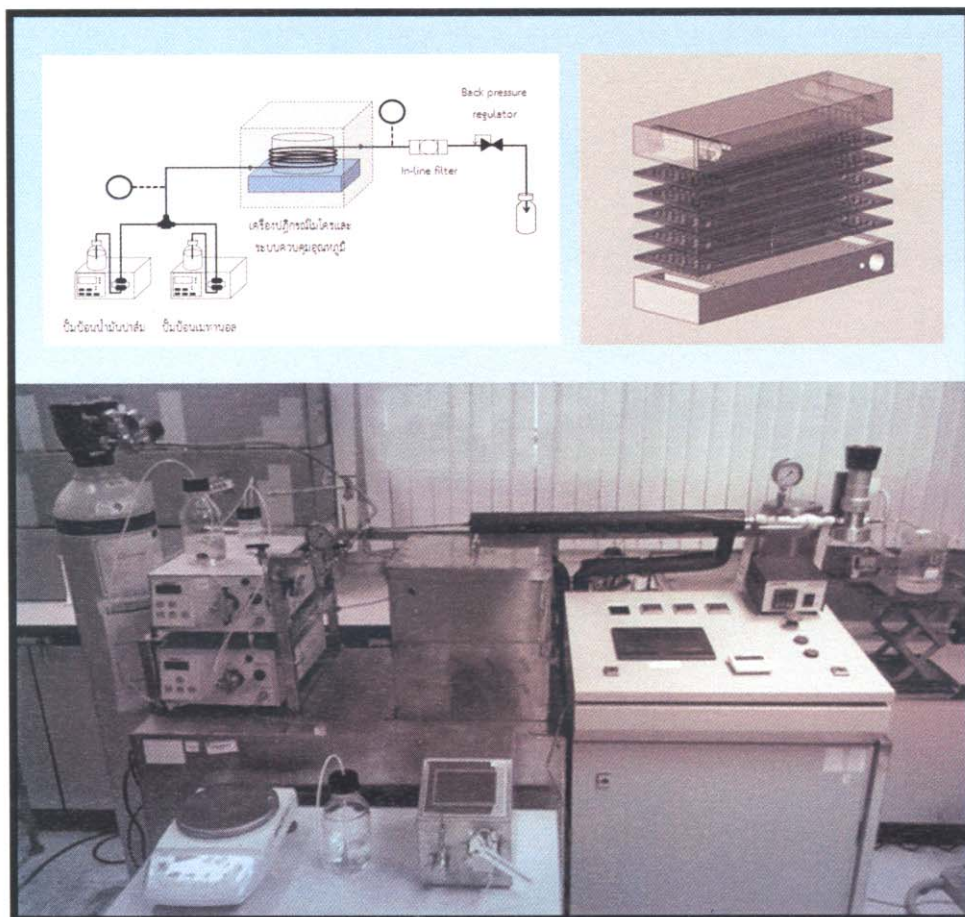




โครงการวิจัยที่ ภ.56-09/ย.3/รายงานฉบับที่ 1 (ฉบับสมบูรณ์)

การพัฒนาอุปกรณ์สมรรถนะสูงสำหรับ ผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา



สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย
กระทรวงวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย

โครงการวิจัยที่ ภ.56-09

การพัฒนาปฏิกรณ์สมรรถนะสูงสำหรับผลิตเชื้อเพลิงสังเคราะห์จากชีวมวล

โครงการย่อยที่ 3

การพัฒนาปฏิกรณ์สมรรถนะสูงสำหรับผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา

รายงานฉบับที่ 1 (ฉบับสมบูรณ์)

การพัฒนาปฏิกรณ์สมรรถนะสูงสำหรับผลิตไบโอดีเซล
แบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา

โดย

ลลิตา อัดนโถ

ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

วันชนะ สีสฤก

จิราพัชร คำพิเดช

ยุทธนา ฐานมงคล

วีรชัย สุนทรรังสรรค์

นันทนา สูตรเชี่ยวชาญ

อภิชาติ จันสด

ปิยนันท์ ศรีศิริ

อมรรัตน์ สื่อมโนธรรม

บรรณาธิการ

ศิระ ศิลานนท์

บุญเรียม น้อยชุมแพ

ศิริสุข ศรีสุข

วว., ปทุมธานี 2559

สงวนลิขสิทธิ์

รายงานฉบับนี้ได้รับการอนุมัติให้พิมพ์โดย
ผู้ว่าการสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย



(นางลักขมี ปลั่งแสงมาศ)
ผู้ว่าการ

กิตติกรรมประกาศ

คณะผู้วิจัยขอขอบคุณคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัยในครั้งนี้

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
สารบัญตาราง	ค
สารบัญรูป	ง
ABSTRACT	1
บทคัดย่อ	2
1. บทนำ	4
2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ	25
3. ผลการวิจัยและวิจารณ์	32
4. สรุปผลการวิจัย	55
5. แนวทางการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์	57
6. ข้อเสนอแนะ	59
7. เอกสารอ้างอิง	60
ภาคผนวก	63

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 1.	อุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารชนิดต่างๆ	10
ตารางที่ 2.	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลที่ภาวะเหนือจุดวิกฤต	16
ตารางที่ 3.	อุณหภูมิวิกฤต และความดันวิกฤตสำหรับสารละลายผสมระหว่างเมทานอลและน้ำมันมะพร้าวดิบ คำนวณด้วยวิธีการ Group contribution	17
ตารางที่ 4.	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทิลเอซีเทตที่ภาวะเหนือวิกฤต	21
ตารางที่ 5.	สถานะที่ใช้ในการทดลองการผลิตไบโอดีเซล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากน้ำมันปาล์ม และเมทานอล ที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร	28
ตารางที่ 6.	สถานะที่ใช้ในการทดลองการผลิตไบโอดีเซล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เกิดกลีเซอรอล จากน้ำมันปาล์มและเอทิลเอซีเทต ที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร	29
ตารางที่ 7.	สถานะที่ใช้ในการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	31
ตารางที่ 8.	เปรียบเทียบประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนและเครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบต่อเนื่อง สำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	54
ตารางที่ 9.	กลุ่มเป้าหมาย หน่วยงานที่เกี่ยวข้องกับการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ รูปแบบการนำไปใช้ประโยชน์ ผลลัพธ์และผลกระทบที่คาดว่าจะเกิดขึ้น	58

สารบัญรูป

		หน้า
รูปที่ 1.	ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน.	7
รูปที่ 2.	กลไกของการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน.	7
รูปที่ 3.	ปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชัน	8
รูปที่ 4.	กลไกของการเกิดปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชัน	9
รูปที่ 5.	แผนภาพอุณหภูมิและความดันของของไหลในภาวะเหนือจุดวิกฤต	9
รูปที่ 6.	กระบวนการผลิตไบโอดีเซล	10
รูปที่ 7.	เปรียบเทียบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) และแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤติ (ข)	13
รูปที่ 8.	การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันและน้ำปนเปื้อนด้วยเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤต	18
รูปที่ 9.	เครื่องปฏิกรณ์ไมโคร	20
รูปที่ 10.	การถ่ายเทความร้อนและถ่ายเทมวลสารในเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร	20
รูปที่ 11.	เปรียบเทียบวิธีการขยายกำลังการผลิตด้วยวิธี Scale-up ในเครื่องปฏิกรณ์แบบทั่วไป และวิธีการ Numbering up สำหรับเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร	23
รูปที่ 12.	เครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบแผ่นเรียบเรียงซ้อนกัน	24
รูปที่ 13.	เครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบท่อกลาง	24
รูปที่ 14.	แผนภาพเครื่องปฏิกรณ์สมรรถนะสูงสำหรับผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา	26
รูปที่ 15.	ชุดเครื่องปฏิกรณ์สมรรถนะสูงสำหรับผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา	27
รูปที่ 16.	องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ค่า Time-on-stream ต่างๆ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 นาที และความดัน 200 บาร์	33

สารบัญรูป (ต่อ)

		หน้า
รูปที่ 17.	ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบใน ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และความดัน 200 บาร์	33
รูปที่ 18.	ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบใน ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และความดัน 200 บาร์	35
รูปที่ 19.	ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบใน ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และความดัน 200 บาร์	35
รูปที่ 20.	ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีต่อค่าการ เปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อ น้ำมันปาล์ม 40:1 และความดัน 200 บาร์	36
รูปที่ 21.	ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีต่อปริมาณเมทิลเอส เทอร์ในไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 และความดัน 200 บาร์	38
รูปที่ 22.	ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีต่อปริมาณผลได้ ของเมทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 และความดัน 200 บาร์	38
รูปที่ 23.	ลักษณะของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล	39
รูปที่ 24.	ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ที่มีต่อค่าการ เปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที และความดัน 200 บาร์	40
รูปที่ 25.	ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ที่มีต่อปริมาณ ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ระยะเวลาใน การทำปฏิกิริยา 5 นาที และความดัน 200 บาร์	40

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 26. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที และความดัน 200 บาร์	41
รูปที่ 27. ผลของความดันที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ และร้อยละของผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และระยะเวลา 1 นาที	42
รูปที่ 28. ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 ความดัน 200 บาร์ และอุณหภูมิ 330-370 องศาเซลเซียส	44
รูปที่ 29. ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงไตรกลีเซอไรด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 และ ความดัน 200 บาร์	45
รูปที่ 30. ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละของผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAEE) และผลได้ของไบโอดีเซล (BDF) ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 และความดัน 200 บาร์	47
รูปที่ 31. ผลของความดันที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ ร้อยละของผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และผลได้ของไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที	48
รูปที่ 32. ผลของการเติมกรดแอสีติก และน้ำที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงไตรกลีเซอไรด์ ร้อยละของผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และผลได้ของไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 อุณหภูมิ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที และความดัน 200 บาร์	50

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 33. ผลของการเติมสารเติมแต่งและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงไตรกลีเซอไรด์ ร้อยละของผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและผลได้ของไปโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และความดัน 200 บาร์	51
รูปที่ 34. ปฏิกิริยา Acidolysis ระหว่างกรดแอซีติกและไตรกลีเซอไรด์	52
รูปที่ 35. ปฏิกิริยา Hydrolysis ระหว่างน้ำและไตรกลีเซอไรด์	52

DEVELOPMENT OF HIGH PERFORMANCE REACTOR FOR PRODUCING NON-CATALYTIC BIODIESEL

Lalita Attanatho, Wirachai Soontornrangson, Prasert Reubroycharoen,
Nanthana Sootchiewcharn, Wanchana Seesuthog, Apichat Junsod, Chiraphat
Kumpidet, Piyanan Sreesiri, Yoothana Thanmongkhon and
Amornrat Suemanotham

ABSTRACT

Non-catalytic biodiesel production by transesterification of palm oil with supercritical methanol and non-catalytic glycerol free biodiesel production by interesterification of palm oil with supercritical ethyl acetate in continuous microreactor were investigated in this study. The influence of operating parameters, including reaction temperature (330-400 °C), pressure (100-200 bar), reaction time (0.5-56 min) and molar ratio of solvent (methanol or ethyl acetate) to oil (30:1-50:1) on triglyceride conversion and biodiesel yield were evaluated. The experimental results showed that the increasing of reaction temperature, reaction time, pressure and molar ratio of solvent to oil had positive effect on triglyceride conversion, alkyl ester yield and biodiesel yield. However, the thermal decomposition of alkyl ester, which led to the decreasing of alkyl ester yield, was observed at high temperature and long reaction time. Moreover, the addition of 10 wt% of additive (i.e. water, acetic acid and acetic acid aqueous solution) considerably improved the performance of interesterification of palm oil with supercritical ethyl acetate.

The optimum condition for non-catalytic biodiesel production by transesterification of palm oil with supercritical methanol in continuous microreactor was 350 °C, 40:1 methanol to oil molar ratio, 200 bar and 5 min, which gave 98.7% triglyceride conversion, 96.5% fatty acid methyl ester (FAME) content and 93% FAME yield. For non-catalytic glycerol free biodiesel production by interesterification of palm oil with supercritical ethyl acetate in continuous microreactor, 99.6% triglyceride conversion, 70% fatty acid ethyl ester (FAEE) yield and 88.3 % biodiesel (FAEE+Triacetine) yield were obtained when using 10 wt% of aqueous acetic acid (25 wt% concentration) at 350 °C, 50:1 ethyl acetate to oil molar ratio, 200 bar and 20 min.

การพัฒนาปฏิกรณ์สมรรถนะสูงสำหรับผลิตไบโอดีเซล แบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา

ลลิตา อัดโนโถ¹, วีรชัย สุนทรรังสรรค์¹, ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ², นันทนา สุตรเชี่ยวชาญ²,
วันชนะ สีสรุก¹, อภิชาติ จันสดี¹, จิราพัชร คำพิเศษ¹, ปิยนันท์ ศรีศิริ¹, ยุทธนา ฐานมงคล¹ และ
อมรรัตน์ ส้อมโนธรรม¹

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ด้วยปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล และการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เกิดกลีเซอรอล ด้วยปฏิกริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่สภาวะเหนือวิกฤตของเอทิลแอซีเตต ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโครซึ่งดำเนินงานแบบต่อเนื่อง โดยศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ ปริมาณผลได้ของเอสเทอร์ของกรดไขมัน และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ ตัวแปรที่ทำการศึกษาประกอบด้วยอุณหภูมิ (330-400 องศาเซลเซียส), ความดัน (100-200 บาร์), ระยะเวลาในการทำปฏิกริยา (0.5-56 นาที) และอัตราส่วนโดยโมลของสารละลาย (เมทานอล หรือเอทิลแอซีเตต) ต่อน้ำมันพืช (30:1-50:1) ผลจากการทดลอง พบว่า การเพิ่มอุณหภูมิ ระยะเวลาในการทำปฏิกริยา ความดันและอัตราส่วนโดยโมลของสารละลายต่อน้ำมันพืช ทำให้ค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ ปริมาณผลได้ของเอสเทอร์ของกรดไขมัน และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลสูงขึ้น. อย่างไรก็ตาม การใช้อุณหภูมิและระยะเวลาที่สูงเกินไป ทำให้เอสเทอร์ของกรดไขมันเกิดการสลายตัวทางความร้อน และส่งผลให้ปริมาณผลได้ของเอสเทอร์ของกรดไขมันลดลง. นอกจากนี้ ยังพบว่า การใช้ น้ำ, กรดแอซีติก และน้ำผสมกรดแอซีติก เป็นสารเติมแต่งในปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม สำหรับการผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤตของเอทิลแอซีเตต ทำให้ค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ ผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และผลได้ของไบโอดีเซล (เอทิลเอสเทอร์และไตรแอซีติน) มีค่าสูงขึ้น.

¹ ฝ่ายเทคโนโลยีพลังงาน, สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.)

² คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครในการทดลองนี้ คือ อุณหภูมิที่ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 ความดัน 200 บาร์ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที โดยได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ เท่ากับร้อยละ 98.7 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลร้อยละ 96.5 และปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ ร้อยละ 93 โดยน้ำหนัก ในขณะที่ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และไม่เกิดกลีเซอรอล ที่ภาวะเหนือวิกฤตของเอทิลแอสีเทตในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครในการทดลองนี้ คือ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 ความดัน 200 บาร์ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที โดยเติมน้ำผสมกรดแอสิติกร้อยละ 25 เป็นสารเติมแต่งในสารตั้งต้นที่ปริมาณร้อยละ 10 ของน้ำมันปาล์ม ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์เท่ากับร้อยละ 99.6 ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เท่ากับร้อยละ 70 และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 88.3.

1. บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำวิจัย

จากการที่ปริมาณการใช้และราคาน้ำมันปิโตรเลียมสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง จึงมีความจำเป็นที่จะต้องพัฒนาแหล่งพลังงานทดแทนอื่นๆ เพื่อทดแทนการนำเข้าน้ำมันจากต่างประเทศ และเพื่อให้สอดคล้องกับแผนพลังงานทดแทนและพลังงานทางเลือก 10 ปี ที่วางเป้าหมายเพิ่มสัดส่วนการใช้พลังงานทดแทนให้เป็นร้อยละ 25 ของการใช้พลังงานขั้นสุดท้ายของประเทศในปี พ.ศ. 2565 (แผนพัฒนาพลังงานทดแทน พ.ศ. 2551-2565) ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกชนิดหนึ่งได้รับความสนใจในปัจจุบัน ไบโอดีเซลหรือเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid alkyl ester) ผลิตได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ด้วยกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน (Transesterification) ระหว่างแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอลหรือเอทานอล และไตรกลีเซอไรด์ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ ไบโอดีเซลเป็นพลังงานที่สามารถใช้ทดแทนการใช้น้ำมันดีเซล เนื่องจากมีคุณสมบัติที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล จึงสามารถนำมาผสมกับน้ำมันดีเซลเพื่อใช้ในเครื่องยนต์ได้ โดยไม่จำเป็นต้องมีการดัดแปลงเครื่องยนต์.

กระบวนการผลิตไบโอดีเซล สามารถแบ่งออกเป็นสองประเภท ได้แก่ การผลิตไบโอดีเซลแบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และการผลิตไบโอดีเซลแบบที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยกระบวนการที่นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมในปัจจุบัน ได้แก่ กระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเนื้อเดียว (Homogeneous catalyst) เนื่องจากสามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วและใช้สภาวะในการทำปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง. อย่างไรก็ตามกระบวนการดังกล่าวไม่เหมาะสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบที่มีคุณภาพต่ำ เช่น น้ำมันพืชหรือน้ำมันพืชใช้แล้วที่มีค่าความเป็นกรดสูงและมีปริมาณน้ำสูง เนื่องจากกรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยาข้างเคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสแบบเนื้อเดียวเกิดเป็นสบู่ ทำให้ไบโอดีเซลแยกตัวจากกลีเซอรอล ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ร่วมจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันได้ลำบาก ส่งผลให้มีการสูญเสียไบโอดีเซลและทำให้ปริมาณผลได้ (Yield) ของไบโอดีเซลลดลง นอกจากนี้ กระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว จะต้องมีขั้นตอนการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ด้วยกระบวนการล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำ ซึ่งนอกจากจะเป็นการเพิ่มขั้นตอนในกระบวนการผลิตแล้ว ยังทำให้มีน้ำเสียเกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลอีกด้วย (เจนวนิชปัญญากุลและอัฒโน 2549).

ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชและเมทานอล ที่ใช้ในระดับอุตสาหกรรมในปัจจุบัน จะมีกลีเซอรอลซึ่งเป็นผลพลอยได้ของปฏิกิริยาเกิดขึ้น ซึ่งกลีเซอรอลดังกล่าวจะต้องนำไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ก่อนที่จะมีการนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่นๆ ต่อไป. อย่างไรก็ตาม จากการที่ภาครัฐมีนโยบายส่งเสริมการใช้ไบโอดีเซล โดยมีเป้าหมายให้มีการใช้ไบโอดีเซลวันละ 7.2 ล้านลิตรภายในปี พ.ศ. 2565 ซึ่งจะทำให้มีการผลิตไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น ส่งผลให้ปริมาณกลีเซอรอลมีปริมาณเพิ่มขึ้น และอาจจะทำให้มีปัญหาปริมาณกลีเซอรอลล้นตลาดในอนาคตได้ ที่ผ่านมามีงานวิจัยที่ทำการศึกษาระบบการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Interesterification) ระหว่างน้ำมันพืชและคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ (Carboxylate ester) เช่น เมทิลแอสซิเตต และเอทิลแอสซิเตต ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซลและไตรแอสตินเป็นผลพลอยได้แทนที่กลีเซอรอล โดยไตรแอสตินนั้นสามารถละลายอยู่ในไบโอดีเซล และสามารถใช้เป็นสารเติมแต่งในไบโอดีเซลได้ เนื่องจากกระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ไม่มีกลีเซอรอลเป็นผลพลอยได้ในปฏิกิริยา จึงช่วยลดขั้นตอนในการแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซล ส่งผลให้การดำเนินการผลิตทำได้ง่ายและรวดเร็วขึ้น.

ในช่วงที่ผ่านมาได้มีความสนใจในการพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical) ของแอลกอฮอล์และคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ เนื่องจากกระบวนการดังกล่าวมีข้อดีที่สามารถใช้วัตถุดิบที่มีความหลากหลาย โดยที่ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชและปริมาณน้ำไม่มีผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการผลิต ไม่มีการสูญเสียไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ ลดขั้นตอนในกระบวนการผลิต และลดปริมาณน้ำเสียจากกระบวนการผลิต. อย่างไรก็ตาม การที่จะให้ได้ผลผลิตไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์สูงด้วยกระบวนการดังกล่าวจะต้องใช้อัตราส่วนของแอลกอฮอล์หรือคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ต่อน้ำมันพืชในการทำปฏิกิริยาสูง ความดันสูงและอุณหภูมิสูง ซึ่งส่งผลถึงต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซล (He *et al.* 2007; Saka kusdiana 2001; Wolfgang Volker and Holger 2000) ดังนั้น การจะพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤตให้ไปสู่ระดับการผลิตในเชิงพาณิชย์ จึงยังต้องการงานวิจัยในการหาภาวะที่เหมาะสมในการผลิตโดยใช้อัตราส่วนของแอลกอฮอล์หรือคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ต่อน้ำมันพืชระยะเวลาในการดำเนินการและพลังงานที่ใช้ในกระบวนการผลิตที่ลดน้อยลง.

ในปัจจุบัน งานวิจัยด้านเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลด้วยของไหลสภาวะเหนือวิกฤต รวมถึงงานวิจัยทางด้านการประยุกต์ใช้ไมโครเทคโนโลยี (microtechnology) ในการผลิตไบโอดีเซล ยังเป็นงานวิจัยที่ใหม่และมีข้อมูลการวิจัยไม่มากนักในประเทศไทย งานวิจัยนี้จึงสนใจการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤต

ของแอลกอฮอล์และคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร (Microreactor) ซึ่งเป็นเครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร การที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางของเครื่องปฏิกรณ์มีขนาดเล็ก ทำให้ระยะในการถ่ายเทมวลสารและถ่ายเทความร้อนลดน้อยลง ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการถ่ายเทมวลสารและการถ่ายเทความร้อนสูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบทั่วไป (Wolfgang Volker and Holger 2000) โดยงานวิจัยนี้จะเน้นที่การศึกษาผลของตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride conversion) และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ (Biodiesel yield) จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะเหนือวิกฤตในเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร งานวิจัยนี้ถือเป็นทางเลือกหนึ่งสำหรับแก้ปัญหาและขีดจำกัดของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบดั้งเดิม นับเป็นการสนับสนุนแผนยุทธศาสตร์พลังงาน และแผนยุทธศาสตร์การวิจัยของประเทศ.

1.2 วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะเหนือวิกฤตของแอลกอฮอล์ และสภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร.

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1.3.1 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ในการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากน้ำมันปาล์มและเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร.

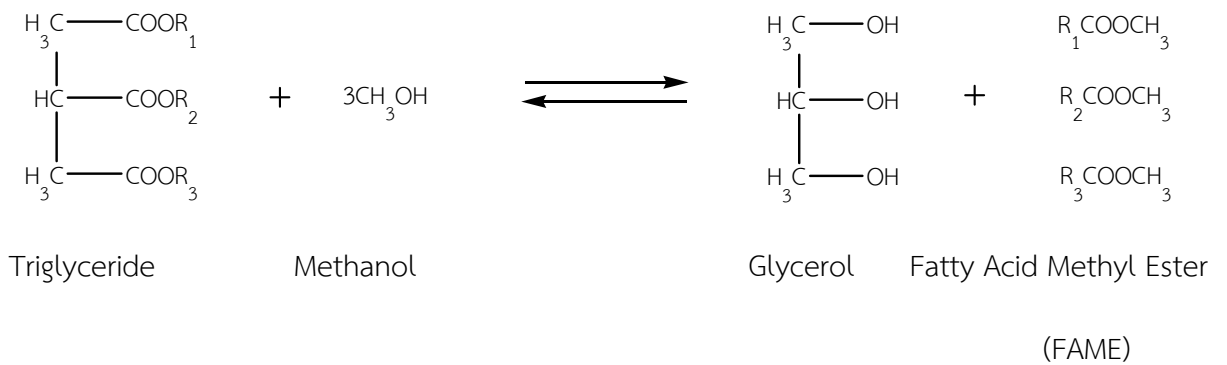
1.3.2 ศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ในการผลิตไบโอดีเซล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เกิดกลีเซอรอลจากน้ำมันปาล์ม และเอทิลแอลกอฮอล์ ที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร.

1.4 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

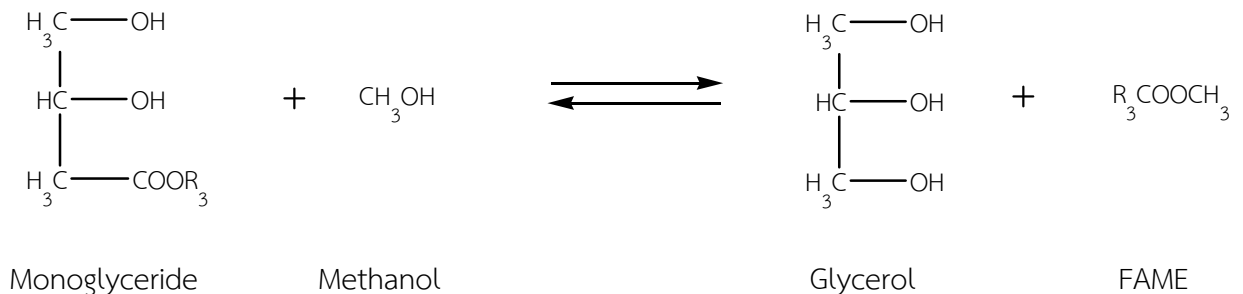
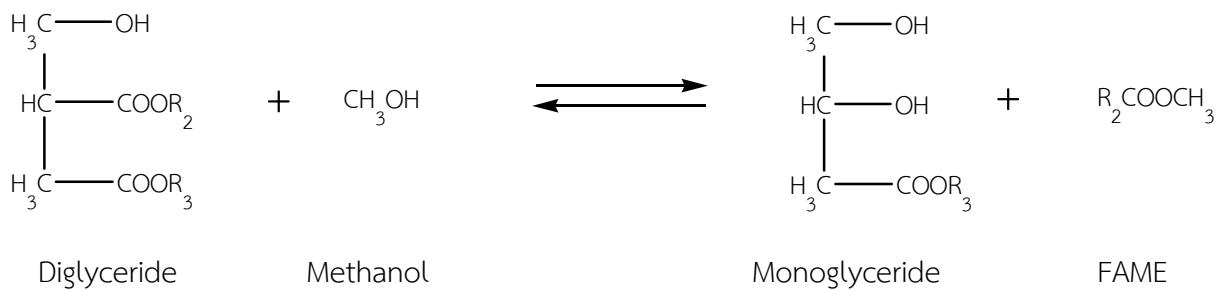
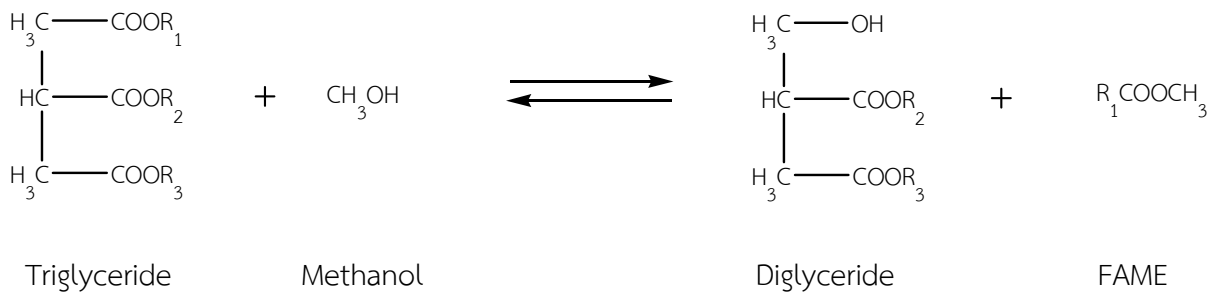
1.4.1 ปฏิกิริยาที่เกี่ยวข้องในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.4.1.1 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันพืช และแอลกอฮอล์ เพื่อเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ให้กลายเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน หรือที่เรียกโดยทั่วไปว่าไบโอดีเซล แอลกอฮอล์ที่นิยมใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ได้แก่ เมทานอลและเอทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ได้แก่ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสแบบเนื้อเดียว เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ นอกจากไบโอดีเซลที่เป็นผลิตภัณฑ์หลักของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันแล้ว กลีเซอรอลยังเป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 1 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อย 3 ขั้นตอน โดยกลไกของการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ดังแสดงในรูปที่ 2.



รูปที่ 1. ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน.



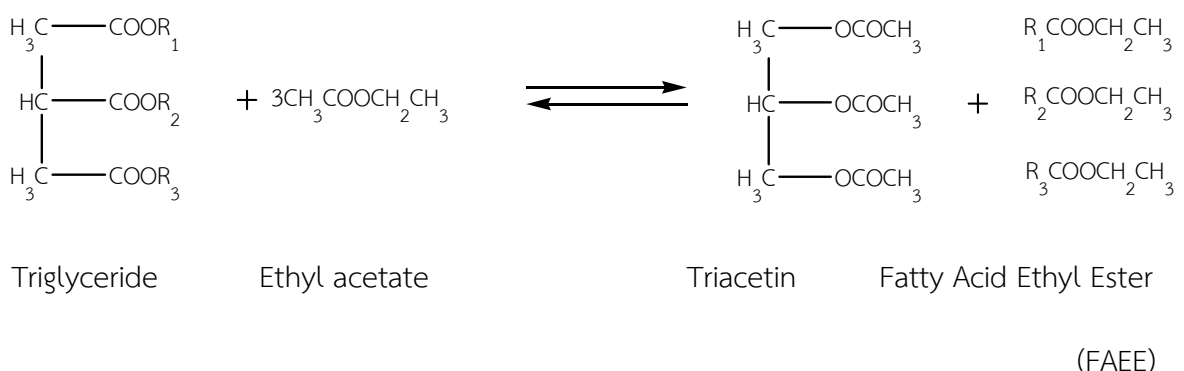
รูปที่ 2. กลไกของการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน.

1.4.1.2 ปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชัน

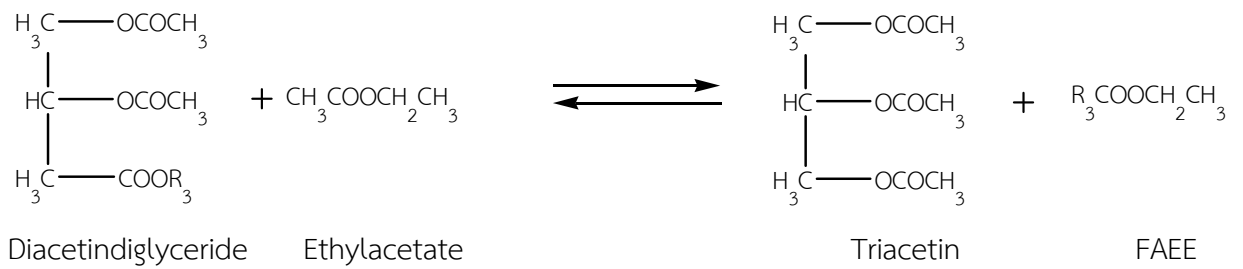
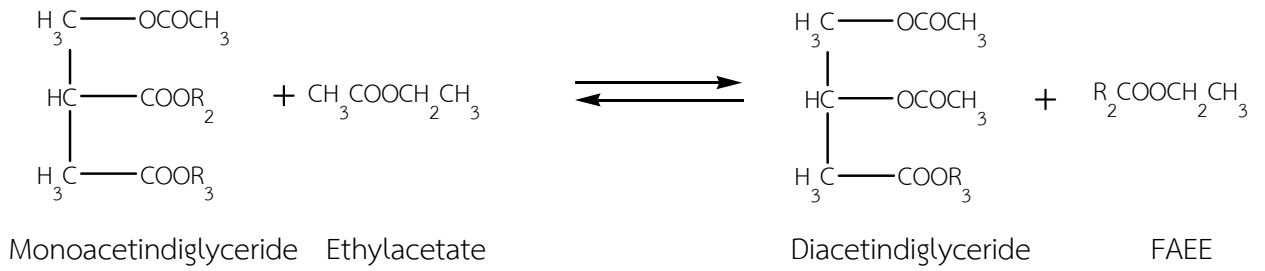
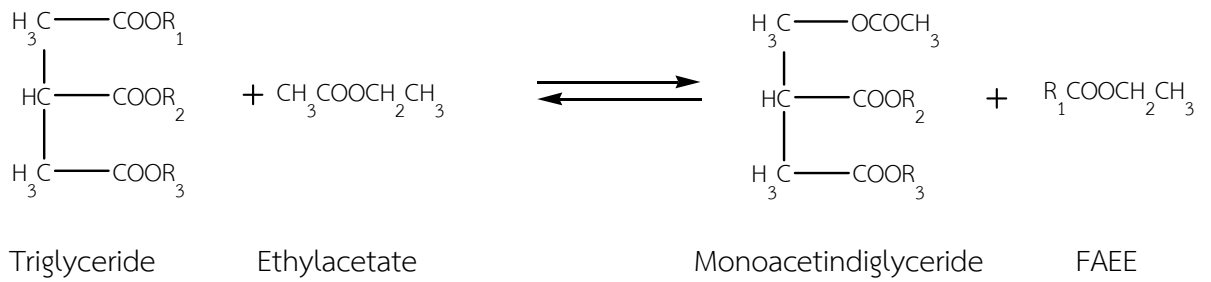
ปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชันเป็นการทำปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชกับคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ เช่น เมทิลแอสีเตตหรือเอทิลแอสีเตต แทนการใช้แอลกอฮอล์ ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซลและไตรแอสิตินเป็นผลพลอยได้ที่มีมูลค่าสูงกว่ากลีเซอรอล โดยไตรแอสิตินสามารถละลายอยู่ในไบโอดีเซล และสามารถใช้เป็นสารเติมแต่งในไบโอดีเซลได้ การทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล และคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ 3 โมล จะได้ผลิตภัณฑ์เป็น เอสเทอร์ของกรดไขมันหรือไบโอดีเซล 3 โมล และไตรแอสิติน 1 โมล ดังแสดงในรูปที่ 3 ซึ่งทำให้ผลิตภัณฑ์เชื้อเพลิงชีวภาพที่ได้มีปริมาณขององค์ประกอบไบโอดีเซลอยู่ร้อยละ 80 โดยน้ำหนัก และมีไตรแอสิตินเป็นสารเติมแต่งอยู่ในปริมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนัก ปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อย 3 ขั้นตอน โดยกลไกของการเกิดปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชัน ดังแสดงในรูปที่ 4.

1.4.2 ของไหลที่สภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical fluid)

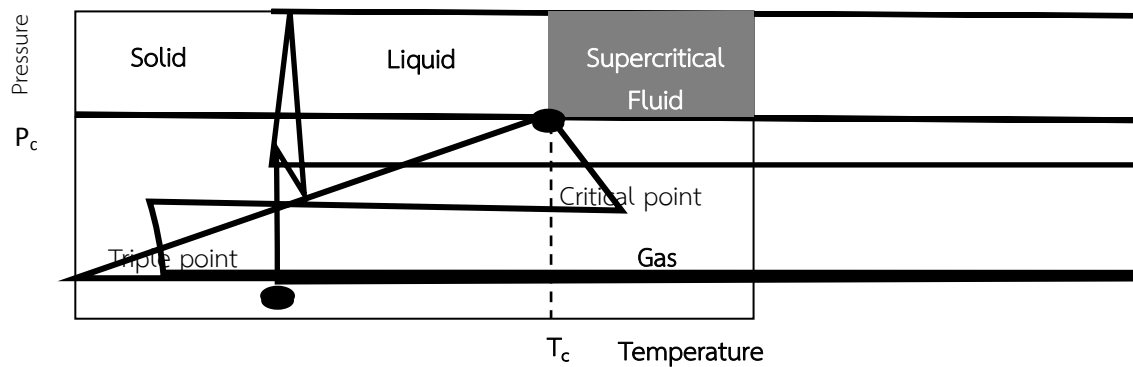
ของไหลที่สภาวะเหนือวิกฤต คือ ของไหลที่อยู่ในสภาวะอุณหภูมิและความดันสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตและความดันวิกฤตของของไหลนั้นๆ โดยสารแต่ละชนิดจะมีอุณหภูมิวิกฤต และความดันวิกฤตที่แตกต่างกัน ดังแสดงในตารางที่ 1 เมทานอลที่สภาวะเหนือวิกฤต คือ เมทานอลที่สภาวะอุณหภูมิมากกว่า 239.6 องศาเซลเซียส และความดันมากกว่า 81 บาร์ ในขณะที่อุณหภูมิวิกฤตของเอทิลแอสีเตตมีค่า 250.3 องศาเซลเซียส และความดันวิกฤต 39 บาร์ ของไหลที่สภาวะเหนือวิกฤตมีคุณสมบัติอยู่ระหว่างแก๊สและของเหลว มีค่าความหนาแน่นใกล้เคียงกับความหนาแน่นของของเหลว ในขณะที่ความหนืดและคุณสมบัติในการแพร่ของสารมีค่าใกล้เคียงกับคุณสมบัติของสารในสถานะแก๊ส (Asnida Mohd and Khudzi 2011).



รูปที่ 3. ปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชัน.



รูปที่ 4. กลไกของการเกิดปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชัน.



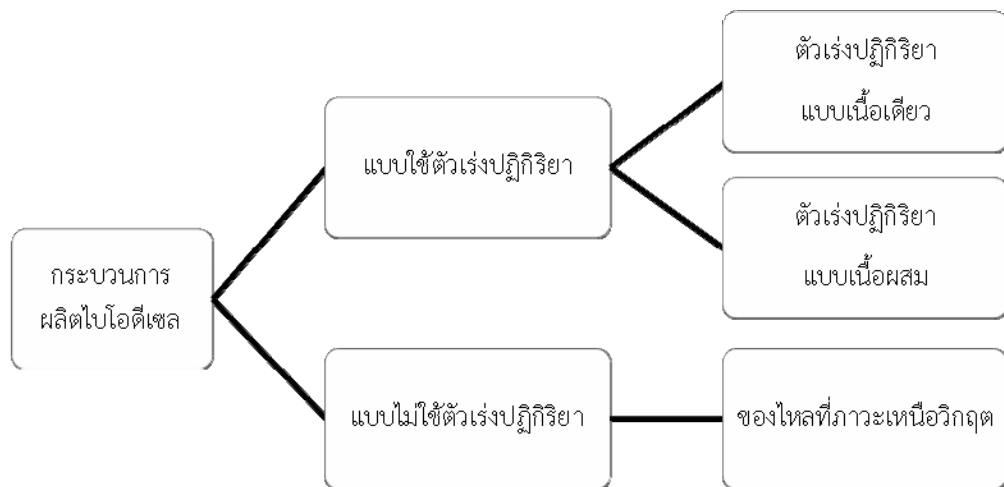
รูปที่ 5. แผนภาพอุณหภูมิและความดันของของไหลในภาวะเหนือจุดวิกฤต.

ตารางที่ 1. อุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารชนิดต่างๆ (Bernal *et al.* 2012)

สาร	อุณหภูมิวิกฤต (องศาเซลเซียส)	ความดันวิกฤต (บาร์)
เมทานอล	239.6	81
เอทานอล	240.9	61.4
น้ำ	374.3	221.2
เมทิลเอซีเทต	233.7	45.3
เอทิลเอซีเทต	250.3	39

1.4.3 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลเป็นกระบวนการในการเปลี่ยนโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืช กับแอลกอฮอล์ สามารถแบ่งประเภทของกระบวนการผลิตออกได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่ (1) กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา และ (2) กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม ดังแสดงในรูปที่ 6 โดยรายละเอียดของกระบวนการผลิตแต่ละประเภทมี ดังนี้:



รูปที่ 6. กระบวนการผลิตไบโอดีเซล.

1.4.3.1 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1. การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมในปัจจุบันเป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลระหว่างน้ำมันพืชและเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสแบบเนื้อเดียว เช่น โซเดียมเมทอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากมีประสิทธิภาพสูงและมีราคาถูก. อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไม่เหมาะสมสำหรับน้ำมันพืชที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง เนื่องจากกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืช จะทำปฏิกิริยา saponification กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติเป็นเบส เกิดเป็นสบู่หรือเกลือของกรดไขมัน ซึ่งส่งผลกระทบต่อความสามารถในการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซลและกลีเซอรอล ทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลน้อยลง ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิตและการจัดเก็บน้ำมัน การผลิตน้ำมันโดยใช้ความร้อนสูง การใช้วัตถุดิบในการผลิตที่ไม่มีคุณภาพ หรือการจัดเก็บที่ไม่เหมาะสม เป็นต้นเหตุให้มีการเพิ่มของปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันได้.

การผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอน ซึ่งประกอบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) ในขั้นตอนแรก และปฏิกิริยารานเอสเทอร์ฟิเคชันในขั้นตอนที่สอง เป็นกระบวนการที่ได้รับความนิยมในกรณีที่น้ำมันพืชที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงกว่าร้อยละ 3-5 โดยน้ำหนัก ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระกับ เมทานอล เพื่อเปลี่ยนรูปกรดไขมันอิสระให้เป็นไบโอดีเซล โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดแบบเนื้อเดียว เช่น กรดซัลฟิวริก.

2. การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเนื้อผสม

ในช่วงที่ผ่านมาได้มีความสนใจในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม (heterogeneous catalyst) เนื่องจากกระบวนการผลิตดังกล่าวสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย จึงสามารถลดขั้นตอนในการผลิต เช่น ขั้นตอนการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียวด้วยการล้างด้วยน้ำ และขั้นตอนการระเหยน้ำออกจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ซึ่งเป็นการลดพลังงานและปริมาณน้ำเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิต กลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิตมีความบริสุทธิ์สูงขึ้น เนื่องจากไม่มีการปนเปื้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว. นอกจากนี้ ยังเป็นการลดต้นทุนการผลิตเนื่องจากสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสมกลับมาใช้ซ้ำได้, อย่างไรก็ตาม การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสมมีข้อเสีย คือ อัตราการทำปฏิกิริยาที่ช้ากว่า เมื่อเทียบกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว เนื่องจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อ

ผสมจะเป็นการทำปฏิกิริยาในสามวัฏภาค ได้แก่ น้ำมันพืช, เมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะของแข็ง ทำให้ต้องใช้สภาวะในการดำเนินการผลิตที่อุณหภูมิสูง, ความดันสูง และใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว.

1.4.3.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

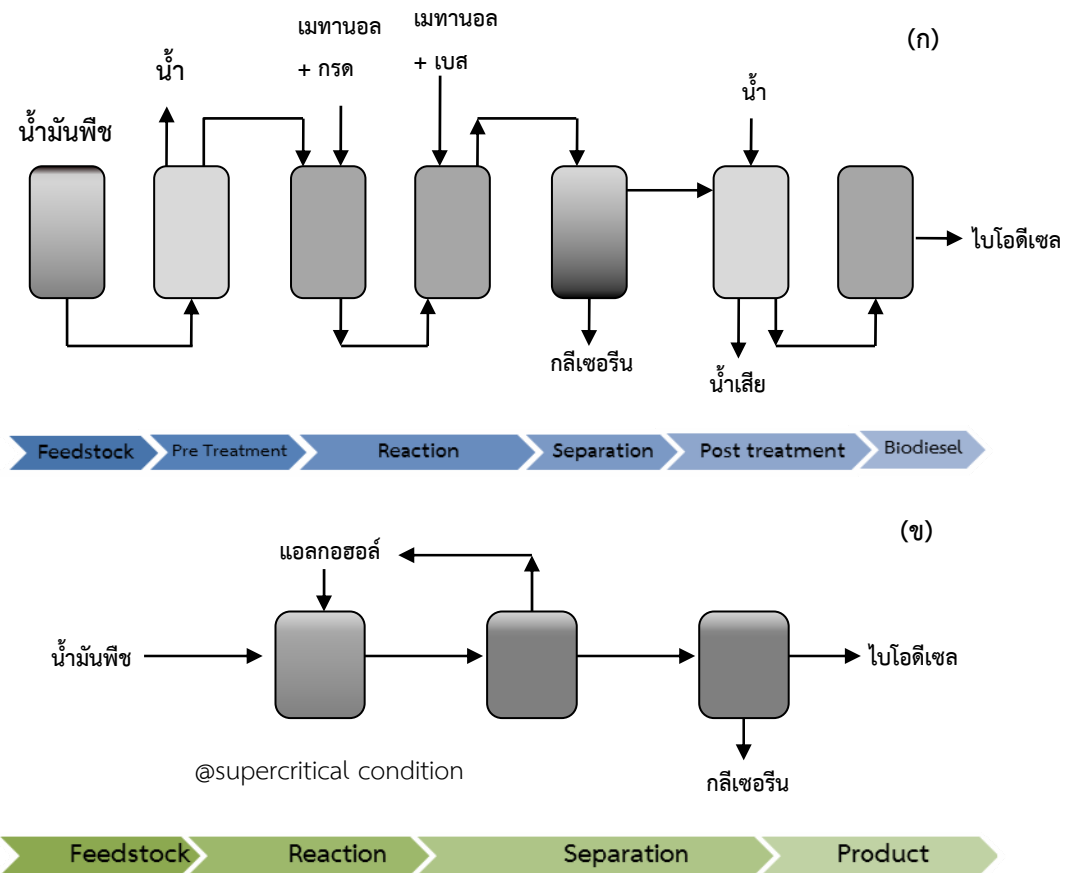
กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤตของ แอลกอฮอล์ แอลกอฮอล์ที่นิยมนำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลโดยทั่วไปนั้น ได้แก่ เมทานอล ซึ่งเมทานอลและน้ำมันพืชจะแยกตัวออกเป็นสองวัฏภาค ซึ่งมีผลต่อความสามารถในการถ่ายเทมวลสารและอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา ที่ภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลนั้น เมทานอลและน้ำมันพืชสามารถรวมตัวเป็นวัฏภาคเดียวกันได้ (Single homogeneous phase) เนื่องจากค่าคงที่ไดอิเล็กทริกของ เมทานอลมีค่าลดลงที่ภาวะดังกล่าว ความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนในเมทานอลมีค่าลดลง ความยาวของคลัสเตอร์ (Cluster) ของเมทานอลมีค่าลดลงเมื่อความหนาแน่นของเมทานอลลดลงที่ภาวะเหนือวิกฤต ส่งผลให้การรวมตัวของเมทานอลเป็นกลุ่มคลัสเตอร์ลดลง และเมทานอลมีความสามารถในการเข้าทำปฏิกิริยามากขึ้น. จากการศึกษาของ Hegel *et al.* (2007) พบว่า ลักษณะของสารละลายผสมระหว่างน้ำมันและเมทานอลที่สภาวะเหนือวิกฤต สามารถแบ่งออกได้เป็นสามประเภท ได้แก่

(ก) สถานะของเหลว: สภาวะดังกล่าวเกิดขึ้นเมื่ออัตราส่วนของสารในเครื่องปฏิกรณ์ต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์มีค่าสูง ความดันในระบบที่มีปริมาตรคงที่จะเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วเนื่องจากของเหลวขยายตัวเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น.

(ข) สถานะของไหลแบบเนื้อเดียวที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต: สภาวะดังกล่าวเกิดเมื่ออัตราส่วนของสารในเครื่องปฏิกรณ์ต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์มีค่าต่ำ และอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันพืชมีค่าสูง ปริมาณของสารในสถานะไอจะเพิ่มมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น จนกระทั่งของผสมรวมตัวกลายเป็นของไหลแบบเนื้อเดียวที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ที่ความดันประมาณ 100-150 บาร์.

(ค) สถานะของไหลแบบเนื้อผสมระหว่างไอและของเหลว: สภาวะดังกล่าวเกิดเมื่ออัตราส่วนของสารในเครื่องปฏิกรณ์ต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์มีค่าต่ำและอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันพืชมีค่าต่ำ ปฏิกิริยาจะเกิดที่บริเวณผิวสัมผัสของน้ำมันในสถานะของเหลวและเมทานอลในสภาวะเหนือจุดวิกฤต.

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะเหนือวิกฤตสามารถ หมายถึง ปฏิกิริยาที่เมทานอล อยู่ในสภาวะเหนือวิกฤต หรือปฏิกิริยาที่น้ำมันพืชอยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤต หรือปฏิกิริยาที่สารผสม ระหว่างเมทานอลและน้ำมันพืชอยู่ในสภาวะเหนือวิกฤตอย่างใดอย่างหนึ่ง กระบวนการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ของไหลที่สภาวะเหนือวิกฤต ที่อุณหภูมิและความดันสูง มีข้อดี คือ ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้ สมบูรณ์ภายในระยะเวลาสั้นโดยไม่จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สามารถลดขั้นตอนในการแยกและ กำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ดังแสดงในรูปที่ 7 และผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีความ บริสุทธิ์สูงกว่ากระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา.



รูปที่ 7. เปรียบเทียบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) และแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤต (ข).

จากตารางที่ 2 แสดงสรุปงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลที่ภาวะเหนือจุดวิกฤต โดยงานวิจัยส่วนใหญ่ได้ดำเนินการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลในช่วงอุณหภูมิ 250-450 องศาเซลเซียส ความดันของระบบที่ 190-430 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 4-40 นาที และ

อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชในช่วง 11-45 สำหรับผลของตัวแปรในการผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะเหนือวิกฤต ในงานวิจัยที่ผ่านมาสามารถสรุปได้ ดังนี้.

อุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นตัวแปรการผลิตหนึ่งซึ่งส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์เพิ่มขึ้นและลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาลง เนื่องมาจากคุณสมบัติของเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤต ทำให้การถ่ายเทมวลสารดีขึ้น และค่าคงที่ของปฏิกิริยามีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิตามหลักของอาร์เรเนียส (Arrhenius) งานวิจัยในช่วงแรกจะเน้นที่การดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 350 องศาเซลเซียส ความดันสูงมากกว่า 20 เมกะพาสคัล เพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์สูงโดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น ต่อมาได้มีงานวิจัยที่แสดงว่าเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันสามารถเสื่อมสภาพได้เมื่อได้รับความร้อน (Thermal degradation) ที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 350 องศาเซลเซียสและความดัน 200 บาร์ (Kusdiana and Saka 2004) ที่ภาวะดังกล่าวเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันจะเปลี่ยนรูปเป็นเอสเทอร์ที่มีขนาดเล็กลง คาร์บอนไดออกไซด์, แอลดีไฮด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ เมทิลเอสเทอร์ที่มีพันธะคู่ในโครงสร้างโมเลกุลจำนวนมาก เช่น เมทิลลิโนลีเอท (C18:2), เมทิลลิโนลีเอท (C18:3) จะมีแนวโน้มในการเสื่อมสภาพเมื่อได้รับความร้อนสูงกว่าเมทิลโอลีเอท (C18:1) และเมทิลสเตียเรต (C18:0). จากการทบทวนงานวิจัยที่เกี่ยวข้องพบว่า อุณหภูมิที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลที่สภาวะเหนือวิกฤตควรต่ำกว่า 300 องศาเซลเซียส ที่ความดันมากกว่า 81 บาร์ เพื่อป้องกันการเสื่อมสภาพของไบโอดีเซลเนื่องจากความร้อนและให้ได้ผลได้ของไบโอดีเซลสูงสุด.

ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาผลิตไบโอดีเซล โดยที่การเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาส่งผลให้ปฏิกิริยาผลิตไบโอดีเซลเกิดได้สมบูรณ์ขึ้นและมีปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น. อย่างไรก็ตาม การดำเนินการผลิตไบโอดีเซลที่อุณหภูมิสูงหรือใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานานอาจทำให้ผลได้ของไบโอดีเซลลดลง เนื่องมาจากการแตกสลายตัวด้วยความร้อนของไบโอดีเซล (He *et al.* 2007).

ความดัน

ความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ส่งผลต่อความสามารถในการทำปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลเช่นเดียวกับอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา การเพิ่มความดันในการทำปฏิกิริยาจะทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์เพิ่มขึ้น.

อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืช

ตามสมการสมดุลมวลสาร ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ และเมทานอลจะต้องใช้เมทานอลจำนวน 3 โมล ในการปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล. อย่างไรก็ตาม ในการผลิตในระดับอุตสาหกรรมแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว จะใช้เมทานอลในปริมาณที่มากเกินไป ในช่วงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชที่ 6:1 ถึง 9:1. สำหรับการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลนั้น มีรายงานการศึกษากระบวนการผลิต โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันพืชในช่วง 11:1 ถึง 45:1 โดยค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์จะมีค่าสูงขึ้น เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันสูงขึ้น เนื่องจากปริมาณเมทานอลที่เพิ่มมากขึ้นจะช่วยทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเข้าหาด้านผลิตภัณฑ์มากขึ้น และอุณหภูมิวิกฤตของสารละลายผสมจะมีค่าลดลงเมื่อปริมาณเมทานอลสูงขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 3 โดยสารผสมจะมีลักษณะเป็นสถานะของไหลแบบเนื้อเดียวที่ภาวะเหนือวิกฤตดังกล่าว.

ตารางที่ 2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไบโอดีเซลโดยการใช้เมทานอลที่ภาวะเหนือจุดวิกฤต

น้ำมัน	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	อัตราส่วนโดย โมลของเมทานอล/ น้ำมัน	ระยะเวลาในการทำ ปฏิกิริยา (นาท)	สภาวะในการทดลอง	ปริมาณผลได้ (%)	เอกสารอ้างอิง
คาโนล่าใช้แล้ว	240-270	100	1:1, 1.5:1, 2:1 (โดยมวล)	15-45	แบบกะ	1.5-102	Lee <i>et al.</i> (2012)
ถั่วเหลือง	100-320	320	40	25	แบบต่อเนื่อง	96	He <i>et al.</i> (2007)
เมล็ดเรฟ	350	430	42	4	แบบกะ	95	Saka <i>et al.</i> (2001)
ทานตะวัน	400	200	40	40	แบบกะ	96	Madras <i>et al.</i> (2004)
คาโนล่า	420-450	400	11-45	4	แบบต่อเนื่อง	100	Iijima <i>et al.</i> (2004)
มะพร้าว	350	190	42	6.67	แบบต่อเนื่อง	95	Bunyakial <i>et al.</i> (2006)
ปาล์ม	350	19	42	6.67	แบบต่อเนื่อง	96	Bunyakial <i>et al.</i> (2006)
น้ำมันพืชใช้แล้ว	287	n/a	41	30	แบบกะ	99.6	Varma <i>et al.</i> (2007)
เมล็ดฝ้าย	250	n/a	41	8	แบบกะ	98	Boer <i>et al.</i> (2011)

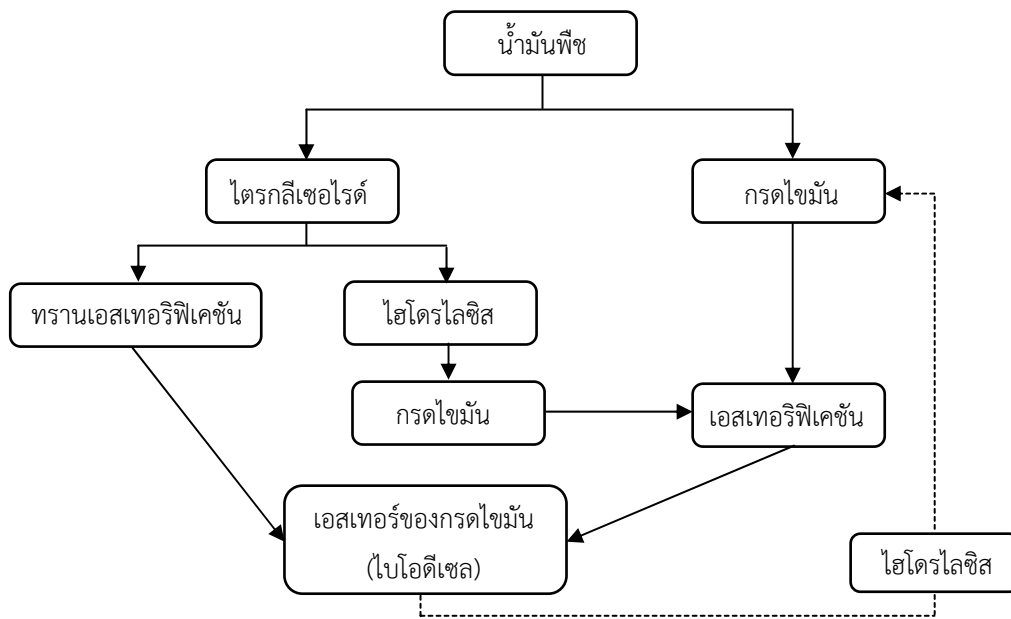
ตารางที่ 3. อุณหภูมิวิกฤต และความดันวิกฤตสำหรับสารละลายผสมระหว่างเมทานอลและน้ำมันมะพร้าวดิบ คำนวณด้วยวิธีการ Group contribution (Bunyakiat et al. 2006)

เมทานอล: น้ำมันมะพร้าวดิบ (โมล:โมล)	อุณหภูมิวิกฤต (องศาเซลเซียส)	ความดันวิกฤต (บาร์)
0:1	629	6
6:1	396	38
12:1	346	51
24:1	306	62
42:1	282	6.9

ถึงแม้การใช้เมทานอลในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีและรวดเร็ว แต่ก็ทำให้สิ้นเปลืองสารเคมีและพลังงานที่ใช้ในกระบวนการผลิต, การใช้เมทานอลในปริมาณน้อยก็จะต้องใช้อุณหภูมิสูงและระยะเวลาานาน เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างสมบูรณ์ จากการทบทวนเอกสารอ้างอิงพบว่า อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลภายใต้ภาวะเหนือวิกฤตควรอยู่ในช่วง 12:1 ถึง 25:1.

คุณภาพของน้ำมันพืช

น้ำมันพืชที่นำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสจะต้องเป็นน้ำมันพืชที่มีค่าความเป็นกรดต่ำและมีปริมาณน้ำต่ำ เพื่อป้องกันการสูญเสียน้ำมันจากปฏิกิริยาข้างเคียงเช่น ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ แต่การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤตนั้น ค่าความเป็นกรดและปริมาณน้ำในน้ำมันพืชไม่มีผลต่อผลได้ของปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล Kusdiana and Saka (2004) รายงานว่ากรดไขมันสามารถเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันได้เร็วกว่าไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันพืช, การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันอิสระและน้ำปนเปื้อน โดยใช้เมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤตนั้น ไตรกลีเซอไรด์สามารถเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันได้สองเส้นทาง เส้นทางแรก คือ ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ เส้นทางที่สอง คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์เปลี่ยนเป็นกรดไขมัน, จากนั้น กรดไขมันจะทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันเป็นเอสเทอร์ของกรดไขมัน ดังแสดงในรูปที่ 8.



ที่มา: Kusdiana and Saka (2004).

รูปที่ 8. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่มีกรดไขมันและน้ำปนเปื้อนด้วยเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤต.

จากการทบทวนเอกสารที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัยการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตในเบื้องต้นพบว่า กระบวนการดังกล่าวมีข้อดีที่สามารถใช้วัตถุดิบที่มีความหลากหลาย โดยที่ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชและปริมาณน้ำไม่มีผลต่อกระบวนการผลิต ไม่มีการสูญเสียไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการเกิดสบู่, ลดขั้นตอนในกระบวนการผลิต และลดปริมาณน้ำเสียจากกระบวนการผลิต. อย่างไรก็ตาม การที่จะให้ได้ผลผลิตไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์สูงในเวลาสั้นจำเป็นต้องดำเนินการผลิตโดยใช้ปริมาณเมทานอลต่อน้ำมันพืชสูง ความดันสูงและอุณหภูมิสูง ซึ่งส่งผลถึงต้นทุนในการผลิต, การจะพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตให้ไปสู่ระดับการผลิตในเชิงพาณิชย์ ยังต้องการงานวิจัยในการหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตโดยใช้ปริมาณเมทานอล ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และพลังงานในกระบวนการผลิตที่ลดน้อยลง, การเพิ่มความสามารถในการผสมของสาร เช่น การใช้ตัวทำละลายร่วม, การผลิตแบบสองขั้นตอน รวมไปถึงการพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์สมรรถนะสูง.

การผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอกซีเลตเอสเทอร์

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่ภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอกซีเลตเอสเทอร์ จะได้ผลิตภัณฑ์หลัก คือ ไบโอดีเซล และมีไตรเอซีดีเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการผลิต โดย

ไตรแอสิตินสามารถละลายอยู่ในไบโอดีเซลและมีคุณสมบัติเป็นสารเติมแต่งเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติด้านจุดไหลเทและจุดขุ่นในไบโอดีเซลได้ กระบวนการดังกล่าวเป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ไม่มีกลีเซอรอลเกิดขึ้น จึงเป็นการลดขั้นตอนการแยกกลีเซอรอลออกจากไบโอดีเซล ลดการเกิดกลีเซอรอล ซึ่งมีปริมาณล้นตลาดในปัจจุบัน และเป็นการลดปริมาณของเสียจากกระบวนการผลิต คาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ที่นิยมนำมาใช้ในการทำปฏิกิริยา ได้แก่ เมทิลแอสซิเตต และเอทิลแอสซิเตต, การผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ควรดำเนินการที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิวิกฤตและความดันสูงกว่าความดันวิกฤต เพื่อให้การทำปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอร์ฟิเคชันในภาวะเหนือวิกฤตเกิดได้ดี งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ ส่วนใหญ่จะใช้เมทิลแอสซิเตตเป็นสารตั้งต้น ดังแสดงในตารางที่ 4, ซึ่งดำเนินการผลิตไบโอดีเซลในช่วงอุณหภูมิ 300-400 องศาเซลเซียส ความดันของระบบ 200 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 30-60 นาที และอัตราส่วนโดยโมลของเมทิลแอสซิเตตต่อน้ำมันในช่วง 30:1-50:1.

1.4.4 เครื่องปฏิกรณ์ไมโคร (Microreactor)

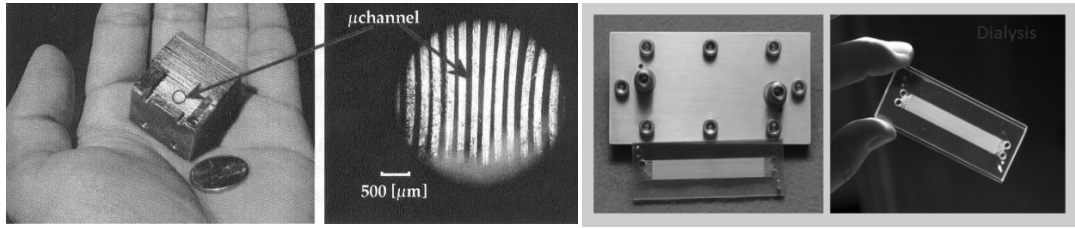
เครื่องปฏิกรณ์ไมโคร คือ เครื่องปฏิกรณ์ที่มีขนาดเล็ก โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง หรือมีด้านใดด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์ อยู่ในช่วง 10 ไมโครเมตร ถึง 1 มิลลิเมตร ดำเนินการประกอบสร้างและขึ้นรูปด้วยไมโครเทคโนโลยี (microtechnology) หรือกระบวนการทางวิศวกรรมที่มีความแม่นยำสูง (precision engineering) วัสดุที่นิยมนำมาทำเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร ประกอบด้วย โลหะ, ซิลิกอน, เซรามิกแก้วและพอลิเมอร์ ซึ่งขึ้นอยู่กับประเภทของสารเคมีในระบบ อุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการดำเนินงาน โดยทั่วไปเครื่องปฏิกรณ์ไมโครจะถูกออกแบบให้มีลักษณะเป็นท่อขนาดเล็ก (Microchannel) จำนวนหลายท่อวางขนานกัน.

1.4.4.1 ข้อดีของเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร

เครื่องปฏิกรณ์ไมโครมีข้อได้เปรียบ เมื่อทำการเปรียบเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์แบบทั่วไปที่มีการใช้งานในระดับห้องปฏิบัติการและในระดับอุตสาหกรรม ในด้านต่างๆ ดังนี้.

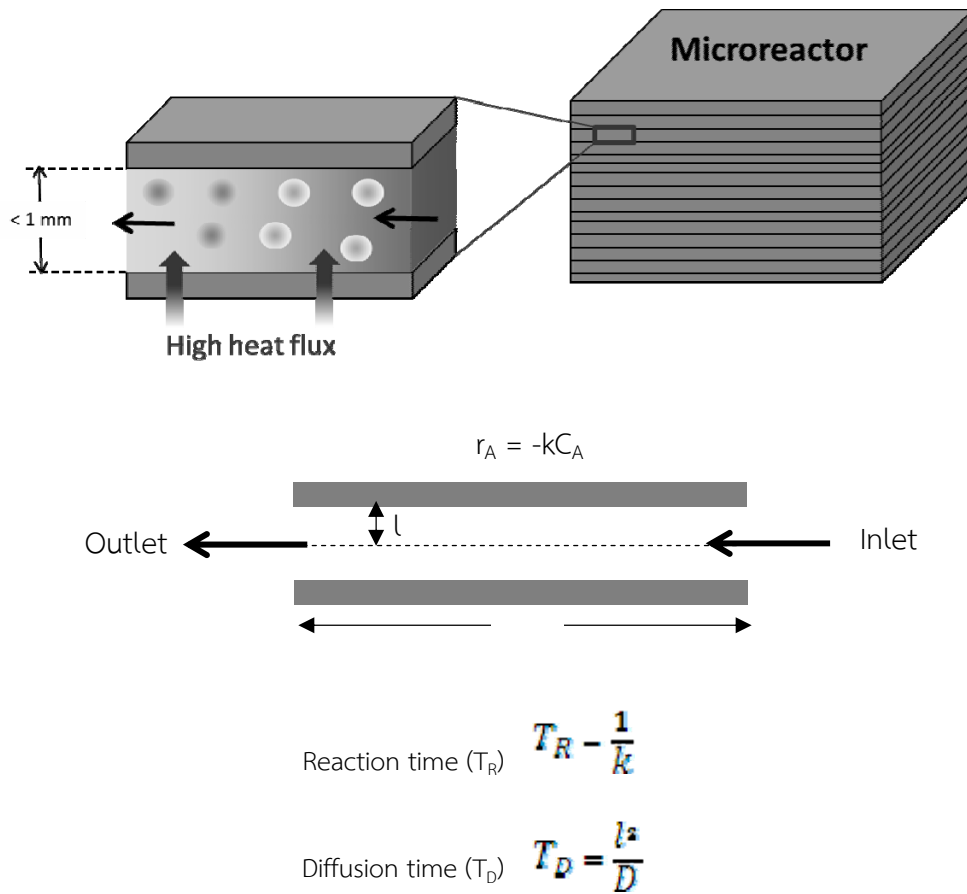
- ประสิทธิภาพในด้านการถ่ายเทมวลสารและถ่ายเทความร้อน

จากการที่ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางหรือด้านใดด้านหนึ่งของเครื่องปฏิกรณ์ไมโครมีขนาดเล็ก ทำให้ระยะทางที่ใช้ในการแพร่ (diffusion path) ของทั้งการถ่ายเทมวลสารและถ่ายเทความร้อน (mass and heat transfer) ในเครื่องปฏิกรณ์มีระยะสั้นลง ดังแสดงในรูปที่ 10 ซึ่งส่งผลให้ประสิทธิภาพในด้านการถ่ายเทมวลสารและถ่ายเทความร้อนในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครมีค่าสูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบทั่วไป สามารถควบคุมอุณหภูมิในระบบได้ดีขึ้นและสามารถลดระยะเวลาที่ต้องการใช้ในการทำปฏิกิริยาได้.



ที่มา: School of Chemical, Biological and Environmental engineering department, Oregon State University, USA.

รูปที่ 9. เครื่องปฏิกรณ์ไมโคร.



- เมื่อ k = ค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยา (Reaction rate constant)
 l = รัศมีของช่องสำหรับทำปฏิกิริยา
 D = ค่าการแพร่ของสาร (diffusivity)

รูปที่ 10. การถ่ายเทความร้อนและถ่ายเทมวลสารในเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร.

ตารางที่ 4. งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทิลแอสีเทตที่ภาวะเหนือวิกฤต

น้ำมัน	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	อัตราส่วนโดยโมล ของเมทิลแอสีเทตต่อ น้ำมัน	เวลาในการทำ ปฏิกิริยา (นาที)	สถานะในการทดลอง	ปริมาณผลได้ (%)	เอกสารอ้างอิง
เมล็ดเรพ	350	200	42:1	45	แบบกะ	96.7	Goembira <i>et al.</i> (2013)
ถั่วเหลือง, ทานตะวัน	345	200	42:1	50	แบบกะ	100	Campanelli <i>et al.</i> (2010)
เมล็ดเรพ	350	200	42:1	45	แบบต่อเนื่อง	97	Saka <i>et al.</i> (2009)
ปาล์ม	400	220	30:1	60	แบบกะ	99	Tan <i>et al.</i> (2011)
ถั่วเหลือง	350	200	50:1	45	แบบต่อเนื่อง	44	Dona <i>et al.</i> (2013)
สบู่ดำ	400	สูงกว่า 47 บาร์	50:1	30	แบบกะ	68.25	Niza <i>et al.</i> (2013)

นอกจากนี้ การที่เครื่องปฏิกรณ์ไมโครมีขนาดเล็ก ส่งผลให้อัตราส่วนของพื้นที่ผิวของเครื่องปฏิกรณ์ต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ไมโครมีค่าสูง (Surface-to-volume ratio) ซึ่งเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวในการถ่ายเทความร้อน โดยอัตราส่วนของพื้นที่ผิวของเครื่องปฏิกรณ์ต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร มีค่าอยู่ในช่วง 10,000-50,000 ตารางเมตร/ลูกบาศก์เมตร ในขณะที่ อัตราส่วนของพื้นที่ผิวของเครื่องปฏิกรณ์ต่อปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ในระดับห้องปฏิบัติการและระดับอุตสาหกรรม มีค่าในช่วง 1,000 และ 100 ตารางเมตร/ลูกบาศก์เมตร ตามลำดับ. ในกรณีของปฏิกิริยาเคมีที่ต้องมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบของแข็งนั้น สามารถที่จะทำการบรรจุหรือเคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาที่บริเวณผิวด้านในของเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร ซึ่งการที่เครื่องปฏิกรณ์ไมโครมีอัตราส่วนของพื้นที่ผิวต่อปริมาตรสูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบทั่วไป จึงทำให้การแพร่ของสารตั้งต้นเข้าไปทำปฏิกิริยาที่บริเวณผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นไปได้ดีขึ้น สามารถที่จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น ลดเวลาในการทำปฏิกิริยา หรือลดปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ต้องการใช้ลงได้.

ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์

จากการที่ขนาด (Dimension) ของเครื่องปฏิกรณ์ไมโครมีขนาดเล็ก ส่งผลให้ปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ไมโครลดลงอย่างมีนัยยะสำคัญ เมื่อเทียบกับเครื่องปฏิกรณ์แบบทั่วไปที่มีการใช้งานในระดับห้องปฏิบัติการและในระดับอุตสาหกรรม จึงทำให้เครื่องปฏิกรณ์ไมโครใช้พื้นที่ในการติดตั้งลดลง โดยทั่วไปปริมาตรของเครื่องปฏิกรณ์ไมโครจะอยู่ในช่วงไมโครลิตรถึงมิลลิลิตร. นอกจากนี้ ขนาดของเครื่องปฏิกรณ์ไมโครและเครื่องปฏิกรณ์แบบทั่วไปจะมีความแตกต่างกันมากยิ่งขึ้น เมื่อดำเนินการผลิตในระบบการผลิตแบบต่อเนื่องด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร.

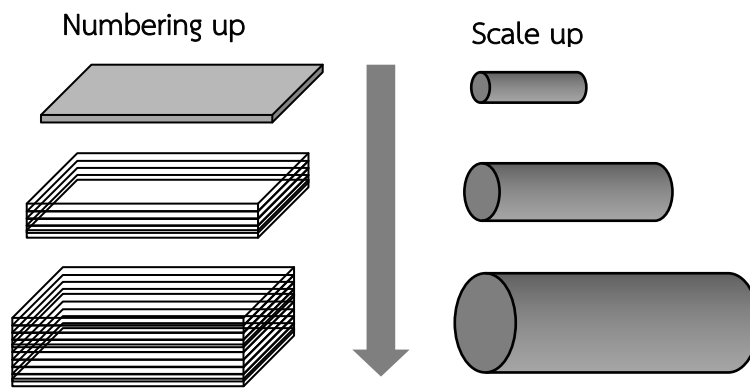
ความปลอดภัยในการดำเนินงาน

เมื่อเปรียบเทียบการดำเนินการผลิตในเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร และเครื่องปฏิกรณ์แบบทั่วไป จะพบว่า การดำเนินการผลิตในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครจะมีความปลอดภัยสูงกว่า เนื่องจากมีขนาดเล็กกว่า. นอกจากนี้ ยังสามารถทำการทดลองที่สภาวะที่รุนแรง เช่น ที่อุณหภูมิสูง หรือความดันสูง ที่ไม่สามารถดำเนินการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบทั่วไปได้.

การพัฒนากระบวนการผลิตจากระดับห้องปฏิบัติการสู่ระดับอุตสาหกรรม

การพัฒนากระบวนการผลิตจากระดับการทดลองในห้องปฏิบัติการสู่ระดับอุตสาหกรรมของเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร จะเป็นไปได้ง่ายและรวดเร็วกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบทั่วไป เนื่องจากการขยายขนาดของกำลังการผลิตในเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร จะสามารถทำได้ด้วยวิธีการที่เรียกว่า

Numbering up ซึ่งคือ การเพิ่มจำนวนของเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร โดยที่ประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์ไมโครแต่ละหน่วย (Unit) จะมีค่าเท่าเดิม ในขณะที่การขยายขนาดของกำลังการผลิตในเครื่องปฏิกรณ์แบบทั่วไปจะใช้วิธีการที่เรียกว่า Scale-up ซึ่งก็คือ การเพิ่มขนาดของเครื่องปฏิกรณ์จนถึงกำลังการผลิตที่ต้องการ ดังแสดงในรูปที่ 11 ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ยุ่งยาก ใช้ระยะเวลานาน และมีค่าใช้จ่ายสูง.



รูปที่ 11. เปรียบเทียบวิธีการขยายกำลังการผลิตด้วยวิธี Scale-up ในเครื่องปฏิกรณ์แบบทั่วไป และวิธีการ Numbering up สำหรับเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร.

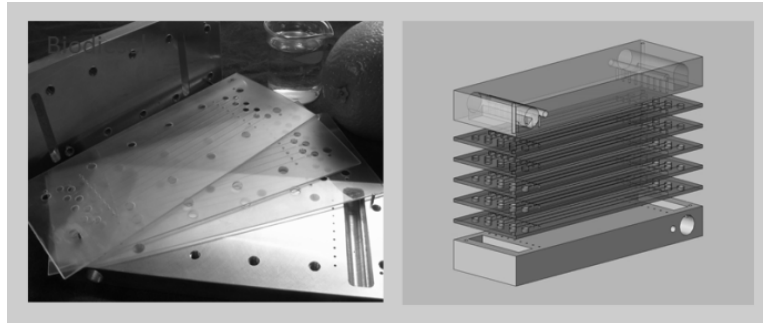
1.4.4.2 ประเภทของเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร

เครื่องปฏิกรณ์ไมโครที่มีการพัฒนาในปัจจุบัน สามารถแบ่งตามลักษณะได้ 2 แบบ คือ เครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบแผ่นเรียบเรียงซ้อนเป็นชั้นๆ โดยระหว่างชั้นมีช่องว่างสำหรับป้อนสารตั้งต้น และสารเร่งปฏิกิริยา โดยช่องว่างระหว่างชั้นมีความกว้างน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร และเครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบท่อกลางซึ่งมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายในของท่อน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร.

เครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบแผ่นเรียบเรียงซ้อนกัน หรือที่เรียกว่า Microchannel reactor ดังแสดงในรูปที่ 12 เป็นปฏิกรณ์ที่มีประสิทธิภาพสูง และสามารถพัฒนาได้อย่างหลากหลาย เช่น ปฏิกรณ์สำหรับกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิและความดันไม่สูงนัก สามารถใช้แผ่นพลาสติก หรือแผ่นแก้วมากัดเจาะร่องเพื่อเป็นช่องทางสำหรับป้อนสารตั้งต้นหรือเป็นช่องทางออกของผลิตภัณฑ์ หรือเป็นช่องว่างให้สารตั้งต้นสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา, เครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบแผ่นเรียบเรียงซ้อนสามารถลดขนาดช่องว่างระหว่างแผ่นให้เหลือเป็นช่องที่มีขนาดความกว้างเพียง 1/1,000 มิลลิเมตร. สำหรับกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูง นิยมใช้แผ่นสแตนเลสเป็นวัสดุ ในการสร้างเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร ซึ่งจะต้องมีขั้นตอน Microfabrication ในการทำรูปแบบหรือ

Pattern ของช่องสำหรับทำปฏิกิริยาบนแผ่นสแตนเลส รวมถึงขั้นตอนการ Bonding ที่เหมาะสม เพื่อให้ทนต่อการใช้งานที่ความดันสูง ทำให้มีราคาแพงกว่าเครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบท่อกลาง.

เครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบท่อกลาง ดังแสดงในรูปที่ 13 ที่พัฒนาสำหรับใช้งานมักจะมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางน้อยกว่า 1 มิลลิเมตร ทำให้มีชื่อเรียกว่า Microtubular reactor ในกระบวนการผลิตที่ใช้อุณหภูมิ และความดันต่ำ นิยมใช้ท่อสแตนเลสกลางขดเป็นวงแหวน เพื่อทำหน้าที่เป็นส่วนสำหรับทำปฏิกิริยา สำหรับกระบวนการที่ต้องการอุณหภูมิ และความดันสูง ท่อที่ใช้ อาจเปลี่ยนเป็นท่อสแตนเลสที่มีผนังหนาขึ้น เครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบท่อกลาง ไม่ต้องอาศัยเทคโนโลยีขั้นสูงในการออกแบบและสร้าง จึงมีต้นทุนต่ำกว่าเครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบแผ่นเรียบเรียงซ้อนกัน.



ที่มา: School of Chemical, Biological and Environmental engineering department, Oregon State University, USA.

รูปที่ 12. เครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบแผ่นเรียบเรียงซ้อนกัน.



ที่มา: School of Chemical, Biological and Environmental engineering department, Oregon State University, USA.

รูปที่ 13. เครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบท่อกลาง.

2. วัสดุ อุปกรณ์ และวิธีการ

2.1 สารเคมี

2.1.1 น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ยังไม่แยกไข (Refined Bleached Deodorized Palm Oil, RBDPO) จากบริษัทน้ำมันพืชปทุม จำกัด.

2.1.2 น้ำมันปาล์มโอเลอิน (Refined Palm Olein) จากบริษัทมรกต อินดัสตรีส์ จำกัด (มหาชน).

2.1.3 เมทานอล (Commercial grade, 99%) จากบริษัท RCI Labscan.

2.1.4 เอทิลแอสีเทต (Commercial grade, 99.8%) จากบริษัท RCI Labscan.

2.1.5 สารมาตรฐานโมโนกลีเซอไรต์ ไตรกลีเซอไรต์ จากบริษัท Supelco, ไตรกลีเซอไรต์ (99%) จากบริษัท Fluka และไตรแอสิติน (99%) จากบริษัท Applichem.

2.1.6 สารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน จากบริษัท Fluka.

2.1.7 สารมาตรฐานเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ซึ่งประกอบด้วย เอทิลโอเลเอท (98%) จากบริษัท Sigma-Aldrich.

2.2 วัสดุและอุปกรณ์

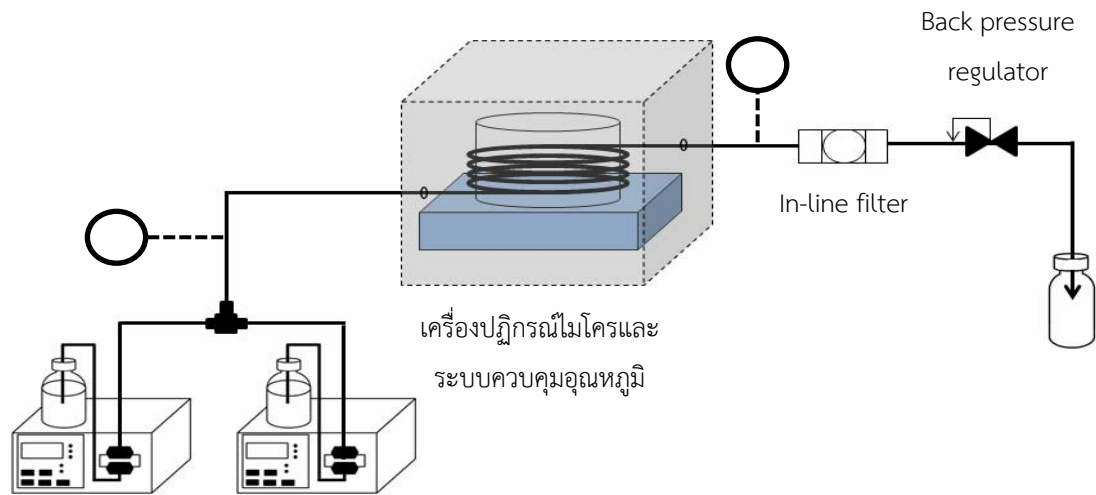
2.2.1 ชุดเครื่องปฏิกรณ์สมรรถนะสูงสำหรับผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา

ปฏิกรณ์สมรรถนะสูงสำหรับผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา ในระดับห้องปฏิบัติการ ประกอบด้วยอุปกรณ์หลักสามส่วน คือ (1) ชุดป้อนสารตั้งต้น (2) ชุดปฏิกรณ์ไมโครและระบบควบคุมอุณหภูมิ (3) ชุดอุปกรณ์ถ่ายเทความร้อน ควบคุมความดัน และเก็บสารตัวอย่าง ดังแสดงในรูปที่ 14-15 โดยรายละเอียดของชุดอุปกรณ์ในแต่ละส่วน มีดังนี้

ชุดป้อนสารตั้งต้น

ชุดป้อนสารตั้งต้นทำหน้าที่ป้อนสารตั้งต้นซึ่ง ได้แก่ น้ำมันพืชและเมทานอลเข้าสู่ระบบ โดยอุปกรณ์ในชุดป้อนสารประกอบด้วย ถังเก็บสารตั้งต้น เครื่องชั่งสารความละเอียด 2 ตำแหน่ง (จากบริษัท OHAUS) ป้อนเมทานอลชนิดความดันสูง (HPLC Pump, รุ่น Series III 10/40 มิลลิกรัม Heads จากบริษัท SSI Scientific Systems, Inc) ป้อนน้ำมันพืชชนิดความดันสูง (HPLC Pump, รุ่น Series III 5 มิลลิกรัม Heads จากบริษัท SSI Scientific Systems, Inc) ชุดผสมสารตั้งต้นแบบ T-mixer ซึ่งใช้ในการผสมเมทานอลและน้ำมันพืชที่แยกเป็นสองวัฏภาค และอุปกรณ์แสดงความดัน

ของระบบ สำหรับกรณีการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เอทิลแอสซิเตตที่ภาวะเหนือวิกฤต เนื่องจากน้ำมันพืชและเอทิลแอสซิเตตละลายเป็นเนื้อเดียวกัน จึงทำการผสมสารตั้งต้นทั้งสองชนิด จากนั้น ป้อนสารละลายผสมดังกล่าวเข้าสู่ระบบด้วยปั๊มป้อนสารชนิดความดันสูง (HPLC Pump, รุ่น Series III 5 มิลลิลิตร Heads จากบริษัท SSI Scientific systems, Inc).



ปั๊มป้อนน้ำมันปาล์ม ปั๊มป้อนเมทานอล

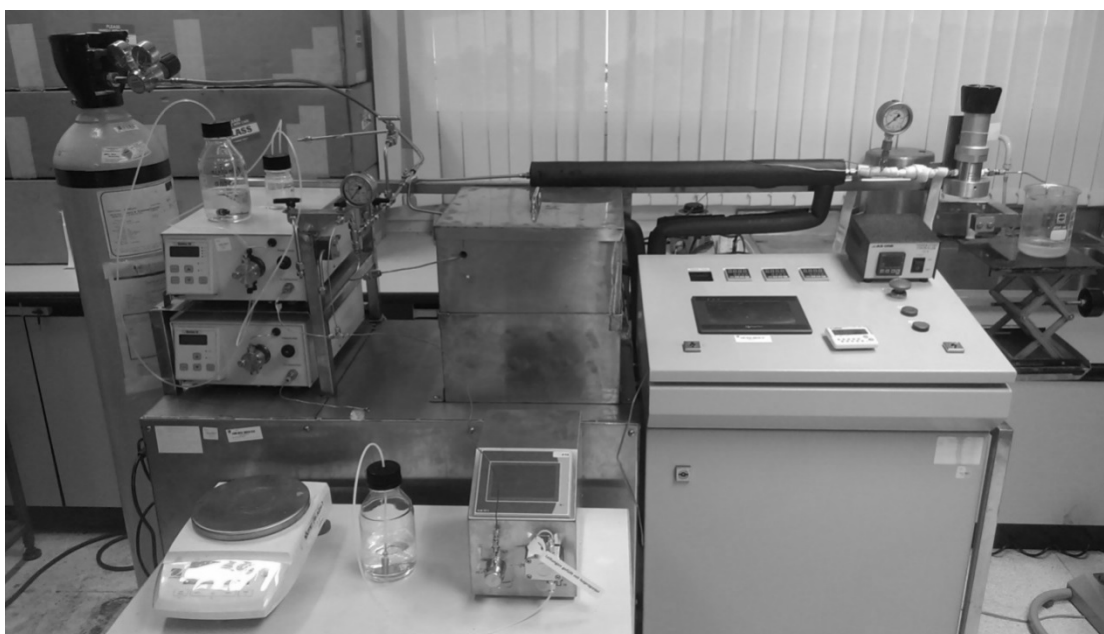
รูปที่ 14. แผนภาพเครื่องปฏิกรณ์สมรรถนะสูงสำหรับผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา.

เครื่องปฏิกรณ์ไมโครและระบบควบคุมอุณหภูมิ

เครื่องปฏิกรณ์ไมโครที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ทำมาจากท่อสแตนเลสชนิด 316 ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 1/8 และ 1/16 นิ้ว เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 711-762 ไมโครเมตร และมีความยาวของท่อ 5.76-15.14 เมตร มีปริมาตรรวม 2.3-6.9 ลูกบาศก์เซนติเมตร โดยท่อสแตนเลสดังกล่าวพันอยู่โดยรอบแกนเหล็กที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 24 เซนติเมตร และสูง 4.8 เซนติเมตร ซึ่งใช้เป็นตัวถ่ายเทความร้อนจากอุปกรณ์ให้ความร้อนชนิดไฟฟ้า (electric heater) ซึ่งวางอยู่ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ไมโครและบรรจุอยู่ในกล่องเหล็กที่ภายในบุด้วยฉนวนกันความร้อน อุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ถูกควบคุมด้วยระบบ PID โดยอ่านอุณหภูมิที่ด้านบนของแกนเหล็กที่ถูกให้ความร้อนด้วยฮีตเตอร์ไฟฟ้า และที่บริเวณผิวท่อด้านนอกของเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร.

ชุดอุปกรณ์ถ่ายเทความร้อน ควบคุมความดัน และเก็บสารตัวอย่าง

ชุดอุปกรณ์นี้ทำหน้าที่ในการถ่ายเทความร้อนเพื่อลดอุณหภูมิของสารผลิตภัณฑ์จากชุดปฏิกรณ์ให้มีอุณหภูมิต่ำกว่า 60 องศาเซลเซียส โดยใช้อากาศเป็นตัวกลางในการถ่ายเทความร้อน จากนั้น สารผลิตภัณฑ์จะไหลผ่านชุดกรองสารแบบ In-line filter ก่อนเข้าสู่ Back pressure regulator (รุ่น BP-66-1A11QEN161, จากบริษัท GO Regulator) ซึ่งใช้เป็นอุปกรณ์ในการควบคุมความดันของระบบผลิตไบโอดีเซล จากนั้น ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลจะเข้าสู่ระบบเก็บสารตัวอย่างเพื่อการตรวจวิเคราะห์คุณภาพต่อไป.



รูปที่ 15. ชุดเครื่องปฏิกรณ์สมรรถนะสูงสำหรับผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา.

2.2.2 เครื่องระเหยสารแบบหมุนได้ (Rotary Evaporator) รุ่น R205 จากบริษัท Buchi.

2.2.3 เครื่องชั่งความละเอียดทศนิยม 4 ตำแหน่ง จากบริษัท Mettler-Toledo.

2.3 วิธีการดำเนินการทดลอง

2.3.1 การผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากน้ำมันปาล์มและเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร

1. เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งให้ความร้อนโดยฮีตเตอร์ไฟฟ้าบริเวณด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ จนถึงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.
2. ป้อนเมทานอล และน้ำมันปาล์ม เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบไมโคร ด้วยปั๊มแรงดันสูง ด้วยอัตราการป้อนของเมทานอลและน้ำมันปาล์มที่ใช้ในแต่ละการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 5.
3. ปรับ Back pressure regulator เพื่อเพิ่มแรงดันให้กับระบบเป็น 200 บาร์.
4. เริ่มจับเวลาและเก็บตัวอย่าง ทุกๆ หนึ่งชั่วโมง จดบันทึกลักษณะของสารตัวอย่าง และชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างที่ได้.
5. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไประเหยเมทานอลออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน และบันทึกน้ำหนักของเมทานอลและผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังขั้นตอนการระเหย.
6. แยกไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรอล และบันทึกน้ำหนักของไบโอดีเซลและกลีเซอรอลที่ได้. นำผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลไปทำการวิเคราะห์ปริมาณไตรกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, โมโนกลีเซอไรด์, กรดไขมันอิสระ, เมทิลเอสเทอร์ และกลีเซอรอล ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ.

ตารางที่ 5. สภาวะที่ใช้ในการทดลองการผลิตไบโอดีเซล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจากน้ำมันปาล์ม และเมทานอล ที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร

อัตราส่วนโดย โมลของเมทานอลต่อ น้ำมันพืช	อัตราการป้อนสาร (มิลลิลิตรต่อนาที)		อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	ระยะเวลาในการ ทำปฏิกิริยา (นาทีก)
	น้ำมันปาล์ม	เมทานอล			
40:1	0.40	0.70	350	200	0.5
40:1	0.19	0.33	350	200	1
40:1	0.07	0.11	350	200	3
40:1	0.04	0.07	350	200	5
50:1	0.03	0.07	350	200	5
30:1	0.05	0.07	350	200	5
40:1	0.37	0.63	370	200	0.5
40:1	0.19	0.33	370	200	1
40:1	0.07	0.11	370	200	3
40:1	0.37	0.63	400	200	0.5
40:1	0.19	0.33	400	200	1
40:1	0.06	0.10	400	200	3

2.3.2 การผลิตไบโอดีเซล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เกิดกลีเซอรอล จากน้ำมันปาล์ม และเอทิลแอลกอฮอล์ ที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร

1. คำนวณปริมาณเอทิลแอลกอฮอล์และน้ำมันปาล์มเพื่อผสมให้ได้อัตราส่วนโดยโมล 50:1 และเก็บไว้ในขวดสำหรับป้อนสารตั้งต้น.

2. เพิ่มอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ซึ่งให้ความร้อนโดยฮีตเตอร์ไฟฟ้าบริเวณด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์ และควบคุมอุณหภูมิของเครื่องปฏิกรณ์ ที่อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.

3. ป้อนสารละลายผสมในข้อ (1) เข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์แบบไมโคร ด้วยปั๊มแรงดันสูง ด้วยอัตราการป้อนที่ใช้ในแต่ละการทดลอง ดังแสดงในตารางที่ 6.

4. ปรับ Back pressure regulator เพื่อเพิ่มแรงดันให้กับระบบเป็น 200 บาร์.

5. เริ่มจับเวลาและเริ่มเก็บตัวอย่าง ทุกๆ หนึ่งชั่วโมง จดบันทึกลักษณะของสารตัวอย่าง และชั่งน้ำหนักสารตัวอย่างที่ได้.

6. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไประเหยเอทิลแอลกอฮอล์ด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน และบันทึกน้ำหนักไบโอดีเซลหลังขั้นตอนการระเหย.

7. นำผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลไปทำการวิเคราะห์ปริมาณ ไตรกลีเซอไรด์, โมโนเอซิดิน ไคกลีเซอไรด์, ไดเอซิดินโมโนกลีเซอไรด์, กรดไขมันอิสระ, ไตรเอซิดินและเอทิลเอสเทอร์ ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี.

ตารางที่ 6. สภาวะที่ใช้ในการทดลองการผลิตไบโอดีเซล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เกิดกลีเซอรอล จากน้ำมันปาล์มและเอทิลแอลกอฮอล์ ที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร

อัตราส่วนโดย โมลของเอทิลแอลกอฮอล์ ต่อน้ำมันพืช	อัตราการป้อนสาร (มิลลิลิตรต่อนาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	ระยะเวลาในการทำ ปฏิกิริยา (นาที)
50:1	1.13	330	200	3
50:1	0.34	330	200	10
50:1	0.17	330	200	20
50:1	0.11	330	200	30

50:1	0.06	330	200	56
50:1	1.03	350	200	3

ตารางที่ 6. (ต่อ)

อัตราส่วนโดย โมลของเอทิลแอสซิเตต ต่อน้ำมันพืช	อัตราการปนสาร (มิลลิลิตรต่อนาที)	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	ระยะเวลาในการทำ ปฏิกิริยา (นาที)
50:1	0.31	350	200	10
50:1	0.15	350	200	20
50:1	0.1	350	200	30
50:1	0.94	370	200	3
50:1	0.28	370	200	10
50:1	0.14	370	200	20
50:1	0.09	330	100	20

1.5 การวิเคราะห์ไบโอดีเซล

วิเคราะห์ปริมาณองค์ประกอบของสารที่เกี่ยวข้องในปฏิกิริยา ในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟ รุ่น GC-2010 ของบริษัท Shimadzu โดยใช้คอลัมน์ DB5-HT (เส้นผ่านศูนย์กลาง 0.32 มิลลิเมตร, ความหนาของชั้นฟิล์ม 0.10 ไมโครเมตร และยาว 15 เมตร) โดยใช้วิธีการที่ปรับปรุงมาจากวิธีการวิเคราะห์ EN 14105 ดังแสดงในตารางที่ 7.

องค์ประกอบของสารที่ทำการวิเคราะห์สำหรับการทดลองการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากน้ำมันปาล์มและเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร ประกอบด้วย ไตรกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์, โมโนกลีเซอไรด์, กลีเซอรอล, กรดไขมันอิสระและเมทิลเอสเทอร์ ในขณะที่องค์ประกอบของสารที่ทำการวิเคราะห์สำหรับการทดลองการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เกิดกลีเซอรอล จากน้ำมันปาล์มและเอทิลแอสซิเตต ที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร ประกอบด้วย ไตรกลีเซอไรด์, โมโนแอสซิดินไดกลีเซอไรด์, ไดแอสซิดินโมโนกลีเซอไรด์, กรดไขมันอิสระ, ไตรแอสซิดินและเอทิลเอสเทอร์.

ตารางที่ 7. สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ห้องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

Injector		
Sample size	1 µl	
Split ratio	20:1	
Injection temperature	350 °C	
Column temperature program		
Initial temperature	50 °C	Hold 1 min
Rate 1	10 °C/min to 100 °C	
Rate 2	5 °C/min to 110 °C	
Rate 3	10 °C/min to 160 °C	
Rate 4	5 °C/min to 280 °C	
Rate 5	10 °C/min to 380 C	
FID Detector		
Temperature	380 °C	
Carrier Gas		
Type	Helium	

การคำนวณค่าการเปลี่ยนแปลงไตรกลีเซอไรด์และปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์

ค่าการเปลี่ยนแปลงไตรกลีเซอไรด์และปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1 และ 2 ดังนี้

$$\text{ค่าการเปลี่ยนแปลงไตรกลีเซอไรด์} = \frac{\text{น้ำหนักของไตรกลีเซอไรด์ที่ทำปฏิกิริยา}}{\text{น้ำหนักกลีเซอไรด์ดั้งเดิม}} \times 100$$

(1)

$$\times 100$$

(2)

การคำนวณปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซล

ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซล สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3 และ 4 ดังนี้

(3)

$\times 100$

$\times 100$

(4)

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

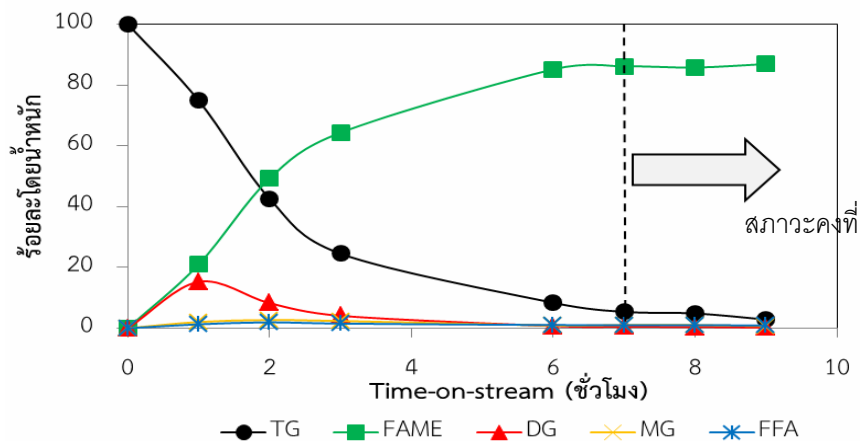
งานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล และที่สภาวะเหนือวิกฤตของเอทิลแอลกอฮอล์ ในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบต่อเนื่อง โดยมีรายละเอียดของผลการศึกษา ดังนี้

3.1 การศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ในการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากน้ำมันปาล์มและเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร

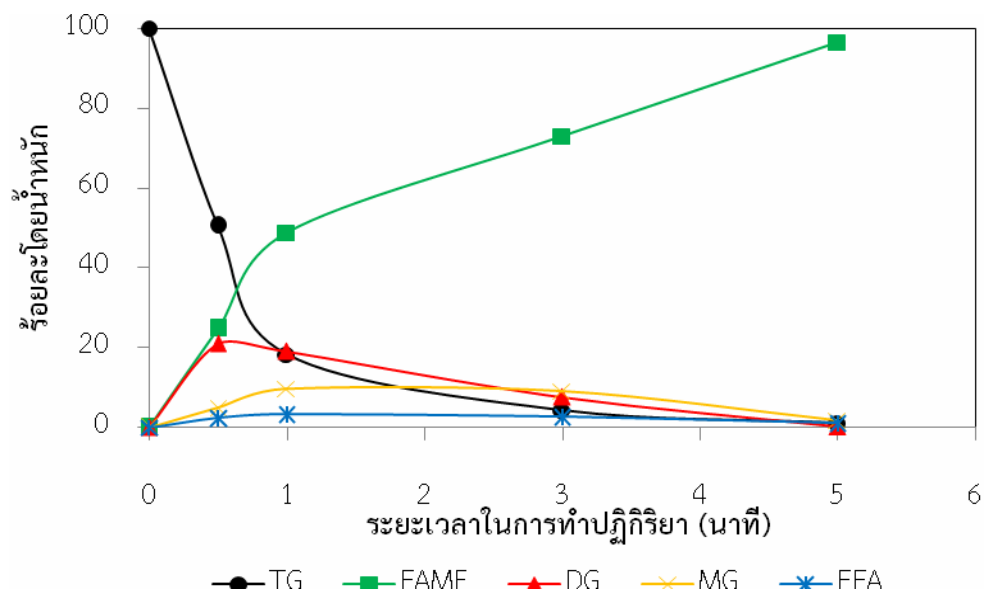
ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม และความดันในการทำปฏิกิริยา ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล และปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ ที่อุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 0.5-5 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30:1-50:1 ที่ความดัน 100-200 บาร์ โดยการทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์แบบไมโคร โดยในแต่ละการทดลองจะทำการเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ค่า Time-on-stream ต่างๆ จากนั้น วิเคราะห์องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล และทำการทดลองจนกระทั่งองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ในไบโอดีเซล ซึ่งประกอบด้วย ไตรกลีเซอไรด์ (TG), เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME), ไดกลีเซอไรด์ (DG), โมโนกลีเซอไรด์ (MG) และกรดไขมันอิสระ (FFA) มีค่าคงที่ ซึ่งแสดงว่าระบบเข้าสู่สภาวะคงที่ (Steady state condition) ดังแสดงในรูปที่ 16.

3.1.1 ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

ระยะเวลาและอุณหภูมิเป็นตัวแปรที่สำคัญ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของสารในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล เมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 0.5-5 นาที ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 และความดัน 200 บาร์ ดังแสดงในรูปที่ 17 ปริมาณไตรกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยามีค่าลดลงเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ในขณะที่ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ (Intermediate) ของปฏิกิริยารานเอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิตไบโอดีเซลมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 0.5 นาที, จากนั้น มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาทำให้สารตั้งต้นและสารมัธยันตร์ มีเวลาในการสัมผัสกันในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ขึ้น และส่งผลให้ปริมาณองค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ในสารผลิตภัณฑ์มีค่าเพิ่มขึ้น โดยมีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 24.9 โดยน้ำหนัก เป็นร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 0.5 เป็น 5 นาที.



รูปที่ 16. องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ค่า Time-on-stream ต่างๆ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 นาที และความดัน 200 บาร์.

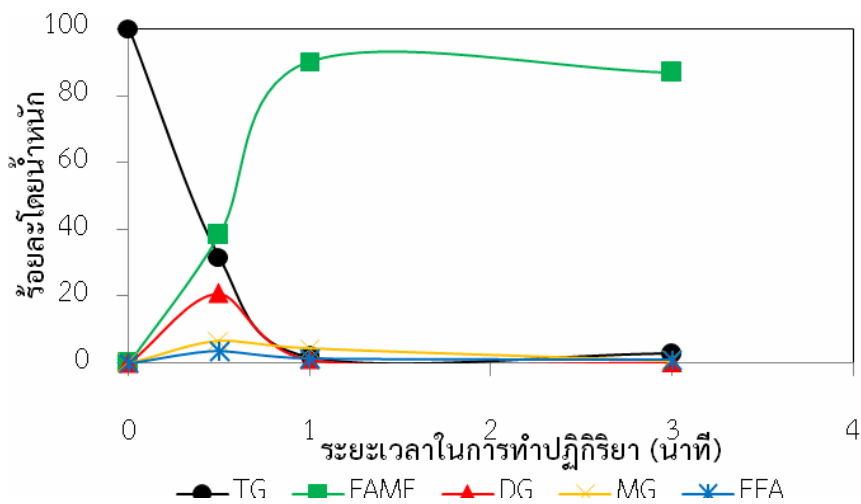


รูปที่ 17. ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และความดัน 200 บาร์.

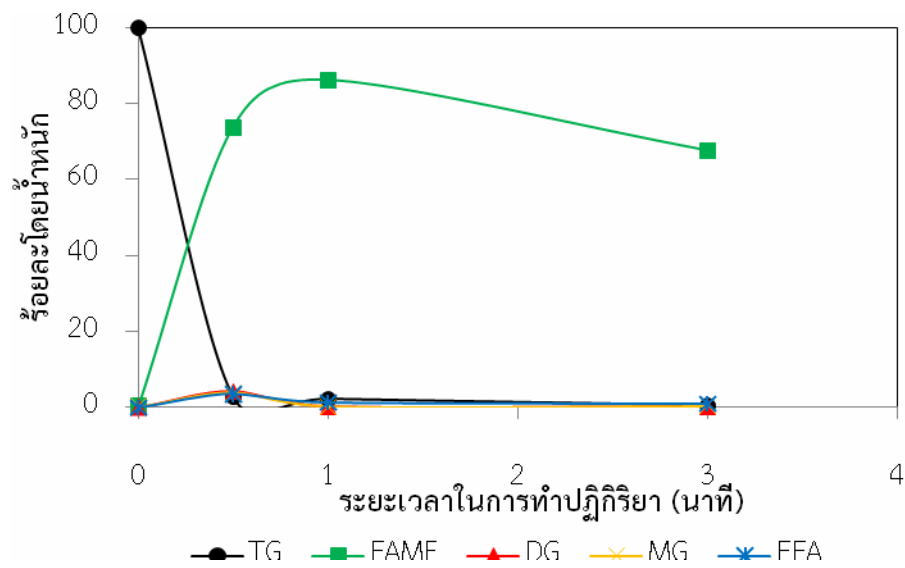
จากรูปที่ 18 และ 19 แสดงผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของสารในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล เมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 0.5-3 นาที ที่อุณหภูมิ 370 และ 400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ปริมาณไตรกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยามีค่าลดลงอย่างรวดเร็วเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยไตรกลีเซอไรด์มีการทำปฏิกิริยาเกือบสมบูรณ์เมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 1 นาที ปริมาณไดกลีเซอไรด์ และโมนอกลิเซอไรด์ค่าเพิ่มขึ้นในช่วงแรก. จากนั้น มีค่าลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา ในขณะที่ปริมาณองค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ในสารผลิตภัณฑ์ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยมีค่าสูงสุดเมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที, จากนั้น มีปริมาณลดลงเมื่อเพิ่มระยะเวลาทำปฏิกิริยาเป็น 3 นาที.

ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ ดังแสดงในรูปที่ 20 ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เนื่องมาจากการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงและความดันสูง เมทานอลจะมีคุณสมบัติเป็นของไหลเหนือวิกฤต ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าลดลง และความแข็งแรงของพันธะไฮโดรเจนของเมทานอลมีค่าลดลง ทำให้ความสามารถในการแพร่ของเมทานอลและการรวมตัวเป็น

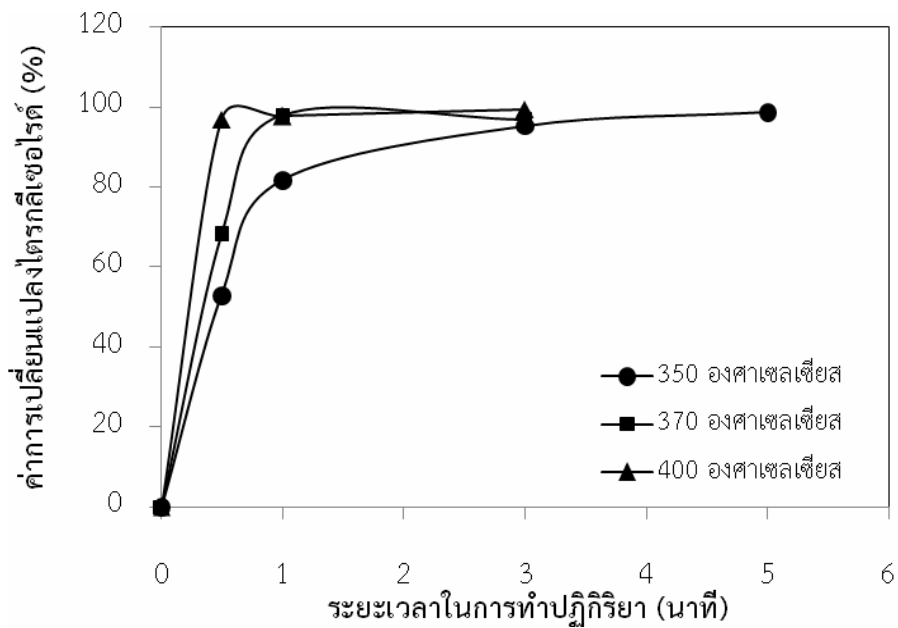
เนื้อเดียวกันกับน้ำมันดีเยี่ยม นอกจากนี้ ที่อุณหภูมิสูงขึ้น โมเลกุลของสารในระบบจะมีพลังงานจลน์สูงและมีการชนกันของโมเลกุลมากขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลสูงขึ้น ซึ่งเป็นไปตามหลักการของอาร์เรเนียส ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์มีค่ามากกว่าร้อยละ 98 เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิเป็น 370 และ 400 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์มีค่ามากกว่าร้อยละ 98 และเริ่มเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 1 นาที. ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Kusidana and Saka (2001) ซึ่งศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรป ภายใต้สภาวะวิกฤตของเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวนที่ดำเนินงานแบบกะ โดยพบว่า ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์มีค่าเท่ากับร้อยละ 95 ที่ 350 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 4 นาที และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 400 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลเกิดได้อย่างสมบูรณ์ เมื่อใช้ระยะเวลา 2 นาที.



รูปที่ 18. ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และความดัน 200 บาร์.



รูปที่ 19. ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และความดัน 200 บาร์.

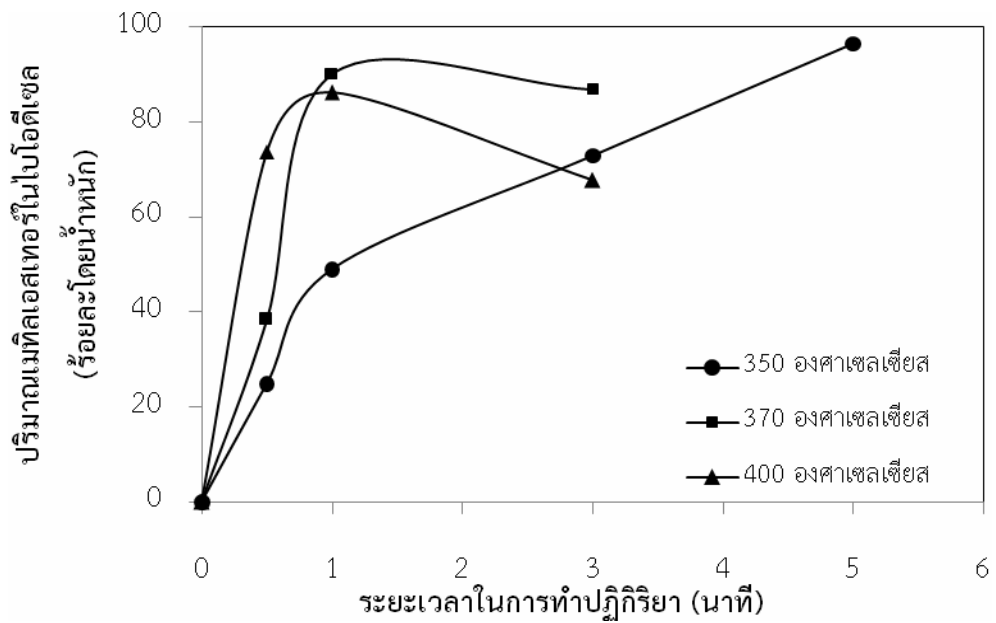


รูปที่ 20. ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของ ไตรกลีเซอไรด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 และความดัน 200 บาร์.

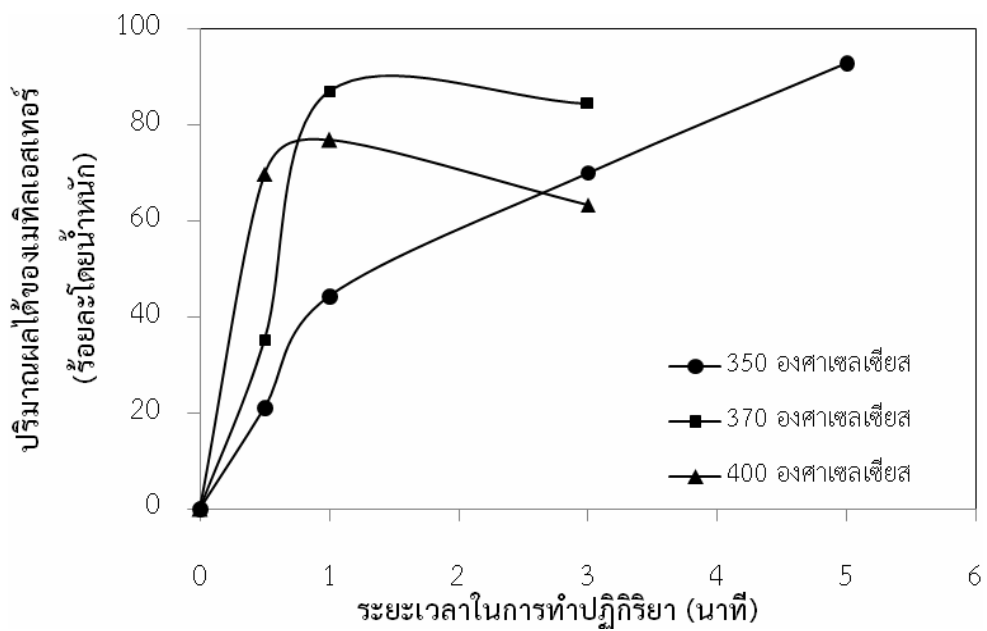
เมื่อพิจารณาผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลและปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ ดังแสดงในรูปที่ 21-22 พบว่า เมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 0.5 นาที ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลและปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลและปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ มีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 24.9 เป็น 73.8 และจากร้อยละ 21.1 เป็น 69.8 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 350 เป็น 400 องศาเซลเซียส ตามลำดับ. อย่างไรก็ตามการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเกินไปและใช้เวลานานเกินไป ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยามีสีเข้มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 23 และมีปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลลดลง เนื่องจากไบโอดีเซลเกิดการสลายตัว โดยการสลายตัวของไบโอดีเซลที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส มีค่ามากกว่าที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Varma and Madras (2007) ที่ได้รายงานว่าเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันสามารถเสื่อมสภาพได้เมื่อได้รับความร้อน (thermal degradation) ที่อุณหภูมิสูงมากกว่า 350 องศาเซลเซียส และความดัน 200 บาร์ ที่สภาวะดังกล่าวเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันจะเปลี่ยนรูปเป็นเอสเทอร์ที่มีขนาดเล็ก กล แอลดีไฮด์, คาร์บอนไดออกไซด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนอื่นๆ โดยเมทิลเอสเทอร์ที่มีพันธะคู่ในโครงสร้างโมเลกุลจำนวนมาก เช่น เมทิลลินโนลิเอท (C18:2) เมทิลลินโนลิเนท (C18:3), จะมีแนวโน้มในการเสื่อมสภาพเมื่อได้รับความร้อนสูงกว่า เมทิลโอลิเอท (C18:1) และเมทิลสเตียเรท (C18:0). นอกจากนี้ Kusdiana and Saka (2001) พบว่า ไบโอดีเซลสามารถเสื่อมสลายด้วยความร้อน เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิมากกว่า 400 องศาเซลเซียส และ He *et al.* (2007) ได้รายงานการเสื่อมสลายด้วยความร้อนของไบโอดีเซลที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันไม่อิ่มตัว เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส และระยะเวลา 25 นาที. Lin, Zhu and Tavlavides (2013) ได้ศึกษาการสลายตัวของไบโอดีเซลด้วยความร้อน และพบว่า กลไกการสลายตัวด้วยความร้อนของไบโอดีเซลประกอบด้วยปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (isomerization) ที่อุณหภูมิ 275-400 องศาเซลเซียส ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization, diels-alder reaction) ที่อุณหภูมิที่ 300-425 องศาเซลเซียส และปฏิกิริยาไพโรไลซิส (pyrolysis) ที่อุณหภูมิมากกว่า 350 องศาเซลเซียส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตไบโอดีเซลภายใต้ภาวะวิกฤตของเมทานอลควรมีค่าต่ำกว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส.

จากผลการทดลองในงานวิจัยนี้ พบว่า ระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยเมทานอลที่สภาวะเหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืช 40:1 ความดัน 200 บาร์ คือ 5 นาที และ 350 องศาเซลเซียส โดยให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ เท่ากับร้อยละ 98.7 ปริมาณเมทิล

เอสเทอร์ในไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก และปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ มีค่าเท่ากับร้อยละ 93 โดยน้ำหนัก.



รูปที่ 21. ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 และความดัน 200 บาร์.



รูปที่ 22. ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยามีต่อปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเตอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 และความดัน 200 บาร์.



350 องศาเซลเซียส

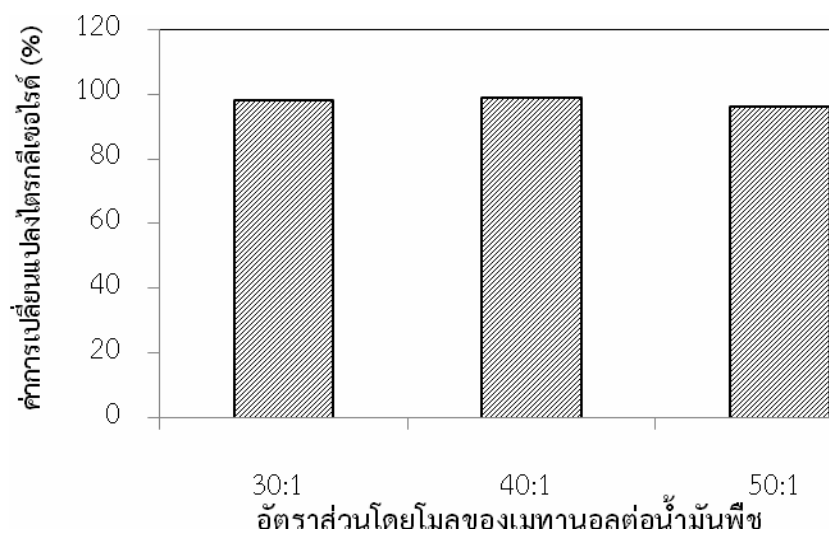
400 องศาเซลเซียส

รูปที่ 23. ลักษณะของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล.

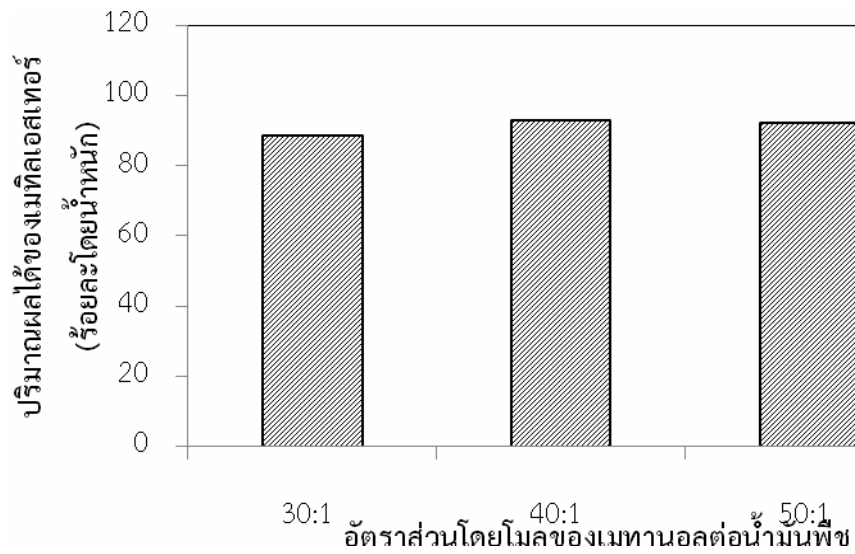
3.1.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม

ปริมาณเมทานอลที่ต้องการสำหรับการทำปฏิกิริยารานเอสเตอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ ตามสมการสมดุลมวลสาร คือ เมทานอล 3 โมล ต่อไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล แต่เนื่องจากปฏิกิริยารานเอสเตอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ (reversible reaction) จึงต้องใช้เมทานอลในปริมาณมากเกินไปเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ จากการทำการทดลองใช้อัตราส่วนโดยโมลของ

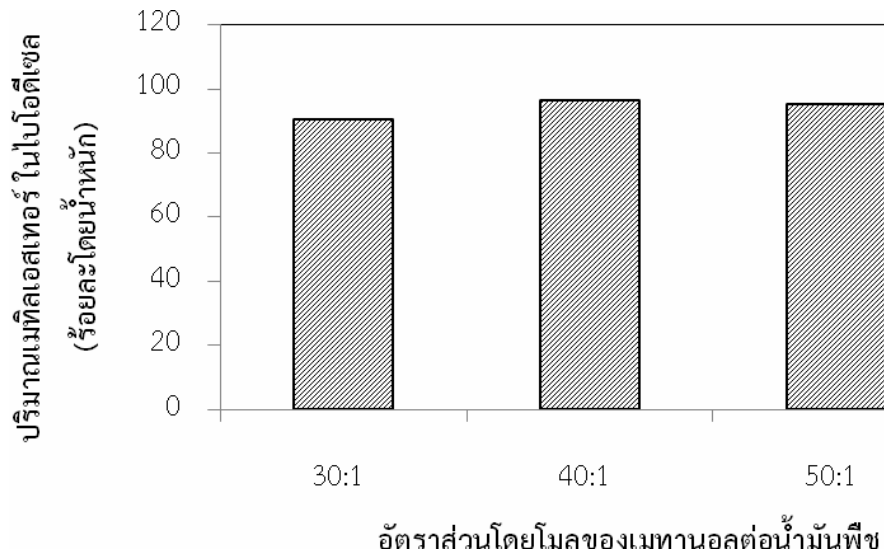
เมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 30:1, 40:1 และ 50:1 ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที และความดัน 200 บาร์ พบว่า ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์มีค่าใกล้เคียงกัน และมีค่าค่อนข้างคงที่ อยู่ในช่วงร้อยละ 96.3-98.7 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม จาก 30:1 เป็น 50:1 ดังแสดงในรูปที่ 24 ในขณะที่การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม จาก 30:1 เป็น 40:1 พบว่า ปริมาณผลได้ของไปโอดีเซล และปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไปโอดีเซล มีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 88.7 เป็น 92.9 และจากร้อยละ 90.4 เป็น 96.5 ตามลำดับ ดังแสดงในรูปที่ 25-26 การที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มมากขึ้น ทำให้โมเลกุลของน้ำมันปาล์มถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของเมทานอลมากขึ้น โอกาสในการชนกันเพื่อเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลและน้ำมันพืชมีมากขึ้น และสมดุลของปฏิกิริยาเข้าหาด้านผลิตภัณฑ์มากขึ้น. นอกจากนี้ อุณหภูมิและความดันวิกฤตของสารในระบบมีค่าต่ำลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืช (Bunyakiat *et al.* 2006) ผลการทดลองที่ได้ในงานวิจัยนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wang *et al.* (2008) ซึ่งศึกษาปฏิกิริยารานเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤต และพบว่า ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และความดัน 150 บาร์ ปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มจาก ร้อยละ 60 เป็น 80 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชจาก 20:1 เป็น 40:1.



รูปที่ 24. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ที่ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที และความดัน 200 บาร์.



รูปที่ 25. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ที่มีต่อปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที และความดัน 200 บาร์.

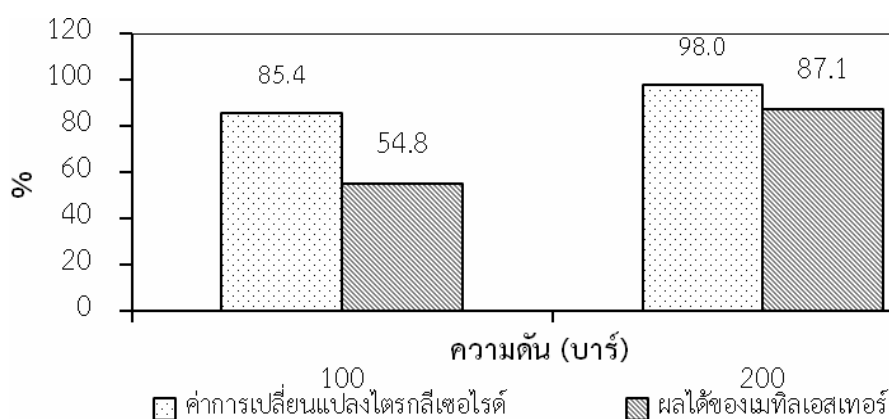


รูปที่ 26. ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม ที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไอโซคิเซลที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที และความดัน 200 บาร์.

จากรูปที่ 25-26 พบว่า ปริมาณผลได้ของไบโอดีเซล และปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล มีค่าค่อนข้างคงที่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มจาก 40:1 เป็น 50:1 โดย ปริมาณผลได้ของไบโอดีเซล มีค่าเท่ากับร้อยละ 92.4 และปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล มีค่า เท่ากับร้อยละ 95.1 เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 50:1, ดังนั้น อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่เหมาะสม คือ 40:1 ผลการทดลองดังกล่าว สอดคล้องกับงานวิจัยของ Varma and Madras (2007) และ He *et al.* (2007) ซึ่งศึกษาการ ผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืช โดยใช้เมทานอลที่ภาวะวิกฤต และพบว่า ปริมาณผลได้ของเมทิลเอส- เทอร์เพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชจาก 5:1 เป็น 40:1 จากนั้น เมื่อ เพิ่มอัตราส่วนโดย โมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชมากกว่า 40:1 พบว่า ปริมาณผลได้ของเมทิลเอส- เทอร์มีค่าค่อนข้างคงที่.

3.1.3 ผลของความดันในการทำปฏิกิริยา

ผลของความดันในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ ร้อยละของ ผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 อุณหภูมิที่ 370 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที ดังแสดงในรูปที่ 27 ผลการทดลองพบว่า ความดันมีผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤต การเพิ่มความดันใน การทำปฏิกิริยาจาก 100 บาร์ เป็น 200 บาร์ ทำให้ ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ และ ร้อยละของผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ความดันสูง สารในระบบจะมีความ หนาแน่นมากขึ้น ทำให้การทำปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลเกิดได้ดีขึ้น.



รูปที่ 27. ผลของความดันที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ และร้อยละของผลได้ของ เมทิลเอสเทอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 นาที.

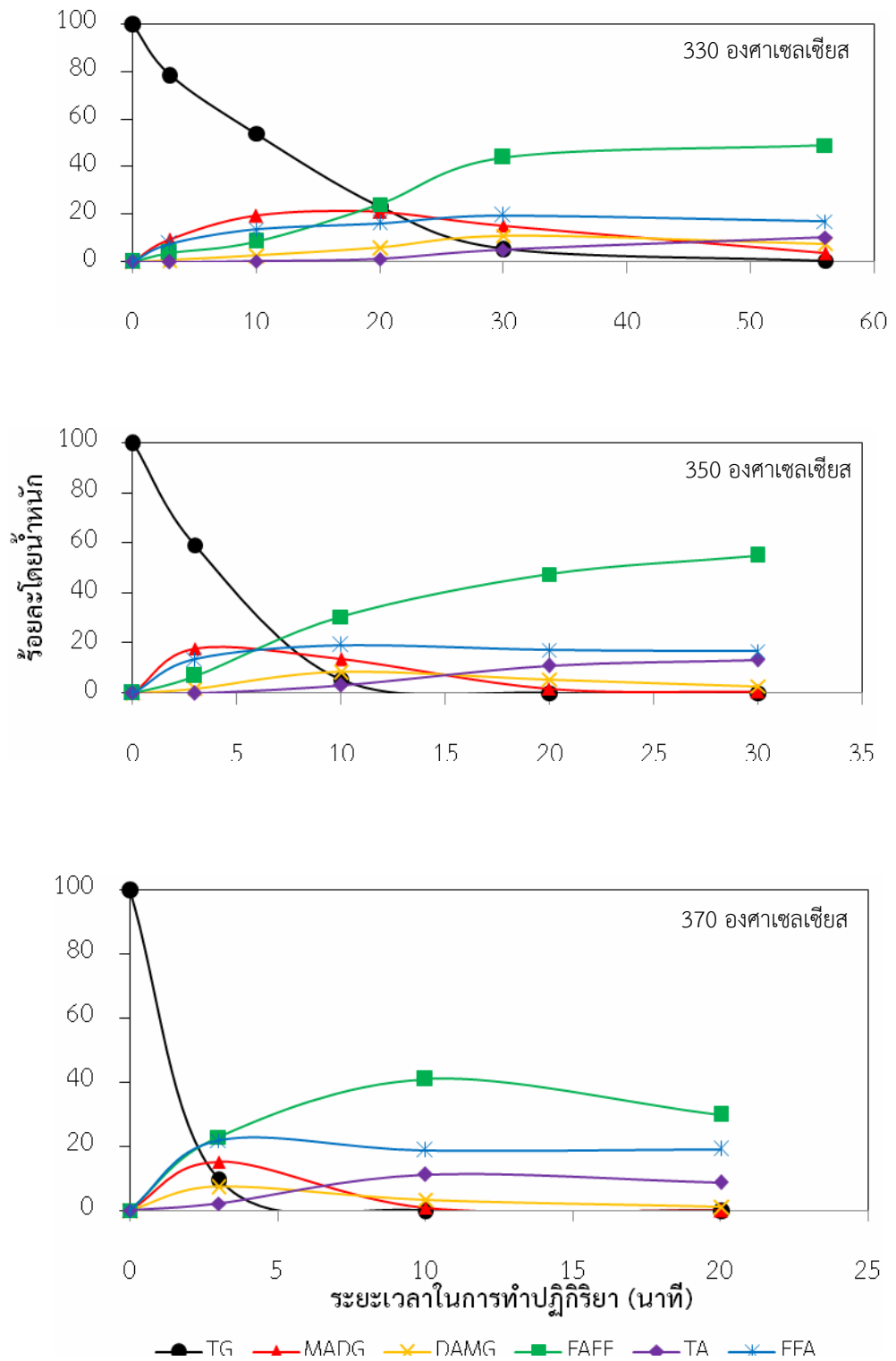
3.2 การศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ในการผลิตไบโอดีเซล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เกิดกลีเซอรอล จากน้ำมันปาล์มและเอทิลแอลกอฮอล์ ที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ภาวะเหนือวิกฤตของคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ โดยสารคาร์บอกซิเลตเอสเทอร์ที่เลือกใช้ในงานวิจัยนี้ คือ เอทิลแอลกอฮอล์ เนื่องจากสามารถผลิตได้จากเอทานอล ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่ผลิตได้ภายในประเทศ โดยศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ผลของความดัน และผลของการเติมสารเติมแต่ง (Additive) ในการทำปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และเอทิลแอลกอฮอล์ ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ ร้อยละเอทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล และปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ ที่อุณหภูมิ 330-370 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3-56 นาที ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 และความดัน 100-200 บาร์ โดยการทำปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องในเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร โดยในแต่ละการทดลองจะทำการเก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ค่า Time-on-stream ต่างๆ จากนั้น วิเคราะห์องค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล และทำการทดลองจนกระทั่งองค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลมีค่าคงที่ ซึ่งแสดงว่าระบบเข้าสู่สภาวะคงที่.

3.2.1 ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา

การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม ที่ภาวะเหนือวิกฤตของเอทิลแอลกอฮอล์ เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ไม่มีกลีเซอรอลเกิดขึ้นในปฏิกิริยา แต่จะมีไตรเอซิดินเป็นผลพลอยได้ของกระบวนการผลิต ไตรเอซิดินสามารถรวมกันเป็นวัฏภาคเดียวกับเอสเทอร์ของกรดไขมัน และทำหน้าที่เพิ่มคุณสมบัติด้านการไหลของไบโอดีเซลที่อุณหภูมิต่ำได้ ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบของสารในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล เมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3-56 นาที ที่อุณหภูมิ 330-370 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 และความดัน 200 บาร์ ดังแสดงในรูปที่ 28 ปริมาณไตรกลีเซอไรด์ (TG) ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยามีค่าลดลงเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ในขณะที่ปริมาณโมโนเอซิดินไดกลีเซอไรด์ (MADG) และไดเอซิดินโมโนกลีเซอไรด์ (DAMG) ซึ่งเป็นสารมัธยันตร์ของปฏิกิริยาอินเทอร์เอสเทอริฟิเคชันในการผลิตไบโอดีเซลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำ

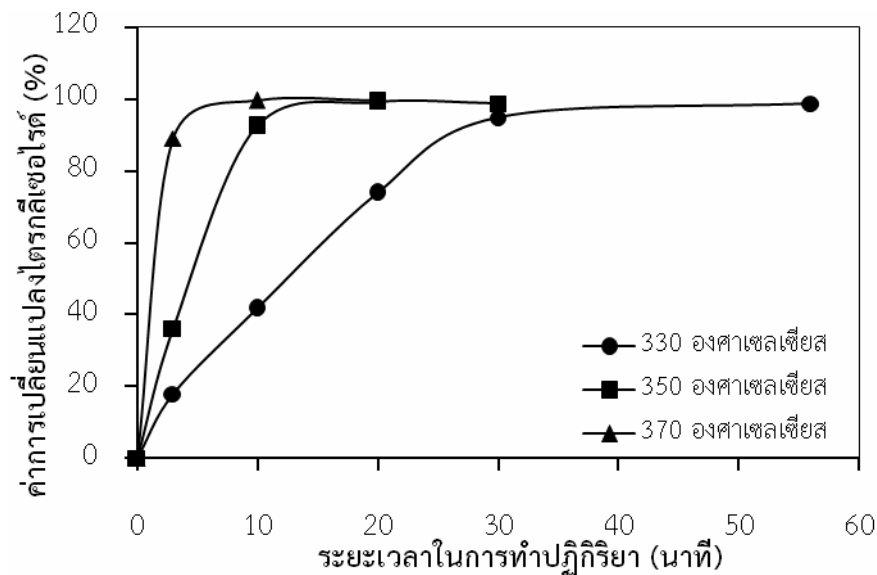
ปฏิกิริยา. จากนั้นมีค่าลดลง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาทำให้สารตั้งต้นและสารมัธยันตร์ มีเวลาในการสัมผัสกันในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ขึ้น.



รูปที่ 28. ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล

ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสซีเตตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 ความดัน 200 บาร์ และ อุณหภูมิ 330-370 องศาเซลเซียส.

และส่งผลให้ปริมาณองค์ประกอบของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAEE) และไตรแอสดีน (TA) ใน สารผลิตภัณฑ์มีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 330 และ 350 องศาเซลเซียส. อย่างไรก็ตาม เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ 370 องศาเซลเซียส จะพบว่า ปริมาณองค์ประกอบ ของเอทิลเอสเทอร์ในสารผลิตภัณฑ์ มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 3 นาที เป็น 10 นาที และมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 20 นาที.



รูปที่ 29. ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงไตรกลีเซอไรด์ ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสซีเตตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 และความดัน 200 บาร์.

ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของ ไตรกลีเซอไรด์ ดังแสดงในรูปที่ 29 ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มระยะเวลา และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา เนื่องมาจากการดำเนินงานที่อุณหภูมิสูงและความดันสูง เอทิลแอสซีเตตจะมีคุณสมบัติเป็นของไหลเหนือวิกฤต ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกลดลง และความแข็งแรงของ พันธะไฮโดรเจนของเอทิลแอสซีเตตมีค่าลดลง ทำให้ความสามารถในการแพร่และการรวมตัวเป็นเนื้อ เดียวกันกับน้ำมันดียิ่งขึ้น. นอกจากนี้ ที่อุณหภูมิสูงขึ้น โมเลกุลของสารในระบบจะมีพลังงานจลน์สูง และมีการชนกันของโมเลกุลมากขึ้น ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์และ เอทิลแอสซีเตตสูงขึ้น ซึ่งเป็นไปตามหลักการของอาร์เรเนียส เมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

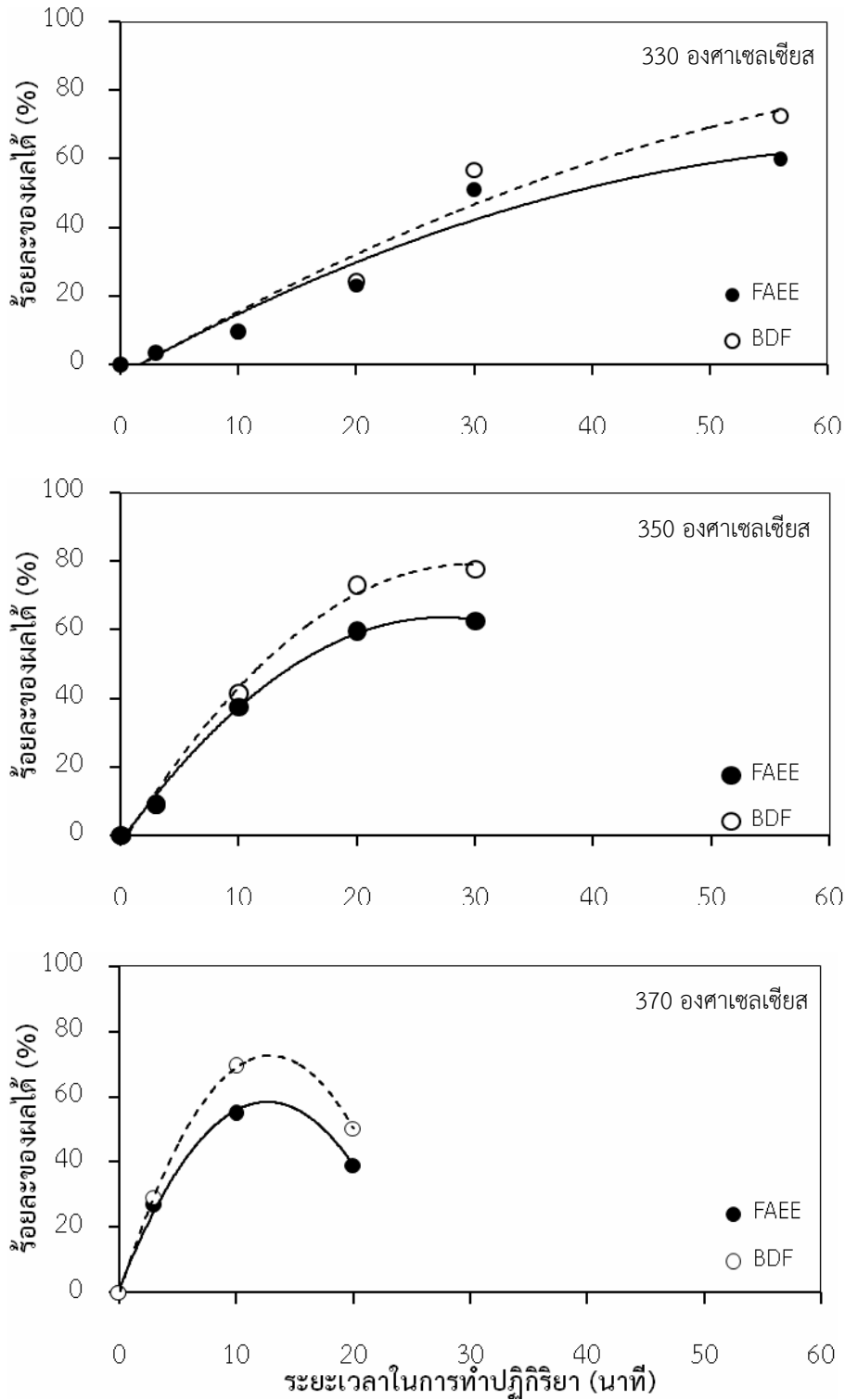
10 นาที ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์มีค่าเท่ากับร้อยละ 41.6, 92.4 และ 99.6 ที่อุณหภูมิ 330, 350 และ 370 องศาเซลเซียส ตามลำดับ. นอกจากนี้ ผลการทดลองยังแสดงให้เห็นว่า ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์มีค่ามากกว่าร้อยละ 98 เมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 56 นาที ที่อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส ในขณะที่การเพิ่มอุณหภูมิเป็น 350 และ 370 องศาเซลเซียส ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์มีค่ามากกว่าร้อยละ 98 และเริ่มเข้าสู่ค่าคงที่เมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที และ 10 นาที ตามลำดับ.

เมื่อพิจารณาผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซล (เอทิลเอสเทอร์+ไตรเอซิดิน) ดังแสดงในรูปที่ 30 พบว่า เมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้น โดยปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลมีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 9.4 เป็น 54.9 และ 9.7 เป็น 69.4 เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 330 เป็น 370 องศาเซลเซียส ตามลำดับ. อย่างไรก็ตาม การทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเกินไป และใช้ระยะเวลา นานเกินไป ทำให้ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลลดลง เนื่องจากเกิดการสลายตัวของไบโอดีเซล เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 10 นาที เป็น 20 นาที ที่อุณหภูมิ 370 องศาเซลเซียส พบว่า ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลมีลดลงจากร้อยละ 54.9 เป็น 39 และจากร้อยละ 69.4 เป็น 50.3 ตามลำดับ.

ผลการทดลองดังกล่าวสอดคล้องกับผลการศึกษาของ Goembria and Saka (2013) ซึ่งได้ ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิ ในช่วง 300-380 องศาเซลเซียส ที่มีต่อปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์-ฟิเคชัน ของน้ำมันเมล็ดเรปและเมทิลเอซิทेट ที่ความดัน 200 บาร์ และพบว่า การดำเนินงานที่ อุณหภูมิสูงกว่า 380 องศาเซลเซียส ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาการสลายตัวทางความร้อน และทำให้ค่า ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ลดลง Tan; Lee and Mohamed (2011) ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยา อินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชัน ของน้ำมันปาล์มและเมทิลเอซิทेट ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส และ ความดัน 220 บาร์ และพบว่า การเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 15 นาที เป็น 60 นาที ทำให้ ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มเวลาจาก 60 นาที เป็น 75 นาที พบว่า ร้อยละของ เมทิลเอสเทอร์ลดลง เนื่องจากการสลายตัว.

จากผลการทดลองในงานวิจัยนี้ พบว่า ระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม ในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยเอทิลเอซิทेटที่สภาวะเหนือวิกฤต ในเครื่องปฏิกรณ์ ไมโคร เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลเอซิทेटต่อน้ำมันพืช 50:1 ความดัน 200 บาร์ คือ 30 นาที

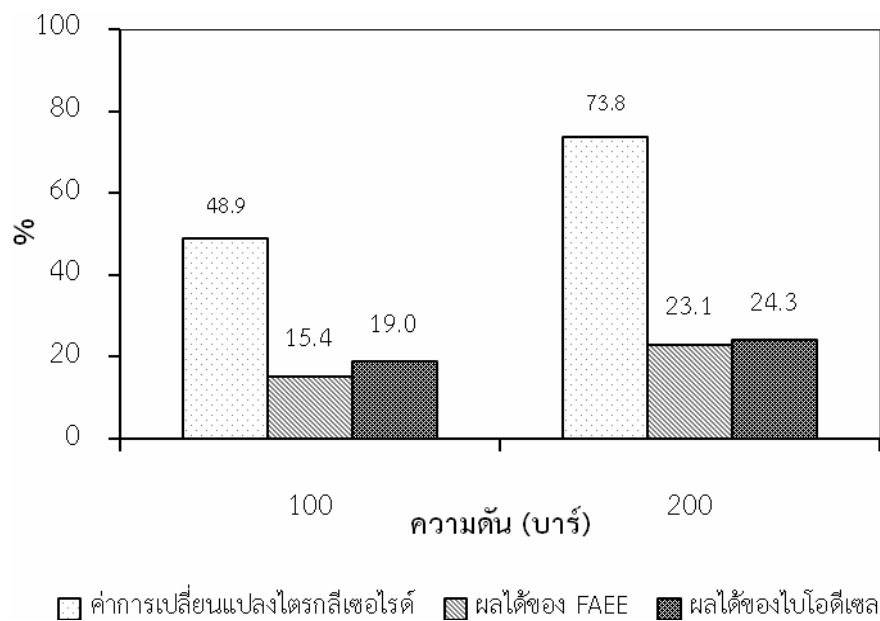
และ 350 องศาเซลเซียส โดยให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ เท่ากับร้อยละ 98.7 ปริมาณ
 ผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ เท่ากับร้อยละ 62.7 และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 77.8.



รูปที่ 30. ผลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละของผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAEE) และผลได้ของไบโอดีเซล (BDF) ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิล-แอซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 และความดัน 200 บาร์.

3.2.2 ผลของความดันในการทำปฏิกิริยา

ผลของความดันในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ ร้อยละของผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAEE) และผลได้ของไบโอดีเซล (BDF) ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที ดังแสดงในรูปที่ 31 จากผลการทดลองพบว่า ความดันมีผลต่อประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤต การเพิ่มความดันในการทำปฏิกิริยาจาก 100 บาร์ เป็น 200 บาร์ ทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ ร้อยละของผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และผลได้ของไบโอดีเซลมีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องจากที่ความดันสูง สารในระบบจะมีความหนาแน่นมากขึ้น ทำให้การทำปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์และเอทิลแอซีเทตเกิดได้ดีขึ้น.



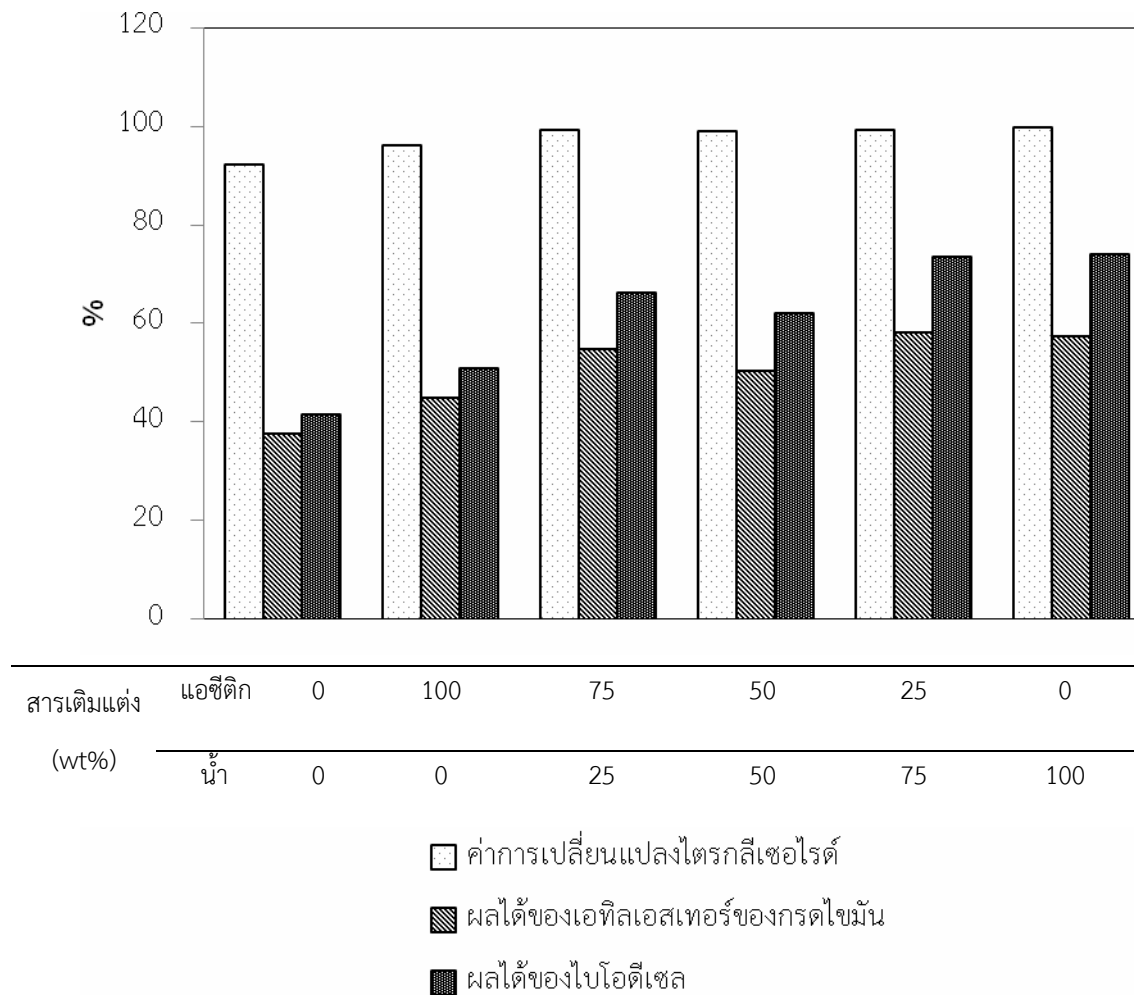
รูปที่ 31. ผลของความดันที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ ร้อยละของผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และผลได้ของไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 อุณหภูมิ 330 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที.

3.2.3 ผลของการเติมสารเติมแต่ง

เมื่อเปรียบเทียบผลการทดลองการผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลและเอทิลแอสีเทต พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเมื่อใช้เอทิลแอสีเทตเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาจะต่ำกว่าเมื่อใช้เมทานอล เนื่องจากเอทิลแอสีเทตมีขนาดโมเลกุลที่ใหญ่กว่าจึงมีความสามารถในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่า ที่ผ่านมามีความพยายามในการเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาอินเตอร์-เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชเมื่อใช้เมทิลแอสีเทตที่ภาวะเหนือวิกฤต และพบว่า การเติมสารเติมแต่ง เช่น กรดแอสีติกและน้ำทำให้ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และไตรแอสีดีนมีค่าเพิ่มขึ้น Campanelli; Banchreo and Manna (2010) ศึกษาผลของการเติมกรดแอสีติกในปริมาณร้อยละ 1-10 โดยน้ำหนักของน้ำมันสบู่ดำ สำหรับการทำปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันสบู่ดำและเมทิลแอสีเทต ที่อุณหภูมิ 345 องศาเซลเซียส 200 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลของเมทิลแอสีเทตต่อน้ำมันพืช เท่ากับ 42:1 และพบว่า การเติมกรดแอสีติก ทำให้ประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลดีขึ้น และการเสื่อมสลายของไตรแอสีดีนด้วยความร้อนลดลง Goembira and Saka (2014) รายงานว่าการเติมกรดแอสีติกและน้ำ ในสารตั้งต้นสำหรับการผลิตไบโอดีเซลเอทิลแอสีเทต และน้ำมันเมล็ดเรป ทำให้ค่าผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และไตรแอสีดีนสูงขึ้น และสารเติมแต่งที่ให้ผลดีที่สุด คือ สารละลายกรดแอสีติกในน้ำที่มีกรดแอสีติกร้อยละ 25 โดยน้ำหนัก.

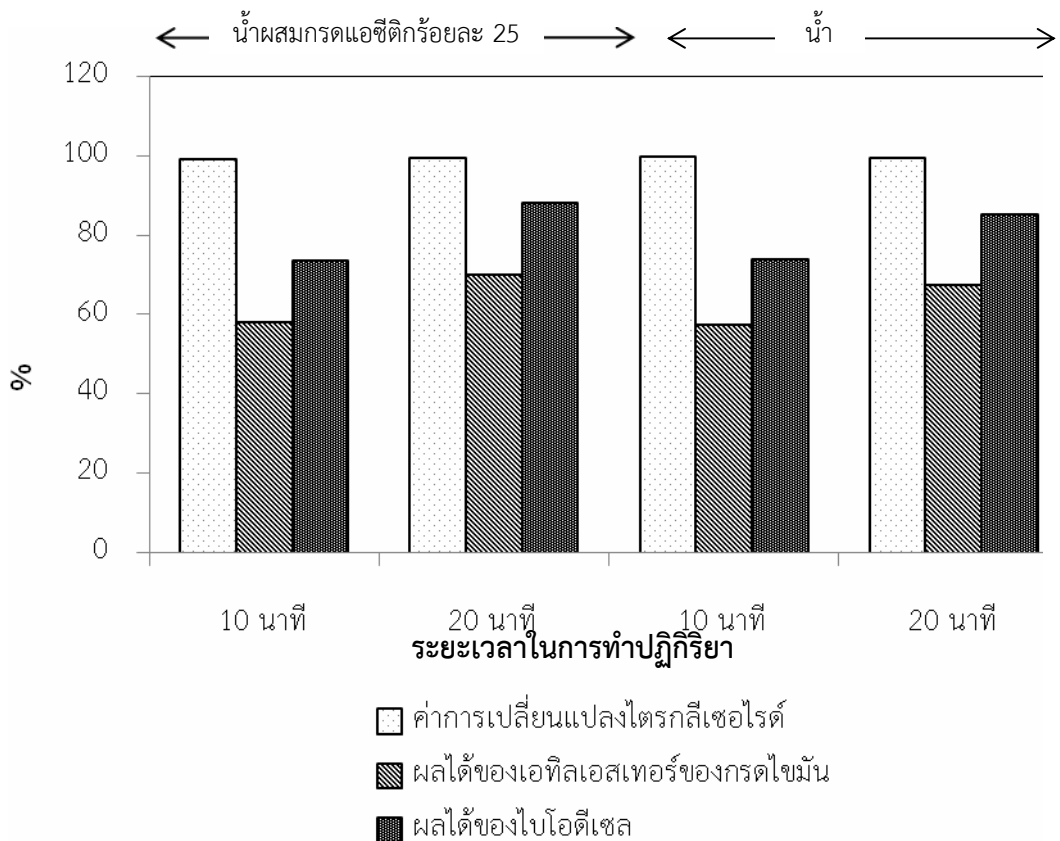
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการเติมสารเติมแต่ง ซึ่งได้แก่ น้ำ, กรดแอสีติก และน้ำผสมกรดแอสีติกที่มีความเข้มข้นของกรดแอสีติกร้อยละ 25, 50 และ 75 โดยใช้ปริมาณของสารเติมแต่งร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม เพื่อศึกษาผลของการเติมสารเติมแต่งในสารตั้งต้นสำหรับการผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤตของเอทิลแอสีเทต ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที และความดัน 200 บาร์ ผลการทดลอง ดังแสดงในรูปที่ 32 แสดงให้เห็นว่าการเติมสารเติมแต่งทำให้ค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ ผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และผลได้ของไบโอดีเซลมีค่าสูงขึ้น และมีค่าสูงสุดเมื่อใช้น้ำ และน้ำผสมกรดแอสีติกร้อยละ 25 เป็นสารเติมแต่ง โดยเมื่อใช้น้ำเป็นสารเติมแต่ง ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์เท่ากับร้อยละ 99.8 ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เท่ากับร้อยละ 57.4 และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 74 และเมื่อใช้น้ำผสมกรดแอสีติกร้อยละ 25 เป็นสารเติม

แต่ง ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์เท่ากับร้อยละ 99.3 ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เท่ากับร้อยละ 58.1 และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 73.5.



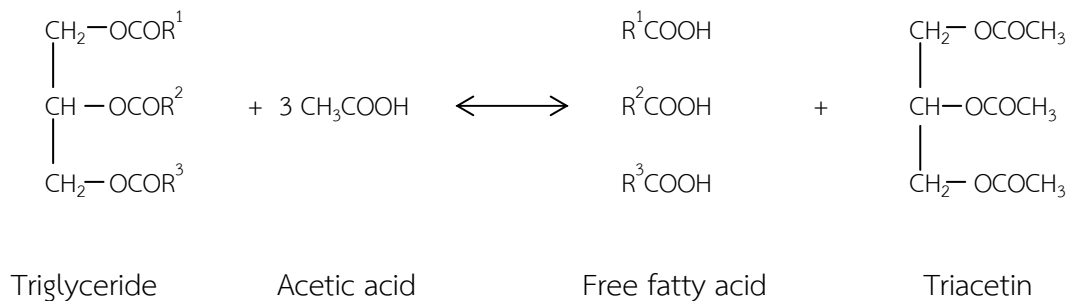
รูปที่ 32. ผลของการเติมกรดแอสซีติก และน้ำที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงไตรกลีเซอไรด์ ร้อยละของผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และผลได้ของไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสซีเทตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 อุณหภูมิ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที และความดัน 200 บาร์.

จากรูปที่ 33 แสดงผลของการเติมสารเติมแต่ง และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตไบโอดีเซล เมื่อใช้น้ำผสมกรดแอสติกร้อยละ 25 และน้ำเป็นสารเติมแต่ง และใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10-20 นาที ประสิทธิภาพของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลดีขึ้นเมื่อเติมสารเติมแต่งและเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา การใช้น้ำเป็นสารเติมแต่ง และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์เท่ากับร้อยละ 99.6 ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เท่ากับร้อยละ 67.5 และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 85.4 และเมื่อใช้น้ำผสมกรดแอสติกร้อยละ 25 เป็นสารเติมแต่ง ที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที ให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์เท่ากับร้อยละ 99.6 ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เท่ากับร้อยละ 70.0 และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 88.3.

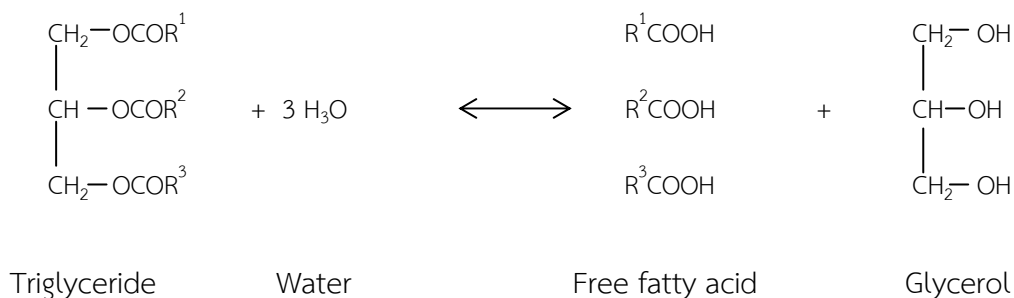


รูปที่ 33. ผลของการเติมสารเติมแต่งและระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงไตรกลีเซอไรด์ ร้อยละของผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและผลได้ของไบโอดีเซล ที่อัตราส่วนโดยโมลของเอทิลแอสซิเตตต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และความดัน 200 บาร์.

กรดแอสติกที่ใช้เป็นสารเติมแต่งในการผลิตไบโอดีเซล จะทำปฏิกิริยา Acidolysis กับไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ คือ กรดไขมันอิสระ และไตรแอสติน ดังแสดงในรูปที่ 34 ในขณะที่น้ำที่เติมเข้าไปเป็นสารเติมแต่งในปฏิกิริยา จะทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) กับไตรกลีเซอไรด์ และได้ผลิตภัณฑ์คือกรดไขมันอิสระและกลีเซอรอล ดังแสดงในรูปที่ 35 กรดไขมันอิสระที่เกิดขึ้นจะทำปฏิกิริยากับเอทิลแอสเทตที่ภาวะเหนือวิกฤติ ได้รวดเร็วกว่าไตรกลีเซอไรด์ ส่งผลให้ผลผลิตของเอทิลเอสเทอร์และไบโอดีเซลสูงขึ้น.



รูปที่ 34. ปฏิกิริยา Acidolysis ระหว่างกรดแอสติกและไตรกลีเซอไรด์.



รูปที่ 35. ปฏิกิริยา Hydrolysis ระหว่างน้ำและไตรกลีเซอไรด์.

3.3 ประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์สมรรถนะสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 8 แสดงการเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืช แบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์สมรรถนะสูงที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ซึ่งเป็นเครื่องปฏิกรณ์ไมโครซึ่งดำเนินงานแบบต่อเนื่อง และเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน ซึ่งดำเนินการแบบกะ (Batch type reactor) โดยทำการเปรียบเทียบสภาวะที่ใช้ในการดำเนินการผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ทั้งสองชนิด ที่มีต่อค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ และปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล.

ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน ซึ่งดำเนินงานแบบกะ จะเป็นระยะเวลาที่ไม่ได้รวมระยะเวลาในช่วงให้ความร้อนแก่สารตั้งต้นก่อนขั้นตอนการทำปฏิกิริยา (heating period) และระยะเวลาที่ให้อุณหภูมิของผลิตภัณฑ์ลดลงหลังจากขั้นตอนการทำปฏิกิริยา (cooling period) ซึ่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลยังสามารถเกิดขึ้นได้ทั้งในขั้นตอนการให้ความร้อน และขั้นตอนการลดอุณหภูมิ ทำให้ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน ซึ่งดำเนินงานแบบกะ ที่มีการรายงานในงานวิจัยโดยทั่วไปนั้น ไม่ใช่ระยะเวลาที่แท้จริงที่สารตั้งต้นมีการทำปฏิกิริยาเพื่อผลิตไบโอดีเซล ในขณะที่ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาของเครื่องปฏิกรณ์ ซึ่งดำเนินงานแบบต่อเนื่อง รวมถึงเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร ซึ่งดำเนินงานแบบต่อเนื่อง ที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นระยะเวลาจริงที่สารตั้งต้นอยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ เพื่อทำปฏิกิริยาผลิตไบโอดีเซล.

ผลการทดลองในงานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่า เครื่องปฏิกรณ์ไมโคร ซึ่งดำเนินการผลิตแบบต่อเนื่อง มีประสิทธิภาพในการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา สูงกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน ซึ่งดำเนินงานแบบกะ เนื่องจากมีการถ่ายเทมวลสารและถ่ายเทความร้อนได้ดีกว่า ส่งผลให้การผลิตไบโอดีเซลในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบต่อเนื่อง สามารถให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ และปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลที่สูงกว่าร้อยละ 95 โดยใช้อุณหภูมิและความดันที่ต่ำกว่า และใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่สั้นกว่าเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน.

ตารางที่ 8. เปรียบเทียบประสิทธิภาพของเครื่องปฏิกรณ์แบบถังกวน และเครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบต่อเนื่อง สำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

น้ำมัน	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	ความดัน (บาร์)	อัตราส่วนโดยโมล ของเมทิลแอสซิเตต ต่อน้ำมัน	เวลาในการทำ ปฏิกิริยา (นาที)	สถานะในการทดลอง	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ ในไบโอดีเซล (%)	ค่าการเปลี่ยนแปลง ไตรกลีเซอไรด์ (%)	เอกสารอ้างอิง
เมล็ดเรป	350	450	42:1	4	เครื่องปฏิกรณ์ถังกวน แบบกะ (5 มิลลิลิตร)	>95	-	Saka <i>et al.</i> (2001)
ทานตะวัน	400	200	40:1	30	เครื่องปฏิกรณ์ถังกวน แบบกะ (8 มิลลิลิตร)	-	97	Madras <i>et al.</i> (2004)
ปาล์ม	400	200	50:1	30	เครื่องปฏิกรณ์ถังกวน แบบกะ (11 มิลลิลิตร)	-	95	Rathore <i>et al.</i> (2007)
ปาล์มเมล็ดใน	350	200	42:1	30	เครื่องปฏิกรณ์ถังกวน แบบกะ (250 มิลลิลิตร)	95	-	Sawangkaew <i>et al.</i> (2007)
ปาล์ม	350	400	45:1	5	เครื่องปฏิกรณ์ถังกวน แบบกะ (5 มิลลิลิตร)	93	-	Song <i>et al.</i> (2008)
ปาล์ม	350	200	40:1	5	เครื่องปฏิกรณ์ ไมโครแบบต่อเนื่อง	96.5	98.7	งานวิจัยนี้

4. สรุปผลการวิจัย

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล และการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เกิดกลีเซอรอล ที่สภาวะเหนือวิกฤตของเอทิลแอลกอฮอล์ ในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบต่อเนื่อง สรุปผลได้ ดังนี้

4.1 การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล ในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบต่อเนื่อง

- การเพิ่มอุณหภูมิ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ทำให้ค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ และปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้น เนื่องมาจากการทำปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ขึ้น แต่การทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ และระยะเวลาที่สูงเกินไป อาจทำให้เมทิลเอสเทอร์เกิดการสลายตัวทางความร้อน และส่งผลให้ปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ลดลง.

- การเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลและน้ำมันปาล์ม ทำให้ค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ และปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้น เนื่องมาจากโมเลกุลของน้ำมันปาล์มถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของเมทานอลมากขึ้น จึงมีโอกาสนในการชนกันเพื่อเกิดปฏิกิริยามากขึ้น และสมดุลของปฏิกิริยาเข้าหาด้านผลิตภัณฑ์มากขึ้น.

- การเพิ่มความดัน ทำให้ค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ และปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้น เนื่องมาจากสารในระบบจะมีความหนาแน่นมากขึ้นที่ความดันสูง ทำให้การทำปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์และเมทานอลเกิดได้ดีขึ้น.

- ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครในการทดลองนี้ คือ อุณหภูมิที่ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1 ความดัน 200 บาร์ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที โดยได้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ เท่ากับร้อยละ 98.7 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลร้อยละ 96.5 และปริมาณผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ ร้อยละ 93 โดยน้ำหนัก.

4.2 การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม แบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ภาวะเหนือวิกฤติของเอทิลแอลกอฮอล์ ในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบต่อเนื่อง

- อัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาเพื่อผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤติของเมทานอล มีค่าสูงกว่าการใช้เอทิลแอลกอฮอล์ที่ภาวะเหนือวิกฤติ เนื่องมาจากเมทานอลมีขนาดโมเลกุลเล็กกว่าจึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ดีกว่า.

- การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาทำให้สารตั้งต้นและสารมัธยันตร์ มีเวลาในการสัมผัสกันในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้น ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้สมบูรณ์ขึ้น และส่งผลให้ค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลสูงขึ้น.

- การทำปฏิกิริยาอินเตอร์เอสเทอร์พีเคชันที่อุณหภูมิสูงเกินไป และใช้เวลานานเกินไป ทำให้ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลลดลง เนื่องมาจากเกิดการสลายตัวทางความร้อน.

- การเพิ่มความดันในการทำปฏิกิริยาทำให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์ และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซล มีค่าเพิ่มขึ้น เนื่องมาจากที่ความดันสูง สารในระบบจะมีความหนาแน่นมากขึ้น ทำให้การทำปฏิกิริยาของไตรกลีเซอไรด์และเอทิลแอลกอฮอล์เกิดได้ดีขึ้น.

- การใช้ น้ำ, กรดแอซิดิก และน้ำผสมกรดแอซิดิก เป็นสารเติมแต่งในปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม สำหรับการผลิตไบโอดีเซลที่ภาวะเหนือวิกฤติของเอทิลแอลกอฮอล์ ทำให้ค่าการเปลี่ยนของไตรกลีเซอไรด์ ผลได้ของเอทิลเอสเทอร์และผลได้ของไบโอดีเซลมีค่าสูงขึ้น เนื่องมาจากน้ำและกรดแอซิดิก จะทำปฏิกิริยา Hydrolysis และ Acidolysis กับไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ คือ กรดไขมันอิสระ ซึ่งทำปฏิกิริยากับเอทิลแอลกอฮอล์ที่ภาวะเหนือวิกฤติ ได้รวดเร็วกว่าไตรกลีเซอไรด์.

- ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ภาวะเหนือวิกฤติของเอทิลแอลกอฮอล์ในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครในการทดลองนี้ คือ อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 50:1 ความดัน 200 บาร์ และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 20 นาที โดยเติมน้ำผสมกรดแอซิดิกร้อยละ 25 เป็นสารเติมแต่งในสารตั้งต้นที่ปริมาณร้อยละ 10 ของน้ำมันปาล์ม โดยให้ค่าการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์เท่ากับร้อยละ 99.6 ปริมาณผลได้ของเอทิลเอสเทอร์เท่ากับร้อยละ 70 และปริมาณผลได้ของไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 88.3.

5. แนวทางการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

5.1 ผลผลิตที่ได้จากโครงการ

5.1.1 เครื่องปฏิกรณ์สมรรถนะสูงสำหรับผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยา องค์ความรู้ด้านการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากน้ำมันพืชและเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร และองค์ความรู้ด้านการผลิตไบโอดีเซล โดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่เกิดกลีเซอรอลจากน้ำมันพืช และเอทิลแอสีเทต ที่ภาวะเหนือวิกฤตด้วยเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร.

5.1.2 บทความทางวิชาการเผยแพร่ทั้งในและนอกประเทศ จำนวน 1 เรื่อง (Biodiesel Production from Refined Palm Oil Using Supercritical Ethyl Acetate in Microreactor, Energy Procedia).

5.1.3 นำเสนอผลงานวิจัยในงานประชุมวิชาการระดับนานาชาติ จำนวน 2 เรื่อง

5.1.3.1 นำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการ “Management and Innovation Technology International Conference” เรื่อง “A Glycerol-free Process to Produce Biodiesel by Using Ethyl Acetate”.

5.1.3.2 นำเสนอผลงานในการประชุมวิชาการ “International Conference on Alternative Energy in Developing Countries and Emerging Economies” เรื่อง Biodiesel Production from Refined Palm Oil Using Supercritical Ethyl Acetate in Microreactor.

5.1.4 ยื่นจดสิทธิบัตร จำนวน 1 เรื่อง (กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้สารเร่งปฏิกิริยาด้วยจุลปฏิกรณ์แบบท่อกลวง).

5.2 กลุ่มเป้าหมายการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

กลุ่มเป้าหมาย หน่วยงานที่เกี่ยวข้องกับการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ รูปแบบการนำไปใช้ประโยชน์ ผลลัพธ์และผลกระทบที่คาดว่าจะเกิดขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 9.

กลุ่มเป้าหมายด้านอุตสาหกรรมที่จะได้รับประโยชน์จากผลผลิตจากงานวิจัยนี้ คือผู้ประกอบการในอุตสาหกรรมไบโอดีเซล โดยรูปแบบการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ คือ การนำองค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้ไปต่อยอด เพื่อปรับปรุงประสิทธิภาพในการผลิตไบโอดีเซล โดยผลลัพธ์ที่คาดว่าจะเกิดขึ้น คือ กระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่มีประสิทธิภาพมากขึ้นและมีของเสียที่เกิดขึ้นจาก

กระบวนการน้อยลง ผลกระทบที่คาดว่าจะได้รับจากการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ คือ การประหยัดพลังงานที่ใช้ในกระบวนการผลิต และลดปริมาณของเสียที่เกิดขึ้นจากการผลิต.

กลุ่มเป้าหมายด้านการวิจัย คือ หน่วยงานวิจัยและพัฒนา ทั้งของภาครัฐและเอกชน ตลอดจนสถาบันการศึกษา โดยนำองค์ความรู้ที่ได้จากงานวิจัยนี้ไปพัฒนาหรือต่อยอดงานวิจัย เพื่อเป็นการเพิ่มฐานข้อมูลด้านงานวิจัยในการเพิ่มประสิทธิภาพของกระบวนการผลิต ลดการใช้พลังงาน และลดของเสียจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล.

ตารางที่ 9. กลุ่มเป้าหมาย หน่วยงานที่เกี่ยวข้องกับการนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ รูปแบบการนำไปใช้ประโยชน์ ผลลัพธ์และผลกระทบที่คาดว่าจะเกิดขึ้น

กลุ่มเป้าหมาย (ภาคอุตสาหกรรม/ บริการ/สังคมชุมชน)	หน่วยงานที่ เกี่ยวข้องกับการนำ ผลงานวิจัยไปใช้ ประโยชน์	รูปแบบการนำไปใช้ ประโยชน์/การ นำไปต่อยอดให้เกิด มูลค่าเพิ่ม	ผลลัพธ์จากการ นำไปใช้ ประโยชน์	ผลกระทบที่คาดว่าจะ เกิดขึ้นทาง เศรษฐกิจ สังคม และสิ่งแวดล้อม
ผู้ประกอบการ อุตสาหกรรม ไบโอดีเซล	ผู้ประกอบการ อุตสาหกรรม ไบโอดีเซล	นำองค์ความรู้ไปต่อ ยดเพื่อใช้เพิ่ม ประสิทธิภาพ และ ลดของเสียจาก กระบวนการผลิต ไบโอดีเซล	เพิ่มประสิทธิภาพ และลดของเสีย จากกระบวนการ ผลิต	เพิ่มประสิทธิภาพใน การบวนการผลิต ลด พลังงาน และลดของ เสียจากกระบวนการ ผลิตไบโอดีเซล
สถาบันการศึกษา และหน่วยงานด้าน การวิจัย	สถาบันการศึกษา และหน่วยงานด้าน การวิจัย	นำความรู้ที่ได้ไป พัฒนาหรือต่อยอด งานวิจัย	เพิ่มฐานข้อมูล ด้านงานวิจัย	องค์ความรู้, งานวิจัย เพื่อนำไปใช้ในการ เพิ่มประสิทธิภาพ และลดของเสียจาก กระบวนการผลิต ไบโอดีเซล

6. ข้อเสนอแนะ

6.1 การพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร

ในงานวิจัยนี้ทำการทดลองผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลและเอทิลแอลกอฮอล์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบไมโครชนิดท่อกลวง แบบท่อเดี่ยว ซึ่งสามารถรองรับกระบวนการผลิตที่ดำเนินงานที่ความดันสูง และอุณหภูมิสูง การจะเพิ่มกำลังการผลิตจากเครื่องปฏิกรณ์ชนิดนี้ ยังต้องการการพัฒนาระบบป้อนสาร (header) เพื่อให้สามารถป้อนสารตั้งต้นเข้าสู่เครื่องปฏิกรณ์ไมโครชนิดท่อกลวง แต่ละท่อได้อย่างสม่ำเสมอ (Uniform flow distribution) นอกจากนี้ ควรมีการพัฒนาเครื่องปฏิกรณ์ไมโคร เพื่อให้มีความสามารถในการถ่ายเทความร้อน และถ่ายเทมวลสารให้มีประสิทธิภาพดียิ่งขึ้น.

6.2 การศึกษาเชิงเศรษฐศาสตร์

เนื่องจากงานวิจัยนี้มุ่งศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลและเอทิลแอลกอฮอล์ ในเครื่องปฏิกรณ์แบบไมโคร ในเชิงวิทยาศาสตร์ และวิศวกรรมเท่านั้น เพื่อให้ข้อมูลดังกล่าวสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างเป็นรูปธรรม จึงควรมีการศึกษาเพิ่มเติมทางด้านความเป็นไปได้ของกระบวนการดังกล่าวในเชิงเศรษฐศาสตร์ โดยเปรียบเทียบกับกระบวนการผลิตที่สภาวะเหนือวิกฤต โดยใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบทั่วไป รวมถึงเปรียบเทียบกับกระบวนการผลิตแบบใช้สารเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียวชนิดเบส ที่มีการใช้ในกระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบัน.

7. เอกสารอ้างอิง

แผนพัฒนาพลังงานทดแทน (พ.ศ. 2551–2565). [ออนไลน์]. เข้าถึงได้จาก: **Error! Hyperlink reference not valid.**

[เข้าถึงเมื่อ 12 มิถุนายน 2558].

เจนวนิชปัญญากุล, พิศมัย และอัครนโณ, ลลิตา. 2549. รอบรู้เรื่องราวไบโอดีเซล. ปทุมธานี: สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, 78 หน้า.

Asnida, Y. A., Mohd, A. M. I. and Khudzir, I., 2011. Production of Biodiesel via In-Situ Supercritical Methanol Transesterification, *Biodiesel - Feedstocks and Processing Technologies*.

Bernal, J. M., Lozano, P., Garcia-Verdugo, E., Burguete, M. I., Sanchez-Gomez, G., Lopez-Lopez, G., Pucheault, M., Vaultier, M. and Luis, S. V., 2012. Supercritical synthesis of biodiesel. *Molecules*, 17, pp. 8696-8719.

Boer, K. and Bahri, P. A., 2011. Supercritical methanol for fatty acid methyl ester production: A review., *Biomass and bioenergy*, **35**, pp. 9 8 3-9 9 1.

Bunyakiat, K. Makmee, S., Sawangkeaw, R. and Ngamprasertsith, S., 2006. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy & Fuels*, **20**, pp. 812-817.

Campanelli, P., Banchreo, M. and Manna, L., 2010. Synthesis of biodiesel from edible, non-edible and waste cooking oils via supercritical methyl acetate transesterification. *Fuel*, **89**, pp. 3675-3682.

Dona, G., Cardozo-Filho, L., Silva, C. and Castilhos, F., 2013. Biodiesel production using supercritical methyl acetate in a tubular packed bed reactor. *Fuel Processing Technology*, **106**, pp. 605-610.

Goembira, F. and Saka, S., 2013. Optimization of biodiesel production by supercritical methyl acetate. *Bioresour Technol*, **131**, pp. 47-52.

- Goembira, F. and Saka, S., 2014. Effect of additives to supercritical methyl acetate on biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, **125**, pp. 114-118.
- He, H., Sun, S., Wang, T. and Zhu, S., 2007. Transesterification kinetics of soybean oil for production of biodiesel in supercritical methanol. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **84**, pp. 399-404.
- Hegel, P., Mabe, G., Pereda, S. and Esteban, A.B., 2007. Phase transition in a biodiesel reactor using supercritical methanol. *Industrial Engineering Chemistry Research*, **35**, pp. 983-991.
- Iijima, W., Kobayashi, Y., Takekura, K. and Taniwaki, K., 2004. The non-glycerol process of biodiesel fuel treated in supercritical methanol. 2004 ASAE/CSAE annual international meeting. Ottawa.
- Kusidana, D. and Saka, S., 2001. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*, **80**, pp. 693-698.
- Kusdiana, D. and Saka S., 2004. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresources Technology*, **91**, pp. 289-295.
- Lee, S., Posarac, D. and Ellis, N., 2012. An experimental investigation of biodiesel synthesis from waste canola oil using supercritical methanol. *Fuel*, **91**, pp. 229-237.
- Lin, R., Zhu, Y. and Tavlarides, L. L., 2013. Mechanism and kinetics of thermal decomposition of biodiesel fuel. *Fuel*, **106**, pp. 593-604.
- Madras, G., Kolluru, C. and Kumar, R., 2004. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel*, **83**, pp. 2029-2033.
- Niza, N. M., Tan, K. T. Lee, K. T. and Ahmad, Z., 2013. Influence of impurities on biodiesel production from *Jatropha curcas* L. By supercritical methyl acetate process. *The Journal of Supercritical Fluids*, **79**, pp. 73-75.
- Rathore, V. and Madras, G., 2007. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel*, **86**, pp. 2650-2659.
- Saka, S. and Kusdiana, D., 2001. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*, **80**, pp. 225-231.

- Saka, S. and Isayama, Y., 2009. A new process for catalyst-free production of biodiesel using supercritical methyl acetate. *Fuel*, **88**, pp. 1307-1313.
- Sawangkeaw, R., Bunyakiat, K. and Ngamprasertsith, S., 2007. Effect of co-solvents on production of biodiesel via transesterification in supercritical methanol. *Green Chemistry*, **9**, pp. 679-685.
- Song, E.S., Lim, J.W., Lee, H.S. and Lee, Y.W., 2008. Transesterification of RBD palm oil using supercritical methanol. *Journal of Supercritical Fluids*, **44**, pp. 356-363.
- Tan, K.T., Lee, K.T. and Mohamed, A.R., 2011. Prospects of non-catalytic supercritical methyl acetate process in biodiesel production. *Fuel Processing Technology*, **92**(10), pp. 1905-1909.
- Varma, M. N. and Madras, G., 2007. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **46**, pp. 1-6.
- Wang, C., Zhou, J., Chen, W., Wang, W., Wu, Y., Zhang, J., Chi, R. and Ying, W., 2008. Effect of weak acids as a catalyst on the transesterification of soybean oil in supercritical methanol. *Energy Fuels*, **22**, pp. 3479-3483.
- Wolfgang, E., Volker, H. and Holger, L., 2000. *Microreactor: New technology for modern chemistry*. Wiley-VCH.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
การคำนวณขนาดเครื่องปฏิกรณ์
และอัตราการไหลของน้ำมันปาล์มและเมทานอล

ก.1 การคำนวณขนาดของเครื่องปฏิกรณ์

ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน (เซนติเมตร)	ความยาวท่อ (เซนติเมตร)	ปริมาตรของท่อปฏิกรณ์ (มิลลิลิตร)
0.0711	576	2.287

ก.2 การคำนวณอัตราการไหลของน้ำมันปาล์มและเมทานอล

2.1 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30:1

สารตั้งต้น	โมล	มวลโมเลกุล	น้ำหนัก (กรัม)	ความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร)	ปริมาตร (มิลลิลิตร)
น้ำมันปาล์ม	1	852	852	0.915	931
เมทานอล	30	32	960	0.792	1212

อัตราการไหลรวม	0.12	มิลลิลิตร/นาที่
อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม	0.05	มิลลิลิตร/นาที่
อัตราการไหลของเมทานอล	0.07	มิลลิลิตร/นาที่

2.2 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 40:1

สารตั้งต้น	โมล	มวลโมเลกุล	น้ำหนัก (กรัม)	ความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร)	ปริมาตร (มิลลิลิตร)
น้ำมันปาล์ม	1	852	852	0.915	931
เมทานอล	40	32	1280	0.792	1616

2.2.1 อัตราการไหลรวม	1.10	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม	0.40	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของเมทานอล	0.70	มิลลิลิตร/นาที
2.2.2 อัตราการไหลรวม	1.00	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม	0.37	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของเมทานอล	0.63	มิลลิลิตร/นาที
2.2.3 อัตราการไหลรวม	0.52	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม	0.19	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของเมทานอล	0.33	มิลลิลิตร/นาที
2.2.4 อัตราการไหลรวม	0.23	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม	0.08	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของเมทานอล	0.15	มิลลิลิตร/นาที
2.2.5 อัตราการไหลรวม	0.18	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม	0.07	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของเมทานอล	0.11	มิลลิลิตร/นาที
2.2.6 อัตราการไหลรวม	0.16	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม	0.06	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของเมทานอล	0.10	มิลลิลิตร/นาที
2.2.7 อัตราการไหลรวม	0.11	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม	0.04	มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของเมทานอล	0.07	มิลลิลิตร/นาที

2.3 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 50:1

สารตั้งต้น	โมล	มวลโมเลกุล	น้ำหนัก (กรัม)	ความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร)	ปริมาตร (มิลลิลิตร)
น้ำมันปาล์ม	1	852	852	0.915	931
เมทานอล	50	32	1600	0.792	2020

อัตราการไหลรวม	0.10 มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของน้ำมันปาล์ม	0.03 มิลลิลิตร/นาที
อัตราการไหลของเมทานอล	0.07 มิลลิลิตร/นาที

ภาคผนวก ข
การคำนวณระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่สภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอล
ในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบต่อเนื่อง

จากทฤษฎีของแก๊ส

$$PV' = ZnRT$$

$$V' = (Z Q_{\text{MeOH}} \rho_{\text{MeOH}} RT) / (MW_{\text{MeOH}} P)$$

$$t = \text{Reactor volume} / (V' + Q_{\text{oil}})$$

คำนวณหาค่า Z โดยวิธีการของ Pitzer

$$Z = Z(\text{Pr}, \text{Tr}, \omega)$$

$$Z = Z_0(\text{Pr}, \text{Tr}) + (\omega) * Z_1(\text{Pr}, \text{Tr})$$

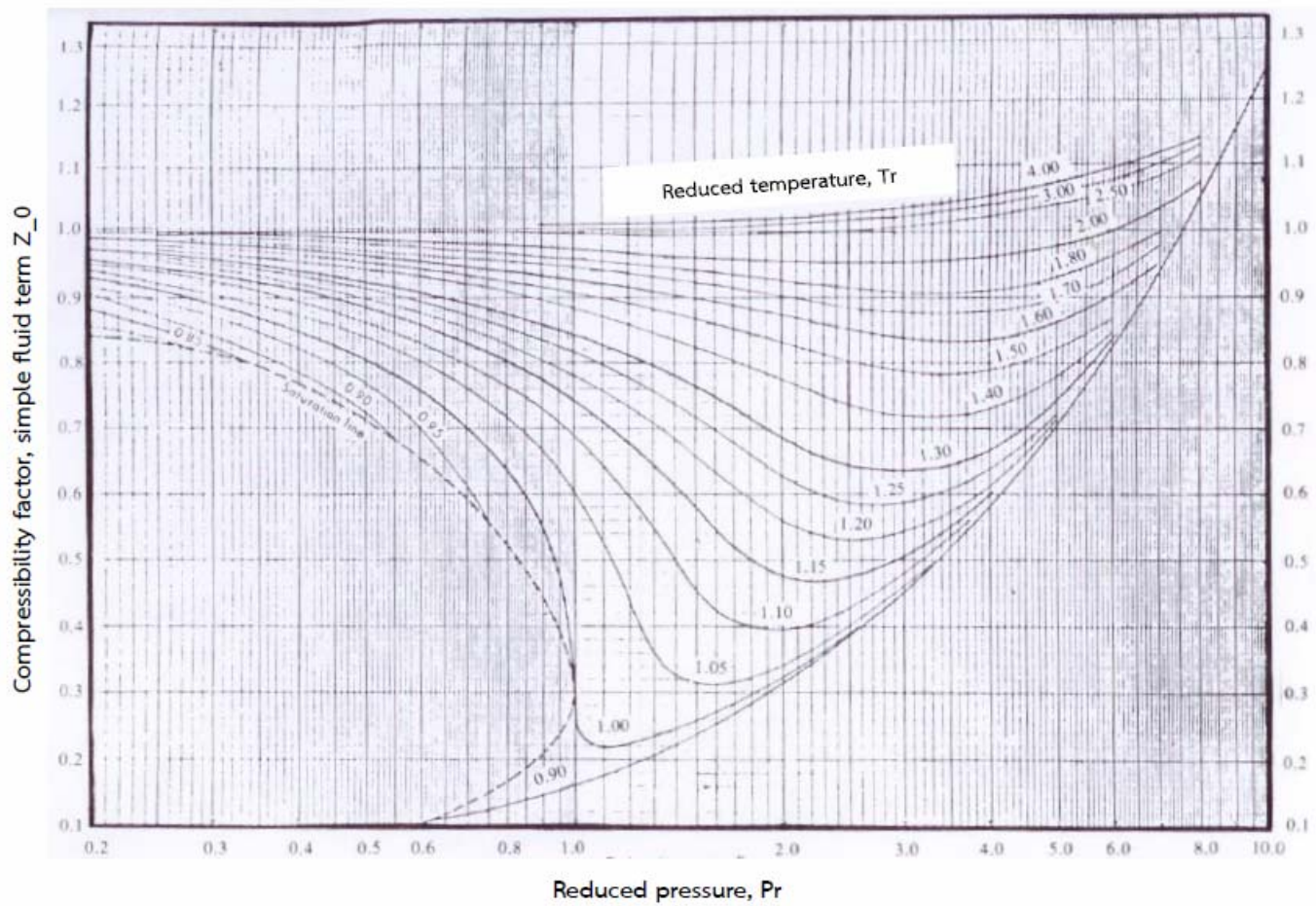
$$\text{Tr} = T/T_c$$

$$\text{Pr} = P/P_c$$

T _c , MeOH	239 °C	rho _{MeOH}	0.792 g/ml
P _c , MeOH	80.9 bar	MW _{MeOH}	32 g/mol
Omega	0.5688 bar		

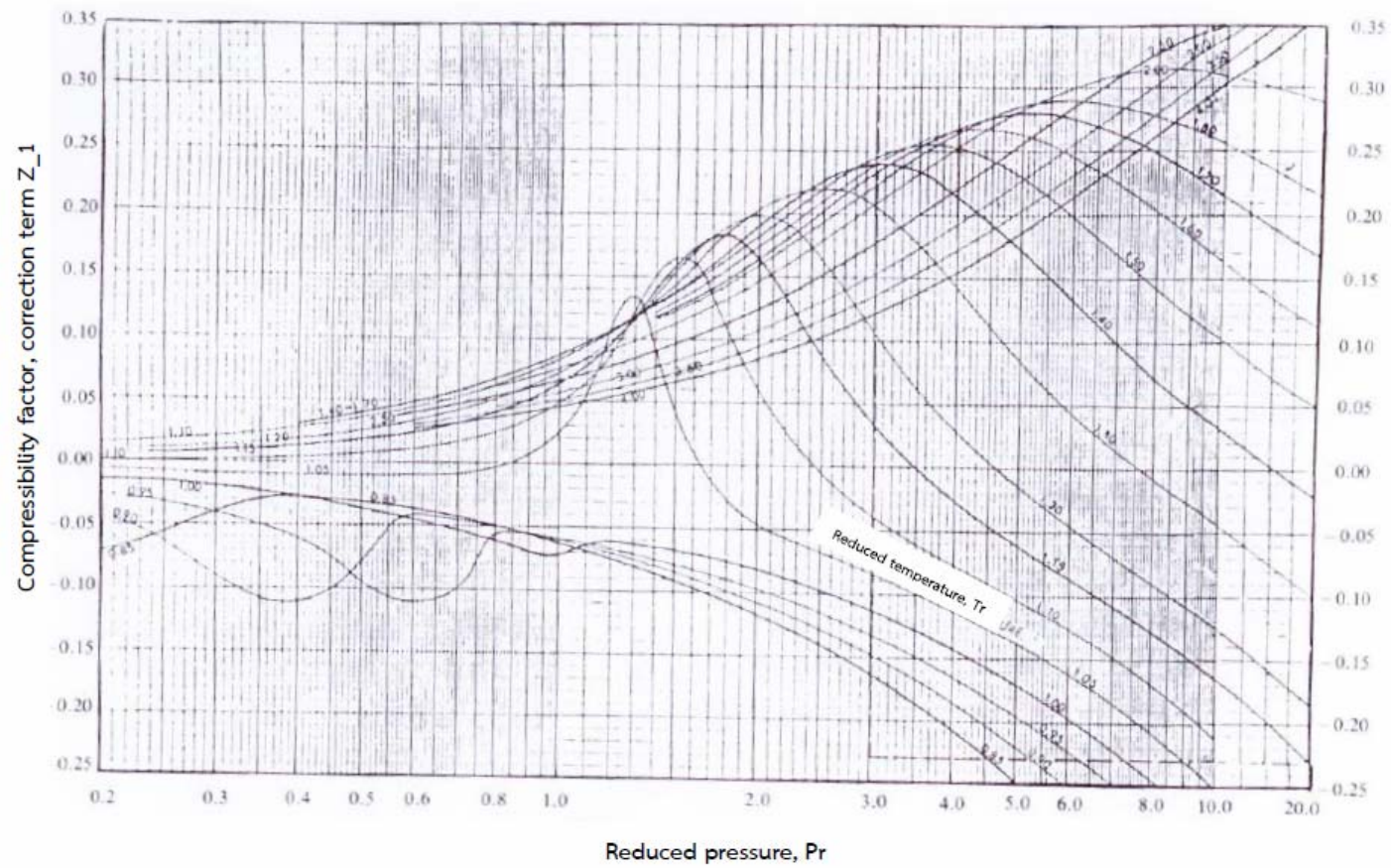
T (°C)	P (bar)	Tr	Pr	Z0	Z1	Z	Reactor volume (ml)
350	200	1.46	2.47	0.79	0.21	0.91	2.29

370	200	1.55	2.47	0.83	0.21	0.95	2.29
400	200	1.67	2.47	0.88	0.20	0.99	2.29
370	100	1.55	1.24	0.83	0.21	0.95	2.29



ที่มา: Technical Data Book-Refining, "4th ed., American Petroleum Institute, 1982

รูปที่ ข1. แพกเตอร์สภาพอัด พจน์ของไหลเชิงเดี่ยว Z_0



ที่มา: Technical Data Book-Refining, "4th ed., American Petroleum Institute, 1982

รูปที่ ข2. แฟกเตอร์สภาพอัด พจน์แก้ไข Z_1

ตัวอย่างการคำนวณระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤตของเมทานอลในเครื่องปฏิกรณ์ไมโครแบบต่อเนื่อง ณ อัตราส่วนโดยโมล
 อุดหนุน และความดันต่างๆ

MeOH:Oil molar ratio	T (°C)	P (bar)	Q_oil (ml/min)	Q_MeOH (ml/min)	z	V' (ml/min)	Vtotal = V' + Q_oil	Reaction time (min)
40	350	200	0.40	0.70	0.91	4.081	4.481	0.51
40	350	200	0.19	0.33	0.91	1.924	2.114	1.08
40	350	200	0.07	0.11	0.91	0.641	0.711	3.22
40	350	200	0.04	0.07	0.91	0.408	0.448	5.10
30	350	200	0.05	0.07	0.91	0.396	0.448	5.10
50	350	200	0.03	0.07	0.91	0.408	0.438	5.22
40	370	200	0.37	0.63	0.95	3.957	4.327	0.53
40	370	200	0.19	0.33	0.95	2.073	2.263	1.01
40	370	200	0.07	0.11	0.95	0.710	0.777	2.94
40	400	200	0.37	0.63	0.99	4.335	4.705	0.49
40	400	200	0.19	0.33	0.99	2.271	2.461	0.93
40	400	200	0.06	0.10	0.99	0.685	0.745	3.07
40	370	100	0.08	0.15	0.95	1.891	1.971	1.16