



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวันโดยใช้
คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง

โดย: นายมานพ เจริญไชยตระกูล และคณะ

กรกฎาคม 2551

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวันโดยใช้
คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง

คณะผู้วิจัย

สังกัด

- | | |
|-------------------------------|---|
| 1. ผศ.ดร. มานพ เจริญไชยตระกูล | ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
ม.เกษตรศาสตร์ |
| 2. รศ.ดร.เพ็ญจิตร ศรีนพคุณ | ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์
ม.เกษตรศาสตร์ |
| 3. นายชินนัท สินประเสริฐโชค | นิสิต ป.โท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ ม.เกษตรศาสตร์ |
| 4. นายวุฒิชัย ตรีศิลานันท์ | นิสิต ป.โท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ ม.เกษตรศาสตร์ |

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและ
สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. และ สกอ. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

ข้าพเจ้าขอขอบพระคุณ รศ.ดร.เพ็ญจิตร์ ศรีนพคุณ นักวิจัยที่ปรึกษาที่ได้ให้คำแนะนำความรู้และแง่คิด อีกทั้งสิ่งที่เป็นประโยชน์อื่นๆที่ทำให้งานวิจัยนี้สำเร็จขึ้น และขอขอบคุณ นายชินนทัต สินประเสริฐโชค และนายวุฒิชัย ตรียศลีลันท์ นิสิตป.โท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี ม.เกษตรศาสตร์ ที่มีส่วนร่วมในงานวิจัยนี้

ขอขอบคุณ บริษัทธนาคารผลิตภัณฑ์น้ำมันพืชที่เอื้อเพื่อน้ำมันทานตะวันที่ใช้ในการทดลอง ขอขอบคุณ คุณกิตติพล กสิภารและสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีที่ให้ความช่วยเหลือในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟี และท้ายสุดนี้ ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ให้การสนับสนุนทุนในการศึกษาและวิจัย

มานพ เจริญไชยตระกูล

กรกฎาคม 2551

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ : MRG4780086

ชื่อโครงการ : การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง

ชื่อนักวิจัย และสถาบัน : ผศ.ดร.มานพ เจริญไชยตระกูล

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

ม.เกษตรศาสตร์

E-mail Address: manop.c@ku.ac.th

ระยะเวลาโครงการ : 2 ปี

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นอีกวิธีหนึ่งในการผลิตไบโอดีเซล ในวิธีนี้จะให้ปริมาณไบโอดีเซลที่สูงกว่าที่ได้จากการผลิตแบบปกติ เพียงแต่ในการผลิตจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิที่สูงเพื่อให้แอลกอฮอล์ที่อยู่ในสภาวะปกติเปลี่ยนเป็นที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ดังนั้นงานวิจัยจึงสนใจที่จะปรับปรุงให้การผลิตมีอุณหภูมิที่ต่ำลงโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลางในการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันทานตะวันกับเมทานอลทั้งนี้เพราะ อุณหภูมิวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์อยู่ที่เพียง 31.5 องศาเซลเซียส พร้อมทั้งศึกษาปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลอันได้แก่ เวลาในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยา และรูปแบบการผสมระหว่างเมทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ผลจากการศึกษาพบว่า สำหรับการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณไบโอดีเซลเพิ่มสูงขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา แต่ในการทดลองที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ปริมาณไบโอดีเซลกลับลดลงเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้การใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่สูงๆจะส่งผลดีต่อการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น ส่วนการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปในการทดลองจะทำให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลที่น้อยกว่าการที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้รูปแบบการผสมที่ทำให้เมทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตผสมเข้ากันได้ดี สามารถทำให้ปริมาณไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นได้ โดยในงานวิจัยนี้พบว่า การทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวันและเมทานอลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลางสามารถผลิตไบโอดีเซลได้สูงสุดเมื่อไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงในการทดลอง ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1 ต่อ 42 อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์ โดยผสมเมทานอลเข้ากับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในปั๊มเพิ่มความดัน โดยปริมาณไบโอดีเซลสูงสุดที่ผลิตได้จะมีค่าเท่ากับ 21.81 %

คำหลัก : ไบโอดีเซล น้ำมันทานตะวัน คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

Abstract

Project Code : MRG4780086

Project Title : Biodiesel Production from Sunflower Oil in a Supercritical Carbon Dioxide Medium.

Investigator : Asst.Prof.Dr. Manop Charoenchaitrakool

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering

Kasetsart University

E-mail Address : manop.c@ku.ac.th

Project Period : 2 years

The production of biodiesel using supercritical alcohol can result in a higher yield than other conventional methods. However, in this novel method it is required a high operating temperature to make the alcohol to be in a supercritical stage. In order to reduce the operating temperature, carbon dioxide was used as a reaction medium since the critical temperature of carbon dioxide is only 31.5 °C. The objective of this study was to investigate the production of biodiesel from sunflower oil and methanol in a supercritical carbon dioxide medium. The effects of reaction time, molar ratio of oil to methanol, amount of KOH catalyst and method of mixing between methanol and carbon dioxide on the percentage of methyl ester were investigated. It was found that in the case of catalyst free experiments an increase in the reaction time resulted in a higher conversion. When adding the catalyst to the system, the amount of biodiesel production was decreased as the reaction time increased. In addition, a higher conversion was obtained when using higher molar ratio of oil to methanol in the case of catalyst free experiments only. Moreover, an addition of KOH catalyst in the system resulted in a lower biodiesel production compared to the catalyst free experiments. It was also found that the biodiesel production can be enhanced when there was a good mixing between methanol and carbon dioxide. From this study, the highest biodiesel production was obtained in the catalyst free system when using the reaction time of 60 mins, the molar ratio of oil to methanol of 1:42, temperature of 40 °C, pressure of 150 bar, and mixing the methanol and carbon dioxide in the high pressure pump. The highest percentage of methyl ester was found to be 21.81%.

Keywords : Biodiesel, Sunflower oil, Supercritical carbon dioxide

สารบัญ

	หน้า
สารบัญ	(1)
สารบัญตาราง	(2)
สารบัญภาพ	(7)
คำนำ	1
วัตถุประสงค์และขอบเขตวิจัย	3
วัตถุประสงค์	3
ขอบเขตวิจัย	3
การตรวจเอกสาร	4
ทานตะวัน	5
ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต	9
ไบโอดีเซล	16
อุปกรณ์และวิธีการ	45
อุปกรณ์	45
สารเคมี	46
วิธีการทดลอง	47
ผลและวิจารณ์	52
ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณ	
เมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์	52
ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อ	
เมทานอลที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์	54
ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์	56
สรุปผลการทดลอง	66
ข้อเสนอแนะ	68
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	70
เอกสารและสิ่งอ้างอิง	71

สารบัญ (ต่อ)

ภาคผนวก	75
ก คุณสมบัติของน้ำมันทานตะวันที่ใช้ในการวิจัย	76
ข การคำนวณค่าต่าง ๆ ที่ใช้ในงานวิจัย	79
ค โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี	86
ง องค์ประกอบต่าง ๆ ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง	98
จ บทความนำเสนอในการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมี ประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 15	110
ฉ Manuscript บทความที่ส่งตีพิมพ์ในวารสาร The Journal of Supercritical Fluids (Under review)	115

สารบัญตาราง

ตารางที่

		หน้า
1	องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันทานตะวัน	8
2	องค์ประกอบทางเคมีและกายภาพของน้ำมันจากเมล็ดทานตะวัน	9
3	สมบัติของก๊าซ, ของเหลวและของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต	13
4	ปัญหาและสาเหตุที่น่าจะเกิดขึ้นกับเครื่องยนต์เมื่อน้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิง	18
5	การเปรียบเทียบระหว่างวิธีผลิตไบโอดีเซลที่ใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับวิธีที่ใช้กรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	27
6	การเปรียบเทียบระหว่างวิธีผลิตไบโอดีเซลแบบปกติกับวิธีที่ผลิตโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต	39
7	มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน DIN E 51606 ของประเทศเยอรมนี	40
8	มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM D 6751 ของประเทศสหรัฐอเมริกา	41
9	การเปรียบเทียบผลการใช้ไบโอดีเซล 100% (B 100) และน้ำมันดีเซลซึ่งผสมด้วยไบโอดีเซล 20% (B 20)	43
10	มลพิษในไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซล (จากน้ำมันเมล็ดเรพ)	43

ตารางผนวกที่

ก1	องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันดอกทานตะวัน	77
ก2	ปริมาณกรดไขมันอิสระและปริมาณน้ำในน้ำมันดอกทานตะวัน	77
ข1	ปริมาณเมทานอลที่ใช้ในการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลต่างๆ	81
ข2	ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทดลองตามร้อยละต่างๆที่ได้กำหนด	82
ข3	ค่า Relative Retention Time ของสารมาตรฐานต่างๆ	85

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่

	หน้า
ง1 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	99
ง2 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	99
ง3 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	100
ง4 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	100
ง5 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	101
ง6 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	101
ง7 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	102

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่

	หน้า
ง8 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	102
ง9 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	103
ง10 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	103
ง11 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	104
ง12 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	104
ง13 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:30 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	105

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่

	หน้า
ง14 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่1:20 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	105
ง15 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่1:10 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	106
ง16 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่1:6 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	106
ง17 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:30 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	107
ง18 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:20 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	107
ง19 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:10 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	107
ง20 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:6 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	108

สารบัญตาราง (ต่อ)

ตารางผนวกที่

หน้า

- ง21 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ในรูปแบบการที่ทำการผสมเมทานอลเข้ากับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในปั๊มเพิ่มความดัน

109

สารบัญภาพ

ภาพที่		หน้า
1	แผนภาพความดัน-อุณหภูมิซึ่งแสดงจุดวิกฤตของสารบริสุทธิ์	10
2	ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต	11
3	การเปลี่ยนแปลงของของไหลในสภาวะปกติไปเป็นของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต	12
4	การเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์	14
5	การเปลี่ยนแปลงความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ	14
6	การเปลี่ยนแปลงการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์	15
7	ผลกระทบของความดันที่มีต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริก	15
8	กลไกการแตกตัวของไตรกลีเซอไรด์โดยใช้วิธีการแตกตัวด้วยความร้อน	20
9	ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	20
10	กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	22
11	ภาพแสดงปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาสaponifiเคชัน	23
12	กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	24
13	กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต	29
14	กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบกะ	30
15	กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบกะในอีกรูปแบบหนึ่ง	30
16	กระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง	32
17	เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันฮาเซลนัทกับเมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ที่ 1 ต่อ 41 ในอุณหภูมิต่างๆกัน	33
18	เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ต่อเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่างๆ	33
19	เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ต่อเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเมล็ดเรพที่ต่างๆ กัน	34
20	เปอร์เซ็นต์แอลคิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ	35
21	การเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การแปลงผันไปเป็นผลิตภัณฑ์ระหว่างการใช้เมทานอลและเอทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ	36

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
22	โครมาโทแกรมของแอลคิลเอสเทอร์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันเมล็ดเรพกับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ	37
23	เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ต่อปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีต่างๆ	37
24	เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ต่อปริมาณน้ำในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีต่างๆ	38
25	ระบบการทดลองที่ทำการผสมคาร์บอนไดออกไซด์เข้ากับเมทานอลในถังปฏิกรณ์	48
26	ระบบน้ำที่ใช้ในการทดลองที่ทำการผสมคาร์บอนไดออกไซด์เข้ากับเมทานอลในปั๊มเพิ่มความดัน	49
27	ระบบการทดลองที่ทำการผสมคาร์บอนไดออกไซด์เข้ากับเมทานอลในปั๊มเพิ่มความดัน	49
28	ขั้นตอนในการแยกผลิตภัณฑ์หลังจากการทดลอง	50
29	ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 30 และ 60 นาทีด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบ	53
30	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42)	54
31	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลต่างๆกัน (ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที)	55
32	ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลต่างๆกัน ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบ	55
33	ผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบของผลิตภัณฑ์ที่มาจาก การทดลองที่เติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 30 และ 60 นาที	57

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่		หน้า
34	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของการทดลองที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน (ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวัน ต่อเมทานอลที่ 1:42)	57
35	ผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบของผลิตภัณฑ์ที่มาจากการทดลองที่เติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 30 และ 60 นาที	59
36	ผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบของผลิตภัณฑ์ที่มาจากการทดลองที่เติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 30 และ 60 นาที	60
37	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของการทดลองที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน (ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวัน ต่อเมทานอลที่ 1:42)	60
38	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของการทดลองที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน (ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวัน ต่อเมทานอลที่ 1:42)	61
39	ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลต่างกัน ด้วยโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบ	61
40	ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลต่างกันของการทดลองที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน (ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที)	62

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพที่

หน้า

- | | | |
|----|---|----|
| 41 | ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณต่าง ๆ กัน (เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 60 นาที อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวัน ต่อเมทานอลที่ 1:42) | 63 |
| 42 | โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่มาจากการทดลองที่ทำการผสม คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเข้ากับเมทานอลภายในถังปฏิกรณ์ | 64 |
| 43 | การเปรียบเทียบปริมาณเมทิลเอสเทอร์ระหว่างการทดลองที่ผสม คาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลภายในถังปฏิกรณ์กับการทดลองที่ผสมเมทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในปั๊มเพิ่มความดัน | 65 |

ภาพผนวกที่

- | | | |
|----|--|----|
| ข1 | โครมาโทแกรมของสารมาตรฐานต่าง ๆ | 84 |
| ค1 | โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส | 87 |
| ค2 | โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส | 87 |
| ค3 | โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส | 88 |
| ค4 | โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส | 88 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่

หน้า

ค5	โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	89
ค6	โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	89
ค7	โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	90
ค8	โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	90
ค9	โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	91
ค10	โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	91

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่

หน้า

- | | | |
|-----|--|----|
| ค11 | โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส | 92 |
| ค12 | โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส | 92 |
| ค13 | โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาใน การทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:30 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส | 93 |
| ค14 | โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาใน การทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:20 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส | 93 |
| ค15 | โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาใน การทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:10 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส | 94 |
| ค16 | โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาใน การทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:6 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส | 94 |
| ค17 | โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:30 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส | 95 |

สารบัญภาพ (ต่อ)

ภาพผนวกที่

	หน้า
ค18 โคโรมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:20 ความดัน 150 บาร์และ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	95
ค19 โคโรมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:10 ความดัน 150 บาร์และ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	96
ค20 โคโรมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:6 ความดัน 150 บาร์และ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	96
ค21 โคโรมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมัน ทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศา เซลเซียส ในรูปแบบการที่ทำการผสมเมทานอลเข้ากับ คาร์บอนไดออกไซด์ภายในปั๊มเพิ่มความดัน	97

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะ เหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง

Biodiesel Production from Sunflower Oil in a Supercritical Carbon Dioxide Medium

คำนำ

สถานการณ์ราคาน้ำมันเชื้อเพลิงที่พุ่งสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง อาจเป็นสัญญาณบ่งบอกว่า การขาดแคลนน้ำมันได้เริ่มเกิดขึ้น ทุกวันนี้มนุษย์ได้ใช้น้ำมันเชื้อเพลิงเป็นจำนวนมากในด้านต่าง ๆ การเตรียมการในเรื่องการหาพลังงานทดแทนหรือพลังงานเสริมเพื่อทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงที่กำลังใกล้จะหมดลงจึงเกิดขึ้น ยกตัวอย่างได้แก่ การใช้พลังงานนิวเคลียร์หรือพลังงานที่ได้จากธรรมชาติเช่น พลังงานจากกระแสลมหรือน้ำ มาทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า เป็นต้น โดยหนึ่งในพลังงานทดแทนที่มีบทบาทอย่างมากในปัจจุบันก็คือ ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่ได้จากน้ำมันของสิ่งมีชีวิตซึ่งคือพืชและสัตว์ โดยน้ำมันชนิดนี้จะมีคุณสมบัติที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลแต่มีข้อดีกว่าในเรื่องที่สามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ และไม่มีสารก่อมะเร็งเกิดขึ้น น้ำมันจากพืชหลากหลายชนิดเช่น ปาล์ม ถั่วเหลือง เมล็ดเรพ (rape seed) คาโนล่า (canola) และทานตะวัน ได้ถูกนำมาใช้ผลิตไบโอดีเซลกันอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะน้ำมันทานตะวันซึ่งมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวในปริมาณที่สูง จะส่งผลทำให้ได้ไบโอดีเซลที่มีความหนืดที่เหมาะสมและมีคุณภาพดี

แต่การนำน้ำมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์ไปใช้โดยตรงจะก่อให้เกิดปัญหาบางอย่างกับเครื่องยนต์ เช่น คราบของเขม่าที่เครื่องยนต์ ตะกอนที่หัวฉีดบริเวณกระบอกสูบ การอุดตันในไส้กรอง เป็นต้น จึงเป็นเหตุให้ต้องทำการปรับปรุงน้ำมันเพื่อลดปัญหาที่เกิดขึ้นโดยนำมาผ่านกระบวนการต่างๆ กล่าวคือ การเจือจางน้ำมันด้วยแอลกอฮอล์ (dilution) การทำให้น้ำมันและแอลกอฮอล์เป็นอิมัลชันขนาดเล็ก (microemulsion) การแตกตัวน้ำมันด้วยความร้อน (pyrolysis) และการนำน้ำมันมาผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification)

การปรับปรุงโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน น้ำมันจะถูกทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา การทำปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่ง

ปฏิกิริยานั้นจะใช้สารที่เป็นต่าง กรด หรือที่มาจากสิ่งมีชีวิตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนการทำปฏิกิริยาที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำมันที่ใช้ต้องทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ที่อยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤตแทน การผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีนี้มีข้อดีกว่าวิธีอื่นๆ ก็คือ สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ในปริมาณที่มากกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีอื่นๆ สามารถลดเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาให้น้อยลง อีกทั้งกระบวนการและขั้นตอนในการผลิตก็ไม่ต้องมีความยุ่งยากซับซ้อนมาก และไม่ต้องมีขั้นตอนในการแยกสารอื่นออกจากไบโอดีเซลภายหลังการทำปฏิกิริยา

แต่อย่างไรก็ดี การผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีนี้ยังไม่เป็นที่แพร่หลายมากนักเพราะว่าในปัจจุบันราคาของไบโอดีเซลนั้นสูงกว่าน้ำมันเชื้อเพลิงจากแหล่งฟอสซิลค่อนข้างมาก แต่ถ้าสถานการณ์ดำเนินไปถึงจุดที่แหล่งฟอสซิลไม่สามารถให้ปริมาณน้ำมันเชื้อเพลิงได้เพียงพอหรือหมดลงไป ไบโอดีเซลจะเป็นคำตอบที่ดีของปัญหาในข้างต้นได้อย่างแน่นอน ด้วยข้อดีของน้ำมันทานตะวันและการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตดังที่ได้กล่าวไปในข้างต้น อีกทั้งเพื่อเป็นการปรับปรุงและลดข้อเสียที่เกิดขึ้นในวิธีนี้ซึ่งก็คือการใช้อุณหภูมิที่สูงในการทำปฏิกิริยา จึงเป็นเหตุให้งานวิจัยนี้ได้มุ่งเน้นการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวันด้วยการใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง ทั้งนี้เพื่อให้เป็นข้อมูลและแนวทางศึกษาไว้สำหรับการผลิตและวิจัยไบโอดีเซลต่อไป

วัตถุประสงค์และขอบเขตวิจัย

วัตถุประสงค์

เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมและหาความสัมพันธ์ของตัวแปรต่างๆ ได้แก่ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันพืชต่อแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณแอลคิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) ที่ผลิตได้จากวิธีที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง

ขอบเขตการวิจัย

ทำการทดลองหาสภาวะและปัจจัยที่เหมาะสมที่มีผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากน้ำมันทานตะวันทำปฏิกิริยากับเมทานอลโดยมีคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง จากนั้นทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้

การตรวจเอกสาร

เชื้อเพลิงและพลังงานเป็นสิ่งจำเป็นอย่างมากสำหรับการดำรงชีวิตของมนุษย์ในยุคปัจจุบัน มนุษย์ต้องใช้พลังงานและเชื้อเพลิงเพื่อประกอบอาชีพ อำนวยความสะดวกสบายต่างๆ แต่เนื่องจากการใช้ที่มีปริมาณที่เพิ่มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องในปัจจุบัน จึงทำให้เชื้อเพลิงและพลังงานที่ใช้เหล่านั้นซึ่งโดยมากมาจากธรรมชาติ เช่น น้ำมัน ถ่านหิน เป็นต้น ใกล้เคียงหมดลง ด้วยเหตุนี้จึงทำให้เกิดการแสวงหาพลังงานใหม่ๆ เพื่อมาทดแทน ไบโอดีเซลก็เป็นหนึ่งในหลายชนิดของพลังงานทดแทนที่มนุษย์นำมาใช้

ไบโอดีเซลเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่มาจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง 2 สารหลักๆ คือ น้ำมันจากพืชหรือสัตว์กับแอลกอฮอล์ ส่วนสารอื่นๆ ที่เติมลงไปในการทำปฏิกิริยานั้นจะขึ้นอยู่กับแต่ละกระบวนการ โดยกระบวนการในการผลิตนั้นมีอยู่หลายวิธี แต่วิธีการผลิตรูปแบบใหม่ที่ลดข้อบกพร่องบางอย่างที่เกิดในการผลิตของวิธีการผลิตแบบเดิมได้แก่ การผลิตโดยใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

เนื่องจากข้อดีต่างๆ ของไบโอดีเซลโดยเฉพาะในเรื่องของการเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด จึงทำให้ทั่วโลกได้ให้ความสนใจเกี่ยวกับไบโอดีเซล ในหัวข้อนี้จึงจะทำการแสดงถึงข้อมูลและรายละเอียดเกี่ยวกับไบโอดีเซลและในงานวิจัย โดยจะแบ่งเป็นหัวข้อดังนี้

- ทานตะวัน จากการที่นำน้ำมันจากเมล็ดทานตะวันมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล อีกทั้งยังเป็นชนิดของน้ำมันที่งานวิจัยนี้ใช้ศึกษา ในหัวข้อนี้จึงจะอธิบายถึงลักษณะต่างๆ ของต้นทานตะวัน องค์ประกอบทางกายภาพและทางเคมีของน้ำมันทานตะวัน

- ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ด้วยเหตุที่ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตได้ถูกนำมาประยุกต์ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลแล้วพบว่ามีข้อดีบางอย่างมากกว่าวิธีแบบอื่น จึงเป็นเหตุให้งานวิจัยนี้เลือกใช้ในการทดลอง ในหัวข้อนี้จะแสดงถึงลักษณะของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต พร้อมด้วยคุณสมบัติต่างๆ

- ไบโอดีเซล หัวข้อนี้จะให้ข้อมูลเกี่ยวกับไบโอดีเซลโดยรวม ไม่ว่าจะเป็นวิธีในการผลิตแบบต่างๆ (แต่จะเน้นหนักไปที่วิธีที่ผลิตโดยใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต) มาตรฐานไบโอดีเซลและประโยชน์ในแง่ต่างๆ

ทานตะวัน

ทานตะวันเป็นพืชล้มลุกชนิดหนึ่ง ดอกมีสีเหลือง ใบมีลักษณะเป็นรูปไข่ ลำต้นมีขนสั้นๆที่ค่อนข้างแข็งกระจายอยู่ทั่ว มักจะนำเมล็ดมาใช้ประโยชน์ เมล็ดของต้นทานตะวัน นอกจากสามารถนำมาบริโภคได้โดยตรงแล้วยังสามารถนำมาสกัดเอาน้ำมันในเมล็ดออกมาใช้ประโยชน์ได้ น้ำมันของเมล็ดทานตะวันสามารถใช้ในการปรุงอาหารหรือนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆได้มากมาย เพราะคุณสมบัติที่มีมากในน้ำมันทานตะวันจึงทำให้ปัจจุบันน้ำมันทานตะวันมีความต้องการที่สูงขึ้นเป็นอันดับต้นๆในตลาดโลก (รองมาจากน้ำมันปาล์ม และน้ำมันถั่วเหลือง) ด้วยเหตุนี้ทานตะวันจึงกลายเป็นพืชที่มีความสำคัญทางเศรษฐกิจชนิดหนึ่ง

ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของทานตะวัน

ชื่อสามัญ : ทานตะวัน

ชื่ออื่นๆ : บัวทอง, ซอนตะวัน

ชื่อทางวิทยาศาสตร์ : *Helianthus annuus* L.

อันดับ (Order) : แอสเทอราเลส (Asterales)

วงศ์ (Family) : แอสเทอราซี (Asteraceae) หรือคอมโพสิที (Compositae)

ลักษณะทั่วไปของทานตะวัน

ทานตะวันเป็นพืชล้มลุก ลำต้นอ่อนและมีลายเป็นทางและมีขนสั้นที่ค่อนข้างแข็งกระจายอยู่ทั่วไปตามลำต้น ลำต้นของทานตะวันจะมีความสูงประมาณ 1-3 เมตร มีอายุเฉลี่ยประมาณ 100-120 วัน ลักษณะโดยทั่วไปของส่วนต่างๆของทานตะวันจะมีลักษณะดังต่อไปนี้

ระบบราก ทานตะวันมีระบบรากลึกซึ่งสามารถหยั่งลงไปในดินได้ลึก ไม่ว่าในดินที่แห้งแล้ง

ลำต้น ในระยะแรกลำต้นจะอวบน้ำ เพราะหักง่าย และเมื่อโตลำต้นจะค่อยๆ แข็งแรงและตั้งตรง มีความสูงตั้งแต่ 1-3 เมตรขึ้นอยู่กับพันธุ์

ใบ ทานตะวันจะมีใบเดี่ยว 2 ใบในตอนต้น เมื่อโตเต็มที่ใบจะกว้างเป็นรูปไข่ มีปลายแหลม หรือไม่มีก้านขอบใบหยักแบบฟันเลื่อย ที่ผิวของใบจะมีขนสั้นๆอยู่ด้วย

ดอก ทานตะวันมีดอกเดี่ยวสีเหลืองตั้งอยู่บนปลายกิ่งหรือลำต้น ทานตะวันจะมีทั้งดอกสมบูรณ์เพศและดอกไม่สมบูรณ์เพศอยู่ในจานดอกเดียวกัน แต่ละจานดอกจะมีดอกย่อยเล็กๆที่เป็นหมั่นออกรวมกันบนฐานของดอกที่มีลักษณะแบนหรือนูนโค้ง

ผลหรือเมล็ด เมล็ดจะเป็นเมล็ดเดี่ยวเปลือกแข็ง รูปร่างเหลี่ยมๆยาวรี มีสีขาวลายขาวดำแล้วแต่พันธุ์ เมล็ดทานตะวันจากดอกเดียวกันจะมีขนาดไม่เท่ากันโดยเมล็ดที่อยู่กลางจานดอกจะมีขนาดเล็ก เบา แต่เมล็ดที่อยู่รอบนอกจะมีขนาดใหญ่กว่าและมีน้ำหนักมาก

การผสมพันธุ์ การผสมพันธุ์มักจะเกิดจากการผสมข้ามดอก เพราะการผสมภายในดอกเดียวกันนั้นมีโอกาสเกิดขึ้นได้น้อย เนื่องจากเกสรตัวผู้และตัวเมียในดอกเดียวกันนั้นจะบานไม่พร้อมกัน ฉะนั้นการผสมพันธุ์ของทานตะวันจะอาศัยลมและแมลงช่วยในการผสมเกสร

สภาพแวดล้อมที่เหมาะสมในการปลูกทานตะวัน

ทานตะวันเป็นพืชที่ต้องการแสงในการเจริญเติบโตมาก โดยสามารถปลูกได้ในบริเวณตั้งแต่เขตศูนย์สูตรไปจนถึงบริเวณเส้นรุ้งที่ 55 องศาเหนือ (นาค, 2531) และเป็นพืชที่ไม่เหมาะกับบริเวณที่มีสภาพน้ำท่วมขัง จึงเหมาะกับการปลูกในปลายฤดูฝนจนถึงปลายฤดูร้อนแต่ไม่เหมาะปลูกในช่วงต้นฤดูฝน เพราะอาจเกิดเชื้อราขึ้นที่ลำต้นและจานดอกได้ การเจริญเติบโตของทานตะวันจึงขึ้นอยู่กับอิทธิพลของแสง อุณหภูมิ พื้นที่และช่วงฤดู

ส่วนระยะเวลาที่สามารถเก็บเกี่ยวได้นั้นจะขึ้นกับพันธุ์และสภาพอากาศ โดยปกติจะเก็บเกี่ยวเมื่อทานตะวันมีอายุประมาณ 82-110 วัน (นาค, 2531) หรือสังเกตจากการที่หลังจานดอกเริ่มเปลี่ยนเป็นสีเหลืองหรือน้ำตาล และเมล็ดเริ่มหลวมแต่ยังไม่หลุดจากจานดอก เมื่อเก็บเกี่ยวแล้วควรทิ้งไว้แห้งเพื่อลดความชื้นในเมล็ด

การใช้ประโยชน์จากทานตะวัน

นอกจากจะให้ความสวยงามแล้ว ทานตะวันยังสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้มากมาย แทบทุกส่วนของทานตะวันมีฤทธิ์ในทางยาสามารถใช้ในการรักษาอาการหลายอย่าง ยกตัวอย่างเช่น

ดอก : สามารถช่วยบรรเทาอาการเวียนศีรษะ

กลีบเลี้ยงดอก : ช่วยลดและบรรเทาอาการปวดท้อง ปวดหัวและปวดฟัน และยังนำไปเป็นส่วนผสมของยาที่ใช้ในการรักษานิ่วในถุงน้ำดี (gallstone)

ใบ : ใช้ในการรักษาโรคเบาหวานและโรคหอบหืด

เมล็ด : สามารถบรรเทาอาการหวัด อาการไอและช่วยขับเสมหะ

ราก : ช่วยขับปัสสาวะและเป็นยาระบาย ช่วยบรรเทาอาการฟกช้ำ

เมล็ดทานตะวันเป็นส่วนที่มนุษย์นำมาใช้มากที่สุด โดยจะนำเมล็ดไปใช้รับประทานและประกอบอาหารหรือนำไปสกัดเอาน้ำมันในเมล็ดออกมาเพื่อใช้ประโยชน์ ในการสกัดน้ำมันจากเมล็ดทานตะวันสามารถสกัดได้ 2 แบบ กล่าวคือ จะสกัดโดยใช้วิธีบีบอัด (ใช้เครื่องหีบน้ำมัน) หรือสกัดโดยใช้ตัวทำละลายก็ได้

น้ำมันจากเมล็ดทานตะวันเป็นน้ำมันที่มีกรดไขมันอยู่มากมายดังที่แสดงในตารางที่ 1 แต่ในน้ำมันทานตะวันจะมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวนั้นก็คือ กรดไลโนลิก (linoleic acid) อยู่ในปริมาณที่สูงประมาณ 60-70 เปอร์เซ็นต์ โดยกรดไลโนลิกเป็นกรดไขมันที่จำเป็น มีคุณสมบัติคือ ย่อยง่าย ไม่สะสมในร่างกาย ช่วยลดไขมันในเส้นเลือดและละลายคอเลสเตอรอลในร่างกาย นอกจากมีกรดไขมันแล้วในน้ำมันเมล็ดทานตะวันยังประกอบไปด้วยวิตามินเอ วิตามินดี วิตามินเค และวิตามินอีที่เป็นสาร antioxidant ซึ่งจะทำให้ไขมันไม่เกิดกลิ่นหืนเมื่อเก็บรักษาเป็นเวลานานๆ

ไม่เพียงแต่จะใช้ในการบริโภค น้ำมันทานตะวันยังสามารถที่จะใช้ผลิตและแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์อื่นๆได้อีกมากมาย เช่น น้ำมันหล่อลื่น น้ำมันเคลือบเงา สบู่ สี เนยเทียมและปลากระป๋อง เป็นต้น

ตารางที่ 1 ตารางแสดงองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันทานตะวัน

องค์ประกอบของกรดไขมัน	สูตรโครงสร้าง	ร้อยละ
Palmitic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	6.4%
Palmitoleic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	0.1%
Stearic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	2.9%
Oleic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	17.7%
Linoleic acid	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}=\text{CCH}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	72.9%

ที่มา: Demirbaş (2003)

การใช้น้ำมันทานตะวันเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงนั้นเป็นวิธีการใช้ประโยชน์จากทานตะวันในอีกรูปแบบหนึ่งที่ผู้คนเพิ่งทราบและให้ความสนใจ แม้ว่าจะมีการนำมาใช้นานแล้ว แต่การใช้น้ำมันทานตะวันกับเครื่องยนต์ดีเซลไม่สามารถที่จะใช้ได้โดยตรง เพราะน้ำมันทานตะวันนั้นจะให้ค่าความร้อนที่ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลและเนื่องจากน้ำมันทานตะวันไม่สามารถจะทำให้อยู่ในรูปหยดละอองได้ง่ายซึ่งเป็นผลมาจากความหนืดที่สูงของตัวน้ำมันทานตะวันเอง จึงทำให้การเผาไหม้ของน้ำมันทานตะวันในเครื่องยนต์นั้นเกิดช้าและไม่สมบูรณ์

น้ำมันทานตะวันจึงถูกนำมาใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลในรูปแบบที่ต้องผสมกับน้ำมันดีเซลหรือในรูปแบบที่ต้องผสมกับแอลกอฮอล์ ซึ่งรูปแบบอันหลังนี้จะถูกเรียกว่า แก๊สโซฮอล โดยประโยชน์จากการที่ใช้น้ำมันทานตะวันเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงก็คือ ก๊าซเสียที่ออกจากรถยนต์จะมีปริมาณก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์ที่น้อย นั่นเป็นเพราะในน้ำมันทานตะวันจะมีปริมาณกำมะถันน้อย อีกทั้งยังช่วยลดปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์และสารไฮโดรคาร์บอนลงมากกว่าการใช้น้ำมันดีเซลเป็นเชื้อเพลิง องค์ประกอบทางเคมีและกายภาพของน้ำมันจากเมล็ดทานตะวันแสดงไว้ในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ตารางแสดงองค์ประกอบทางเคมีและกายภาพของน้ำมันจากเมล็ดทานตะวัน

	หน่วย	ค่า
ค่าความหนืด (kinematic viscosity)	mm ² /s ที่ 311K	34.4
ปริมาณคาร์บอนตกค้าง (carbon residue)	% โดยน้ำหนัก	0.28
ค่าซีเทน (cetane number)	-	36.7
ค่าความร้อนสูง (higher heating value)	% โดยน้ำหนัก	39.6
ปริมาณขี้เถ้า (ash content)	% โดยน้ำหนัก	0.01
ปริมาณกำมะถัน (sulfur content)	cg ของไอโอดีน/g ของน้ำมัน	0.01
ค่าไอโอดีน (iodine value)	-	132.32

หมายเหตุ การวัดค่าความหนืดเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D445
 และปริมาณคาร์บอนตกค้างเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D524
 และ ค่าซีเทนเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D613
 และค่าความร้อนสูงเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D2015-85
 และปริมาณขี้เถ้าเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D482-91
 และปริมาณกำมะถันเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM D5453-93
 และค่าไอโอดีนเป็นไปตามมาตรฐาน ASTM CD 1-25 1993

ที่มา: คณะกรรมการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร (2545)

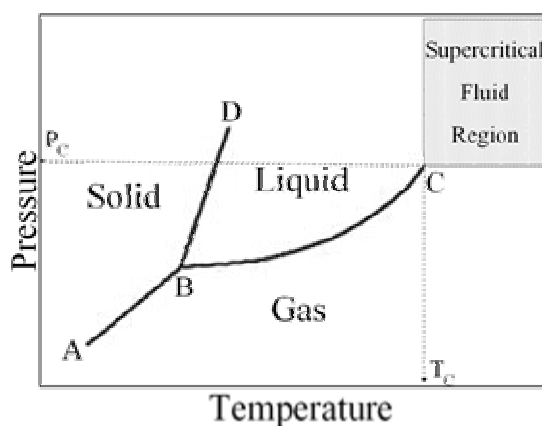
ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต (supercritical fluid) คือ ของไหลที่ ณ ขณะนั้นมี อุณหภูมิและความดันที่สูงกว่าอุณหภูมิและความดันวิกฤตของของไหลเอง เนื่องจากในสภาวะเหนือจุดวิกฤต ของไหลจะมีคุณสมบัติที่พิเศษและแตกต่างไปจากในสภาวะปกติ ยกตัวอย่างเช่น ของไหลจะมีความสามารถในการทำละลายที่เหนือกว่าตัวทำละลายที่เป็นของเหลว หรือสามารถเลือกสกัดสารที่ต้องการโดยมีสารปนเปื้อนในปริมาณที่น้อยกว่าการสกัดในแบบปกติ เป็นต้น ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตจึงได้ถูกนำมาใช้ในงานประเภทต่างๆ อย่างกว้างขวาง ไม่ว่าจะเป็นในกระบวนการสกัดสาร (supercritical fluid extraction) หรือในการวิเคราะห์ทางเคมี (supercritical fluid chromatography) แม้ว่าในปัจจุบัน การนำของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมาใช้นั้นยังไม่เป็นที่แพร่หลายมากนักในประเทศไทย แต่ในต่างประเทศโดยเฉพาะอย่างยิ่งในอเมริกาและประเทศในแถบยุโรป ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตได้ถูกนำมาใช้ในระดับ

อุตสาหกรรมแล้ว ยกตัวอย่างเช่น บริษัท Kraft General Foods ในอเมริกา ได้นำคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมาใช้ในการสกัดสารคาเฟอีนออกจากเมล็ดกาแฟหรือในประเทศเยอรมันนี้ ฝรั่งเศสและอังกฤษได้นำไปใช้ในอุตสาหกรรมการผลิต กาแฟ เบียร์และเครื่องเทศ เป็นต้น

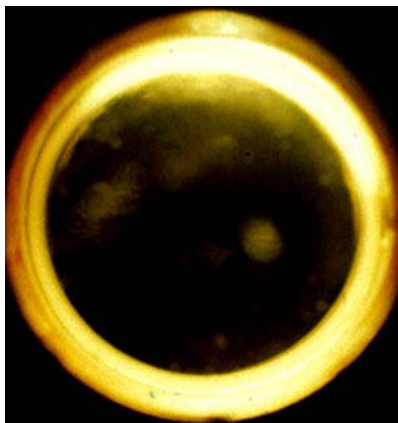
จุดวิกฤตและของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

ก่อนที่จะกล่าวถึงของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต จำเป็นต้องทราบก่อนว่าจุดวิกฤตนั้นคืออะไร จุดวิกฤตคือจุดที่สูงที่สุดที่สารจะมีอุณหภูมิและความดันที่อยู่ในสมดุลระหว่างก๊าซและของเหลวได้ ดังแสดงในแผนภาพความดันและอุณหภูมิในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 แผนภาพความดัน-อุณหภูมิซึ่งแสดงจุดวิกฤตของสารบริสุทธิ์

เส้นทึบในภาพจะแบ่งแผนภาพออกเป็น 3 ส่วนได้แก่ ส่วนที่เป็นบริเวณของแข็งของเหลวและก๊าซ เมื่อเส้นทึบอยู่ระหว่าง 2 สถานะจะหมายถึงสมดุลระหว่างสองสถานะนั้นๆ โดยเส้นสมดุลระหว่างของแข็งและก๊าซคือเส้น AB, เส้นสมดุลระหว่างก๊าซและของเหลวคือเส้น BC ส่วนเส้น BD คือเส้นสมดุลระหว่างของแข็งกับเหลว จุดวิกฤตก็คือจุด C เมื่อเลยจุดวิกฤตไปแล้วจะเป็นสภาวะที่เรียกว่าสภาวะเหนือจุดวิกฤต ในสภาวะนี้จะไม่สามารถจำแนกได้ว่าสารที่อยู่ในบริเวณนี้เป็นของเหลวหรือเป็นก๊าซ จึงเรียกสารที่อยู่ในบริเวณนี้ว่าของไหล (fluid) แทน ดังภาพที่ 2 ซึ่งเป็นภาพของของไหลที่อยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤต จากภาพจะพบว่าไม่สามารถมองเห็นชั้นระหว่างของเหลวและก๊าซได้

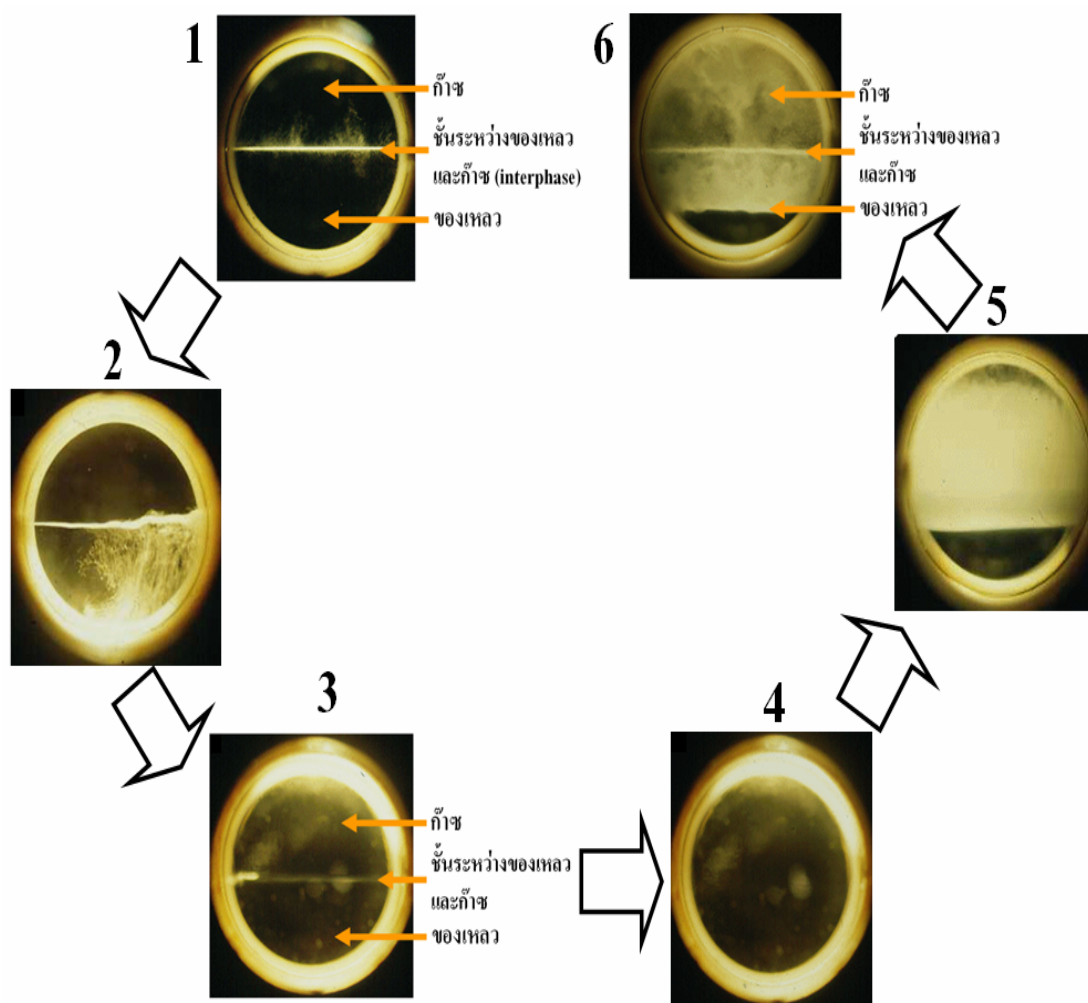


ภาพที่ 2 ภาพแสดงของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต
ที่มา: Anonymous (2005)

ในภาพที่ 3 เป็นการแสดงการเปลี่ยนแปลงของของไหลในสภาวะปกติไปเป็นของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต โดยในขั้นที่ 1 ของไหลยังอยู่ในสภาวะปกติซึ่งในสภาวะนี้ยังสามารถจำแนกได้ว่าส่วนไหนที่เป็นก๊าซหรือส่วนไหนเป็นของเหลว ต่อมาในขั้นที่ 2 เมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิขึ้น จะเห็นได้ว่าของเหลวมีการขยายตัวเกิดขึ้น และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปในระดับหนึ่ง (แต่ยังไม่เกินอุณหภูมิวิกฤตของของไหล) การจำแนกสถานะเริ่มทำได้ยากเพราะจากภาพในขั้นที่ 3 จะเห็นได้ว่าชั้นระหว่างก๊าซและของเหลวเริ่มมองเห็นได้ไม่ชัด และเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปจนถึงและเลยจุดวิกฤตของสารดังภาพในขั้นที่ 4 ของไหลได้อยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤตซึ่งจะไม่สามารถบ่งบอกได้ว่าเป็นสถานะอะไร เมื่อทำการลดอุณหภูมิลงต่ำกว่าจุดวิกฤตลงมาจะสามารถเริ่มเห็นชั้นระหว่างของ 2 สถานะได้ดังในภาพของขั้นที่ 5 และเมื่อทำการลดอุณหภูมิให้ต่ำลงมาอีกดังขั้นที่ 6 จะเห็นได้ชัดว่าสามารถบ่งบอกสถานะของไหลได้ดังเดิม

สมบัติของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตจะมีสมบัติที่อยู่ระหว่างก๊าซกับของเหลว ดังตารางที่ 3 จากตารางจะเห็นว่าความหนาแน่นของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมีค่าใกล้เคียงกับของเหลว แต่การแพร่ (diffusivity) ของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตดีกว่าของเหลวและความหนืดของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตจะต่ำกว่าของเหลว



ภาพที่ 3 ภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงของของไหลในสภาวะปกติไปเป็นของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตวิกฤต

ที่มา: Anonymous (2005)

แม้ว่าความหนาแน่นของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตจะมีค่าใกล้เคียงกับของเหลว แต่ความหนาแน่นของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นอย่างมาก ถ้าทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันเพียงเล็กน้อยในบริเวณใกล้เคียงกับจุดวิกฤตซึ่งแตกต่างจากของเหลวที่ความหนาแน่นจะไม่เปลี่ยนแปลงมากนักเมื่อเปลี่ยนอุณหภูมิหรือความดันเพียงเล็กน้อย ดังที่แสดงอยู่ในภาพที่ 4 จะเห็นได้ว่าเส้นกราฟที่แสดงความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์ที่บริเวณใกล้กับจุดวิกฤตจะเปลี่ยนแปลงค่ามากกว่าในบริเวณอื่นๆ

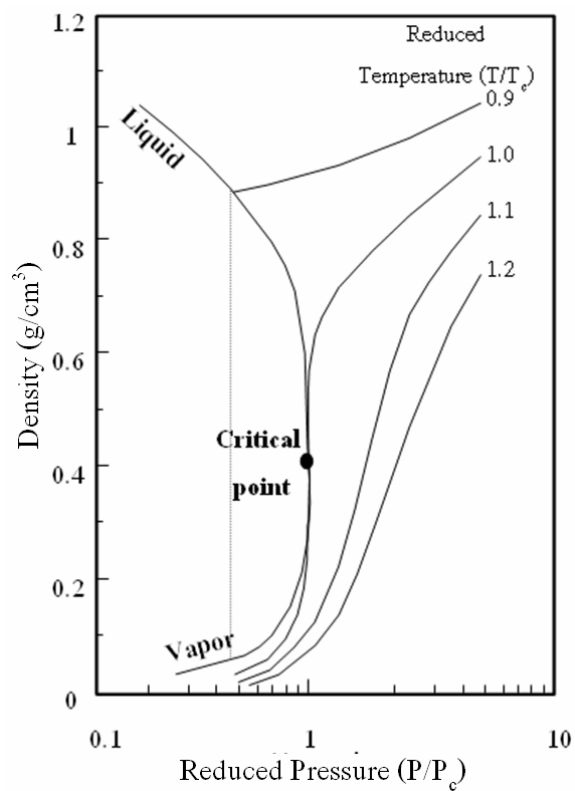
ตารางที่ 3 ตารางแสดงสมบัติของก๊าซ, ของเหลวและของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

สมบัติ	สถานะ		
	ก๊าซ	ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต	ของเหลว
ความหนาแน่น (g/cm^3)	$(0.6-2) \times 10^{-3}$	0.2-1.0	0.6-1.6
การแพร่ (cm^2/s)	0.1-0.4	$(2-7) \times 10^{-4}$	$(0.2-2) \times 10^{-5}$
ความหนืด (cp)	0.01-0.03	0.01-0.09	0.2-3.0

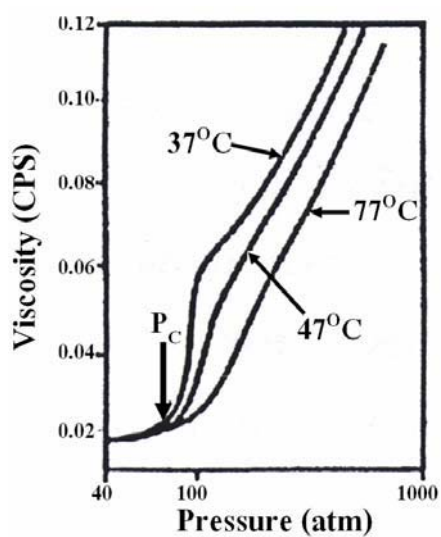
ที่มา: Charoenchaitrakool (2001)

ส่วนสมบัติอื่นๆของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตก็เช่นกัน สามารถเปลี่ยนแปลงไปได้เป็นอย่างมากเพียงแค่ทำการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิหรือความดันเพียงเล็กน้อยในบริเวณที่ใกล้กับจุดวิกฤต ดังเช่นความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์ในภาพที่ 5 ค่าความหนืดในบริเวณที่ใกล้กับจุดวิกฤตจะมีการเปลี่ยนแปลงที่มากกว่าในบริเวณอื่นๆ และสมบัติในการแพร่ของสารก็เช่นเดียวกัน ที่ความดันและอุณหภูมิที่ใกล้กับจุดวิกฤต คาร์บอนไดออกไซด์จะมีค่าการแพร่ที่เปลี่ยนแปลงเป็นอย่างมากดังแสดงในภาพที่ 6

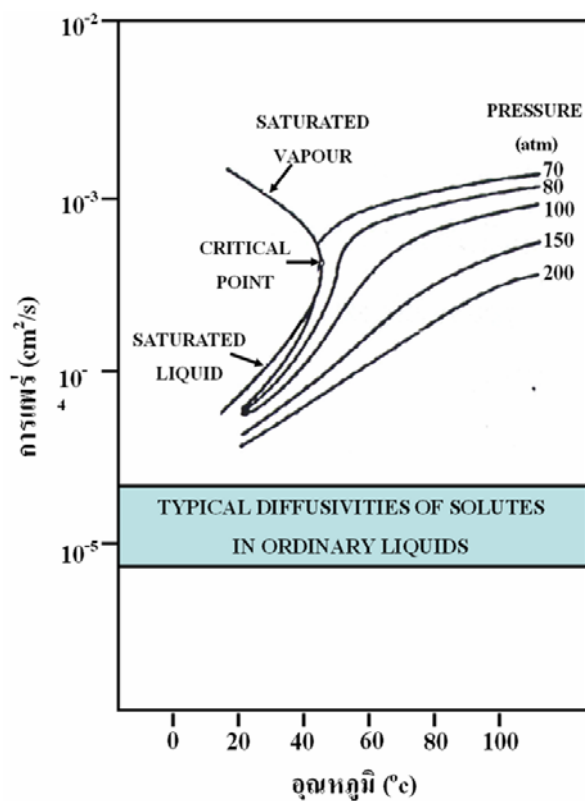
ในส่วนของค่าคงที่ไดอิเล็กทริก (dielectric constant) ของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตจะสัมพันธ์กับความดันและอุณหภูมิ ดังภาพที่ 7 โดยค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะเกี่ยวข้องกับความสามารถในการละลาย ถ้าค่าคงที่ไดอิเล็กทริกต่ำจะหมายความว่า ค่าศักย์ไฟฟ้าสถิตย์ (electrostatic potential) ระหว่างไอออนลดลงซึ่งจะส่งผลให้ของไหลนั้นมีพฤติกรรมคล้ายกับสารที่ไม่มีขั้ว ถึงแม้ว่าปกติของไหลนั้นจะเป็นพวกสารที่มีขั้วก็ตาม จากภาพที่ 7 จะเห็นได้ว่าเมื่อลดความดันลง ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกก็จะลดลงซึ่งจะทำให้ของไหลมีความไม่เป็นขั้วมากขึ้นตามลำดับ และค่าคงที่ไดอิเล็กทริกจะมีค่าที่แตกต่างกันไปในแต่ละอุณหภูมิ โดยการเพิ่มอุณหภูมิให้สูงขึ้นจะทำให้ค่าคงที่ไดอิเล็กทริกมีค่าเพิ่มขึ้น



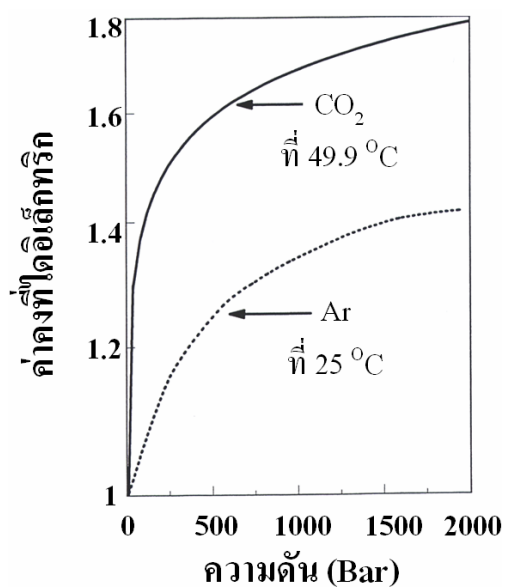
ภาพที่ 4 ภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงความหนาแน่นของคาร์บอนไดออกไซด์
ที่มา: Charoenchaitrakool (2001)



ภาพที่ 5 ภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงความหนืดของคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิต่างๆ
ที่มา: สุกัญญา (2545)



ภาพที่ 6 ภาพแสดงการเปลี่ยนแปลงการแพร่ของคาร์บอนไดออกไซด์
ที่มา: Charoenchaitrakool (2001)



ภาพที่ 7 ภาพแสดงผลกระทบของความดันที่มีต่อค่าคงที่ไดอิเล็กทริก
ที่มา: Dehghani (1996)

คุณสมบัติของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

จากสมบัติข้างต้นที่กล่าวมาสามารถสรุปคุณสมบัติของของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตได้ดังนี้

- มีสมบัติในการถ่ายโอน (transport properties) ที่ดี เนื่องจากการที่ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมีความหนืดที่ต่ำและมีสัมประสิทธิ์การแพร่ที่สูงซึ่งเหมือนดั่งก๊าซ จึงทำให้สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับน้ำมันในการผลิตไบโอดีเซลได้เป็นอย่างดี

- มีความสามารถในการทำละลาย (solvating power) ที่สูง นั่นเป็นเพราะของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมีความหนาแน่นที่สูงใกล้เคียงกับของเหลว ซึ่งความสามารถในการทำละลายที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตนี้จะขึ้นกับความหนาแน่นโดยตรง จึงเป็นสาเหตุที่ทำให้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมีความสามารถในการทำละลายที่สูง

ไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลโดยทั่วไปคือเชื้อเพลิงที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันหรือไขมันของพืชหรือสัตว์กับแอลกอฮอล์ เป็นน้ำมันที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล สามารถใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ต้องทำการปรับแต่งเครื่องยนต์ อีกทั้งยังเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์และไม่มีกำมะถันกับสารก่อมะเร็งเป็นส่วนประกอบซึ่งส่งผลดีต่อสิ่งแวดล้อม ยิ่งไปกว่านั้นไบโอดีเซลยังมีคุณสมบัติบางอย่างที่เหนือกว่าน้ำมันดีเซล อาทิเช่น มีคุณสมบัติในการหล่อลื่นสูงสามารถช่วยลดการสึกหรอของเครื่องยนต์ และยังมีจุดวาบไฟสูงเนื่องจากในปัจจุบันราคาน้ำมันปิโตรเลียมทั่วโลกพุ่งสูงขึ้นและข้อดีของเชื้อเพลิงชนิดนี้ที่ได้กล่าวไปข้างต้น ไบโอดีเซลจึงกลายเป็นแหล่งเชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่ทั่วโลกได้ให้ความสนใจเพื่อที่จะใช้ทดแทนน้ำมันฟอสซิล

การนำไบโอดีเซลมาใช้

การนำน้ำมันที่ได้จากพืชมาใช้ในการเครื่องยนต์ได้เกิดขึ้นเมื่อประมาณหนึ่งร้อยปีมาแล้ว โดย Rudolf Diesel ได้ทดสอบและใช้งานกับเครื่องยนต์ดีเซลของเขา แม้ว่าจะมีการทดลองแล้วว่าสามารถใช้กับเครื่องยนต์ได้ แต่วาก็ไม่ได้รับความนิยมและสนใจมากในขณะนั้น น้ำมันที่ได้จากพืชจะถูกนำมาใช้ก็ต่อเมื่อมีเหตุจำเป็นหรือสถานการณ์ฉุกเฉินเท่านั้น (Ma and Hanna, 1999) แต่เมื่อเวลาผ่านไปเมื่อน้ำมันดิบมีราคาที่สูงขึ้น ประกอบกับความกังวลของทั่วโลก

เกี่ยวกับผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการใช้น้ำมันปิโตรเลียม น้ำมันจากพืชและไขมันจากสัตว์จึงได้รับความสนใจขึ้นอีกครั้ง

การนำน้ำมันพืชมาใช้ในเครื่องยนต์นั้นสามารถกระทำได้โดยไม่มีผลต่อเครื่องยนต์ในระยะเวลานานสั้น แต่ในทางระยะยาวแล้วจะเกิดปัญหาขึ้นกับเครื่องยนต์กล่าวคือ เกิดตะกอนที่หลุดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ที่หัวฉีดพ่นน้ำมัน คราบสกปรกเกาะที่เครื่องยนต์ คราบเหนียวที่แหวนลูกสูบ และน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์จะมีความหนืดเพิ่มขึ้นเป็นอย่างมาก (Demirbaş, 2003) ดังนั้นจึงมีการแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นโดยทำการนำน้ำมันไปผ่านกระบวนการดังต่อไปนี้

1. การเจือจางน้ำมัน (dilution) วิธีนี้จะนำน้ำมันพืชมาผสมกับเอทานอลหรือกับน้ำมันดีเซลตามอัตราส่วนที่เหมาะสมซึ่งจะช่วยให้ความหนืดของน้ำมันพืชมีค่าที่ลดลง โดย Strayer *et al.* (1983) พบว่าเมื่อผสมน้ำมันคาโนลา (canola oil) เข้ากับเอทานอลที่ 10 เปอร์เซ็นต์ ความหนืดของน้ำมันจะลดลงเหลือ 21.15 cSt. ซึ่งเดิมน้ำมันคาโนลาเองมีความหนืดที่ 37°C เท่ากับ 37.82 cSt. นอกจากนี้ Strayer *et al.* (1983) ได้ทำการผสมน้ำมันดีเซลเข้ากับน้ำมันคาโนลาในสัดส่วนต่าง ๆ กัน ซึ่งผลปรากฏว่า ความหนืดของน้ำมันคาโนลาลดลงจากเดิมคือ 100 cSt. ที่ 10°C เป็น 40 และ 19 cSt. เมื่อผสมเข้ากับน้ำมันดีเซลในสัดส่วนที่น้ำมันคาโนลาต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 75/25 และ 50/50 ตามลำดับ

แต่อย่างไรก็ตาม แม้ว่าจะสามารถแก้ปัญหาในเรื่องของความหนืดของน้ำมันลงได้แต่ก็ต้องพบกับปัญหาหลังจากการนำไปใช้ต่าง ๆ มากมาย ดังที่แสดงอยู่ในตารางที่ 4

2. การทำให้เป็นอิมัลชันขนาดเล็ก (microemulsion) เป็นอีกวิธีหนึ่งในการแก้ปัญหาความหนืดของน้ำมัน ในวิธีนี้จะทำให้ของเหลวสองชนิดที่ไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันมาละลายเป็นเนื้อเดียวกัน กล่าวคือ จะทำให้น้ำมันพืชละลายเข้ากับแอลกอฮอล์จนเป็นเนื้อเดียวกันโดยมีอิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier) หรือ amphiphile ชนิดมีขั้วหรือไม่มีขั้วเป็นตัวประสาน ซึ่งอิมัลชันที่เกิดขึ้นนี้จะมีขนาดทั่วไปอยู่เพียง 1-150 nm

Goering *et al.* (1982) ได้พบว่า การใช้ microemulsion ระหว่างน้ำมันถั่วเหลืองและเอทานอลกับเครื่องยนต์ภายในระยะเวลานาน ๆ สามารถให้ประสิทธิภาพได้ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล หมายเลข 2 ทั้งๆที่อิมัลชันนั้นมีค่าซีเทนที่ต่ำกว่า

แม้ว่า microemulsion จะสามารถแก้ปัญหาเรื่องความหนืดและใช้กับเครื่องยนต์ได้ดี แต่ก็ยังไม่สามารถหลีกเลี่ยงปัญหาที่เกิดขึ้นเช่น การเกิดเขม่าเกาะเครื่องยนต์เป็นจำนวนมาก การ

เกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ และการที่ให้น้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์มีความหนืดเพิ่มขึ้น ตามที่ Ziejewski *et al.* (1984) ได้รายงานไว้

ตารางที่ 4 ตารางแสดงปัญหาและสาเหตุที่น่าจะเกิดขึ้นกับเครื่องยนต์เมื่อใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิง

ปัญหาที่เกิดขึ้น	สาเหตุอาจมาจาก
<u>ปัญหาที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ในระยะสั้น</u>	
การติดเครื่องที่สภาวะอากาศหนาวเย็น	น้ำมันพืชมีความหนืดสูง มีค่าซีเทนและค่าจุดวาบไฟ (flash point) ที่ต่ำ
การอุดตันและเกิดยางเหนียวของไส้กรองน้ำมันและหัวฉีด	ยางเหนียว (คือ phosphatide) ที่มีตามธรรมชาติในน้ำมันพืช
เครื่องยนต์ดับ	ค่าซีเทนที่ต่ำมากในน้ำมันพืชบางชนิด
<u>ปัญหาที่เกิดขึ้นเมื่อใช้ในระยะยาว</u>	
การเกิดตะกอนที่มาจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของหัวฉีดที่กระบอกสูบ	ความหนืดที่สูงของน้ำมันพืช การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิง และการเผาไหม้ที่ไม่ดีนักในบางส่วนของน้ำมันพืช
เกิดคราบเขม่าที่กระบอกสูบ	ความหนืดที่สูงของน้ำมันพืช การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ของเชื้อเพลิง และการเผาไหม้ที่ไม่ดีนักในบางส่วนของน้ำมันพืช
การเสื่อมสภาพของน้ำมันหล่อลื่นเครื่องยนต์	การเกิดปฏิกิริยา polymerization ของน้ำมันพืชที่ไม่อิ่มตัวที่สะสมอยู่ในที่ตั้งของข้อเหวี่ยงใต้ท้องเครื่องยนต์

ที่มา: Harwood (1984)

3. การใช้วิธีการแตกตัวด้วยความร้อน (pyrolysis หรือ thermal cracking) เป็นวิธีที่ใช้ความร้อนเพียงอย่างเดียวหรือใช้ทั้งความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำให้โมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันพืชสลายและแตกตัวในสภาพที่ไม่มีออกซิเจน ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในวิธีนี้จะมีอยู่หลายรูปแบบจึงส่งผลให้เกิดผลิตภัณฑ์อันหลากหลายเช่น แอลเคน แอลคีน กรดคาร์บอกซิลิก อะโรมาติกและผลิตภัณฑ์ที่เป็นก๊าซ เป็นต้น โดยรวมแล้ววิธีนี้จะทำให้โมเลกุลของน้ำมันพืชมีขนาดเล็กลงดังจะเห็นได้จากกลไกการสลายและแตกตัวของไตรกลีเซอไรด์เป็นดังภาพที่ 8

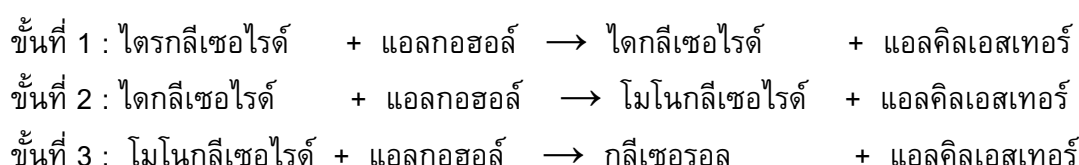
Schwab *et al.* (1988) ได้ทำการทดลองแตกตัวน้ำมันดอกคำฝอยด้วยความร้อน ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นโดยส่วนใหญ่จะเป็นแอลเคนและแอลคีนเป็นส่วนมาก โดยคิดได้เป็น 60 เปอร์เซ็นต์ของน้ำหนักผลิตภัณฑ์ทั้งหมด

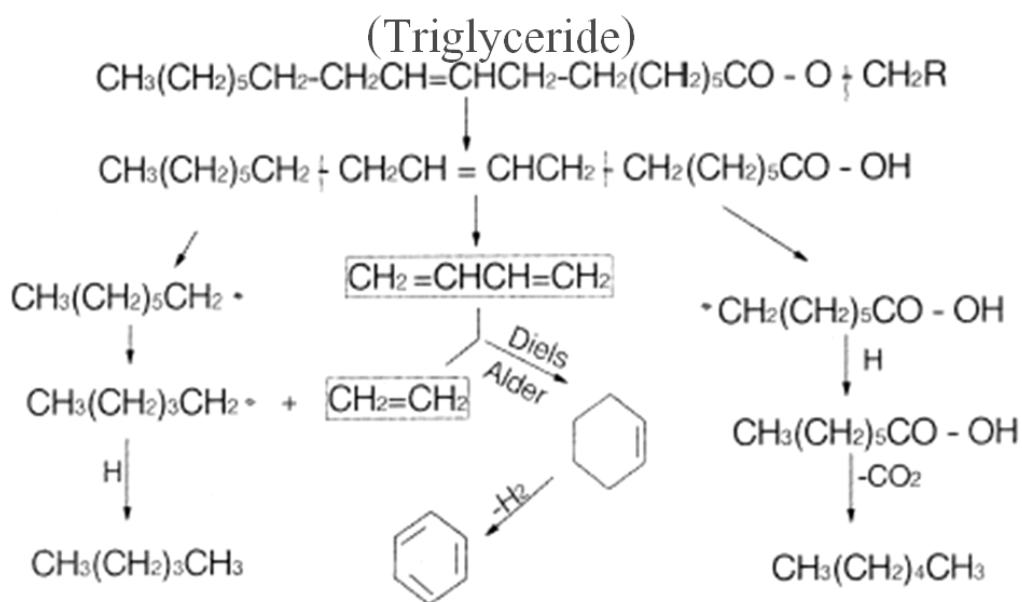
นอกจากนี้ Pioch *et al.* (1993) ได้ทำการแตกตัวน้ำมันโดยใช้ทั้งความร้อนและตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้อุณหภูมิ 450°C และ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อแตกตัวน้ำมันจากเนื้อมะพร้าวตากแห้ง

ข้อดีในวิธีนี้คือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีลักษณะทางเคมีที่คล้ายคลึงกับน้ำมันปิโตรเลียมและน้ำมันดีเซล แต่ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนี้ยังต้องใช้อุปกรณ์ที่มีราคาค่อนข้างสูง ประกอบกับการที่ต้องใช้อุณหภูมิที่สูงมากในการทำปฏิกิริยา ซึ่งเป็นการสิ้นเปลืองพลังงานเป็นอย่างมาก

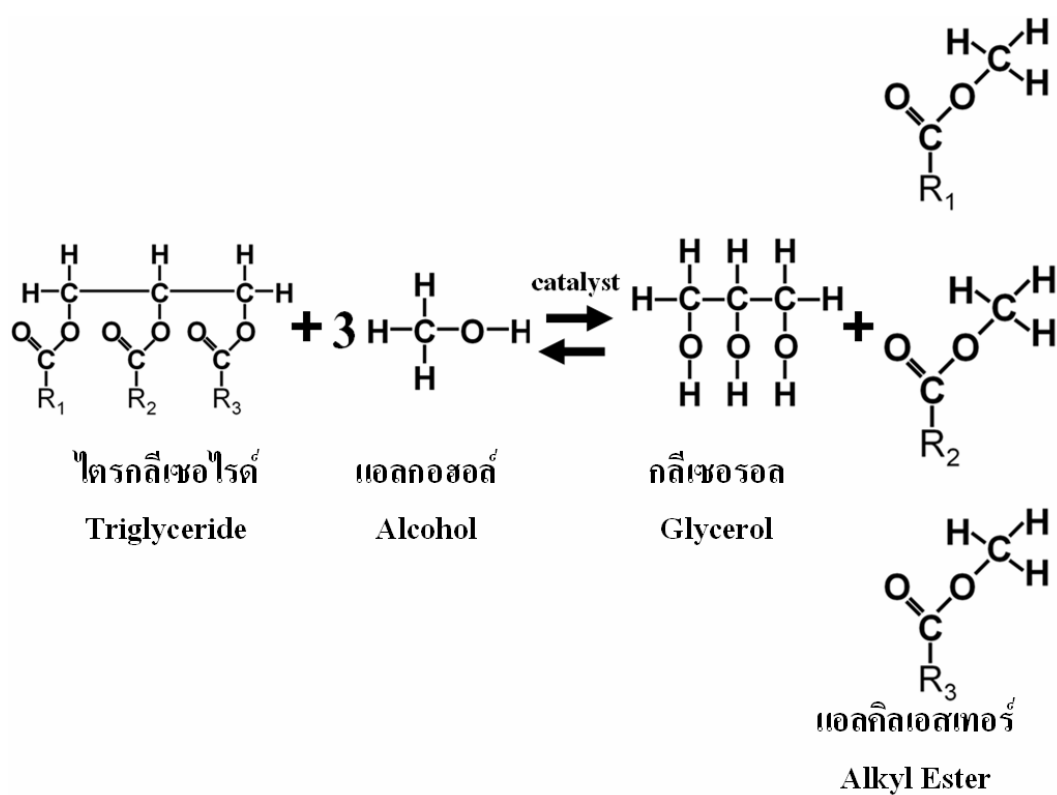
4. การนำน้ำมันทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (transesterification) หรือแอลกอฮอล์ลิซิส (alcoholysis) วิธีนี้จะเป็นการนำน้ำมันพืชหรือสัตว์มาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์เพื่อให้ได้สารจำพวกเอสเทอร์ออกมาโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเป็นไปตามภาพที่ 9

โดยกลไกของการเกิดปฏิกิริยาโดยทั่วไปจะเป็นดังนี้ (Warabi *et al.*, 2004)





ภาพที่ 8 ภาพแสดงกลไกการแตกตัวของไตรกลีเซอไรด์โดยใช้วิธีการแตกตัวด้วยความร้อน
ที่มา: Ma and Hanna (1999)



ภาพที่ 9 ภาพแสดงปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

วิธีที่ผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนั้นแบ่งเป็น 2 วิธีหลักๆ คือ วิธีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับวิธีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

1. วิธีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

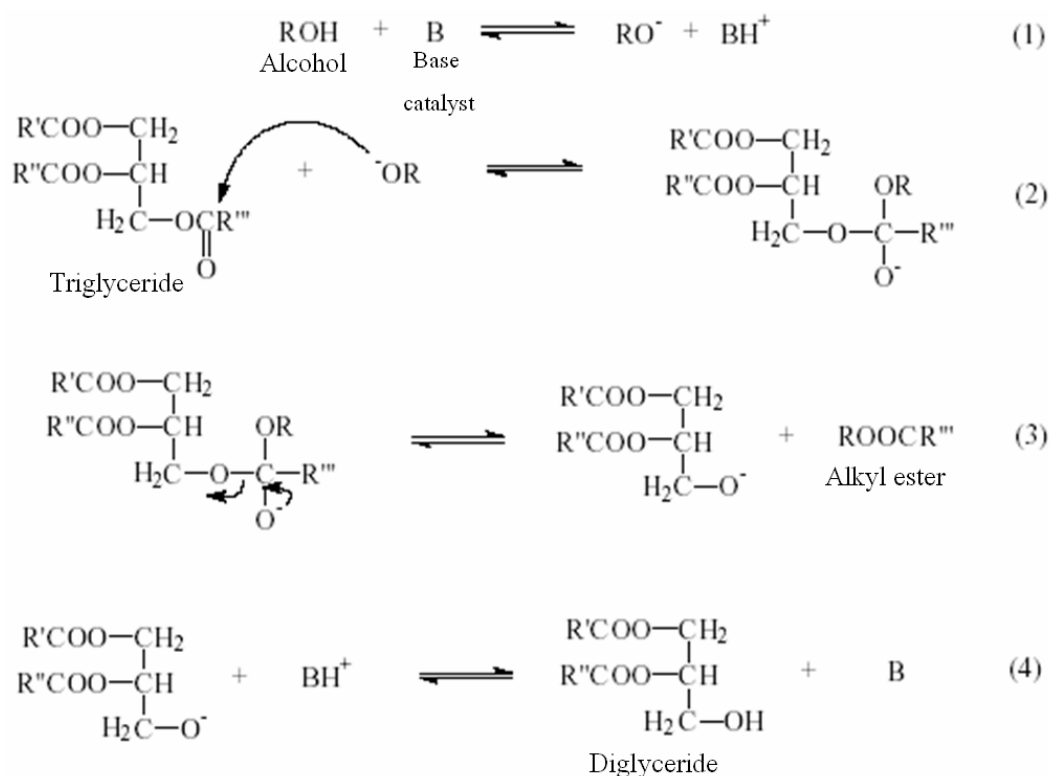
การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาไปในการผลิตไบโอดีเซลนั้นมีอยู่หลายวิธี ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ อาจจะเป็นสารเคมีที่มีสมบัติเป็นกรด ต่าง หรือเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มาจากสิ่งมีชีวิต โดยรายละเอียดของแต่ละแบบจะกล่าวอยู่ในหัวข้อต่อไป

1.1 วิธีที่ใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (alkaline catalyst) วิธีนี้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็น เบส โดยทั่วไปมักจะใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นต้น โดยกลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 10

กลไกจะเริ่มต้นจากการที่แอลกอฮอล์สูญเสียโปรตอนให้กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นต่างดังสมการที่ 1 ในภาพที่ 10 หลังจากนั้นแอลกอฮอล์ที่สูญเสียโปรตอนจะเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ตามสมการที่ 2 ผลจากการเข้าทำปฏิกิริยาของแอลกอฮอล์จะทำให้ได้ แอลคิลเอสเทอร์และแอนไอออน (anion) ของไตรกลีเซอไรด์ดังสมการที่ 3 ต่อจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับโปรตอนจากสมการที่ 1 จะให้โปรตอนกับแอนไอออนของไตรกลีเซอไรด์ตามสมการที่ 4 ซึ่งจะทำให้เกิดไตรกลีเซอไรด์ขึ้น หลังจากนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาจะกลับเข้าทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์อีกครั้งตามสมการที่ 1 จนสุดท้ายจะได้เป็นกลีเซอรอลและแอลคิลเอสเทอร์

ในวิธีนี้จะมีข้อเสียคือ ใช้เวลานานในการทำปฏิกิริยา น้ำมันพืชหรือสัตว์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต้องมีลักษณะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา นั่นคือต้องมีกรดไขมันอิสระในปริมาณที่น้อยเพราะกรดไขมันอิสระจะเกิดปฏิกิริยาสaponification กับแอลกอฮอล์เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการขึ้นมาซึ่งคือ สบู่ (soap or saponified product) ดังที่แสดงในสมการที่ 2 ของภาพที่ 11 ทำให้ไบโอดีเซลที่ได้ลดลงและยังเป็นการสิ้นเปลืองตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอย่างมากถ้ามีกรดไขมันอิสระอยู่ (Kusdiana, 2003) อีกทั้งในน้ำมันควรมีน้ำปนอยู่ในปริมาณที่น้อย เพราะน้ำจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) กับแอลคิลเอสเทอร์บางตัวเกิดเป็นกรดไขมันอิสระ (free fatty acids) ดัง

สมการที่ 1 ในภาพที่ 11 ส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาสaponification จากกรดไขมันอิสระต่อดังสมการที่ 2 (Schuchardt et al., 1998) นอกจากนี้ขั้นตอนในการผลิตไบโอดีเซลของวิธีนี้จะมีขั้นตอนที่มากและยุ่งยากอีกด้วย



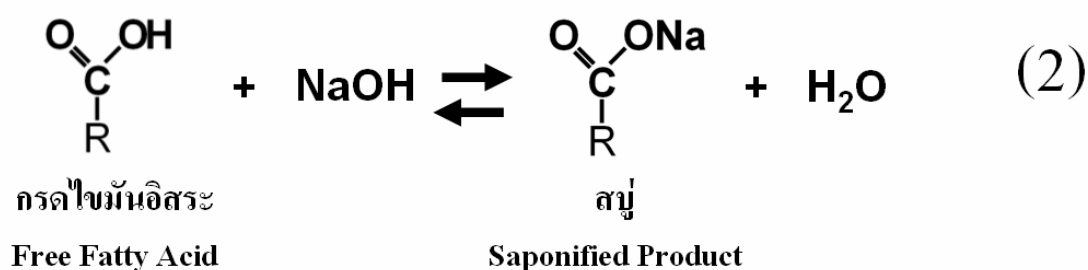
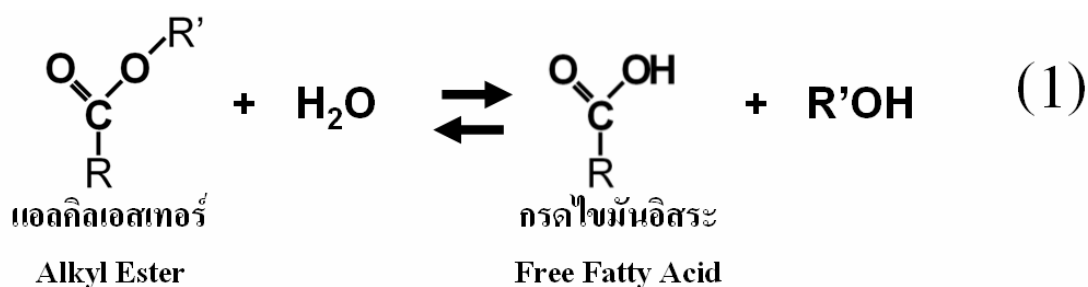
ภาพที่ 10 ภาพแสดงกลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ที่มา: Schuchardt et al. (1998)

1.2 วิธีที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (acid catalyst) วิธีนี้จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติเป็นกรดโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มักจะใช้กัน ได้แก่ กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) เป็นต้น

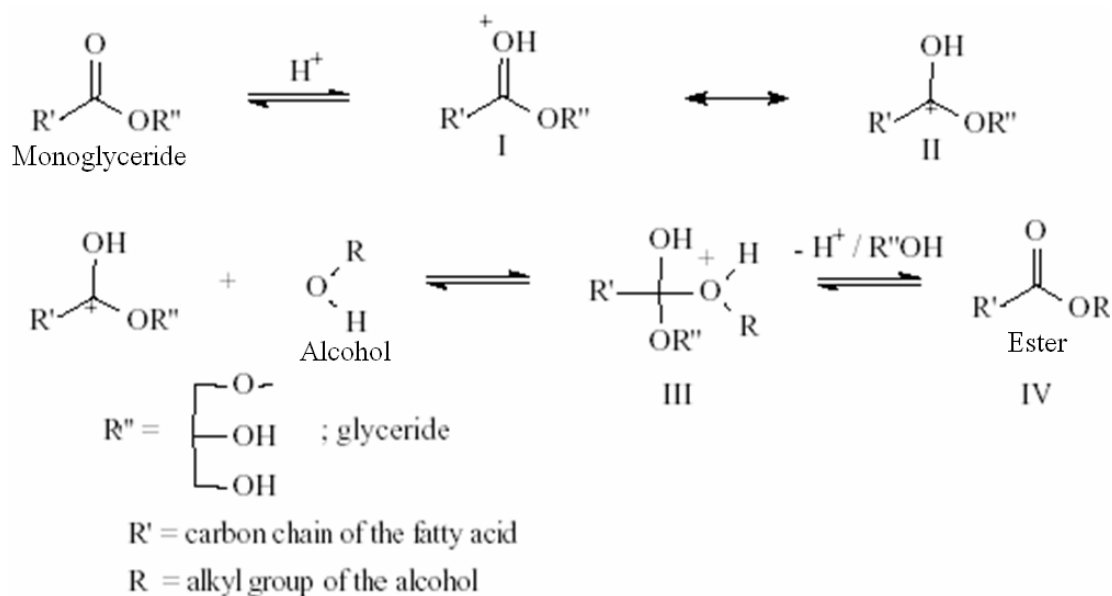
กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังภาพที่ 12 โดยหมู่คาร์บอนิล (carbonyl group) ของโมโนกลีเซอไรด์จะรับโปรตอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดตามภาพในขั้นตอนที่ I หลังจากเสร็จสิ้นขั้นตอนที่ I แล้วจะทำให้โมเลกุลเกิดการจัดรูปดังขั้นที่ II ส่วนในขั้นที่ III แอลกอฮอล์เข้ามาทำปฏิกิริยากับโมเลกุลแล้วจะกำจัดกลีเซอรอลและโปรตอนออกได้เป็นเอสเทอร์ในขั้นตอนที่ IV ซึ่ง

กลไกในภาพที่ 12 จะเป็นของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของโมโนกลีเซอไรด์ เท่านั้นแต่ก็สามารถใช้อธิบายได้กับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ได้เช่นกัน



ภาพที่ 11 ภาพแสดงปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและปฏิกิริยาสaponifiเคชัน

ข้อเสียที่เกิดขึ้นจากวิธีนี้คือ ต้องใช้เวลานานมากในการทำปฏิกิริยา การมีน้ำในน้ำมันพืชหรือสัตว์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะทำให้ปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้ลดลง เพราะน้ำส่งผลให้แอลคิลเอสเทอร์เปลี่ยนไปเป็นกรดไขมันอิสระดังที่ภาพที่ 11 (Schuchardt et al., 1998) อีกทั้งการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยายังไม่ค่อยเหมาะสมสำหรับการผลิตในระดับอุตสาหกรรมเพราะว่าความเป็นกรดของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสร้างความสึกกร่อนต่ออุปกรณ์ต่างๆ ได้มากกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง



ภาพที่ 12 ภาพแสดงกลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่มา: Schuchardt *et al.* (1998)

ปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้โดยใช้ต่างและกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1. อุณหภูมิ

อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของการผลิตไบโอดีเซล ฉะนั้นอุณหภูมิจึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซล ดังเห็นได้จากผลการทดลองของ Freedman *et al.* (1984) ที่ได้ทำการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลเท่ากับ 1 ต่อ 6 โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 1 เปอร์เซ็นต์ ที่อุณหภูมิ 60 45 และ 32 องศาเซลเซียส ตามลำดับ Freedman *et al.* (1984) พบว่าเมื่อเวลาผ่านไป 0.1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จะให้ปริมาณไบโอดีเซลมากที่สุดคือ 94 เปอร์เซ็นต์

2. อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชหรือสัตว์

อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชหรือสัตว์เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่สำคัญต่อการผลิตไบโอดีเซล โดยทั่วไปตามทฤษฎี ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจำเป็นต้องใช้แอลกอฮอล์ 3 โมล กับน้ำมัน 1 โมลเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นอย่างสมบูรณ์ แต่ส่วนมากในทางปฏิบัติจะทำการใส่แอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากเกินไป ซึ่งไม่เพียงแต่ปฏิกิริยาจะเกิดได้อย่างสมบูรณ์แล้วนั้น การเติมแอลกอฮอล์ที่มากเกินไปยังช่วยให้สารตั้งต้นเปลี่ยนเป็นผลิตภัณฑ์

ได้มากขึ้นภายในระยะเวลาอันสั้น ดังผลที่เกิดขึ้นกับการทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มกับเมทานอลของ Krisnangkura and Simamaharnnop (1992) ซึ่งพบว่า การเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์จะเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม

แต่ในความเป็นจริงแล้วอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่พอเหมาะนั้นจะขึ้นอยู่กับชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตด้วย ดังผลจากการทดลองของ Freedman *et al.* (1984) ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดและต่างในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองกับบิวทานอลซึ่งพบว่า เพื่อให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลที่เท่ากันแล้ว การผลิตไบโอดีเซลที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจำเป็นต้องใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่มากกว่าการผลิตที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 30 ต่อ 1 ในขณะที่การผลิตที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้เพียงแค่ 6 ต่อ 1 เท่านั้น

3. ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันก็มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลด้วยเช่นกัน ไม่ว่าจะเป็นชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างจะเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็วกว่าที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามาก (Freedman *et al.*, 1984) ยกเว้นแต่ในกรณีที่น้ำมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีปริมาณกรดไขมันอิสระและน้ำที่มาก ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดจะมีความเหมาะสมมากกว่า (Freedman *et al.*, 1984)

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างที่ใช้กันอยู่ทั่วไปมีดังนี้ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH₃) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โพแทสเซียมเมทอกไซด์ (KOCH₃) โซเดียมเอไมด์ (NaNH₂) โซเดียมไฮไดรด์ (NaH) โพแทสเซียมไฮไดรด์ (KH) และโพแทสเซียมเอไมด์ (KNH₂) ส่วนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดที่ใช้ได้แก่ กรดซัลฟูริก (H₂SO₄) กรดฟอสฟอริก (H₃PO₄) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และกรดซัลโฟนิก (RSO₃H)

4. ปริมาณความชื้นและกรดไขมันอิสระ

ปริมาณความชื้นหรือน้ำที่มีในน้ำมันที่ใช้สามารถส่งผลต่อการผลิตไบโอดีเซล โดยปริมาณน้ำในน้ำมันจะส่งผลเสียต่อปฏิกิริยา กล่าวคือทำให้เกิดสบู่ (soap) ขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยาเมื่อใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา การเกิดสบู่นอกจากจะทำให้สิ้นเปลืองตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วยังจะลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลงอีก ส่วนปริมาณกรดไขมันอิสระนั้นจะส่งผลให้ต้องสิ้นเปลืองตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา แต่อย่างไรก็ดี ปริมาณความชื้นในน้ำมันเป็นตัวแปรที่สำคัญต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมากกว่ากรดไขมันอิสระ (Ma and Hanna, 1999)

5. ความแรงในการผสม

เนื่องจากการผลิตไบโอดีเซล สารตั้งต้นซึ่งก็คือ น้ำมันและแอลกอฮอล์มีสภาพที่ไม่ละลายหรือละลายเข้ากันได้ปริมาณที่น้อยมาก การที่จะทำให้สารตั้งต้นทำปฏิกิริยากันนั้นจำเป็นต้องมีการกวนเพื่อให้สารมีการแพร่เข้าหากันเพื่อทำปฏิกิริยา เพราะฉะนั้นการผสมจึงเป็นปัจจัยหนึ่งที่สำคัญในการผลิตไบโอดีเซล

1.3 วิธีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากสิ่งมีชีวิต (biocatalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาของวิธีนี้คือ เอนไซม์ที่ได้มาจากพืช รา แบคทีเรียหรือสัตว์ต่างๆ การผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีนี้เป็นที่สนใจเนื่องจากข้อดีอันได้แก่ ปฏิกิริยาสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิห้อง ทำให้ไม่ต้องสิ้นเปลืองพลังงานเหมือนกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดหรือด่าง อีกทั้งยังมีขั้นตอนในการล้างผลิตภัณฑ์ที่ไม่ยุ่งยาก เป็นต้น ตัวอย่างของเอนไซม์ที่นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซลได้แก่ เอนไซม์ไลเปส (lipase) ส่วนปัจจัยต่างๆที่ส่งผลต่อการผลิตไบโอดีเซลจากการใช้เอนไซม์ได้แก่ อุณหภูมิ ค่า pH ชนิดของเอนไซม์ และปริมาณน้ำกับตัวทำละลายที่ใช้

การใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลจะมีข้อเสียคือ เอนไซม์ที่ใช้ยังมีราคาที่สูงมากและการเติมสารบางชนิดเข้าไปในกระบวนการผลิตอาจจะไปขัดขวางการทำงานของเอนไซม์หรืออาจทำให้เอนไซม์เสียสภาพไปได้ เช่น เมทานอลจะไปขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ไลเปสถ้าเติมในปริมาณที่มากเกินไป นอกจากนี้ข้อดีข้อเสียต่างๆของวิธีนี้ยังได้แสดงอยู่ในตารางที่ 6 ซึ่งได้ทำการเปรียบเทียบกับการใช้สารเคมีที่มีสมบัติเป็นกรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 5 ตารางแสดงการเปรียบเทียบระหว่างวิธีผลิตไบโอดีเซลที่ใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยากับวิธีที่ใช้กรดหรือด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

	วิธีผลิตที่ใช้กรดหรือด่างเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา	วิธีผลิตที่ใช้เอนไซม์(เอนไซม์ ไลเปส)เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
อุณหภูมิในการทำ ปฏิกิริยา	สูง (ประมาณ 60-70 องศา เซลเซียส)	ต่ำ (ประมาณ 30-40 องศา เซลเซียส)
การมีกรดไขมันอิสระใน น้ำมันพืชหรือสัตว์	ส่งผลต่อปฏิกิริยาในทางลบ และในการผลิตโดยใช้ด่างเป็น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิด ผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการเกิดขึ้น	ส่งผลต่อปฏิกิริยาในทางบวก เพราะกรดไขมันอิสระจะ เปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซล
การมีน้ำในน้ำมัน	ส่งผลต่อปฏิกิริยาในทางลบ	ไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยา
การแยกสารเพื่อให้ ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์	ต้องทำการแยกหลายขั้นตอน	ไม่ต้องแยกหลายขั้นตอน เหมือนวิธีที่ใช้กรดหรือด่าง
ราคาของตัวเร่งปฏิกิริยา	ถูก	ค่อนข้างแพง
ผลิตภัณฑ์ที่ได้	ปกติ	สูงกว่าวิธีที่ใช้กรดหรือด่าง

ที่มา: Fukuda *et al.* (2001)

2. วิธีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

การผลิตไบโอดีเซลในวิธีนี้จะมีการนำของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต (supercritical fluid) เข้ามาประยุกต์ใช้ โดยในการผลิตจะต้องทำให้แอลกอฮอล์ที่ใช้ทำปฏิกิริยาอยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤต ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเมื่อผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตจะมีอยู่ 2 ชนิดคือ

1. ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์
2. ปฏิกิริยาแอลคิลเอสเทอร์ฟิเคชัน (alkyl esterification) ของกรดไขมันอิสระซึ่งมีปฏิกิริยาเป็นดังนี้

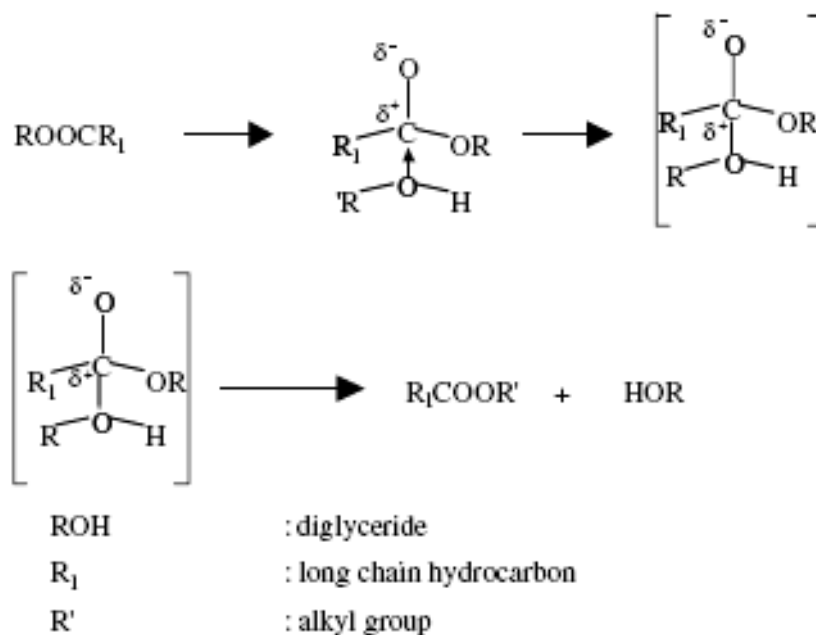
กรดไขมันอิสระ (free fatty acid) + แอลกอฮอล์ $\rightarrow$ แอลคิลเอสเทอร์ (alkyl ester) + น้ำ

ทั้งสองปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดขึ้นพร้อมๆกันในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต โดยที่ปฏิกิริยาที่ 2 จะสามารถเกิดขึ้นได้ในวิธีที่ผลิตไบโอดีเซลที่ใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตและวิธีที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากสิ่งมีชีวิตเท่านั้น ซึ่งวิธีที่ผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นต่างจะไม่สามารถเกิดปฏิกิริยานี้ได้ เนื่องจากกรดไขมันอิสระในน้ำมันจะลดประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นต่างลงและยังทำให้เกิดสารที่ไม่ต้องการ อีกทั้งยังเกิดปัญหาในการแยกผลิตภัณฑ์อีกด้วย (Kusdiana and Saka , 2004)

ส่วนกลไกในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์จะแสดงได้ในภาพที่ 13 โดยในขั้นแรกโมเลกุลของแอลกอฮอล์ที่อยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤตจะเข้าไปทำปฏิกิริยาที่คาร์บอนอะตอมของไตรกลีเซอไรด์อันเป็นผลมาจากการที่อยู่ในสภาวะที่มีความดันสูงดังภาพ ซึ่งจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์คือ แอลคิลเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์ออกมา ต่อจากนั้นโมเลกุลของแอลกอฮอล์ก็จะทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ต่อไปจนสุดท้ายจะได้ออกมาเป็นกลีเซอรอลและแอลคิลเอสเทอร์

ส่วนกระบวนการในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตนั้นมีอยู่ 2 แบบ คือ กระบวนการผลิตแบบกะ (batch process) และกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง (continuous process)

ในกระบวนการผลิตแบบกะ จะมีขั้นตอนดังภาพที่ 14 กล่าวคือ จะนำน้ำมันและแอลกอฮอล์ใส่ลงไปในภาชนะที่สามารถควบคุมได้ทั้งอุณหภูมิและความดันที่อยู่ภายใน ส่วนสาเหตุที่ต้องใช้ภาชนะที่สามารถควบคุมได้ทั้งอุณหภูมิและความดันนั้นก็เพราะว่า จะได้ทำการปรับให้แอลกอฮอล์ที่อยู่ในภาชนะเปลี่ยนเป็นแอลกอฮอล์ที่อยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤตได้ นอกจากนี้ภาชนะที่ใช้ยังต้องทำมาจากวัสดุที่ทนต่ออุณหภูมิและความดันที่สูงๆ เพราะภาชนะต้องสามารถทนกับอุณหภูมิและความดันในช่วงที่ทำให้แอลกอฮอล์อยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤต ยกตัวอย่างเช่น ภาชนะที่ทำมาจากโลหะประเภท Inconel-625



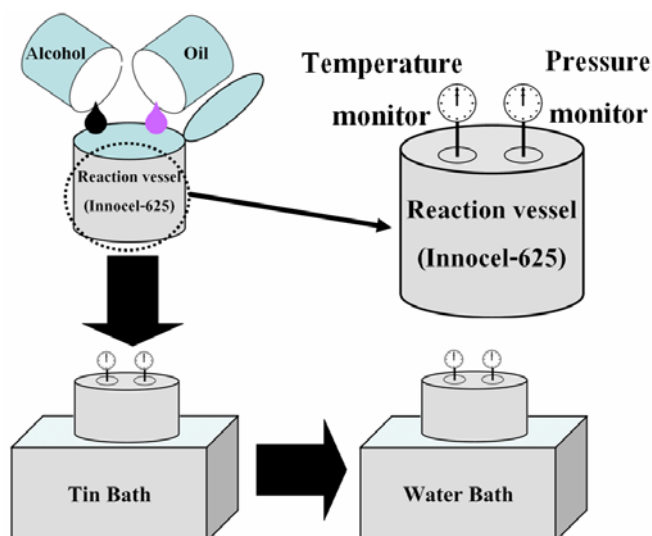
ภาพที่ 13 ภาพแสดงกลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้แอลกอฮอล์ที่

สภาวะเหนือจุดวิกฤต

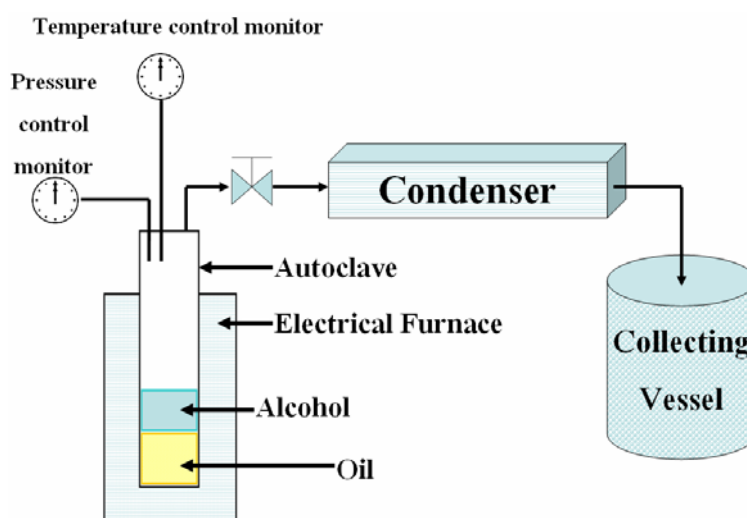
ที่มา: Kusdiana and Saka (2004)

ในขั้นตอนแรกของกระบวนการผลิตแบบกะนั้น จะนำน้ำมันใส่ลงไปภาชนะพร้อมกับแอลกอฮอล์ตามอัตราส่วนที่เหมาะสม จากนั้นนำภาชนะไปให้ความร้อนโดยใส่ไปในอ่างต้มน้ำหลอมเหลว (tin bath) ที่มีอุณหภูมิ 350 หรือ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลาประมาณ 10 ถึง 240 วินาที เพื่อให้แอลกอฮอล์อยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤต จากนั้นนำภาชนะไปใส่ในอ่างน้ำ (water bath) เพื่อทำการหยุดปฏิกิริยา

ส่วนตัวอย่างของกระบวนการผลิตแบบกะในอีกรูปแบบหนึ่งแสดงได้ดังภาพที่ 15 น้ำมันพืชหรือสัตว์และแอลกอฮอล์ที่ใช้จะถูกใส่ลงใน autoclave ที่มีการติดตั้งอุปกรณ์ที่สามารถวัดและควบคุมอุณหภูมิและความดันภายในเหมือนดังวิธีในภาพที่ 14 จากนั้นจะทำการให้ความร้อนด้วยขดลวดไฟฟ้าผ่านไปยังน้ำมันและแอลกอฮอล์เป็นเวลาประมาณ 15 นาทีเพื่อให้แอลกอฮอล์อยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤต เมื่อปล่อยให้ทำปฏิกิริยาเสร็จเรียบร้อยแล้ว จะทำการระบายสารที่อยู่ในภาชนะที่เกิดปฏิกิริยาออกทางวาล์วที่ต่อไปสู่เครื่องควบแน่น (condenser) เมื่อสารไหลผ่านเครื่องควบแน่นจะเกิดการควบแน่นจากก๊าซกลายเป็นของเหลวแล้วไหลลงไปสู่ภาชนะเก็บต่อไป



ภาพที่ 14 ภาพแสดงกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบกะ
ที่มา: Saka and Kusdiana (2001)



ภาพที่ 15 ภาพแสดงกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบกะในอีกรูปแบบหนึ่ง
ที่มา: Demirbaş (2002)

ส่วนกระบวนการผลิตแบบต่อเนื่อง ชุดอุปกรณ์แสดงได้ดังภาพที่ 16 เครื่องปฏิกรณ์ในรูปจะเป็นแบบท่อไหล (plug flow) ขั้นตอนเริ่มต้นทำโดยสูบน้ำมันและแอลกอฮอล์ให้ไหลไปในท่อที่วางผ่านอ่างเกลือหลอมเหลว (salt bath) ด้วยเครื่องสูบ (pump) เพื่อให้น้ำมันได้รับความร้อนและให้แอลกอฮอล์อยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤต จากนั้นสารตั้งต้นทั้งสองจะไหลมาทำปฏิกิริยากันที่ภายในอ่างเกลือหลอมเหลวและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะผ่านไปสู่อ่างน้ำ (water

bath) เพื่อลดอุณหภูมิและหยุดปฏิกิริยาลง จากนั้นสารก็จะไหลผ่านตัวกรองเพื่อกรองสิ่งสกปรก และไหลลงสู่ภาชนะรองรับ

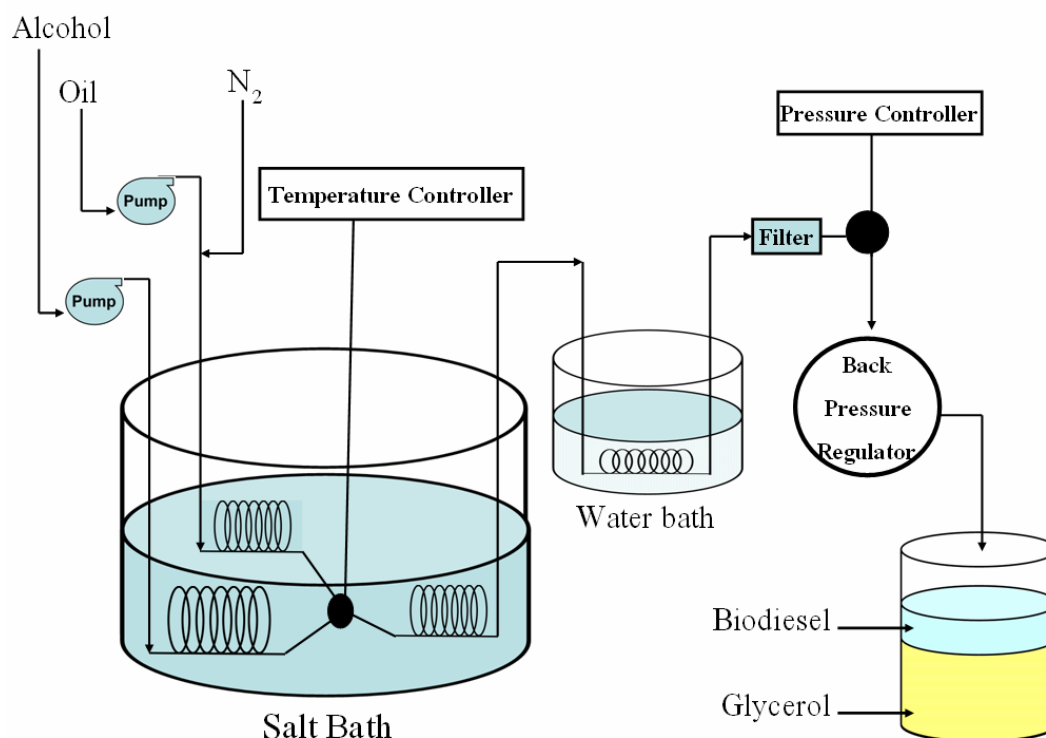
ปัจจัยที่มีผลต่อปริมาณแอลคิลเอสเทอร์ (หรือไบโอดีเซล) จากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

1. อุณหภูมิ

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต Demirbaş (2003) ได้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันจากเมล็ดในของฮาเซลนัทกับเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ผลการศึกษาพบว่า การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้อยู่ในช่วงอุณหภูมิวิกฤตของแอลกอฮอล์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา จะทำให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลที่มากกว่าการใช้อุณหภูมิปกติ ดังที่แสดงในจากภาพที่ 17 แต่ว่าการเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่สูงก็ไม่ได้ส่งผลดีเสมอไปโดย Kusdiana and Saka (2001) ได้พบว่าการใช้อุณหภูมิที่สูงมากในการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันจากเมล็ดเรพและเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตไม่สามารถทำให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น ทั้งยังทำให้เมทิลเอสเทอร์ลดลงดังภาพที่ 18 จากภาพจะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส จะทำให้ปริมาณไบโอดีเซลได้มากที่สุด แต่ถ้าอุณหภูมิที่ใช้เกิน 400 องศาเซลเซียส ซึ่งก็คือ 450 และ 500 องศาเซลเซียส จะทำให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลลดลง อันเป็นเหตุมาจากการที่น้ำมันที่ใช้ในการทดลองเกิดการสลายตัวอันเนื่องมาจากความร้อนที่อุณหภูมิเกิน 400 องศาเซลเซียส

2. ความเสถียรของสภาวะเหนือจุดวิกฤต

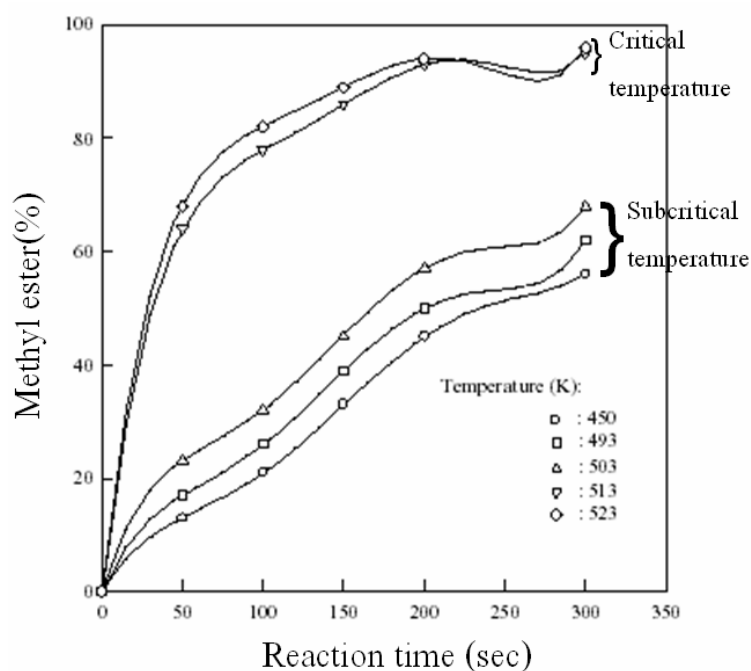
ความเสถียรที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการผลิตสามารถส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลได้ โดย Kusdiana and Saka (2001) พบว่าในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรพกับเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ความไม่เสถียรของเมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ส่งผลให้เมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นมีปริมาณที่น้อย ดังที่จะเห็นได้จากภาพที่ 18 ที่อุณหภูมิ 270 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นช่วงที่เมทานอลในสภาวะเหนือจุดวิกฤตมีความไม่เสถียร มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ใกล้เคียงกับอุณหภูมิที่ต่ำกว่าจุดวิกฤต (อุณหภูมิวิกฤตของเมทานอลอยู่ที่ 239 องศาเซลเซียส) นั่นคือที่อุณหภูมิ 200 และ 230 องศาเซลเซียส



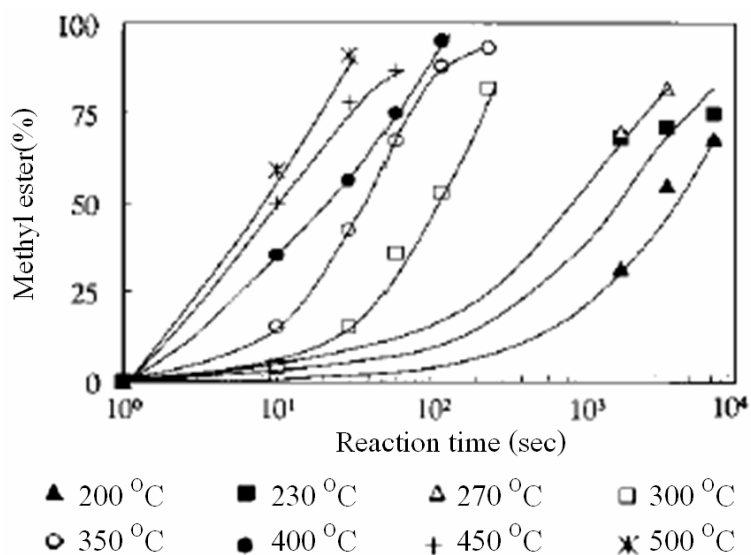
ภาพที่ 16 ภาพแสดงกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่อง
ที่มา: สุกัญญา (2545)

3. อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันพืชหรือสัตว์

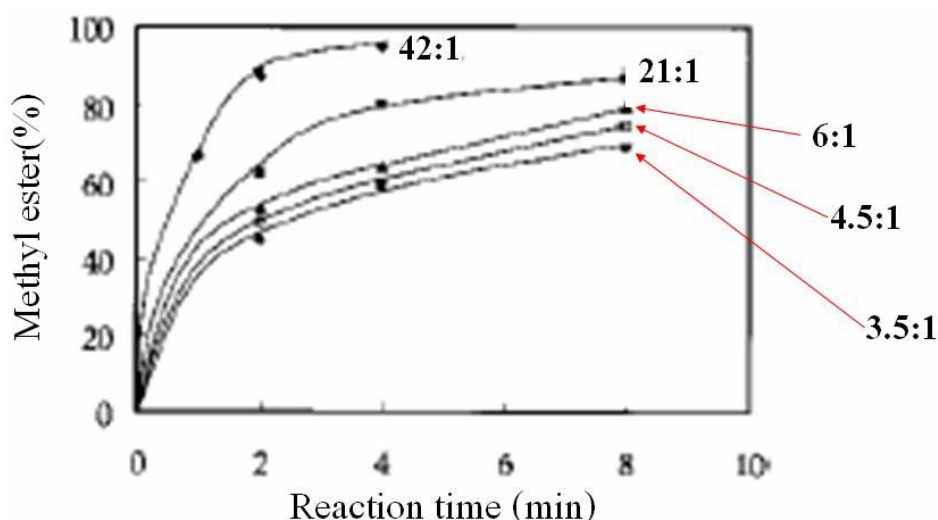
อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่ใช้ก็นับเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้ ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดขึ้นได้ก็ต่อเมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันเท่ากับ 3 ต่อ 1 แต่สำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตแล้ว Kusdiana and Saka (2001) ได้ทำการทดลองพบว่า การใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเมล็ดเรพที่สูงๆ กล่าวคือที่ 42 ต่อ 1 ดังแสดงในภาพที่ 19 จะทำให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลที่สูงที่สุด ส่วนสาเหตุนั้น Kusdiana and Saka (2001) อธิบายไว้ว่า การเพิ่มอัตราส่วนโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันจะเป็นการเพิ่มพื้นที่สัมผัสในการทำปฏิกิริยาระหว่างเมทานอลและไตรกลีเซอไรด์



ภาพที่ 17 ภาพแสดงเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตจากน้ำมันฮาเซลนัทกับเมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ที่ 1 ต่อ 41 ในอุณหภูมิต่าง ๆ กัน
ที่มา: Demirbaş (2003)



ภาพที่ 18 ภาพแสดงเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ต่อเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่าง ๆ
ที่มา: Kusdiana and Saka (2001)



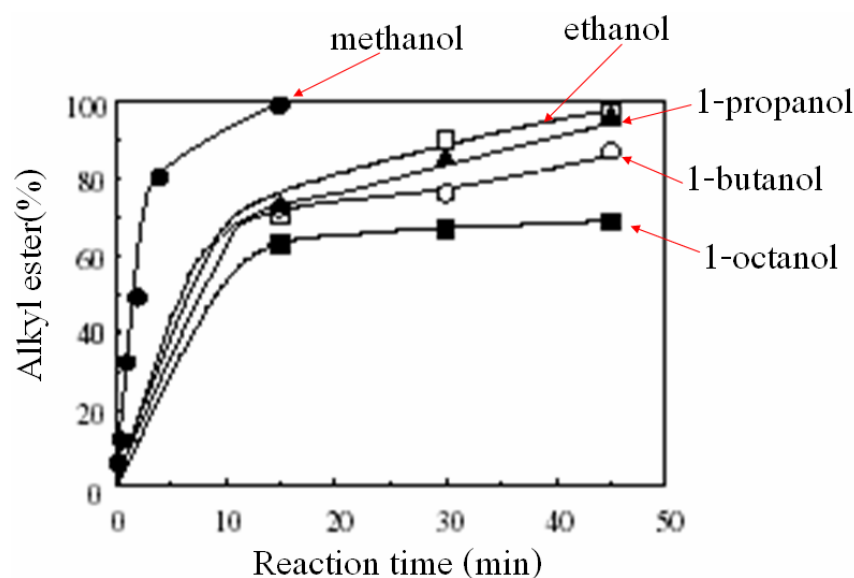
ภาพที่ 19 ภาพแสดงเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ต่อเวลาในการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเมล็ดเรพที่ต่าง ๆ กัน
ที่มา: Kusdiana and Saka (2001)

4. ชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้

ชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันนั้นก็เป็นสิ่งสำคัญอีกชนิดที่ส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซล จากการศึกษาของ Warabi *et al.* (2004) ที่ทำการทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรพกับแอลกอฮอล์ 5 ชนิดอันได้แก่ เมทานอล เอทานอล 1-โพรพานอล 1-บิวทานอลและ1-ออกทานอล พบว่า ในบรรดาแอลกอฮอล์ทั้ง 5 ชนิด ไบโอดีเซลจะมีปริมาณมากที่สุดเมื่อใช้เมทานอลในการทำปฏิกิริยา ดังแสดงในภาพที่ 20 ส่วนเหตุผลนั้นเป็นเพราะว่า เมทานอลเป็นแอลกอฮอล์ที่มีโครงสร้างเป็นสายโซ่ที่สั้นที่สุดในบรรดาแอลกอฮอล์ทั้ง 5 ชนิด ซึ่งแอลกอฮอล์ที่มีสายสั้นจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่ยาวชนิดอื่น

แต่อย่างไรก็ตาม Madras *et al.* (2004) ได้ค้นพบสิ่งที่แตกต่างไปจาก Warabi *et al.* (2004) โดยพบว่า การใช้เอทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวันจะให้ปริมาณไบโอดีเซลที่มากกว่าการใช้เมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ดังภาพที่ 21 จะเห็นได้ว่าเมื่อเปรียบเทียบผลระหว่างการใช้เมทานอลและเอทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตแล้วการใช้เอทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตจะให้ไบโอดีเซลในปริมาณที่มากกว่าเมทานอลในทุกๆอุณหภูมิ โดย Madras *et al.* (2004) ได้อธิบายว่า เอทานอลสามารถละลายเข้ากับ

น้ำมันทานตะวันได้ดีกว่าเมทานอลเพราะมีค่าการละลาย (solubility parameter) ที่ใกล้เคียงกับน้ำมันที่มากกว่า



ภาพที่ 20 ภาพแสดงเปอร์เซ็นต์แอลคิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆ
ที่มา: Warabi *et al.* (2004)

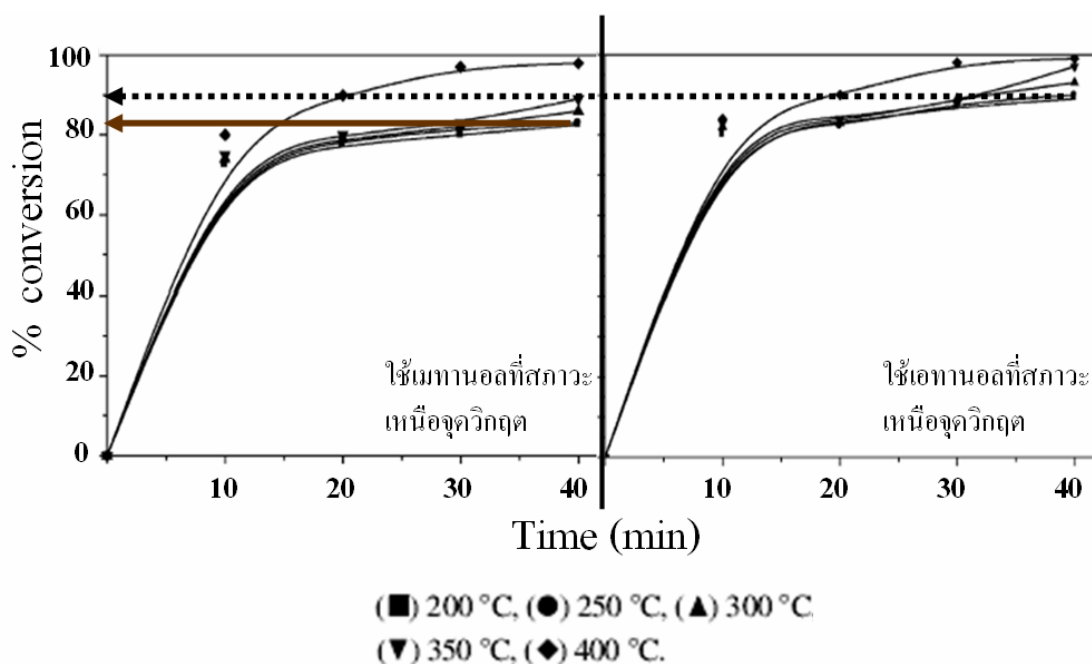
5. ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสามารถส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้เช่นกัน โดย Warabi *et al.* (2004) พบว่า การใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่นานขึ้น ปริมาณของไบโอดีเซลจะเพิ่มขึ้น ซึ่งจะเห็นจากโครมาโทแกรมของเครื่อง HPLC ในภาพที่ 22 เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันเมล็ดเรพกับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตให้มากขึ้นจาก 15 นาทีไปเป็น 30 และ 45 นาที โครมาโทแกรมที่แสดงปริมาณแอลคิลเอสเทอร์จะมีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตาม

6. ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยา

ปริมาณของกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันมีผลอย่างมากต่อการผลิตไบโอดีเซลที่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่าง อย่างไรก็ตาม Kusdiana and Saka (2004) พบว่า ปริมาณของกรดไขมันอิสระจะส่งผลดีต่อการผลิตเมื่อใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะ

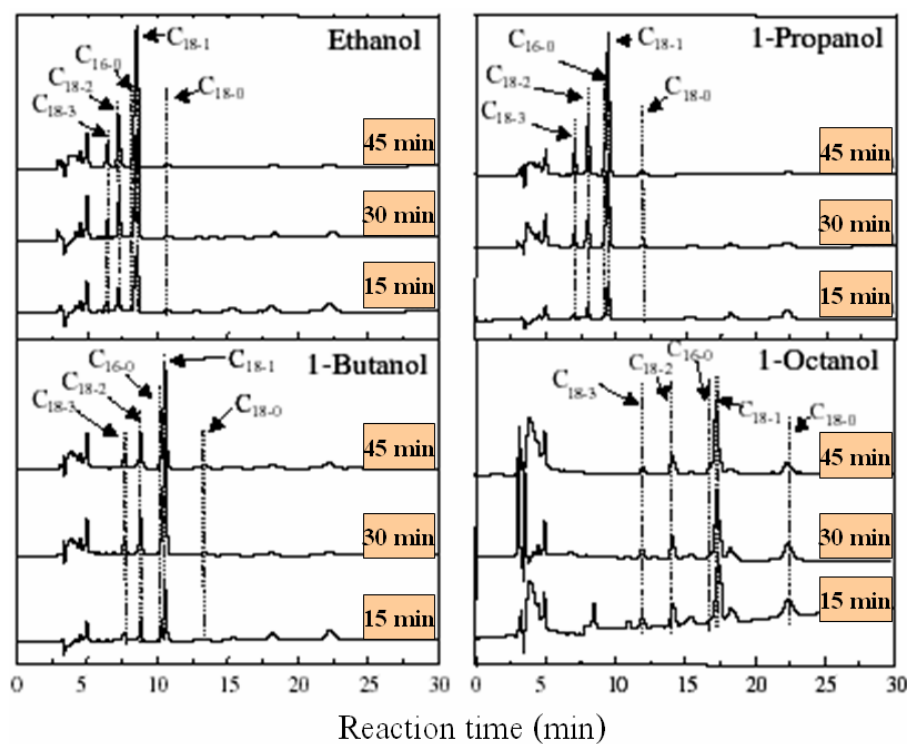
เหนือจุดวิกฤตเป็นสารตั้งต้น ดังเห็นได้จากภาพที่ 23 ซึ่งสาเหตุที่เกิดขึ้นเป็นเพราะว่าปริมาณกรดไขมันอิสระสามารถเกิดปฏิกิริยาแอลคิลเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอลกลายเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้



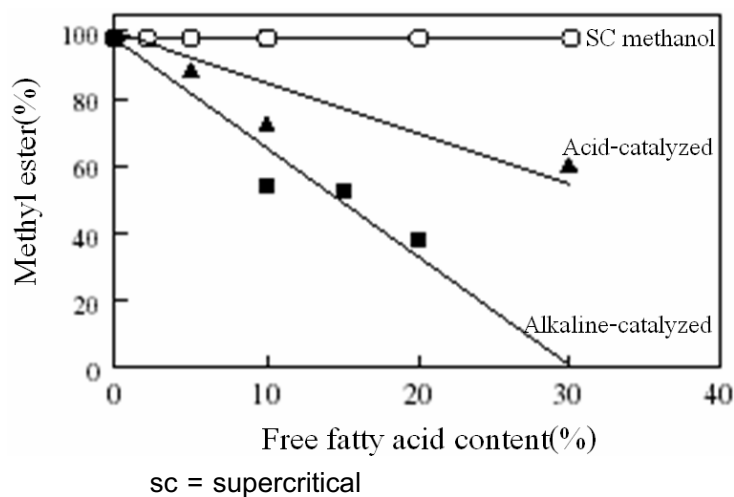
ภาพที่ 21 ภาพแสดงการเปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การแปลงผันไปเป็นผลิตภัณฑ์ระหว่างการ
ใช้เมทานอลและเอทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตที่อุณหภูมิต่างๆ
ที่มา: Madras *et al.* (2004)

7. ปริมาณน้ำในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยา

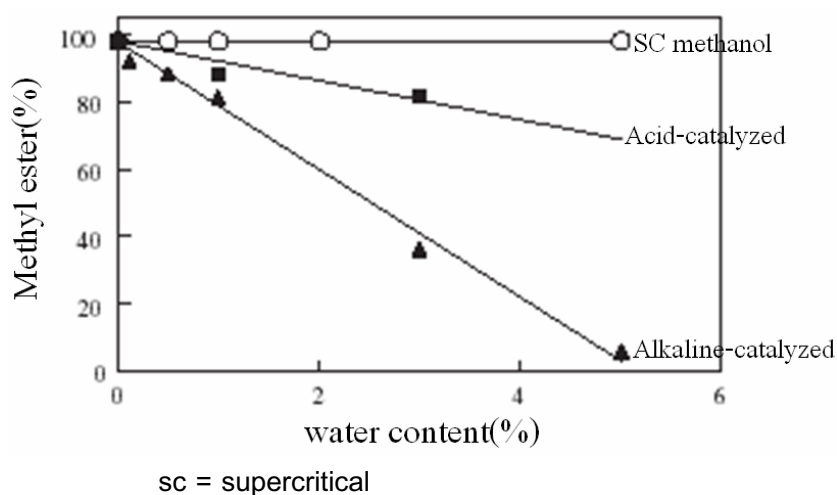
ปริมาณน้ำในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันก็สามารถส่งผลต่อปริมาณไบโอดีเซลได้เช่นเดียวกันกับกรดไขมันอิสระ Kusdiana and Saka (2004) พบว่า การมีน้ำในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยาจะยิ่งส่งผลต่อการผลิตไบโอดีเซลเกือบแทบทุกชนิด ยกเว้นการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ดังผลในภาพที่ 24 นอกจากนั้นจะไม่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตแล้ว การที่มีน้ำจะยิ่งทำให้ขั้นตอนในการแยกไบโอดีเซลหลังจากการทำปฏิกิริยาสะดวกยิ่งขึ้น นอกจากนี้การใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาก็เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ได้ประโยชน์จากน้ำ โดย Kaieda *et al.* (1999) ได้รายงานว่าการเพิ่มปริมาณน้ำสามารถเพิ่มเมทิลเอสเทอร์ได้มากขึ้นถึง 80-90 เปอร์เซ็นต์



ภาพที่ 22 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของแอลคิลเอสเทอร์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันเมล็ดเรพกับแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ
ที่มา: Warabi *et al.* (2004)



ภาพที่ 23 ภาพแสดงเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ต่อปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีต่างๆ
ที่มา: Kusdiana and Saka (2004)



ภาพที่ 24 ภาพแสดงเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ต่อปริมาณน้ำในน้ำมันที่ใช้ทำปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีต่างๆ

ที่มา: Kusdiana and Saka (2004)

ข้อดีของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีปกติ ได้แก่

- ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ใช้จะน้อยกว่ามาก โดยทั่วไปวิธีปกติจะใช้เวลาประมาณ 1-8 ชั่วโมง แต่วิธีการผลิตโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตนี้จะใช้เวลาแค่เพียง 120-240 วินาที

- ไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยา

- สามารถมีน้ำหรือกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชหรือสัตว์ได้ไม่เหมือนกับวิธีปกติที่น้ำและกรดไขมันอิสระจะส่งผลกระทบในทางลบต่อปฏิกิริยา

- ปริมาณไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะมีปริมาณมากกว่าวิธีปกติมาก

ซึ่งข้อดีและข้อเสียของแต่ละวิธีสามารถสรุปและเปรียบเทียบได้ดังตารางที่ 6

ตารางที่ 6 ตารางแสดงการเปรียบเทียบระหว่างวิธีผลิตไบโอดีเซลแบบปกติกับวิธีที่ผลิตโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต

	วิธีผลิตแบบปกติ	วิธีผลิตโดยใช้ แอลกอฮอล์ที่สภาวะ เหนือจุดวิกฤต
เวลาในการทำปฏิกิริยา	1-8 ชั่วโมง	120-240 วินาที
การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (จะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ต่างหรือตัวเร่งที่มาจากสิ่งมีชีวิต)	ไม่ต้องใช้
การมีกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชหรือสัตว์	ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาในทางลบและในการผลิตโดยใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการเกิดขึ้น	ส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาในทางบวกเพราะกรดไขมันอิสระจะเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซล
ผลิตภัณฑ์ที่ได้	ปกติ	สูงกว่าวิธีปกติ
การแยกสารเพื่อให้ผลิตภัณฑ์บริสุทธิ์	ต้องทำการแยกแอลกอฮอล์ ตัวเร่งปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ไม่ต้องการที่เกิดขึ้นออก	ต้องทำการแยกแอลกอฮอล์ออกเพียงอย่างเดียว
กระบวนการผลิต	ซับซ้อนและยุ่งยาก	ไม่ซับซ้อน

ที่มา: Saka and Kusdiana (2001)

มาตรฐานของไบโอดีเซล

ในประเทศที่มีการใช้ไบโอดีเซลจะมีการทดสอบคุณสมบัติต่างๆ ทั้งทางกายภาพหรือ/และทางเคมีของไบโอดีเซล ซึ่งการทดสอบคุณสมบัติต่างๆของไบโอดีเซลในบางข้อ แต่ละประเทศจะใช้มาตรฐานและวิธีการทดสอบที่แตกต่างกันออกไป ตัวอย่างมาตรฐานไบโอดีเซล เช่น มาตรฐานไบโอดีเซลของประเทศเยอรมนีและสหรัฐอเมริกา ได้แสดงไว้ในตารางที่ 7 และ 8 ตามลำดับ

ตารางที่ 7 ตารางแสดงมาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน DIN E 51606 ของประเทศเยอรมนี

คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิง	หน่วย	วิธีทดสอบ	เกณฑ์ ต่ำสุด	เกณฑ์ สูงสุด
ค่าความถ่วงจำเพาะที่ 15 °C	กรัม/มิลลิลิตร	ISO 3675	0.88	0.90
ค่าความหนืดที่ 40 °C	มม ² /วินาที	ISO3104	3.50	5.00
จุดวาบไฟ (ตามวิธี Pensky-Martin Closed Tester)	°C	ISO 2719	100.00	-
ปริมาณกำมะถัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ISO 4260	-	0.01
ค่าซีเทน		ISO 5165	49.00	-
เถ้า	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ISO 6245	-	0.01
น้ำ	มิลลิกรัม/กิโลกรัม	ASTM D 1744	-	300.00
มลพิษทั้งหมด	มิลลิกรัม/กิโลกรัม	DIN 51419	-	20.00
การกัดกร่อนทองแดงที่ 50°C 3 ชั่วโมง		ISO 2160	-	1.00
ค่าไอโอดีน	กรัมไอโอดีน/100กรัม	DIN 53241 part 1	-	115.00
ฟอสฟอรัส	มิลลิกรัม/กิโลกรัม	ยังไม่มีมาตรฐานกำหนด	-	10.00

ที่มา: คณะกรรมการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร (2545)

ตารางที่ 8 ตารางแสดงมาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐาน ASTM D 6751 ของประเทศสหรัฐอเมริกา

คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิง	หน่วย	วิธีทดสอบ	เกณฑ์ต่ำสุด	เกณฑ์สูงสุด
จุดวาบไฟ (ตามวิธี Pensky-Martin Closed Tester)	°C	ASTM D 93	130.000	-
น้ำและตะกอน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ASTM D 2709	-	0.050
ค่าความหนืดที่ 40 °C	mm ² /วินาที	ASTM D 445	1.900	6.000
เถ้าซิลิเกต	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ASTM 874	-	0.020
ปริมาณกำมะถัน	ร้อยละโดยน้ำหนัก	ASTM 5453	-	0.050
การกัดกร่อนทองแดง		ASTM 130	-	No.3
ค่าซีเทน		ASTM D 613	47.000	-
ปริมาณฟอสฟอรัส	มิลลิกรัม/กิโลกรัม	ASTM D 4951	-	0.001

ที่มา: คณะกรรมการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร (2545)

ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะถูกนำไปผสมเป็นหลาย ๆ สูตร โดยสูตรที่ผสมมักพบเป็นดังนี้

- ไบโอดีเซล สูตร B 2 คือ น้ำมันที่มาจากการผสมไบโอดีเซล 2 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำมันดีเซล 98 เปอร์เซ็นต์ สูตรนี้จะมีจำหน่ายในประเทศสหรัฐอเมริกา ณ มลรัฐมินนิโซตา
- ไบโอดีเซล สูตร B 5 คือ น้ำมันที่มาจากการผสมไบโอดีเซล 5 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำมันดีเซล 95 เปอร์เซ็นต์ สูตรนี้จะพบในประเทศฝรั่งเศส
- ไบโอดีเซล สูตร B 20 คือ น้ำมันที่มาจากการผสมไบโอดีเซล 20 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำมันดีเซล 80 เปอร์เซ็นต์ สูตรนี้นิยมใช้ในประเทศสหรัฐอเมริกาและเป็นสูตรที่คณะกรรมการไบโอดีเซลแห่งชาติและสำนักงานป้องกันสิ่งแวดล้อมของประเทศสหรัฐอเมริกาแนะนำให้ใช้
- ไบโอดีเซล สูตร B 40 คือ น้ำมันที่มาจากการผสมไบโอดีเซล 40 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำมันดีเซล 60 เปอร์เซ็นต์ เป็นสูตรที่ประเทศฝรั่งเศสใช้ในรถยนต์ขนส่งมวลชน

- ไบโอดีเซล สูตร B 100 คือ น้ำมันไบโอดีเซล 100 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งจะใช้ในประเทศ ออสเตรเลีย และเยอรมนี

ประโยชน์ของการใช้ไบโอดีเซล (คณะกรรมการการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร, 2545)

ประโยชน์ในด้านสิ่งแวดล้อม

- สามารถลดมลพิษทางอากาศที่มาจากการเผาไหม้ในเครื่องยนต์ได้ถ้าใช้ไบโอดีเซล โดยที่ คณะกรรมการไบโอดีเซลแห่งชาติ (National Biodiesel Board) และสำนักงานป้องกัน สิ่งแวดล้อม (US Environmental Protection Agency) ของประเทศสหรัฐอเมริกาได้ทำการวิจัย โดยการใช้ น้ำมันไบโอดีเซลสูตรต่าง ๆ กับเครื่องยนต์พบว่า ไบโอดีเซลสูตร B 100 และ B 20 สามารถลดมลพิษจากการเผาไหม้ได้จริง ดังแสดงในตารางที่ 9 ส่วนในประเทศเยอรมนีก็ได้มี การศึกษาผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจากการใช้ไบโอดีเซลเช่นกัน และพบว่าไอเสียจาก เครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันเมล็ดเรพจะมีมลพิษน้อยกว่าไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ ใช้ น้ำมันดีเซล ยกเว้นก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) ดังที่แสดงในตารางที่ 10

- สามารถลดการปล่อยก๊าซเรือนกระจกได้

- ถ้านำน้ำมันพืชที่ใช้แล้วมาผลิตเป็นไบโอดีเซลจะช่วยลดปัญหาในการกำจัดน้ำมันพวก นี้และยังป้องกันไม่ให้มีการนำน้ำมันพืชที่ใช้แล้วซึ่งจะมีสารก่อมะเร็งนั้นก็คือน้ำมันดิบ มา ประกอบอาหารซ้ำหรือนำไปผลิตเป็นอาหารสัตว์ต่อไป

ประโยชน์ในด้านเศรษฐศาสตร์

- สามารถลดการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศได้บางส่วนซึ่งจะช่วยให้ประเทศไทย ลดการสูญเสียเงินตราต่างประเทศ เพราะปัจจุบันไทยต้องนำเข้าน้ำมันดิบที่มีมูลค่ากว่า 300,000 ล้านบาทต่อปี

- ช่วยรองรับผลิตผลทางการเกษตรจากเกษตรกรและช่วยรองรับในกรณีที่ผลิตผล ทางการเกษตรล้นตลาดโดยทั้งหมดจะส่งผลดีต่อเกษตรกร

ตารางที่ 9 ตารางแสดงการเปรียบเทียบผลการใช้ไบโอดีเซล 100% (B 100) และน้ำมันดีเซลซึ่งผสมด้วยไบโอดีเซล 20% (B 20)

มลพิษในไอเสีย	ไบโอดีเซล 100% (B 100)	น้ำมันดีเซลที่มีไบโอดีเซล 20% (B 20)
ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์	ลดลง 43.2%	ลดลง 12.6%
ไฮโดรคาร์บอน	ลดลง 56.3%	ลดลง 11.0%
ฝุ่นละออง	ลดลง 55.4%	ลดลง 18.0%
ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์	เพิ่มขึ้น 5.8%	เพิ่มขึ้น 1.2%
สารก่อมะเร็ง	ลดลง 80-90%	ลดลง 20%

ที่มา: คณะกรรมการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร (2545)

ตารางที่ 10 ตารางแสดงมลพิษในไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้ไบโอดีเซล (จากน้ำมันเมล็ดเรพ)

มลพิษในไอเสีย	ผลจากการใช้ไบโอดีเซลเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล
ก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์	เทียบเท่าน้ำมันดีเซล
ไฮโดรคาร์บอน	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 40
ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์	สูงกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 15
ฝุ่นละออง	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 40
สารก่อมะเร็ง	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 50

ที่มา: คณะกรรมการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร (2545)

ประโยชน์ในด้านสมรรถนะเครื่องยนต์

- เพราะในไบโอดีเซลมีออกซิเจนผสมอยู่ 10 เปอร์เซ็นต์ ทำให้การผสมระหว่างน้ำมันกับอากาศมีการกระจายตัวได้ดีและทำให้อัตราส่วนปริมาณของอากาศต่อน้ำมันนั้นเหมาะสมขึ้น จึงทำให้ประสิทธิภาพในการเผาไหม้ดีขึ้น

- ช่วยเพิ่มความหล่อลื่นให้กับน้ำมันดีเซลได้ถ้าผสมไบโอดีเซล 1-2 เปอร์เซ็นต์ลงในน้ำมันดีเซล

อุปกรณ์และวิธีการ

อุปกรณ์

1. การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง

- 1.1 ปัมเพิ่มความดัน (ISCO, รุ่น 260 D)
- 1.2 เครื่องควบคุมอุณหภูมิน้ำ (Polystat cc1)
- 1.3 อ่างน้ำ (Perspex water bath)
- 1.4 ถังปฏิกรณ์สเตนเลสตีล (Jerguson sight gauge, model 13-R-32)
- 1.5 ท่อสเตนเลสตีล ข้อต่อและวาล์วต่างๆ (Swagelok)
- 1.6 เครื่อง Ultrasonic bath (Mettler Electro, รุ่น ME11)
- 1.7 เครื่องอบสูญญากาศ (Blue Pard , บริษัท Pennyful)
- 1.8 เครื่องชั่งทศนิยม 3 ตำแหน่ง (Ohaus, รุ่น Adventure)
- 1.9 เครื่องกวนแม่เหล็กและให้ความร้อน (Thermolyn, รุ่น Simarec 2)
- 1.10 กระดาษกรองเบอร์ 4 (Whatman)

2. การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

- 2.1 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง (Sartorius, บริษัท Scientifc promotion)
- 2.2 Microsyringe ขนาด 10 ไมโครลิตร
- 2.3 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น GC-2010 (บริษัท Shimadzu)
 - เฟลมไอออไนเซชัน ดีเทคเตอร์ (FID detector)
- 2.4 Capillary column DB-5ht (บริษัท J&W)
 - เฟสคงที่ : 5% phenylpolydimethylsiloxane
 - ความยาว : 15 m
 - เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน : 0.32 mm
 - ความหนาของฟิล์ม : 0.1 μm
 - อุณหภูมิ : -60 – 400 องศาเซลเซียส

3. การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์โดยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบ (Thin layer chromatography)

3.1 แผ่นซิลิกาเจล ขนาด 5x10 เซนติเมตร (บริษัท Wako, รุ่น 70 FM)

สารเคมี

1. การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง

- 1.1 น้ำมันทานตะวัน (บริษัทธนากรผลิตภัณฑ์น้ำมันพืช)
- 1.2 ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (High purity grade, บริษัท TIG)
- 1.3 เมทานอล (ความบริสุทธิ์ 99.8%, บริษัท ITALMAR)
- 1.4 โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (บริษัท Asia Pacific Specially Chemical Limited)
- 1.5 โซเดียมซัลเฟต (บริษัท MERCK)
- 1.6 อะซีโตน (Commercial grade)

2. การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

- 2.1 N- methyl-N-trimethylsilyltrifluoroacetamide หรือ MSTFA (Analytical grade, บริษัท Fluka)
- 2.2 Tricaprin (Analytical grade, บริษัท Fluka)
- 2.3 n-Heptane (Analytical grade, บริษัท Labscan)

3. การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์โดยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบ

- 3.1 ปีโตรเลียมอีเทอร์ (Analytical grade, บริษัท J.T. Baker)
- 3.2 ไดเอทิลอีเทอร์ (Analytical grade, บริษัท Merck)
- 3.3 กรดอะซิติก (Analytical grade, บริษัท Carlo erba reagenti)
- 3.4 เกล็ดไอโอดีน (บริษัท Fisher Chemicals)

วิธีการทดลอง

1. การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง

1.1 การทดลองที่ทำการผสมคาร์บอนไดออกไซด์เข้ากับเมทานอลในถังปฏิกรณ์

เตรียมน้ำมันทานตะวันดิบ 10 กรัมและเมทานอลในปริมาณที่ได้คำนวณตามอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลดังที่แสดงไว้ในภาคผนวก ข ถ้าในการทดลองต้องมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาคือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ลงไป ให้ทำการผสมกับเมทานอลจนละลายเข้ากันด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก จากนั้นนำสารตั้งต้นทั้งหมดใส่ลงในถังปฏิกรณ์ที่เตรียมไว้ทำการประกอบถังปฏิกรณ์เข้ากับอุปกรณ์ส่วนอื่นๆดังภาพที่ 25 เมื่อประกอบอุปกรณ์เข้าด้วยกันแล้วทำการเตรียมน้ำในอ่างให้มีอุณหภูมิตามที่ได้กำหนดไว้โดยใช้เครื่องควบคุมอุณหภูมิ

เปิดวาล์วตัวที่ 1 และ 2 เพื่อให้คาร์บอนไดออกไซด์เคลื่อนที่เข้าในระบบ โดยคาร์บอนไดออกไซด์จะเคลื่อนที่ผ่านขวดลดและเข้าสู่ถังปฏิกรณ์ ซึ่งในขณะนั้นวาล์วตัวที่ 3 และ 4 จะทำการปิดอยู่ ทำการเพิ่มความดันในระบบด้วยปั๊มเพิ่มความดัน เมื่อในระบบมีความดันถึงความดันที่ได้กำหนดไว้ในการทดลองแล้ว ทำการปิดวาล์วตัวที่ 1 และ 2 เมื่อครบเวลาที่กำหนดไว้ทำการเปิดวาล์วตัวที่ 3 และ 4 เพื่อลดความดันในระบบลงจนมีความดันเท่ากับความดันบรรยากาศ จากนั้นจึงทำการเก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองที่อยู่ในถังปฏิกรณ์

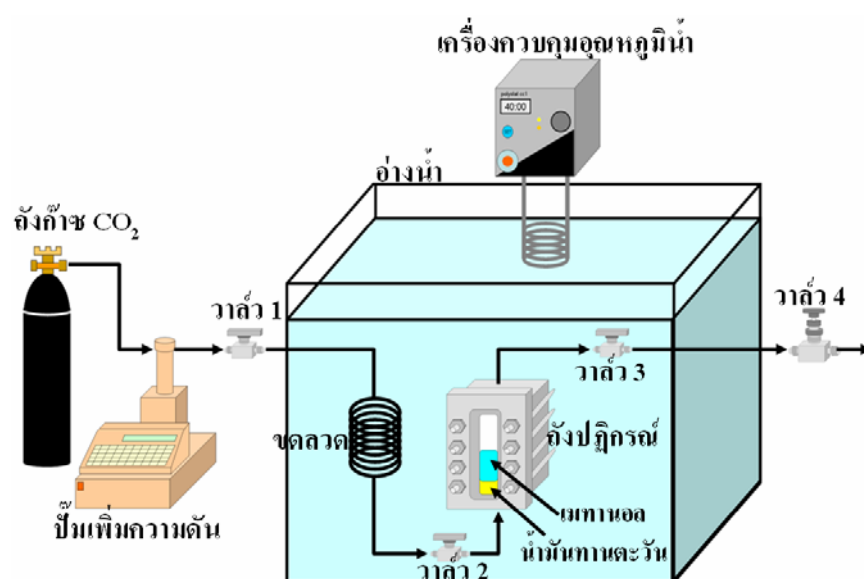
นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อแยกเอาแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยา (ถ้ามี) ออก จากนั้นทำการกำจัดน้ำส่วนเกินในผลิตภัณฑ์โดยใช้โซเดียมซัลเฟต ประมาณ 0.2 กรัม กวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 5 นาที เมื่อครบ 5 นาทีแล้วทำการกรองผลิตภัณฑ์ด้วยกระดาษกรองเบอร์ 4 เพื่อแยกเอาโซเดียมซัลเฟตออก นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาเมทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบและวิธีมาตรฐาน ASTM D6854 ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

1.2 การทดลองที่ทำการผสมคาร์บอนไดออกไซด์เข้ากับเมทานอลในปั๊มเพิ่มความดัน

ทำการผสมเมทานอลเข้ากับคาร์บอนไดออกไซด์ โดยในขั้นแรกต่อระบบน้ำเข้าที่กระบอกสูบของปั๊มเพิ่มความดันดังภาพที่ 26 หล่อเย็นภายนอกกระบอกสูบน้ำเย็น จากนั้นปรับปริมาตรภายในกระบอกสูบให้เป็น 0 มิลลิลิตร ปลอยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีอยู่ในปั๊ม

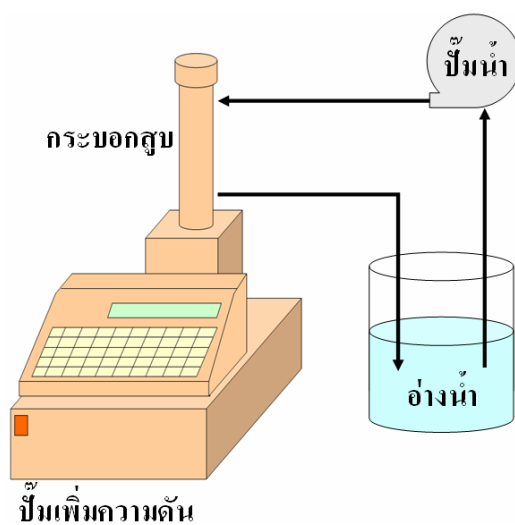
เพิ่มความดันออกจนหมด ฉีดเมทานอลในปริมาณที่ได้คำนวณไว้ตามภาคผนวก ข เข้าไปในปั๊มเพิ่มความดันโดยใช้เข็มฉีดยา เปิดก๊าสคาร์บอนไดออกไซด์จากถังให้ไหลเข้ามาในปั๊ม แล้วปรับกระบอกสูบให้มีปริมาตรเป็น 266 มิลลิลิตร จากนั้นปิดวาล์วถังแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ปรับความดันในปั๊มให้คงที่ในระดับที่กำหนดไว้ในกาทดลอง แล้วทำการผสมเมทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ที่อยู่ภายในกระบอกสูบให้เข้ากันโดยใช้ระบบน้ำเย็นและร้อนสลับกันไปมาเป็นจำนวน 10 ครั้ง พักของผสมระหว่างเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ไว้ภายในปั๊มเพิ่มความดัน 1 คืนก่อนจะนำไปทดลอง

ก่อนเริ่มทำการทดลองผสมของผสมภายในกระบอกสูบอีกครั้ง โดยเคลื่อนกระบอกสูบขึ้น-ลงเป็นจำนวน 10 ครั้ง จากนั้นประกอบถังปฏิกรณ์ที่บรรจุน้ำมันทานตะวัน 10 กรัมเข้ากับชุดอุปกรณ์อื่นๆดังภาพที่ 27 แล้วจึงทำการทดลองคล้ายวิธีในหัวข้อ 1.1 เมื่อเสร็จสิ้นการทดลอง นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ผ่านการแยกแอลกอฮอล์ตามขั้นตอนในหัวข้อ 1.1 มาวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบและวิธีมาตรฐาน ASTM D6854 โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

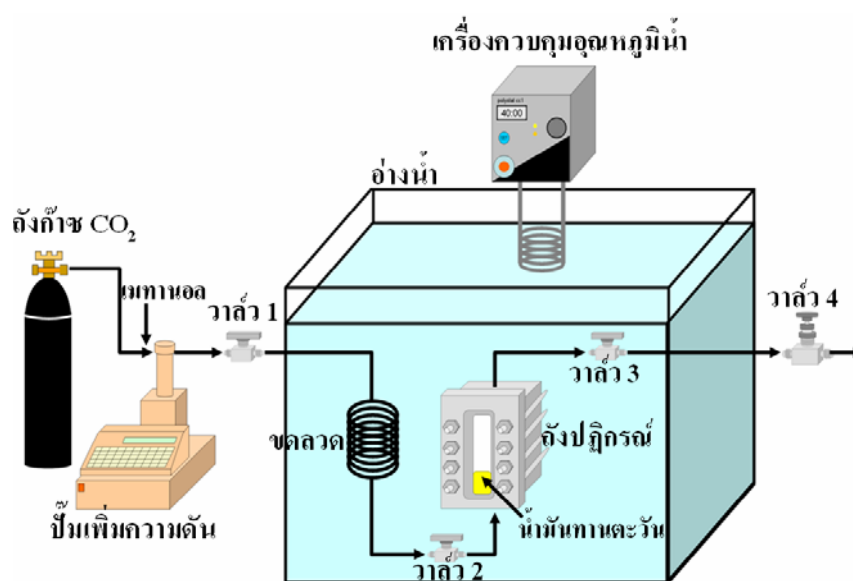


ภาพที่ 25 ภาพแสดงระบบการทดลองที่ทำการผสมคาร์บอนไดออกไซด์เข้ากับเมทานอลในถังปฏิกรณ์

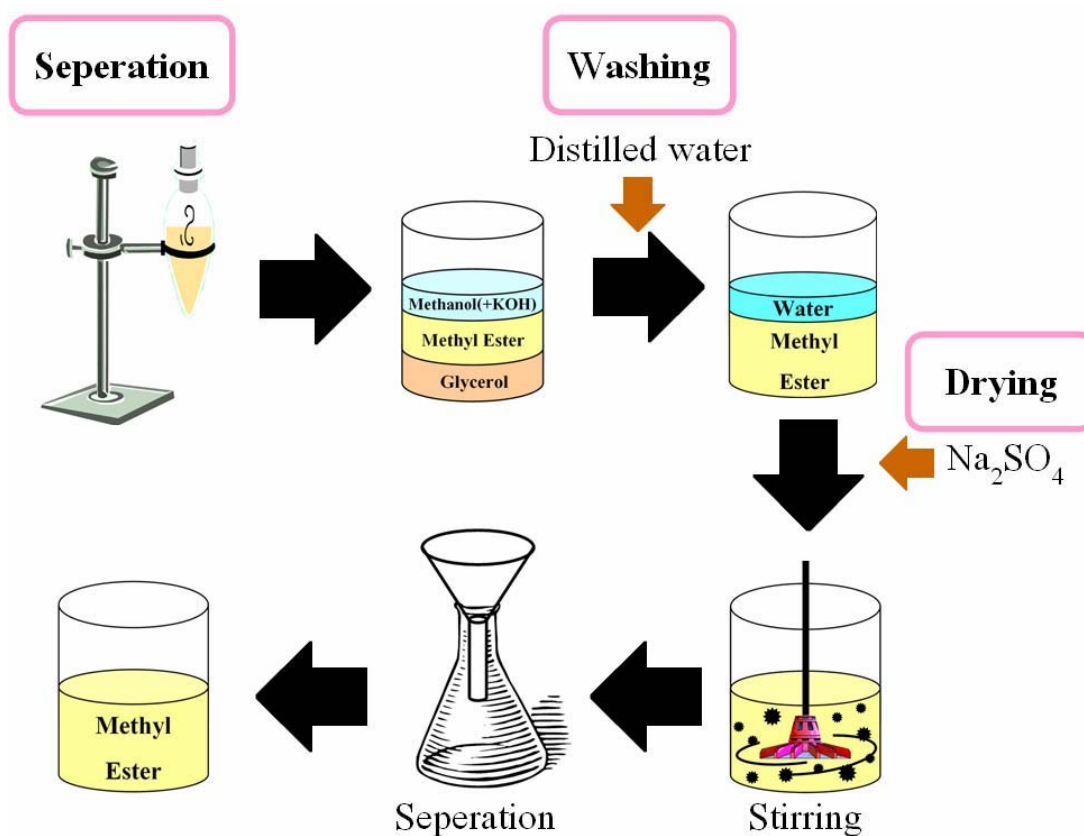
ส่วนขั้นตอนในการแยกผลิตภัณฑ์หลังจากการทดลองในหัวข้อ 1.1 และ 1.2 เพื่อจะนำไปวิเคราะห์สามารถแสดงได้ดังภาพที่ 28



ภาพที่ 26 ภาพแสดงระบบน้ำที่ใช้ในการทดลองที่ทำการผสมคาร์บอนไดออกไซด์เข้ากับเมทานอลในปั๊มเพิ่มความดัน



ภาพที่ 27 ภาพแสดงระบบการทดลองที่ทำการผสมคาร์บอนไดออกไซด์เข้ากับเมทานอลในปั๊มเพิ่มความดัน



ภาพที่ 28 ภาพแสดงขั้นตอนในการแยกผลิตภัณฑ์หลังจากการทดลอง

2. การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ทำการเตรียมตัวอย่างที่จะนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีโดยนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง 25 มิลลิกรัมมาเติม Tricaprin และ MSTFA อย่างละ 50 ไมโครลิตร จากนั้นทำการเขย่าอย่างแรง ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 15 นาที แล้วเติม n-Heptane ในปริมาณ 4 มิลลิตร จากนั้นทำการตั้งค่าสภาวะในการวิเคราะห์ของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีให้เป็นดังนี้ injector มีอุณหภูมิเท่ากับ 220 องศาเซลเซียส และคอลัมน์มีอุณหภูมิเริ่มต้นจาก 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 นาที แล้วเพิ่มขึ้นเป็น 180 องศาเซลเซียสด้วยอัตรา 15 องศาเซลเซียสต่อนาที จากนั้นเพิ่มอุณหภูมิเป็น 230 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 7 องศาเซลเซียสต่อนาที แล้วเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 380 องศาเซลเซียส ด้วยอัตรา 30 องศาเซลเซียสต่อนาที และจะคงที่ไว้เป็นเวลา 10 นาที โดยในการวิเคราะห์จะนำตัวอย่างที่ผ่านการเตรียมเรียบร้อยแล้วเข้าเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีในปริมาณ 1 ไมโครลิตร ส่วนผลที่ได้จะนำไปวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ตามวิธีที่แสดงไว้ในภาคผนวก ข

3. การวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์โดยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบ **(Thin Layer Chromatography, TLC)**

นำแท่งแก้วขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.05 เซนติเมตร จุ่มผลิตภัณฑ์ที่ต้องการวิเคราะห์ลงในภาชนะบรรจุสารละลาย วิเคราะห์บริเวณเหนือปลายด้านล่างของแผ่น 1 เซนติเมตร รอให้จุดที่จุ่มผลิตภัณฑ์แห้ง จากนั้นทำการวางแผ่นซิลิกาเจลในแนวตั้งลงในภาชนะปิดที่มีตัวทำละลายซึ่งประกอบไปด้วย ปิโตรเลียมอีเทอร์ 85% ไดเอทิลอีเทอร์ 15% และกรดอะซิติก 1% โดยปริมาตรที่บรรจุอยู่สูงประมาณ 0.5 เซนติเมตร เมื่อตัวทำละลายเคลื่อนที่ขึ้นไปถึงระดับที่ห่างจากปลายด้านบนของแผ่นวิเคราะห์ประมาณ 0.5 เซนติเมตร ยกแผ่นออกจากภาชนะแล้วนำไปอบด้วยไอของไอโอดีนในปีกเกอร์ ที่บรรจุอยู่ด้วยเกล็ดไอโอดีนจนปรากฏแถบสีชัดเจน

ผลและวิจารณ์

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาดัวแปรต่างๆที่ส่งผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง ภายใต้ระบบการทดลองอยู่ 2 รูปแบบ กล่าวคือ ระบบการทดลองที่ทำการผสมคาร์บอนไดออกไซด์เข้ากับเมทานอลภายในถังปฏิกรณ์และระบบการทดลองที่ทำการผสมคาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลภายในปั๊มเพิ่มความดัน ซึ่งตัวแปรที่ทำการศึกษาได้แก่ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ดังนั้นในหัวข้อนี้จึงได้ทำการแสดงและเปรียบเทียบ อีกทั้งวิเคราะห์ผลการทดลองที่เกิดขึ้นตามตัวแปรที่ได้ทำการศึกษา ซึ่งสามารถแสดงได้เป็นหัวข้อดังต่อไปนี้

- ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์
- ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์
- ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์

ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในการทดลองผลิตไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลางได้เลือกใช้อุณหภูมิและความดันที่สูงกว่าจุดวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ (อุณหภูมิและความดันของคาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 31 องศาเซลเซียสและ 73.8 บาร์ ตามลำดับ) เพื่อคงความเสถียรของสภาวะเหนือจุดวิกฤตไว้ โดยในการทดลองได้ใช้อุณหภูมิที่ 40 องศาเซลเซียสและความดัน 150 บาร์ ส่วนอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลได้เลือกใช้ค่าที่ดีที่สุดตามรายงานของ Kusdiana and Saka (2001) คือ 1 ต่อ 42 ซึ่งเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองอยู่ระหว่าง 15 ถึง 60 นาที

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่เวลาต่างๆกันมาวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบจะพบว่า ผลิตภัณฑ์ของทุกๆเวลายังมีสารที่เกิดระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) อยู่ นอกจากนี้พบว่าที่เวลา 30 และ 60 นาทีเท่านั้นที่มีเมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นดังภาพที่ 29 แต่เมื่อนำผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟี ผลกลับปรากฏว่า มีเมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ที่

ทุกๆเวลา โดยปริมาณเมทิลเอสเทอร์จะน้อยในช่วงแรก แต่จะเพิ่มสูงขึ้นอย่างมากเมื่อเวลาผ่านไปดังผลในภาพที่ 30



จุดที่ 1 คือ น้ำมันทานตะวันดิบ

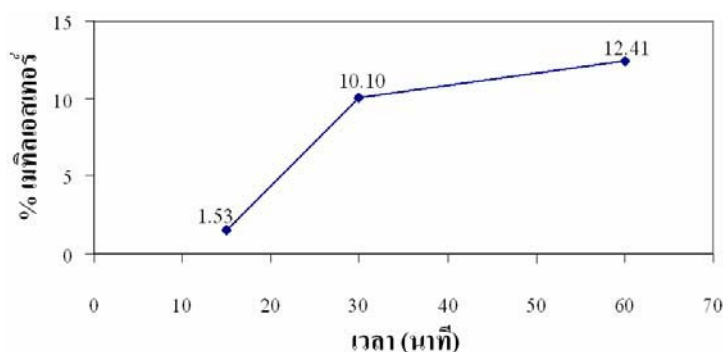
จุดที่ 2 คือ ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เวลา 15 นาที

จุดที่ 3 คือ ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เวลา 30 นาที

จุดที่ 4 คือ ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เวลา 60 นาที

ภาพที่ 29 ภาพแสดงผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 30 และ 60 นาที ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบ

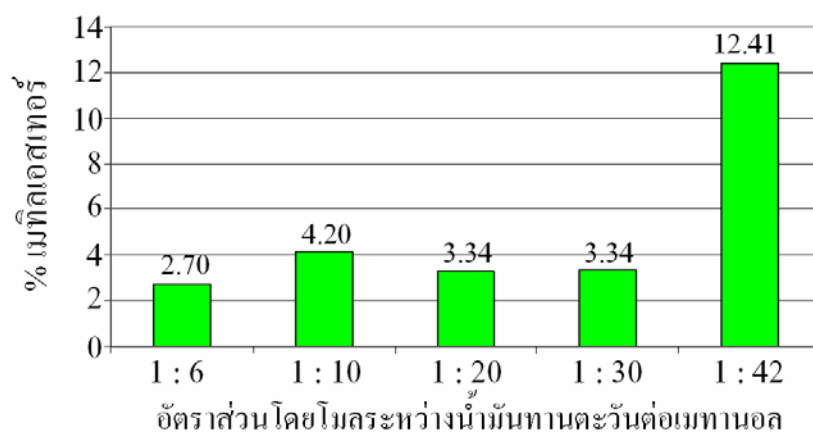
จากการที่ปริมาณเมทิลเอสเทอร์เพิ่มสูงขึ้นตามเวลาในการทำปฏิกิริยานั้นเป็นเพราะของผสมระหว่างเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมีเวลาในการสัมผัสกับน้ำมันทานตะวันมากขึ้น ทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้มากและสมบูรณ์ยิ่งขึ้น ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับผลของการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตในงานวิจัยอื่นๆก่อนหน้านี้ (Kusdiana and Saka, 2001, Demirbaş, 2002 และ Warabi *et al.*, 2003) ส่วนการที่วิธีโครมาโทแกรมแบบแผ่นเคลือบไม่สามารถวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่เวลา 15 นาทีได้นั้นอาจมีสาเหตุมาจาก ผลิตภัณฑ์มีเมทิลเอสเทอร์ในปริมาณที่น้อยมากจึงทำให้เมื่อทำการทดสอบด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบแล้วไม่สามารถสังเกตเห็นแถบสีของเมทิลเอสเทอร์ได้อย่างชัดเจน



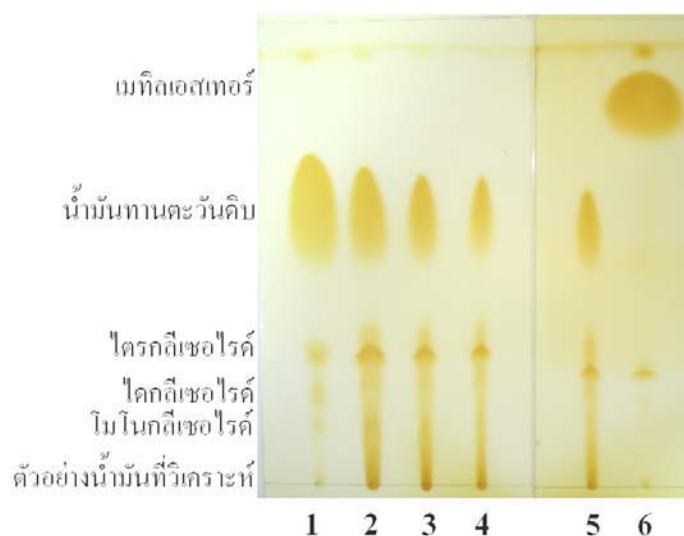
ภาพที่ 30 ภาพแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42)

ผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

ผลของการศึกษาถึงอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่สัดส่วนต่าง ๆ กัน เมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีแสดงให้เห็นได้ดังภาพที่ 31 ซึ่งพบว่าอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่สูงๆ เช่นที่อัตราส่วน 1 ต่อ 42 ส่งผลดีต่อการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันที่มีการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง มากกว่าการใช้อัตราส่วนโดยโมลที่น้อย ซึ่งผลการทดลองที่เกิดขึ้นนี้ได้สอดคล้องกับผลงานวิจัยของ Kusdiana and Saka (2001) ที่พบว่า อัตราส่วนโดยโมลที่ 1 ต่อ 42 จะส่งผลให้ผลิตภัณฑ์มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงที่สุด ส่วนผลจากการวิเคราะห์ที่ได้จากวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบที่เกิดขึ้นดังภาพที่ 32 พบว่า ปรากฏแถบสีของเมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นที่อัตราส่วนโดยโมล 1 ต่อ 42 เท่านั้น ส่วนที่อัตราส่วนโดยโมลอื่นๆ ไม่สามารถแสดงผลได้ เนื่องจากผลิตภัณฑ์มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่น้อย



ภาพที่ 31 ภาพแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลต่างกัน (ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที)



- จุดที่ 1 คือ น้ำมันทานตะวันดิบ
 จุดที่ 2 คือ ผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 1 ต่อ 6
 จุดที่ 3 คือ ผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 1 ต่อ 10
 จุดที่ 4 คือ ผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 1 ต่อ 20
 จุดที่ 5 คือ ผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 1 ต่อ 30
 จุดที่ 6 คือ ผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 1 ต่อ 42

ภาพที่ 32 ภาพแสดงผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลต่างกัน ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบ

เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลให้มากขึ้น ปริมาณเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มที่เพิ่มมากขึ้น ทั้งนี้อาจเป็นเพราะมีปริมาณโมเลกุลของเมทานอลเพิ่มขึ้น จึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับโมเลกุลของน้ำมันทานตะวันได้มากขึ้น อีกทั้งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่อยู่ในภาวะสมดุล การที่เพิ่มอัตราส่วนโดยโมลให้มากขึ้นจะทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไปทางฝั่งผลิตภัณฑ์ เป็นผลทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์มากขึ้น

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์

จากผลการทดลองในข้างต้นสังเกตเห็นได้ว่า ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์อยู่ค่อนข้างน้อย เพื่อเป็นการปรับปรุงกระบวนการจึงได้ทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาลงไปเพื่อต้องการช่วยให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิตไบโอดีเซลดำเนินไปได้ดียิ่งขึ้น โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างเพราะมีความเหมาะสมมากกว่า มีราคาที่ค่อนข้างถูก ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาให้สมบูรณ์ที่รวดเร็ว ส่วนชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างนั้นได้ใช้ตามงานวิจัยของ Sukhawanit (2004) ที่พบว่า โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีกว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH₃) ในปริมาณที่เท่าๆกัน

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆกัน

ในขั้นแรกของการศึกษาได้ทำการเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันลงไปในการทดลอง เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาต่างๆไปวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบพบว่า ที่เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 15 และ 30 นาทีมีเมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นดังภาพที่ 33 และผลที่เกิดขึ้นมีความสอดคล้องกันเมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟี โดยปริมาณเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มลดลง เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ดังปรากฏในภาพที่ 34



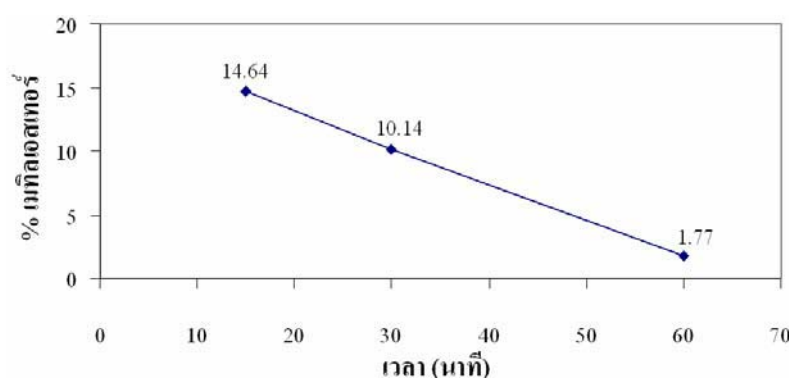
จุดที่ 1 คือ น้ำมันทานตะวันดิบ

จุดที่ 2 คือ ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เวลา 15 นาที

จุดที่ 3 คือ ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เวลา 30 นาที

จุดที่ 4 คือ ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เวลา 60 นาที

ภาพที่ 33 ภาพแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบของผลิตภัณฑ์ที่มาจากการทดลองที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 30 และ 60 นาที



ภาพที่ 34 ภาพแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของการทดลองที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน (ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวัน ต่อเมทานอลที่ 1:42)

ผลที่เกิดขึ้นอาจมีสาเหตุมาจากการที่คาร์บอนไดออกไซด์ไปลดทอนประสิทธิภาพการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยเข้าไปขัดขวางการตั้งโปรตรอนออกจากเมทานอลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ตามกลไกที่แสดงในภาพที่ 10 เป็นเหตุให้ไม่เกิดแอนไอออน (anion) ของเมทานอลที่จะเข้าทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ และยิ่งเวลาผ่านไปมากขึ้น คาร์บอนไดออกไซด์จะทำให้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เกือบทั้งหมดไม่สามารถทำหน้าที่ได้ ซึ่งสาเหตุในข้างต้น Freedman (1984) ได้พบว่าจะไม่ส่งผลต่อการผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะปกติ นั้นเป็นเพราะว่า ในสภาวะปกติ คาร์บอนไดออกไซด์สามารถละลายเข้าไปในเมทานอลได้น้อยมาก นอกจากนี้คาร์บอนไดออกไซด์อาจเข้าไปหยุดยั้งการเคลื่อนสมดุลไปทางฝั่งผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ตามการรายงานของ Cui *et al.* (2004)

ผลจากการเติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน ที่แสดงในข้างต้นพบว่า ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ยังมีปริมาณที่ไม่สูงนัก งานวิจัยจึงได้ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ให้มีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นเป็น 1 และ 1.5 เปอร์เซ็นต์ ผลที่เกิดขึ้นจากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์เมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบพบว่า มีความสอดคล้องกับผลการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 เปอร์เซ็นต์ แต่สำหรับการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 เปอร์เซ็นต์นั้นผลที่เกิดขึ้นจะแตกต่างไปกล่าวคือมีเพียงที่เวลาที่ 30 นาทีเท่านั้นที่เกิดเมทิลเอสเทอร์ขึ้น โดยผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมา โทกราฟีแบบแผ่นเคลือบของการทดลองที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ 1 และ 1.5 เปอร์เซ็นต์แสดงได้ดังภาพที่ 35 และ 36 ตามลำดับ

เมื่อวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีของการทดลองทั้งที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา 1 และ 1.5 เปอร์เซ็นต์ ผลปรากฏว่า เมทิลเอสเทอร์จะมีปริมาณสูงขึ้นเพียงช่วงแรก แต่จะลดลงเมื่อเวลาผ่านไปมากขึ้น ดังที่แสดงในภาพที่ 37 และ 38 ตามลำดับ ซึ่งสาเหตุที่เกิดขึ้นในการทดลองที่เติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 1 และ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมัน อาจมาจากการที่ในช่วงแรกมีโมเลกุลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ไม่ถูกผลกระทบจากคาร์บอนไดออกไซด์มากขึ้น เนื่องจากปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเวลาผ่านไปนานขึ้น คาร์บอนไดออกไซด์สามารถเข้าไปขัดขวางการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เกือบทั้งหมด จึงส่งผลให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ลดลง



จุดที่ 1 คือ น้ำมันทานตะวันดิบ

จุดที่ 2 คือ ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เวลา 15 นาที

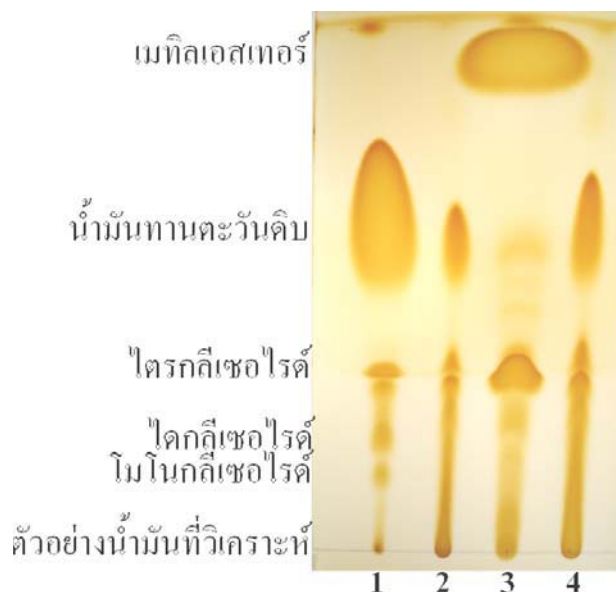
จุดที่ 3 คือ ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เวลา 30 นาที

จุดที่ 4 คือ ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เวลา 60 นาที

ภาพที่ 35 ภาพแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบของผลิตภัณฑ์
ที่มาจากการทดลองที่เติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดย
น้ำหนักน้ำมันทานตะวัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 30 และ 60 นาที

ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมัน
ทานตะวันต่อเมทานอลต่างๆกัน

จากการทดลองในข้างต้นเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ยังมีปริมาณที่ค่อนข้างน้อย ดังนั้นงานวิจัย
จึงได้ทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ใช้ เพื่อหาค่าที่
เหมาะสมที่สุดสำหรับการผลิต โดยในขั้นแรกได้ทำการศึกษาในการทดลองที่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา
0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันก่อน ซึ่งผลที่ได้หลังจากการวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทแกรม
แบบแผ่นเคลือบพบว่า ไม่เกิดแถบสีของเมทิลเอสเทอร์ขึ้นที่อัตราส่วนโดยโมลต่างๆ ดังที่แสดง
ในภาพที่ 39



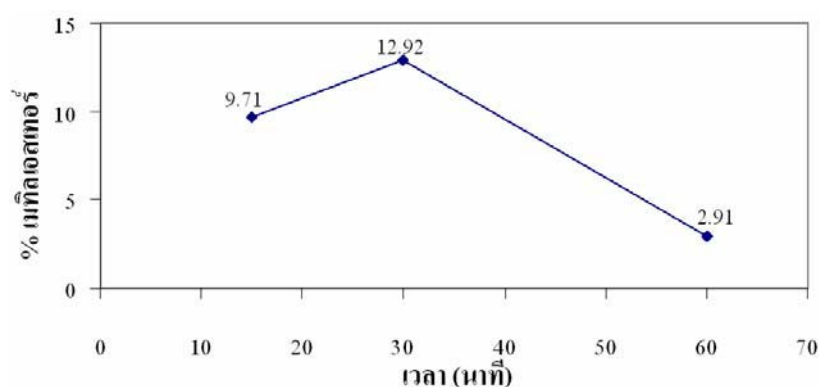
จุดที่ 1 คือ น้ำมันทานตะวันดิบ

จุดที่ 2 คือ ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เวลา 15 นาที

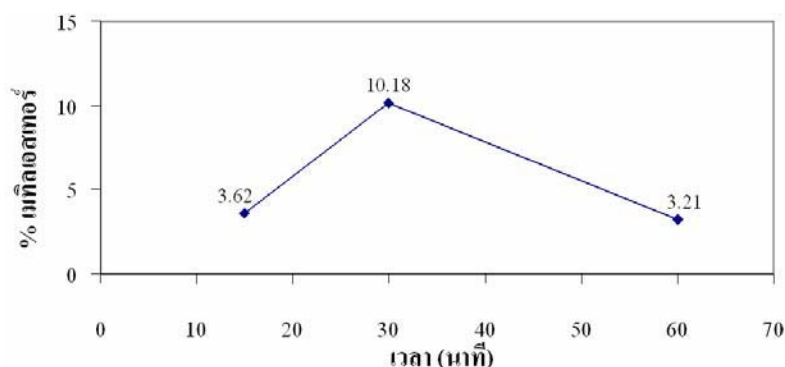
จุดที่ 3 คือ ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เวลา 30 นาที

จุดที่ 4 คือ ผลิตภัณฑ์ที่ผ่านการทำปฏิกิริยาที่เวลา 60 นาที

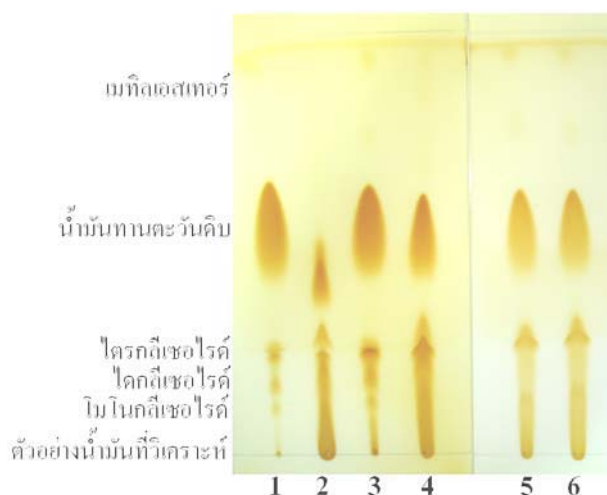
ภาพที่ 36 ภาพแสดงผลการวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบของผลิตภัณฑ์ที่มาจากการทดลองที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 30 และ 60 นาที



ภาพที่ 37 ภาพแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของการทดลองที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน (ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวัน ต่อเมทานอลที่ 1:42)



ภาพที่ 38 ภาพแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของการทดลองที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 1.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน (ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42)



จุดที่ 1 คือ น้ำมันทานตะวันดิบ

จุดที่ 2 คือ ผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 1 ต่อ 6

จุดที่ 3 คือ ผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 1 ต่อ 10

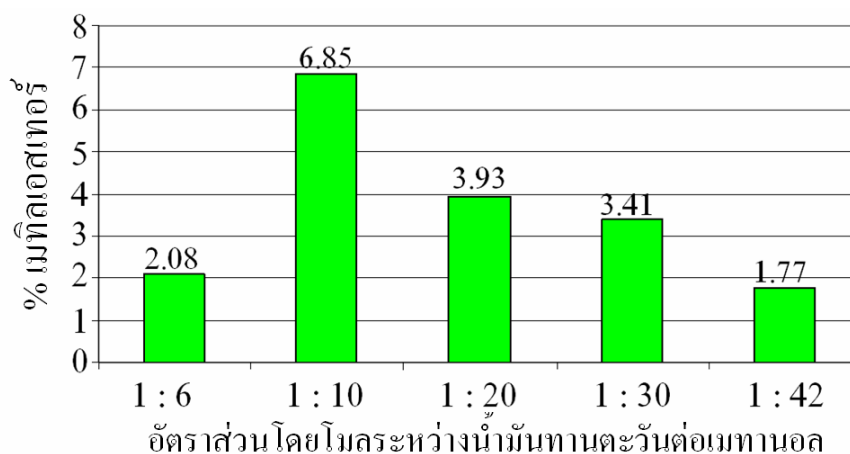
จุดที่ 4 คือ ผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 1 ต่อ 20

จุดที่ 5 คือ ผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 1 ต่อ 30

จุดที่ 6 คือ ผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 1 ต่อ 42

ภาพที่ 39 ภาพแสดงผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลต่างๆกัน ด้วยวิธีโครมาโทกราฟีแบบแผ่นเคลือบ

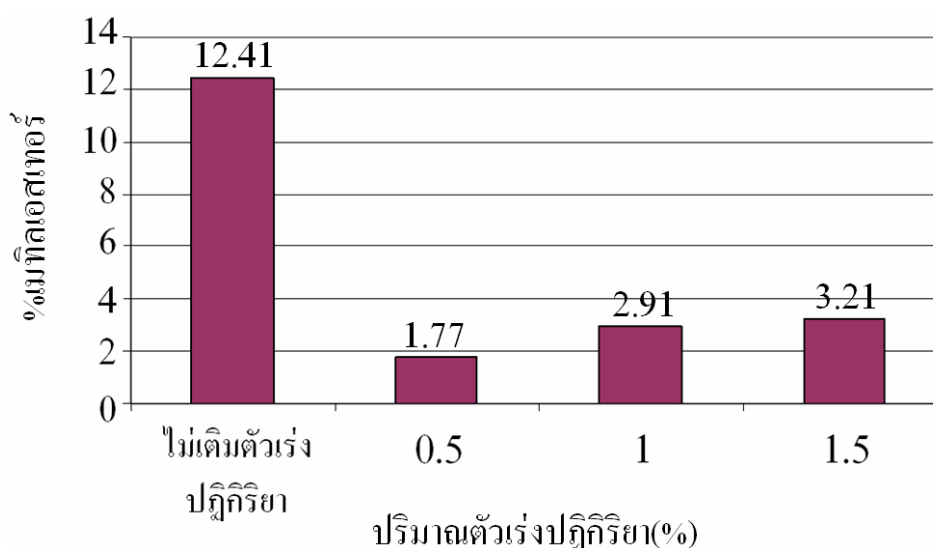
เมื่อทำการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีพบว่า มีเมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์เพียงเล็กน้อย โดยเมทิลเอสเทอร์จะเพิ่มขึ้นเมื่ออัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลเพิ่มจาก 1 ต่อ 6 เป็น 1 ต่อ 10 จากนั้นปริมาณเมทิลเอสเทอร์จะลดลงเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลเกิน 1 ต่อ 10 ดังภาพที่ 40 ซึ่งผลดังกล่าวแตกต่างจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตของ Kusdiana and Saka (2001) Demirbaş (2002) และ Warabi *et al.* (2003) ตรงที่ว่า ที่อัตราส่วนโดยโมลสูงๆ เช่นที่อัตราส่วน 1 ต่อ 42 จะทำให้เกิดเมทิลเอสเทอร์ได้ดี อย่างไรก็ตาม การทดลองที่ได้ในงานวิจัยนี้มีพฤติกรรมที่คล้ายคลึงกับการผลิตไบโอดีเซลแบบปกติของ Sukhwanit (2004) ทั้งนี้อาจเป็นเพราะว่า มีคาร์บอนไดออกไซด์ละลายอยู่ในเมทานอลมากขึ้นเมื่ออัตราส่วนโดยโมลสูงขึ้น ซึ่งการเพิ่มขึ้นของคาร์บอนไดออกไซด์จะส่งผลเสียต่อเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยา อีกทั้งยังหยุดยั้งการเคลื่อนของสมดุลไปยังฝั่งผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาตามรายงานของ Cui *et al.* (2004) โดยสาเหตุข้างต้นนี้จะไม่ส่งผลกระทบอย่างรุนแรงถ้าใช้อัตราส่วนโดยโมลต่ำกว่า 1 ต่อ 10 และจากผลการทดลองในข้างต้นทำให้เห็นว่าไม่มีความจำเป็นที่ต้องศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อแอลกอฮอล์ในการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ปริมาณอื่นๆ อีกต่อไป ส่วนการที่ไม่ปรากฏแถบสีของเมทิลเอสเทอร์เมื่อวิเคราะห์ด้วยวิธีโครมาโทแกรมแบบแผ่นเคลือบในข้างต้น อาจมีสาเหตุมาจากในผลิตภัณฑ์มีเมทิลเอสเทอร์ในปริมาณที่ค่อนข้างน้อย



ภาพที่ 40 ภาพแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เปลี่ยนแปลงตามอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลต่างๆกันของการทดลองที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักน้ำมันทานตะวัน (ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 60 นาที)

ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์

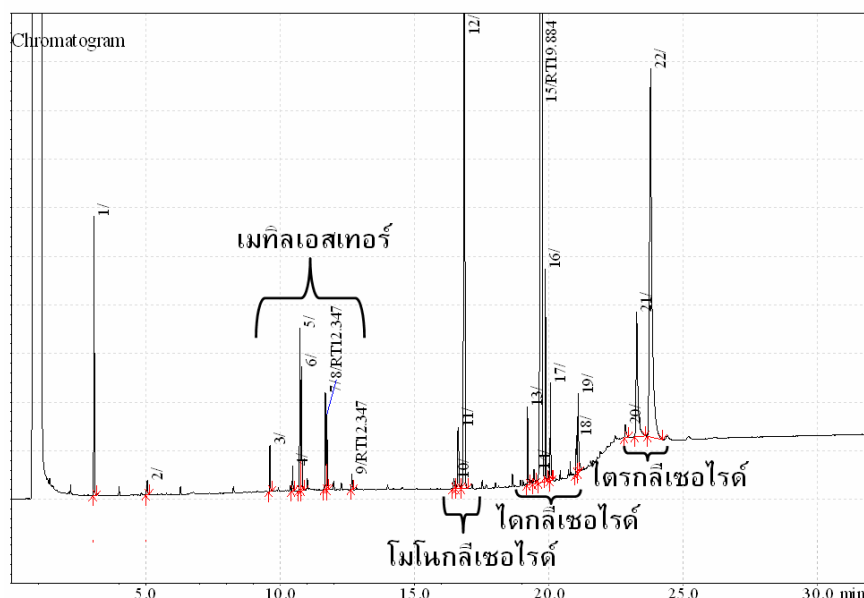
เมื่อทำการพิจารณาถึงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลองพบว่า การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มทำให้เมทิลเอสเทอร์มีปริมาณเพิ่มขึ้นเล็กน้อย ดังภาพที่ 41 และเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเห็นได้อย่างชัดเจนว่า การทดลองที่ไม่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่สูงกว่า ทั้งนี้อาจส่งผลมาจากการที่คาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปรบกวนการทำงานของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และไปยับยั้งปฏิกิริยาการเกิดเมทิลเอสเทอร์ตามที่กล่าวไปในข้างต้น ประกอบกับการสูญเสียเมทิลเอสเทอร์ไปในขั้นตอนของการล้างผลิตภัณฑ์



ภาพที่ 41 ภาพแสดงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณต่าง ๆ กัน (เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 60 นาที อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวัน ต่อเมทานอลที่ 1:42)

ผลการทดลองผลิตไบโอดีเซลที่ทำการทดลองโดยผสมคาร์บอนไดออกไซด์เข้ากับเมทานอลภายในถังปฏิกรณ์ที่แสดงในข้างต้นสามารถสังเกตเห็นได้ว่า ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่น้อย และเมื่อพิจารณาจากโครมาโทแกรมของทุกๆ ผลิตภัณฑ์พบว่า ในผลิตภัณฑ์มีสารที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) อยู่มากไม่ว่าจะเป็นไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และโมโนกลีเซอไรด์ ดังโครมาโทแกรมที่แสดงอยู่ในภาคผนวก ค หรือจากตัวอย่างโครมาโทแกรมที่แสดงในภาพที่ 42 (ส่วนค่าขององค์ประกอบต่างๆ ในผลิตภัณฑ์ได้จัดแสดงไว้ในภาคผนวก ง) ผลที่เกิดขึ้นนี้มีสาเหตุมาจากการที่ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างน้ำมันทานตะวันและเมทานอลยังเกิดขึ้นได้ไม่สมบูรณ์ เพราะคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุด

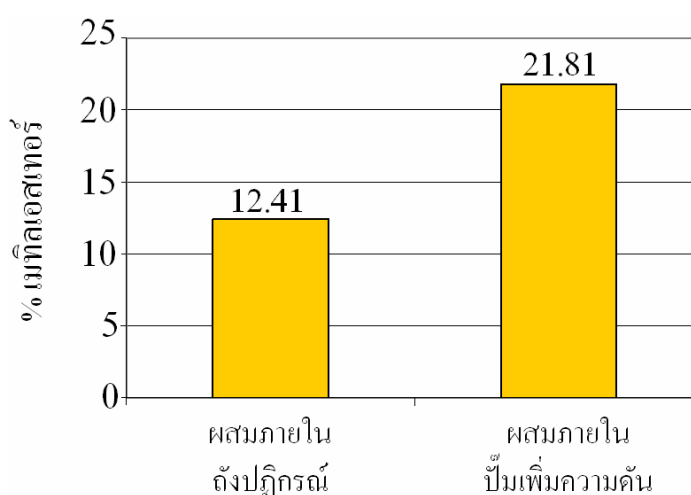
วิกฤตยังผสมเข้ากับเมทานอลได้ไม่ดีพอจึงทำให้เมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ไม่รวมเป็นของผสมที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต ดังนั้นเมทานอลจึงไม่สามารถทำปฏิกิริยากับน้ำมันทานตะวันได้ดีพอ



ภาพที่ 42 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่มาจากการทดลองที่ทำการผสมคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเข้ากับเมทานอลภายในถังปฏิกรณ์

เพื่อเป็นการปรับปรุงให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลางนี้มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่มากขึ้น จึงได้ทำการปรับเปลี่ยนรูปแบบการผสมคาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลใหม่ โดยได้ทำการผสมเมทานอลเข้ากับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในปั๊มเพิ่มความดัน ซึ่งผลที่ได้คาดว่าจะทำให้เมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์มีการผสมกันที่ดีขึ้น สามารถทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลดำเนินไปได้อย่างดี ในการทดลองเพื่อศึกษาผลจากการเปลี่ยนรูปแบบใหม่ในการผสมของเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ที่มีต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ได้เลือกสภาวะในการทดลองที่ดีที่สุดจากการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลางที่มีรูปแบบการผสมคาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลภายในถังปฏิกรณ์ ซึ่งก็คือที่ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1 ต่อ 42 โดยปราศจากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยามาทดลอง

เมื่อทำการทดลองตามที่ได้กำหนดในข้างต้นแล้วนำผลิตภัณฑ์ไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีเพื่อดูปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ จากนั้นนำผลที่ได้มาทำการเปรียบเทียบปริมาณเมทิลเอสเทอร์กับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองที่ผสมคาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลภายในถังปฏิกรณ์ โดยผลดังกล่าวแสดงได้ดังภาพที่ 43 จะเห็นได้ว่า การเปลี่ยนรูปแบบในการผสมมีผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น โดยการผสมเมทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในปั๊มเพิ่มความดันสามารถทำให้เกิดการผสมของเมทานอลและคาร์บอนไดออกไซด์ได้ดี และจากการผสมที่ดีขึ้นส่งผลทำให้เมทานอลเข้าทำปฏิกิริยากับน้ำมันทานตะวันได้ดีขึ้น ผลลัพธ์ที่เกิดขึ้นคือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เพิ่มขึ้นโดยปริมาณเมทิลเอสเทอร์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 21.81 เปอร์เซ็นต์ เมื่อปรับเปลี่ยนรูปแบบการผสมคาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลภายในถังปฏิกรณ์เป็นการผสมภายในปั๊มเพิ่มความดัน



ภาพที่ 43 ภาพแสดงการเปรียบเทียบปริมาณเมทิลเอสเทอร์ระหว่างการทดลองที่ผสมคาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลภายในถังปฏิกรณ์กับการทดลองที่ผสมเมทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในปั๊มเพิ่มความดัน

สรุปผลการทดลอง

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเข้ามาประยุกต์เป็นการผลิตที่ให้ข้อดีมากกว่าการผลิตในแบบทั่วไป แต่ในการผลิตจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและความดันที่สูงซึ่งอาจทำให้วิธีการผลิตไบโอดีเซลแบบนี้พัฒนาไปสู่ระดับอุตสาหกรรมได้ลำบาก ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะปรับปรุงกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตให้มีอุณหภูมิและความดันที่ต่ำลง โดยนำคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเข้ามาผสมกับแอลกอฮอล์เพื่อทำให้อุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาลดต่ำลง งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นในการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวัน โดยทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์อันได้แก่ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยา จากการศึกษาและทดลองสามารถสรุปได้ว่า

1. เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ผลิตได้จะมีปริมาณที่สูงขึ้นสำหรับการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่แนวโน้มดังกล่าวจะเปลี่ยนไปสำหรับการทดลองที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา กล่าวคือ เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ปริมาณเมทิลเอสเทอร์กลับมีปริมาณลดลง อันเป็นผลมาจากคาร์บอนไดออกไซด์เข้าไปรบกวนการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา

2. การผลิตไบโอดีเซลโดยไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอล ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีเมทิลเอสเทอร์ในปริมาณที่สูงขึ้นตาม แต่ในการผลิตที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณเมทิลเอสเทอร์จะไม่เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่เพิ่มขึ้นแต่จะมีปริมาณสูงสุดที่อัตราส่วนโดยโมล 1 ต่อ 10

3. การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ส่งผลให้เมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์มีปริมาณที่สูงขึ้น แต่ก็ยังต่ำกว่าเมื่อเทียบกับการผลิตที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

4. รูปแบบการผสมระหว่างคาร์บอนไดออกไซด์กับเมทานอลมีผลต่อการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันกับเมทานอล โดยการผสมเมทานอลเข้ากับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในปั๊มเพิ่มความดันจะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่มากกว่าการผสมภายในถังปฏิกรณ์

5. ไบโอดีเซลสามารถผลิตขึ้นได้จากน้ำมันทานตะวันและเมทานอลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง และสภาวะในการผลิตที่ดีที่สุดในงานวิจัยนี้คือ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1 ต่อ 42 ในรูปแบบการผสมระหว่างเมทานอลกับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในปั๊มเพิ่มความดันโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดคิดเป็น 21.81 เปอร์เซ็นต์

ข้อเสนอแนะ

1. เนื่องจากสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลเป็นของเหลว 2 ชนิดคือ น้ำมันทานตะวัน และเมทานอล ซึ่งไม่ละลายหรือละลายเข้ากันได้น้อย การเกิดปฏิกิริยาจึงขึ้นอยู่กับ การแพร่เข้าหากันของสารตั้งต้น (Srivastava and Prasad, 2000) เพื่อแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นจึงควรมีการติดตั้งไบกวนหรือแท่งกวนแม่เหล็กที่สามารถทำให้สารตั้งต้นผสมเข้ากันได้เร็วและมากขึ้นในถึงปฏิกิริยา ดังเช่นในการทดลองของ Gao *et al.* (2004) ที่ทำการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่าง isoamyl acetate กับเอทานอล ภายใต้สภาวะต่างๆ หรือในการทดลองของ Han *et al.* (2004) ที่ทำการศึกษาผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้เมทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตและคาร์บอนไดออกไซด์เป็น cosolvent นอกจากนี้ อาจทำการเติมอิมัลซิฟายเออร์ (emulsifier) ที่ช่วยให้ น้ำมันทานตะวันสามารถละลายเข้ากับเมทานอลได้มากขึ้นอย่างเช่น tetrahydrofuran (THF) โดย Gryglewicz (1999) พบว่าสามารถช่วยเพิ่มการละลายระหว่างน้ำมันเมล็ดเรพกับเมทานอลได้เพิ่มขึ้น

2. เนื่องจากเมทานอลมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่าแอลกอฮอล์ชนิดอื่นๆ ตามการรายงานของ Warabi *et al.* (2004) จึงได้เลือกใช้เมทานอลในงานวิจัยนี้ แต่ในขณะเดียวกันได้มีงานวิจัยที่พบว่า การใช้เอทานอลเป็นสารตั้งต้นทำให้ผลิตภัณฑ์มีปริมาณแอลคิลเอสเทอร์ที่มากกว่าการใช้เมทานอล โดย Madras *et al.* (2004) ได้ทดลองเปรียบเทียบการใช้เมทานอลและเอทานอลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวัน ซึ่งผลปรากฏว่า เอทานอลสามารถผลิตไบโอดีเซลได้ดีกว่าเมทานอล ผลที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้ว่า ค่า Solubility parameter ของเอทานอลมีความใกล้เคียงกับค่าของน้ำมันทานตะวันที่ใช้มากกว่า ซึ่งการที่ค่า Solubility parameter ของสารมีความใกล้เคียงกันจะบ่งบอกว่าสารสามารถละลายเข้ากันได้ดี ดังนั้นในงานวิจัยในอนาคต ควรมีการเลือกใช้เอทานอลในการผลิตด้วย

3. เพื่อเป็นการรักษาสภาวะเหนือจุดวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ให้คงที่ตลอดการทดลองตามที่ Kusdiana and Saka (2001) ได้รายงานไว้ว่า ความเสถียรที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตสามารถส่งผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ได้ งานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้อุณหภูมิและความดันที่สูงกว่าจุดวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์เพียงค่าเดียว ดังนั้นในงานวิจัยต่อไป ควรมีการปรับเปลี่ยนค่าอุณหภูมิและความดันที่ใช้หลายๆค่า เพราะว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ต้องการอาจขึ้นอยู่กับเลือกใช้ความดันหรืออุณหภูมิได้ ดังเช่นงานวิจัยของ Gao *et al.* (2004) ที่พบว่า การเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่าง isoamyl acetate กับเอทานอล ส่วนหนึ่งนั้นขึ้นอยู่กับความดันที่ใช้ในระบบด้วย

4. ในกรณีที่ใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จำเป็นต้องมีขั้นตอนการล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำกลั่น ซึ่งจากจุดนี้ทำให้เกิดการสูญเสียผลิตภัณฑ์ไปได้มาก จึงควรมีการปรับเปลี่ยนขั้นตอนหรือเทคนิคในการล้างใหม่ เพื่อลดการสูญเสียที่จะเกิดขึ้น

5. เพื่อให้สามารถระบุชนิดและปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในผลิตภัณฑ์ได้อย่างถูกต้องและแม่นยำมากขึ้น การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ด้วยวิธีแก๊สโครมาโทกราฟีจึงควรมีการจัดทำกราฟมาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์ขึ้น ซึ่งในขั้นแรกจะนำน้ำมันที่เป็นวัตถุดิบมาทำปฏิกิริยาเมทิลเลชั่น (methylation) ให้กรดไขมันที่มีอยู่เปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ โดยเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอลปริมาตร 5 มิลลิลิตรในปริมาณ 0.5 โมลต่อลิตร ลงในน้ำมันแล้วทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิที่ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ต่อจากนั้นเติม 3 มิลลิลิตรของ boron trifluoride ในเมทานอล (14 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตร) แล้วทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ต่อเป็นเวลา 2 นาที เมื่อครบเวลาและสารเย็นตัวลงแล้ว ทำการเติม 3 มิลลิลิตรของสารละลายอิ่มตัวของโซเดียมคลอไรด์ และ 5 มิลลิลิตรของ n-hexane ทำการเขย่าเป็นเวลา 5 นาที แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เกิดการแยกชั้น นำสารละลายจากชั้น n-hexane มาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี ผลที่ได้จากการวิเคราะห์จะทำให้ทราบว่ามีการดัดไขมันชนิดใดอยู่ในน้ำมัน หลังจากนั้นจึงทำการสร้างกราฟมาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดที่น่าจะเกิดขึ้นตามกรดไขมันที่มีในน้ำมัน โดยในการสร้างกราฟมาตรฐาน ทำการเตรียมสารละลายมาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์ที่มีความเข้มข้นต่างๆ แล้วนำไปวิเคราะห์หาพื้นที่ใต้พีค (peak) ของโครมาโทแกรม สร้างความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้พีคที่ได้และความเข้มข้นของสารละลายมาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์ ผลที่ได้จะออกมาเป็นกราฟมาตรฐานของเมทิลเอสเทอร์ที่ใช้ในการเทียบกับโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์เพื่อระบุชนิดและปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

- Manop Charoenchaitrakool*, Wuttichai Trisilanun and Penjit Srinopakhun.
Extraction of Andrographolide from Andrographis Paniculata using Gas Anti-Solvent (GAS) Process, The Journal of Supercritical Fluids, under review.

2. การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงพาณิชย์ ได้รับทุนจากบริษัท โตโยต้า มอเตอร์ ประเทศไทย จำกัด ในการทำวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง เปรียบเทียบกับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน
- เชิงวิชาการ สร้างนักวิจัยใหม่ ระดับปริญญาโท 2 คน และ ระดับปริญญาตรี 2 คน
- ด้านการเกษตร เป็นการเพิ่มมูลค่าผลิตภัณฑ์ทางการเกษตร

3. การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

- ชินนัท สินประเสริฐโชค มานพ เจริญไชยตระกูล และ เพ็ญจิตร ศรีนพคุณ. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง ตีพิมพ์ใน เอกสารประกอบการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย ครั้งที่ 15 วันที่ 27-28 ตุลาคม 2548 ณ โรงแรมจอมเทียนปาล์ม บีช รีสอร์ท พัทยา ชลบุรี

เอกสารและสิ่งอ้างอิง

- คณะกรรมการการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร. 2545. พลังงานทดแทน เอทานอล และไบโอดีเซล. แปลนพรัตน์ตั้ง, กรุงเทพฯ.
- นาค โพธิ์แท่น. 2531. พืชไร่ น้ำมันและพืชไร่ตระกูลถั่ว. สถาบันวิจัยพืชไร่ กรมวิชาการเกษตร. กรุงเทพฯ.
- สุกัญญา มากมี. 2545. การทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบต่อเนื่อง. วิทยานิพนธ์ ปริญญาโท, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.
- Anonymous. 2005. Supercritical Fluids. Available Source: <http://www.nottingham.ac.uk/supercritical/scintro.html>, March 27, 2005.
- Charoenchaitrakool, M. 2001. **Enhancing dissolution rates of poorly water-soluble drug using dense gas technology.** Ph.D. thesis, The university of New South Wales.
- Cui, H., T. Wang., F. Wang., C. Gu., P. Wang. and Y. Dai. 2004. Transesterification of ethylene carbonate with methanol in supercritical carbon dioxide. **J. of Supercritical Fluids.** 30:63-69.
- Dehghani, F. 1996. **Extraction of rare earth metals using the dense gas process.** Ph.D. thesis, The university of New South Wales.
- Demirbaş, A. 2002. Biodiesel fuels from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. **Energy Conversion and Management.** 43: 2349-2356.
- Demirbaş, A. 2003. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods : a survey. **Energy Conversion and Management.** 44: 2093-2109.

- Freedman, B., E.H. Pryde. and T.L. Mounts. 1984. Variables affecting the yields of Fatty acid esters from transesterified vegetable oils. **J.Am. Oil Chem. Soc.** 61:1638-1643.
- Fukuda, H., A. Kondo. and H. Noda. 2001. Biodiesel fuel production by tranesterification of oils. **J. Biosci. Bioeng.** 92: 405-416.
- Gao, L., T. Jiang., G. Zhao., T. Mu., W. Wu., Z. Hou. and B. Han. 2004. Transesterification between isoamyl acetate and ethanol in supercritical CO₂, ionic liquid, and their mixture. **J. of Supercritical Fluids.** 29: 107-111.
- Goering, C.E., R.N. Campion., A.W. Schwab. and E.H. Pryde. 1982. pp. 279-286. In vegetable oil fuels. **The international conference on plant and vegetable oils as fuels.** American Society of Agricultural Engineers, Fargo, North Dakota.
- Gryglewicz, S. 1999. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. **Bioresource Technology.** 70: 249-253.
- Han, H., C. Weiliang. and J. Zhang. 2005. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. **Process Biochemistry.** 40: 3148-3151
- Harwood, H.J. 1984. Oleochemicals as a fuel: Mechanical and economic feasibility. **JAACS.** 61: 315-324.
- Kaieda, M., T. Samukawa., T. Matsumoto., K. Ban., A. Kondo., Y. Shimada., H. Noda., F. Nomoto., K. Ohtsuka., E. Izumoto. and H. Fukuda. 1999. Biodiesel fuel production from plant oil catalyzed by *Rhizopus Oryzae* lipase in a water containing system without an organic solvent. **J. Biosci. Bioeng.** 88: 627-631.
- Kusdiana, D. and S. Saka. 2001. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. **Fuel.** 80: 693-698.

- Kusdiana, D. and S. Saka. 2004. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. **Bioresource Technology**. 91: 289-295.
- Krisnangkura, K. and R. Simamaharnnop. 1992. Continuous transmethylation of palm oil in an organic solvent. **J. Am. Oil Chem. Soc.** 69: 166-169.
- Ma, F. and M.A. Hanna. 1999. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**. 70: 1-15.
- Madras, G., C. Kolluru. and R. Kumar. 2004. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. **Fuel**. 83: 2029-2033.
- Pioch, D., P. Lozano., M.C. Rasoannantoandro., J. Graille., P. Geneste. and A. Guida. 1993. Biofuels from catalytic cracking of tropical vegetable oils. **Oleagineux**. 48: 289-291.
- Saka, S. and D. Kusdiana. 2001. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. **Fuel**. 80: 225-231.
- Schuchardt, U., R. Sercheli. and R.M. Vargas. 1998. Transesterification of Vegetable Oils: a review. **J. Braz. Chem. Soc.** 9 :199.-210.
- Schwab, A.W., G.J. Dykstra., E. Selke., S.C. Sorenson. and E.H. Pryde. 1988. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. **JAOCs**. 65: 1781-1786.
- Srivastava, A. and R. Prasad. 2000. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 4: 111-133
- Strayer, R.C., J.A. Blake. and W.K. Craig. 1983. Canola and high erucic rapeseed oil as substitutes for diesel fuel: Preliminary tests. **JAOCs**. 60: 1587-1592.

Sukhawanit, C. 2004. **Biodiesel production from crude sunflower oil and properties improment by winterization process**. M.S. thesis, Kasetsart university.

Warabi, Y., D. Kusdiana. and S. Saka. 2004. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. **Bioresource Technology**. 91: 283-287.

Ziejewski, M., K.R. Kaufman., A.W. Schwab. and E.H. Pryde. 1984. Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion. **JAACS**. 61: 1620-1626.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก
คุณสมบัติของน้ำมันทานตะวันที่ใช้ในการวิจัย

คุณสมบัติของน้ำมันทานตะวันที่ใช้ในการวิจัย

จากผลการวิเคราะห์ของสำนักวิจัยและพัฒนาวิทยาการหลังการเก็บเกี่ยวและแปรรูปผลิตผลเกษตร กรมวิชาการเกษตร พบว่าในน้ำมันทานตะวันที่ใช้ในการวิจัยมีองค์ประกอบของกรดไขมัน (Fatty acid composition) ดังนี้

ตารางผนวกที่ ก1 องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันดอกทานตะวัน

องค์ประกอบกรดไขมัน	สูตรโครงสร้าง	ร้อยละ
กรดปาล์มติก	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	6.69
กรดสเตียริก	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	3.40
กรดโอเลอิก	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	38.21
กรดไลโนเลอิก	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{C}=\text{CCH}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	51.07
กรดไลโนเลนิก	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{C}=\text{CCH}_2\text{C}=\text{CCH}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	0.63

และมีปริมาณกรดไขมันอิสระกับปริมาณน้ำในน้ำมันเป็นดังตารางผนวกที่ ก2

ตารางผนวกที่ ก2 ปริมาณกรดไขมันอิสระและปริมาณน้ำในน้ำมันดอกทานตะวัน

	ร้อยละ
กรดไขมันอิสระ	1.29
ปริมาณน้ำในน้ำมัน	0.09

โดยการวิเคราะห์หาองค์ประกอบกรดไขมันได้ใช้วิธีวิเคราะห์ Ce 2-66, Ce 1-62 AOCS 1993 และปริมาณกรดไขมันอิสระได้ใช้วิธีวิเคราะห์ ISO 660: 1996 (E) ส่วนปริมาณน้ำในน้ำมันได้ใช้วิธีวิเคราะห์ ISO 662: 1980



สำนักวิจัยและพัฒนาวิทยาการหลังการเก็บเกี่ยวและแปรรูปผลิตผลเกษตร
กรมวิชาการเกษตร จตุจักร กทม.10900

กษ 0925/

รายงานผลการวิเคราะห์

โทร. : 0-2579-8600 ต่อ 600

0-29405468-9 Fax.: 0-2940-5470

ผู้ส่งตัวอย่าง นายชินนัท สินประเสริฐโชค	CP.No. 13556 47 OSL.No. 178 47
ที่อยู่: ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 50 ถนนพหลโยธิน อ.จตุจักร กทม. 10900	วันที่รับตัวอย่าง: 23 มิถุนายน 2547
โทรศัพท์: 01-9083912 โทรสาร: -	วันที่ดำเนินงาน: 28 มิถุนายน 2547
ชนิดและลักษณะตัวอย่าง: น้ำมันทานตะวัน จำนวน 1 ตัวอย่าง	บรรจุภัณฑ์และสภาพตัวอย่าง: ขวดพลาสติก สภาพปกติ

รายงานผลการวิเคราะห์ น้ำมันทานตะวัน จำนวน 1 ตัวอย่าง ได้ผลการวิเคราะห์ดังนี้

Fatty acid composition(%)	น้ำมันทานตะวัน CP No. 13559 47
C 16:0 Palmitic acid	6.69
C 18:0 Stearic acid	3.40
Total Saturated fatty acid	10.09
C 18:1 Oleic acid	38.21
C 18:2 Linoleic acid	51.07
C 18:3 Linolenic acid	0.63
Total Unsaturated fatty acid	89.91

Method : Ce 2-66 , Ce 1-62 AOCS 1993

(Signature)

ผู้วิเคราะห์

(นางอรรณพ หวังศิธรรม)

รายงานนี้รับรองผลเฉพาะตัวอย่างที่ได้ทดสอบเท่านั้น

(Signature)

หัวหน้ากลุ่ม

(นางสาวกาญจนา เหล่าศรีเจริญสกุล)

วันที่ 1 ก.ค. 47

รายงานที่ 3335/42

วันที่รายงาน 7 ก.ค. 47

(Signature)

ผู้อำนวยการ

(นายจิรากร โกศัยเสวี)

ผู้อำนวยการสำนักวิจัยและพัฒนาวิทยาการ
หลังการเก็บเกี่ยวและแปรรูปผลิตผลเกษตร



สำนักวิจัยและพัฒนาวิทยาการหลังการเก็บเกี่ยวและแปรรูปผลิตผลเกษตร

กรมวิชาการเกษตร จตุจักร กทม.10900

กษ 0925/

รายงานผลการวิเคราะห์

โทร. : 0-2579-8600 ต่อ 600

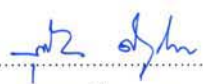
0-29405468-9 Fax.: 0-2940-5470

ผู้ส่งตัวอย่าง: นายชินนัท สินประเสริฐโชค	CP.No. 13556/47 OSL.No. 178/47
ที่อยู่: ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ 50 ถนนพหลโยธิน จตุจักร กรุงเทพฯ 10900	วันที่รับตัวอย่าง: 25 มิถุนายน 2547
โทรศัพท์: 0-1908-3912 โทรสาร: -	วันที่ดำเนินการ: 28 มิถุนายน 2547
ชนิดและลักษณะตัวอย่าง: น้ำมันทานตะวัน จำนวน 1 ตัวอย่าง	บรรจุภัณฑ์และสภาพตัวอย่าง: ขวดพลาสติก ปิดสนิท สภาพปกติ

รายงานผลการวิเคราะห์ดังนี้

รายการ	ผลวิเคราะห์	วิธีวิเคราะห์
1. Free Fatty Acid (% as oleic acid)	1.29	ISO 660 : 1996 (E)
2. Moisture at 105°C (%)	0.09	ISO 662 : 1980

รายงานนี้รับรองผลเฉพาะตัวอย่างที่ได้ทดสอบเท่านั้น


.....ผู้วิเคราะห์
(นางสาวสุปรียา สุขเกษม)


.....หัวหน้ากลุ่ม
(นางสาวกาญจนา เหล่าศรีเจริญสกุล)


.....ผู้อำนวยการ
(นายจิรากร โกศัยเสวี)
ผู้อำนวยการสำนักวิจัยและพัฒนาวิทยาการ
หลังการเก็บเกี่ยวและแปรรูปผลิตผลเกษตร

วันที่ 6 ก.ค. 47
รายงานที่ 3335/47
วันที่รายงาน 7 ก.ค. 47

ภาคผนวก ข
การคำนวณค่าต่าง ๆที่ใช้ในงานวิจัย

การคำนวณค่าต่าง ๆที่ใช้ในงานวิจัย

1. ปริมาณน้ำมันทานตะวันและเมทานอลที่ใช้ตามอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอล

การคำนวณปริมาณน้ำมันทานตะวันและเมทานอลสามารถคำนวณได้จาก

ปริมาณเมทานอลที่ใช้ (กรัม) = จำนวนโมลตามอัตราส่วน (โมล) x 32 (กรัม/โมล)

ปริมาณน้ำมันทานตะวันที่ใช้ (กรัม) = จำนวนโมลตามอัตราส่วน (โมล) x 879 (กรัม/โมล)

ในการทดลองจะใช้ปริมาณน้ำมันทานตะวันเพียง 10.0 กรัม ฉะนั้นปริมาณเมทานอลที่ใช้ในการทดลองตามอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อแอลกอฮอล์ต่างๆจะเป็นดังนี้

ตารางผนวกที่ ข1 ปริมาณเมทานอลที่ใช้ในการทดลองที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลต่างๆ

อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอล	น้ำหนักน้ำมันทานตะวัน (กรัม)	น้ำหนักเมทานอลที่ใช้ (กรัม)
1:6	10.0	2.18
1:10	10.0	3.64
1:20	10.0	7.28
1:30	10.0	10.92
1:42	10.0	15.29

2. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้

ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (ตัวเร่งปฏิกิริยา) ที่ใช้จะเติมลงไปตามการคำนวณจากร้อยละต่างๆ โดยน้ำหนักของน้ำมันทานตะวันที่ได้กำหนดไว้ในการทดลอง โดยคำนวณได้จาก

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (กรัม) = น้ำหนักทานตะวันที่ใช้ในการทดลอง (กรัม) x ร้อยละที่กำหนด

ดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในแต่ละร้อยละที่กำหนดไว้จะมีค่าดังที่แสดงได้ดังตารางผนวกที่ ข2

ตารางผนวกที่ ข2 ปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทดลองตามร้อยละต่างๆที่ได้กำหนด

ร้อยละที่กำหนด	น้ำหนักน้ำมัน ทานตะวัน(กรัม)	น้ำหนัก โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ (กรัม)
0.5	10	0.05
1	10	0.10
1.5	10	0.15

3. ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากโครมาโทแกรมของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

ทำการเปรียบเทียบค่า Relative Retention Time (RRT) จากโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์กับ RRT ของสารมาตรฐานเพื่อที่จะสามารถระบุองค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ได้ โดยค่า RRT ของสารมาตรฐานแสดงไว้ในตารางผนวกที่ ข 3 และค่า RRT ของผลิตภัณฑ์สามารถคำนวณได้จาก

$$\text{Relative Retention Time (RRT)} = \frac{\text{Retention Time ของสารที่สนใจ}}{\text{Retention Time ของ internal standard}}$$

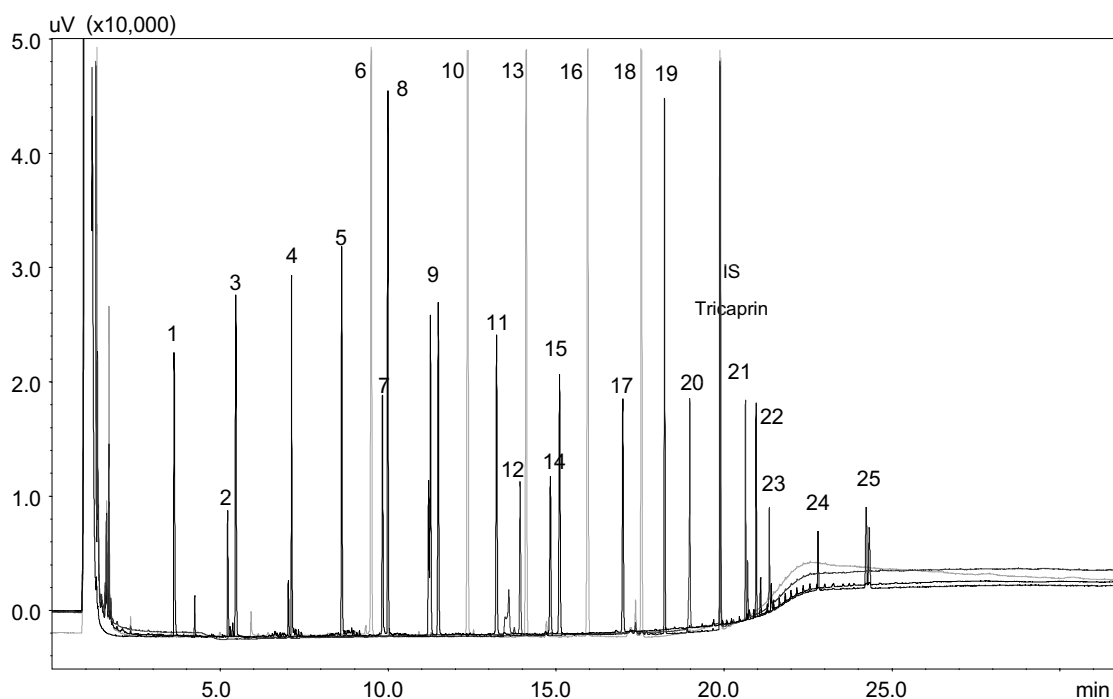
การคำนวณปริมาณสารที่สนใจไม่ว่าจะเป็น เมทิลเอสเทอร์ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ หรือไตรกลีเซอไรด์ จะคิดโดยนำผลรวมของพื้นที่ต่อพื้นที่ของ internal standard ซึ่งคำนวณได้ดังนี้

$$\text{ปริมาณสารที่สนใจที่มีอยู่ในผลิตภัณฑ์ (\%)} = \sum (A/A_i)$$

โดย A คือ พื้นที่ใต้กราฟจากโครมาโทแกรมของสารที่สนใจ

A_i คือ พื้นที่ใต้กราฟจากโครมาโทแกรมของ internal standard

แล้วจึงนำมาคำนวณเปรียบเทียบแต่ละพีคโดยให้มีผลรวมเป็น 100 เปอร์เซ็นต์



ภาพผนวกที่ ข1 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของสารมาตรฐานต่างๆ

หมายเหตุ	พีคที่1 คือ Fatty Acid Methyl Ester C8:0	พีคที่2 คือ Glycerol
	พีคที่3 คือ Fatty Acid Methyl Ester C10:0	พีคที่4 คือ Fatty Acid Methyl Ester C12:0
	พีคที่5 คือ Fatty Acid Methyl Ester C14:0	พีคที่6 คือ Monoglyceride C8:0
	พีคที่7 คือ Fatty Acid Methyl Ester C16:1	พีคที่8 คือ Fatty Acid Methyl Ester C16:0
	พีคที่9 คือ Fatty Acid Methyl Ester C18:0,	พีคที่10 คือ Monoglyceride C12:0
	18:1, C18:2	
	พีคที่11 คือ Fatty Acid Methyl Ester C20:0	พีคที่12 คือ Diglyceride C8:0
	พีคที่13 คือ Monoglyceride C14:0	พีคที่14 คือ Fatty Acid Methyl Ester C18:3
	พีคที่15 คือ Fatty Acid Methyl Ester C22:0	พีคที่16 คือ Monoglyceride C16:0
	พีคที่17 คือ Fatty Acid Methyl Ester C24:0	พีคที่18 คือ Monoglyceride C18:0
	พีคที่19 คือ Triglyceride C8:0	พีคที่20 คือ Diglyceride C12:0
	พีคที่21 คือ Diglyceride C16:0	พีคที่22 คือ Triglyceride C12:0
	พีคที่23 คือ Diglyceride C18:0	พีคที่24 คือ Triglyceride C14:0
	พีคที่25 คือ Triglyceride C16:0, C18:0,	
	18:1, C18:2	

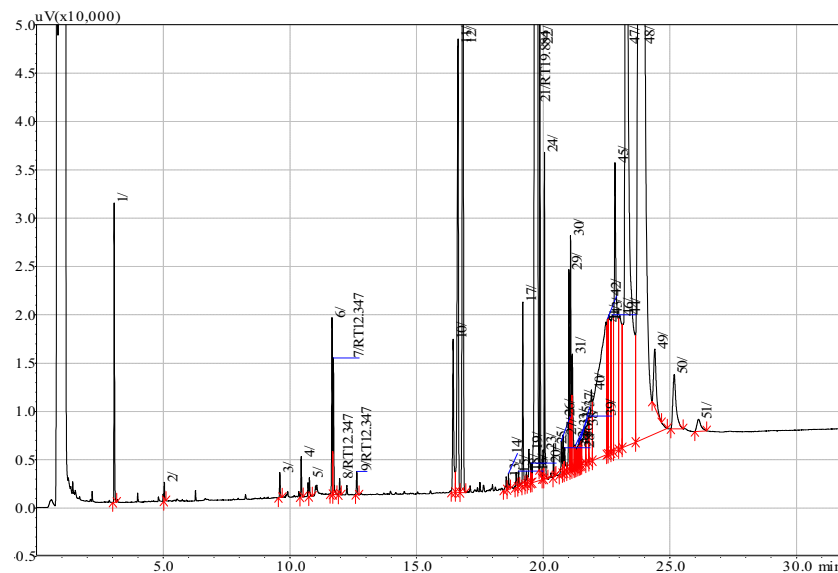
ตารางผนวกที่ ข3 ค่า Relative Retention Time ของสารมาตรฐานต่างๆ

สารมาตรฐาน	Relative Retention Time (RRT)
Methyl caprylate (C8:0)	0.18
Glycerol	0.27
Methyl decanoate (C10:0)	0.28
Methyl laurate (C12:0)	0.36
Methyl myristate (C14:0)	0.43
Monocapryrin (C8:0)	0.48
Methyl palmitoate (C16:1)	0.50
Methyl palmitate (C16:0)	0.50
Methyl linoleate (C18:2)	0.56
Methyl oleate (C18:1)	0.57
Methyl stearate (C18:0)	0.58
Monolaurin (C12:0)	0.62
Methyl eicosanoate (C20:0)	0.67
Dicapryrin (C8:0)	0.70
Monomyristin (C14:0)	0.71
Methyl linolenate (C18:3)	0.75
Methyl decosanoate (C22:0)	0.76
Monoplamin (C16:0)	0.80
Methyl tetracosanoate (C24:0)	0.86
Monostearin (C18:0)	0.88
Tricapryrin (C8:0)	0.92
Dilaurin (C12:0)	0.95
Tricaprin (C10:0)	1.00
Diplamin (C16:0)	1.02
Trilaurin (C12:0)	1.05
Distearin (C18:0)	1.07
Trimyristin (C14:0)	1.15
Triplamin (C16:0)	1.22
Tristearin (C18:0)	1.23

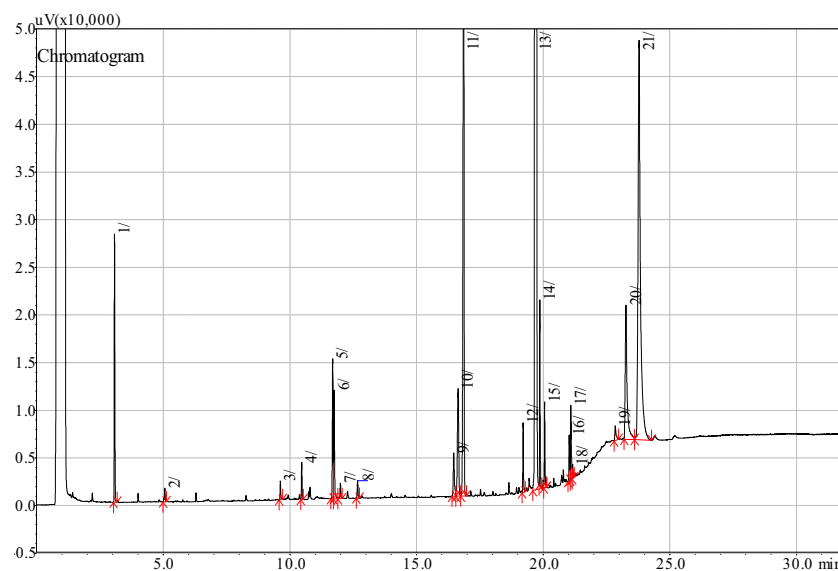
ภาคผนวก ค

โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

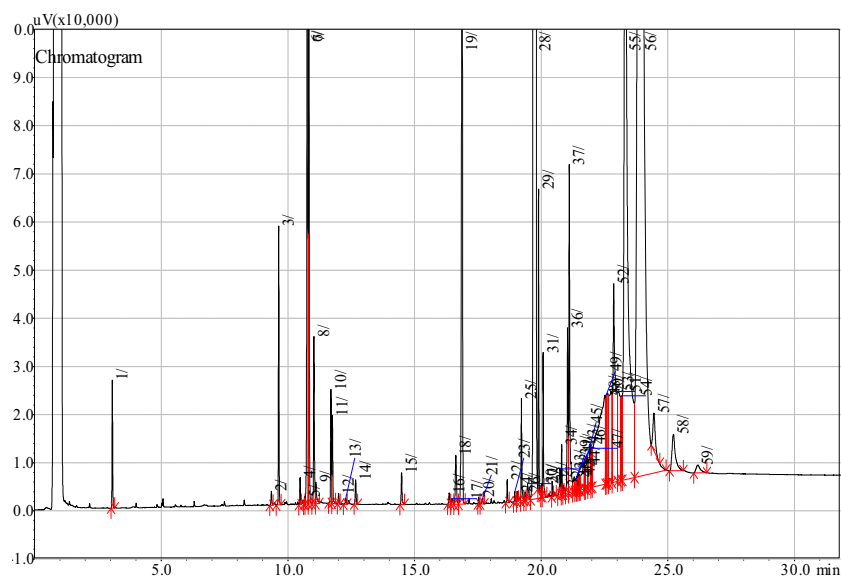
โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี



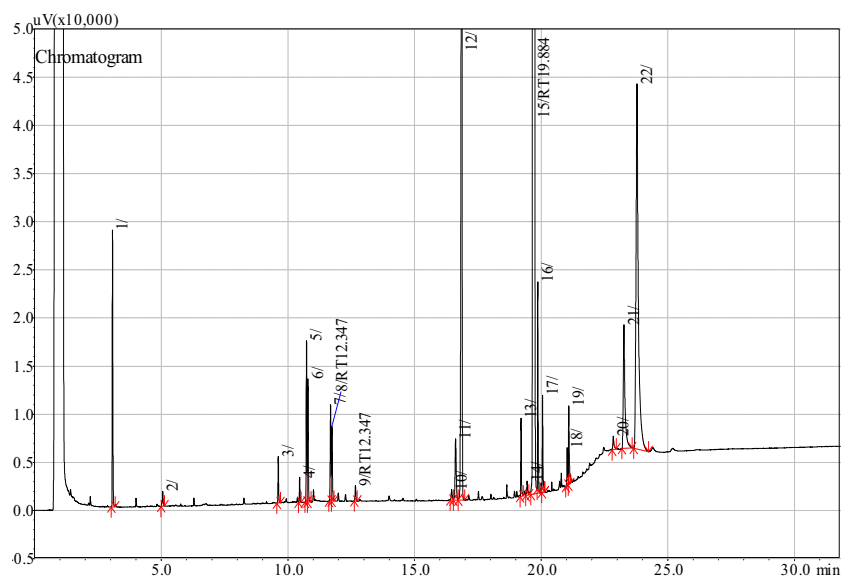
ภาพผนวกที่ ค1 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



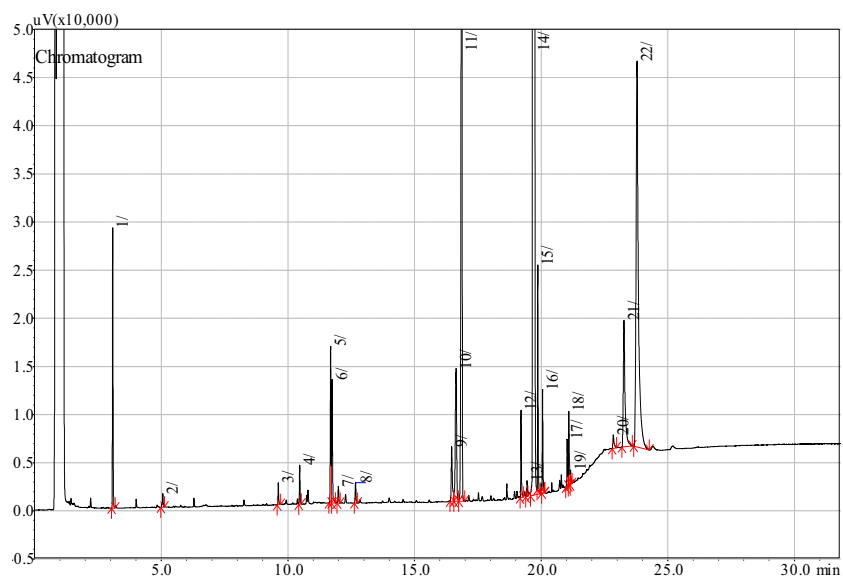
ภาพผนวกที่ ค2 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



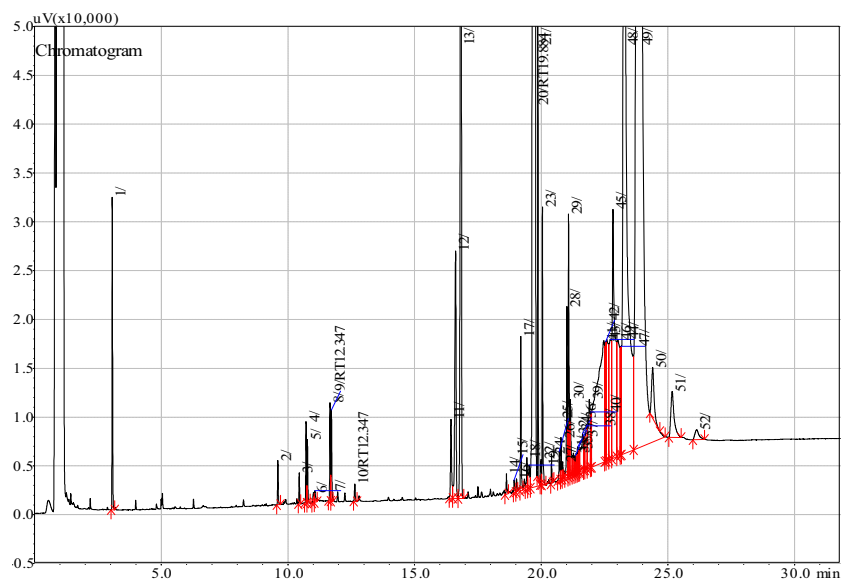
ภาพผนวกที่ ค3 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



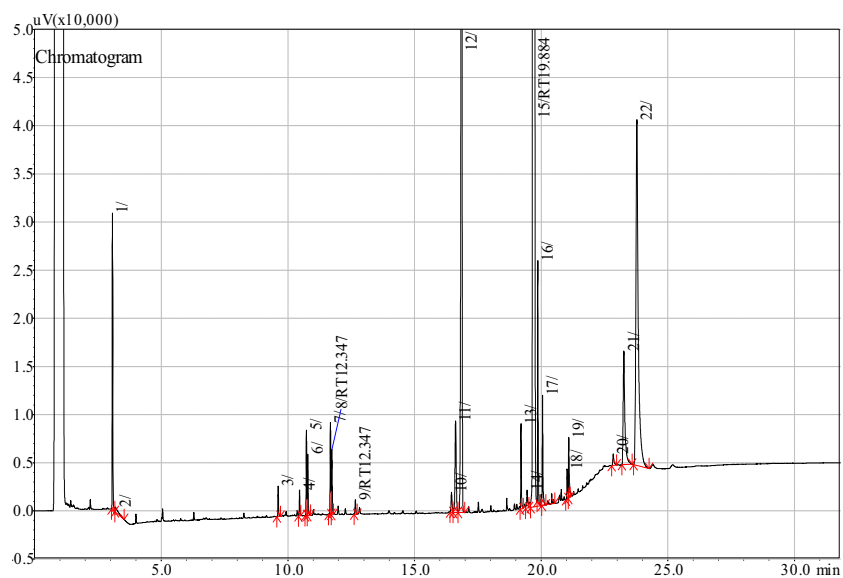
ภาพผนวกที่ ค4 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



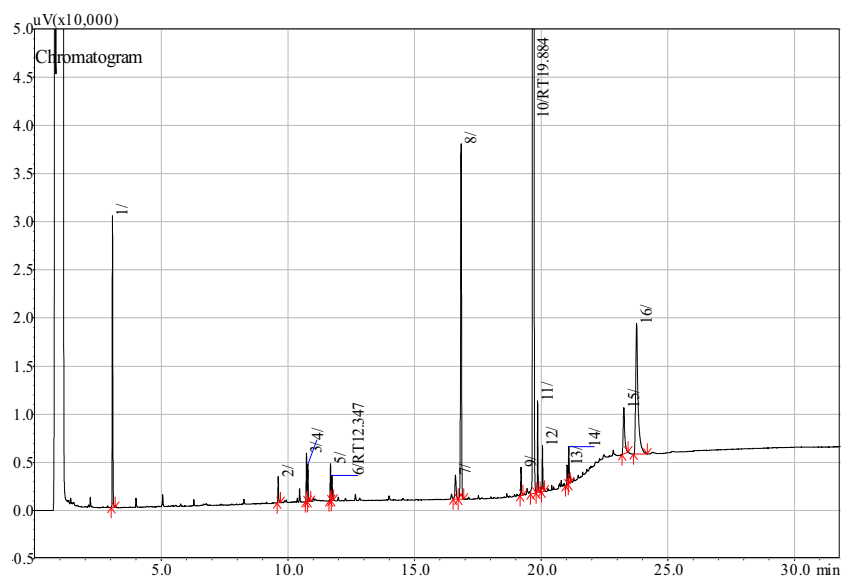
ภาพผนวกที่ ค5 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



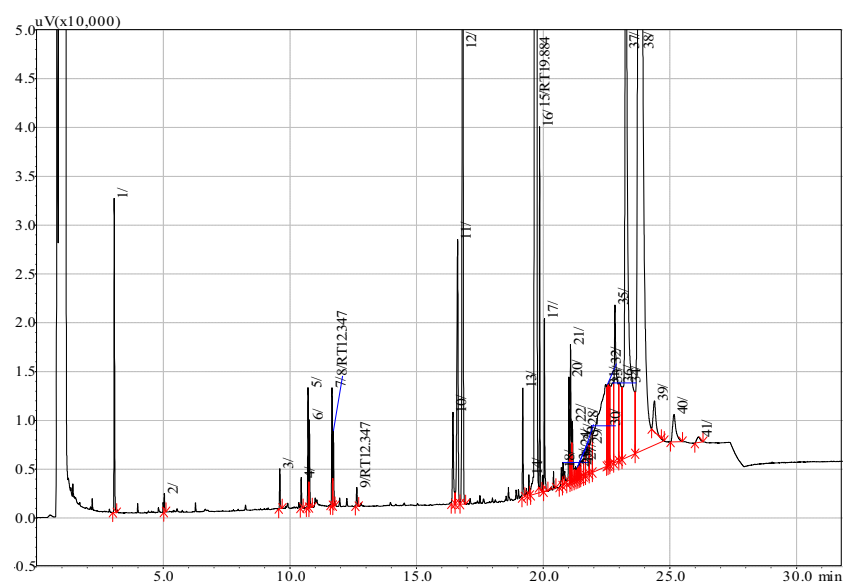
ภาพผนวกที่ ค6 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



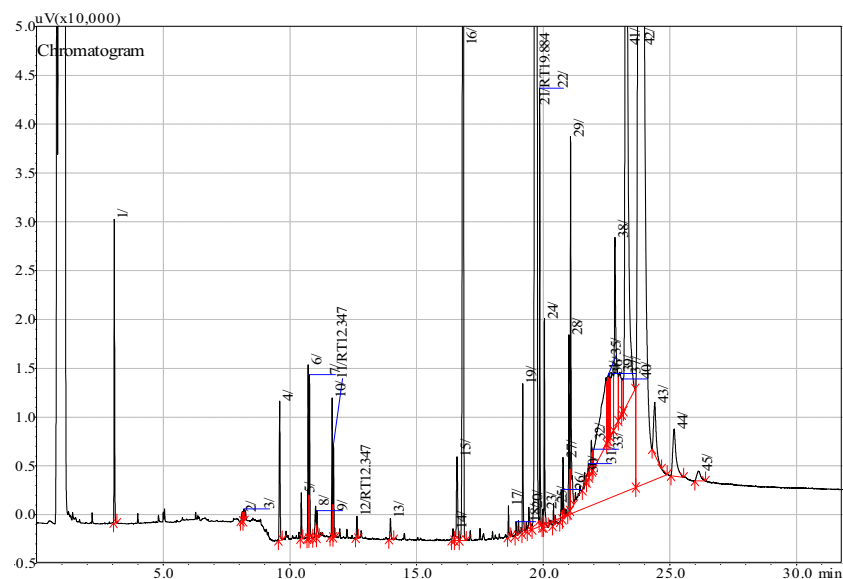
ภาพผนวกที่ ค7 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



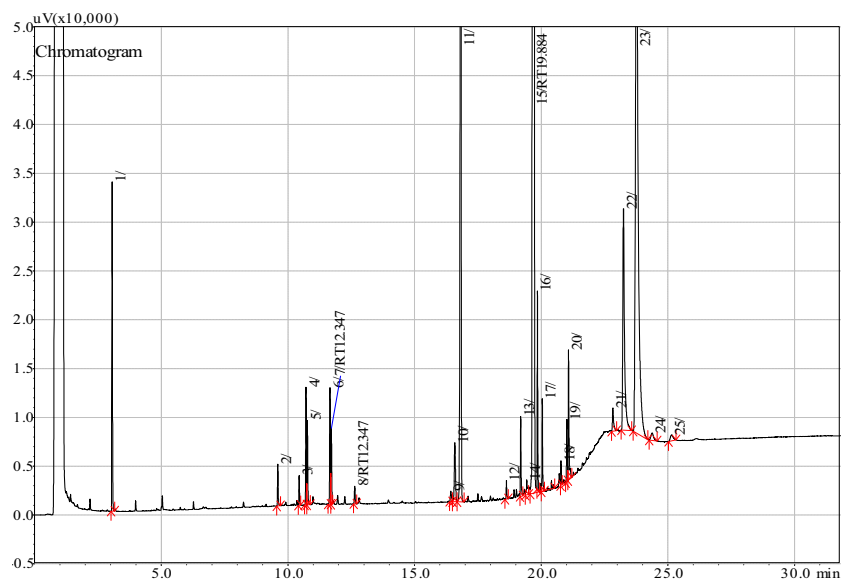
ภาพผนวกที่ ค8 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



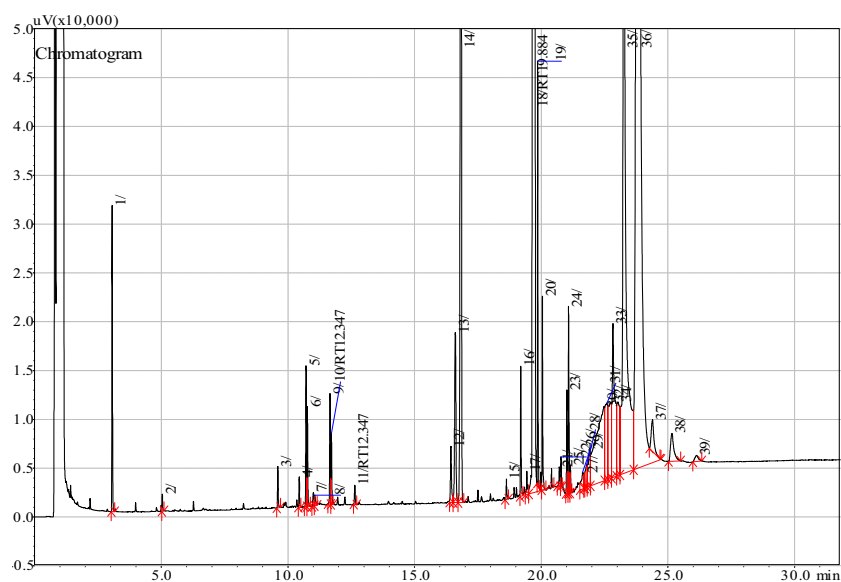
ภาพผนวกที่ ค9 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



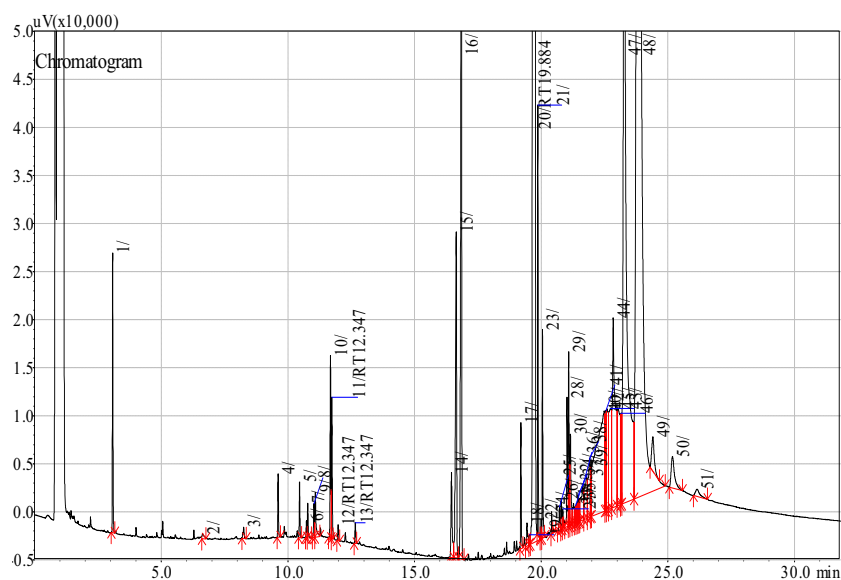
ภาพผนวกที่ ค10 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



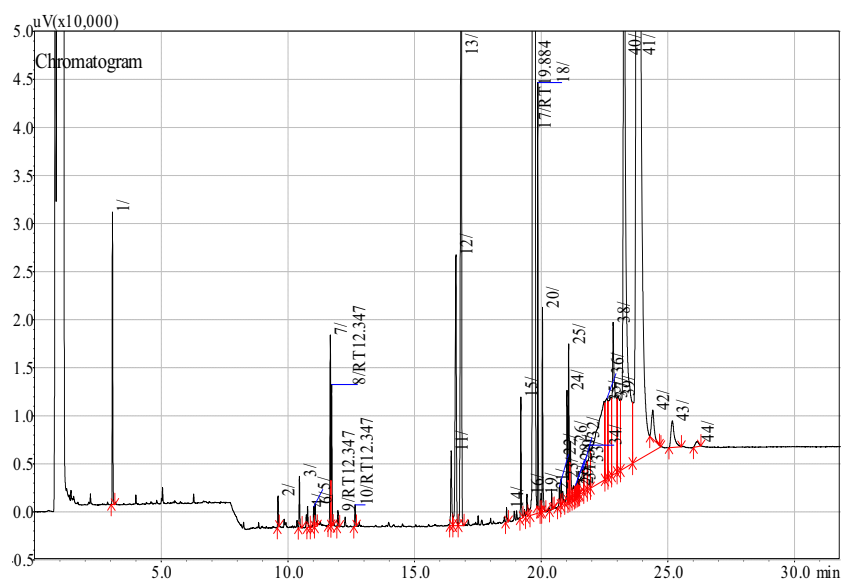
ภาพผนวกที่ ค11 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



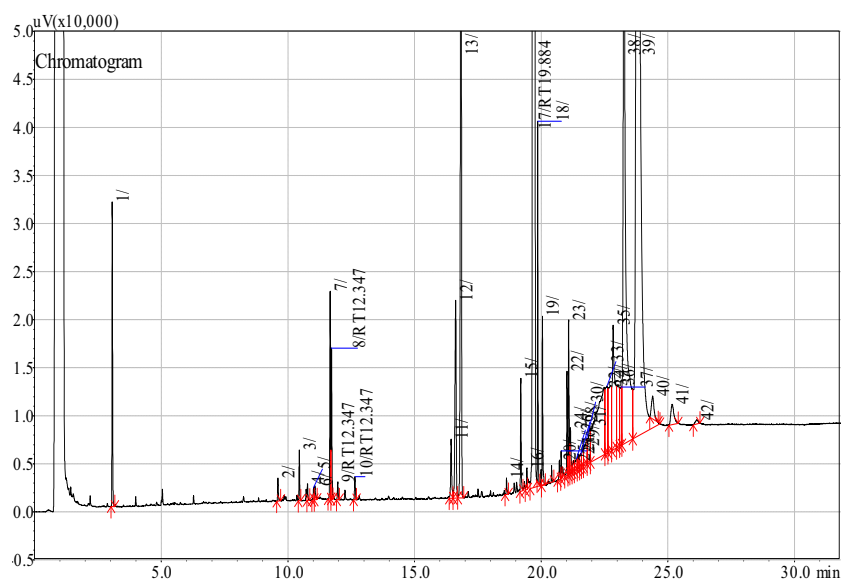
ภาพผนวกที่ ค12 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



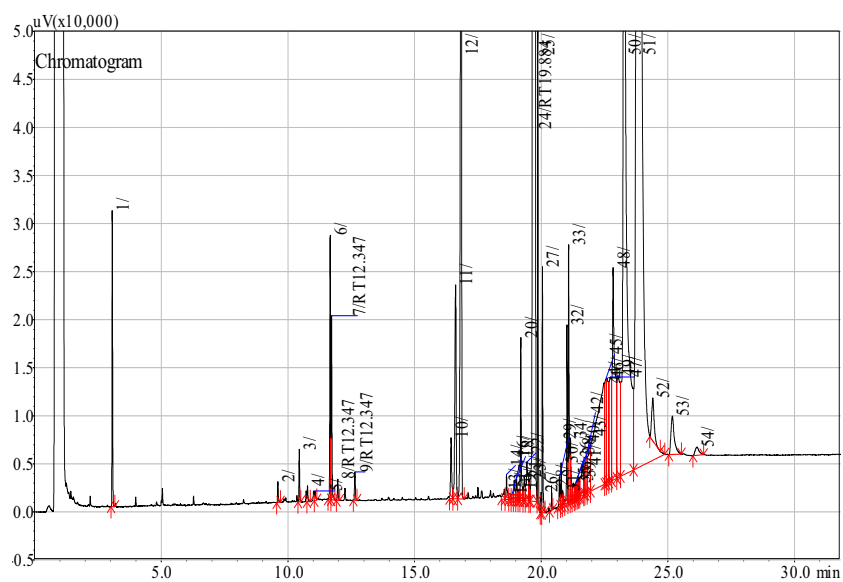
ภาพผนวกที่ ค13 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อ เมทานอลที่ 1:30 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



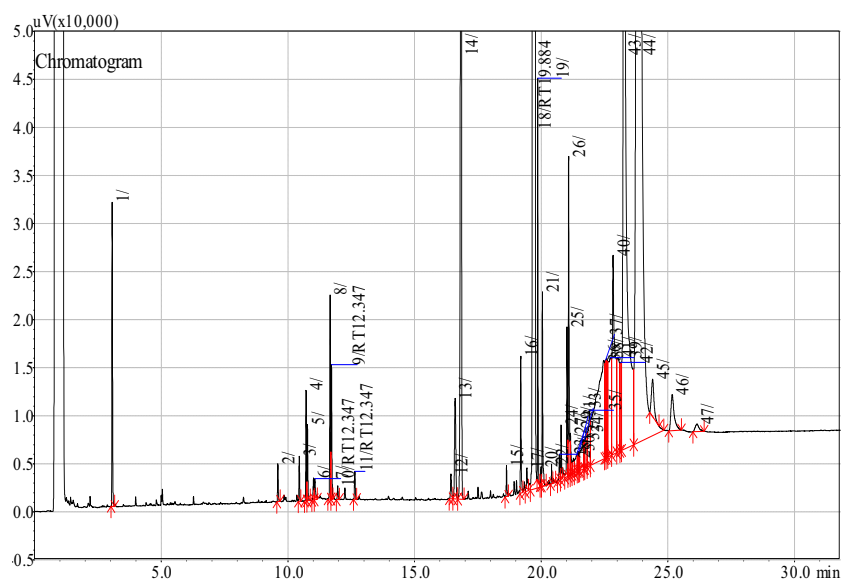
ภาพผนวกที่ ค14 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อ เมทานอลที่ 1:20 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



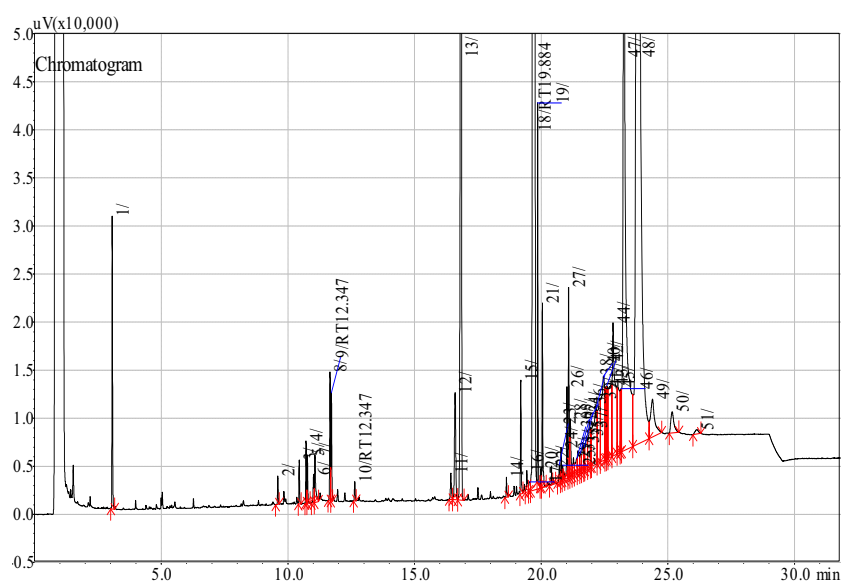
ภาพผนวกที่ ค15 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อ เมทานอลที่ 1:10 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



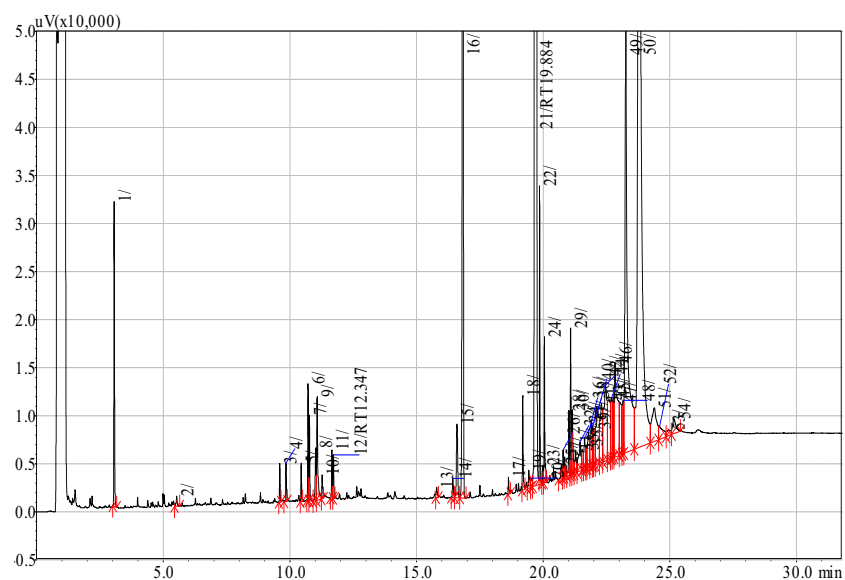
ภาพผนวกที่ ค16 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อ เมทานอลที่ 1:6 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



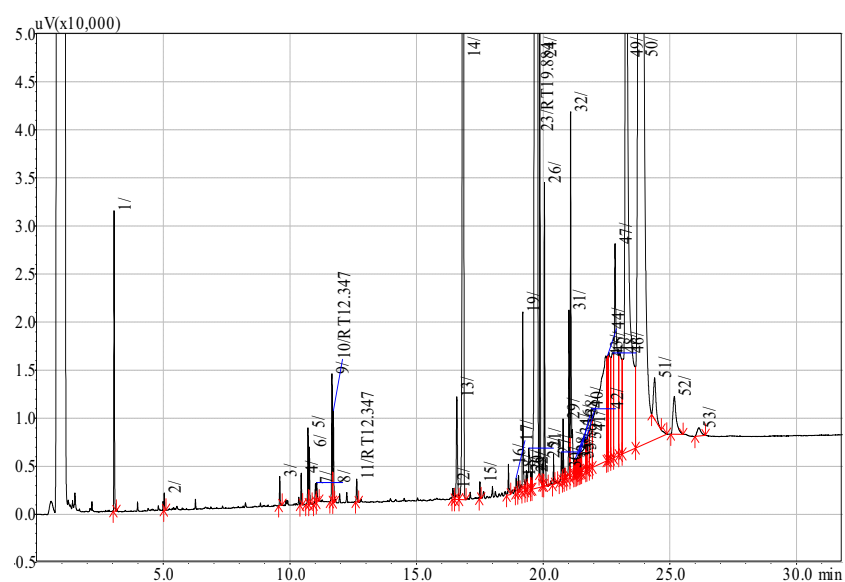
ภาพผนวกที่ ค17 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:30 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



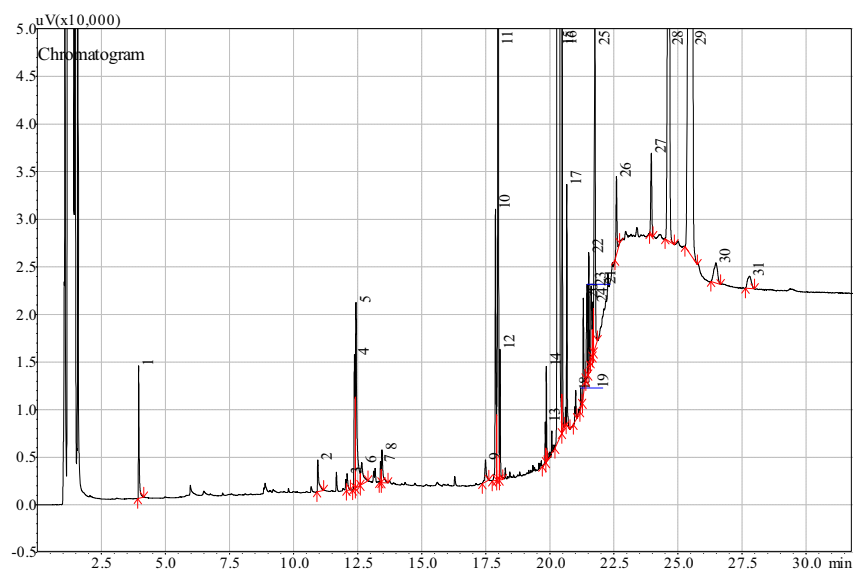
ภาพผนวกที่ ค18 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:20 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



ภาพผนวกที่ ค19 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:10 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



ภาพผนวกที่ ค20 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมล ระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:6 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส



ภาพผนวกที่ ค21 ภาพแสดงโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อ เมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ในรูปแบบ การที่ทำการผสมเมทานอลเข้ากับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในปั๊มเพิ่มความดัน

ภาคผนวก ง
องค์ประกอบต่าง ๆ ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง

องค์ประกอบต่าง ๆ ในผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองมาวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีจะพบว่า ปริมาณองค์ประกอบต่าง ๆ อันได้แก่ เมทิลเอสเทอร์ โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ ในผลิตภัณฑ์จะเป็นดังนี้

ตารางผนวกที่ 1 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	1.53
โมโนกลีเซอไรด์	7.91
ไดกลีเซอไรด์	7.12
ไตรกลีเซอไรด์	83.44

ตารางผนวกที่ 2 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	10.10
โมโนกลีเซอไรด์	35.17
ไดกลีเซอไรด์	7.64
ไตรกลีเซอไรด์	47.09

ตารางผนวกที่ 3 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	12.41
โมนอกลิเซอไรด์	4.87
ไดกลีเซอไรด์	6.49
ไตรกลีเซอไรด์	76.23

ตารางผนวกที่ 4 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	14.64
โมนอกลิเซอไรด์	37.32
ไดกลีเซอไรด์	7.80
ไตรกลีเซอไรด์	40.24

ตารางผนวกที่ 5 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดย น้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง น้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	10.14
โมนอกลิเซอไรด์	41.14
ไดกลีเซอไรด์	8.29
ไตรกลีเซอไรด์	40.43

ตารางผนวกที่ 6 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดย น้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง น้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	1.77
โมนอกลิเซอไรด์	8.32
ไดกลีเซอไรด์	7.71
ไตรกลีเซอไรด์	82.20

ตารางผนวกที่ 7 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	9.71
โมนอกลิเซอไรด์	46.69
ไดกลีเซอไรด์	7.36
ไตรกลีเซอไรด์	36.24

ตารางผนวกที่ 8 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	12.92
โมนอกลิเซอไรด์	37.88
ไดกลีเซอไรด์	9.49
ไตรกลีเซอไรด์	39.71

ตารางผนวกที่ 9 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	2.91
โมนอกลิเซอไรด์	10.51
ไดกลีเซอไรด์	6.87
ไตรกลีเซอไรด์	79.71

ตารางผนวกที่ 10 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	3.62
โมนอกลิเซอไรด์	7.81
ไดกลีเซอไรด์	4.95
ไตรกลีเซอไรด์	83.62

ตารางผนวกที่ 11 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	10.18
โมนอกลิเซอไรด์	25.94
ไดกลีเซอไรด์	5.86
ไตรกลีเซอไรด์	58.02

ตารางผนวกที่ 12 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	3.21
โมนอกลิเซอไรด์	12.87
ไดกลีเซอไรด์	5.47
ไตรกลีเซอไรด์	78.45

ตารางผนวกที่ 13 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:30 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	3.34
โมนอกลิเซอไรด์	9.27
ไดกลีเซอไรด์	8.47
ไตรกลีเซอไรด์	78.92

ตารางผนวกที่ 14 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:20 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	3.34
โมนอกลิเซอไรด์	11.70
ไดกลีเซอไรด์	7.31
ไตรกลีเซอไรด์	77.65

ตารางผนวกที่ 15 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:10 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	4.20
โมนอกลิเซอไรด์	12.90
ไดกลีเซอไรด์	6.83
ไตรกลีเซอไรด์	76.07

ตารางผนวกที่ 16 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:6 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	2.70
โมนอกลิเซอไรด์	9.04
ไดกลีเซอไรด์	8.53
ไตรกลีเซอไรด์	79.73

ตารางผนวกที่ 17 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:30 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	3.41
โมนอกลิเซอไรด์	9.09
ไดกลีเซอไรด์	7.44
ไตรกลีเซอไรด์	80.06

ตารางผนวกที่ 18 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:20 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	3.93
โมนอกลิเซอไรด์	13.88
ไดกลีเซอไรด์	9.54
ไตรกลีเซอไรด์	72.65

ตารางผนวกที่ 19 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:10 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	6.85
โมนอกลิเซอไรด์	16.00
ไดกลีเซอไรด์	13.22
ไตรกลีเซอไรด์	63.93

ตารางผนวกที่ 20 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:6 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	2.08
โมนอกลิเซอไรด์	11.12
ไดกลีเซอไรด์	8.53
ไตรกลีเซอไรด์	78.27

ภาพผนวกที่ 21 องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์จากการทดลองที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ในรูปแบบการที่ทำการผสมเมทานอลเข้ากับคาร์บอนไดออกไซด์ภายในปั๊มเพิ่มความดัน

องค์ประกอบที่พบในผลิตภัณฑ์	ร้อยละ
เมทิลเอสเทอร์	21.81
โมนอกลิเซอไรด์	41.35
ไดกลีเซอไรด์	7.94
ไตรกลีเซอไรด์	28.90

ภาคผนวก จ

บทความนำเสนอในการประชุมวิชาการวิศวกรรมเคมีและเคมีประยุกต์แห่งประเทศไทย
ครั้งที่ 15

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวันโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง

Biodiesel Production from Sunflower Oil in a Supercritical Carbon Dioxide Medium

ชินนัท สินประเสริฐโชค* มานพ เจริญไชยตระกูล* และเพ็ญจิตร ศรีนพคุณ

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ กรุงเทพมหานคร

บทคัดย่อ

ไบโอดีเซลเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์กับแอลกอฮอล์ การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ข้อดีของการผลิตแบบนี้จะช่วยเพิ่มปริมาณไบโอดีเซลให้มากขึ้น แต่ก็มีข้อเสียคือต้องใช้อุณหภูมิที่สูงเพื่อให้แอลกอฮอล์ที่อยู่ในสภาวะปกติเปลี่ยนเป็นสภาวะเหนือจุดวิกฤต ด้วยเหตุดังกล่าวงานวิจัยนี้จึงทำการปรับปรุงการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวันและเมทานอลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าปริมาณไบโอดีเซลจะสูงขึ้นเมื่อเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและจะมีปริมาณสูงที่สุดเท่ากับ 12.40 % เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1 : 42 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียสและความดัน 150 บาร์ ส่วนการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นด่างลงไปในการทดลองไม่ทำให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลที่แตกต่างจากการทดลองที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา

คำสำคัญ: ไบโอดีเซล คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤต น้ำมันทานตะวัน

1. บทนำ

น้ำมันเชื้อเพลิงได้กลายเป็นปัจจัยหลักในการดำรงชีวิตของมนุษย์ทั่วโลกในปัจจุบัน นั่นเป็นเพราะน้ำมันได้ถูกนำมาใช้เพื่อประกอบกิจกรรมในด้านต่างๆ อย่างมากมายจากการที่มีปริมาณอยู่อย่างจำกัดแต่ความต้องการใช้กลับเพิ่มสูงขึ้น ทำให้น้ำมันอยู่ในสภาวะที่เริ่มขาดแคลน ด้วยเหตุนี้จึงทำให้เกิดการคิดค้นสิ่งที่สามารถใช้ทดแทนน้ำมันขึ้น

ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนชนิดหนึ่งที่นำมาใช้เพื่อแก้ปัญหา โดยทั่วไปแล้วไบโอดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันหรือไขมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์กับแอลกอฮอล์ โดยกรรมวิธีในการผลิตนั้นจะแบ่งออกเป็น 2 แบบคือ แบบที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยากับแบบที่ไม่ต้องเติมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยในแบบแรก กรด เบส หรือ เอนไซม์จะถูกใช้เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ส่วนการผลิตที่ไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นการผลิตโดยใช้แอลกอฮอล์ที่อยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤตในการทำปฏิกิริยา ข้อดีของการผลิตในแบบนี้จะมีมากกว่าการผลิตในแบบทั่วไป กล่าวคือ ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีปริมาณไบโอดีเซลที่มากกว่าและจะใช้เวลาน้อยในการทำปฏิกิริยาให้สมบูรณ์ เป็นต้น แต่ด้วยการผลิตแบบนี้จำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและความดันที่ค่อนข้างสูงเพื่อที่จะทำให้แอลกอฮอล์ที่อยู่ในสภาวะปกติเปลี่ยนไปอยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤต ซึ่งอาจจะทำให้วิธีการผลิตแบบนี้พัฒนาไปสู่การผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมได้ลำบาก

จากเหตุผลดังกล่าว งานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะปรับปรุงวิธีการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ของไหลที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตให้มีอุณหภูมิและความดันในการทำปฏิกิริยาที่ต่ำลง โดยนำคาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตมาผสมเข้ากับแอลกอฮอล์เพื่อทำให้อุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาลดต่ำลง งานวิจัยนี้จะเน้นในการศึกษาหาสภาวะที่

* Corresponding author. E-mail address: fengmnc@ku.ac.th

เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันทานตะวัน โดยทำการศึกษาปัจจัยที่ส่งผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ นั่นคือ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอล นอกจากนี้ยังทำการเปรียบเทียบผลที่ได้กับการทดลองที่มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา

2. อุปกรณ์และสารเคมี

น้ำมันทานตะวันดิบ (บริษัทนากรผลิตภัณฑ์น้ำมันพืช) เมทานอล (ความบริสุทธิ์ 99.8% จากบริษัท ITALMAR) และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (High purity grade, บริษัท TIG) จะถูกนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซล ในบางการทดลองโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (บริษัท Asia Pacific Specially Chemical Limited) จะถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและโซเดียมซัลเฟต (บริษัท MERCK) ใช้เพื่อกำจัดน้ำที่หลงเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์

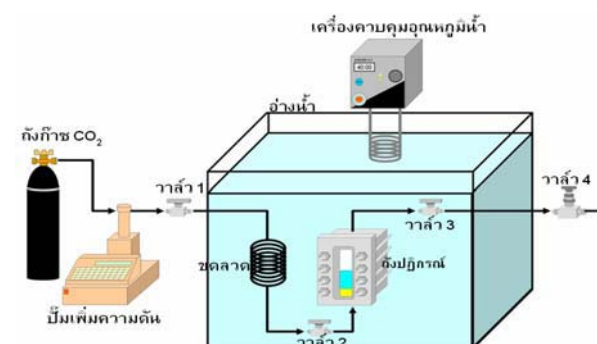
สำหรับในขั้นตอนของการทดลอง ถึงปฏิกรณ์สเตนเลสตีล (Jerguson sight gauge, model 13-R-32) บั๊มเพิ่มความดัน (ISCO 260D) อ่างน้ำ (Perspex water bath) และเครื่องควบคุมอุณหภูมิ (Polystat cc1) จะถูกใช้เป็นอุปกรณ์ในการทดลองของงานวิจัยนี้

ส่วนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองจะถูกนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีรุ่น GC-2010 ของบริษัท SHIMADZU ที่ประกอบไปด้วย capillary column รุ่น DB-5ht (ความยาว 15 เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 มิลลิเมตร) ของบริษัท J&W และ FID detector เพื่อหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

3. วิธีการทดลอง

1. เตรียมน้ำมันทานตะวันดิบ 20 กรัมและเมทานอลในปริมาณที่ได้คำนวณตามอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันกับเมทานอลของแต่ละการทดลอง ถ้าในการทดลองต้องมีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ลงไป ให้ทำการผสมกับเมทานอลจนละลายเข้ากันด้วยเครื่องกวนแม่เหล็ก
2. นำสารตั้งต้นทั้งหมดใส่ลงในถังปฏิกรณ์ที่เตรียมไว้ จากนั้นทำการประกอบถังปฏิกรณ์เข้ากับอุปกรณ์ส่วนอื่นๆ ดังรูปที่ 1 เมื่อประกอบอุปกรณ์เข้าด้วยกันแล้วทำการเตรียมน้ำในอ่างให้มีอุณหภูมิเท่ากับ 40 องศาเซลเซียสโดยใช้เครื่องควบคุมอุณหภูมิ

3. เปิดวาล์วตัวที่ 1 และ 2 เพื่อให้คาร์บอนไดออกไซด์เคลื่อนที่เข้าในระบบ โดยคาร์บอนไดออกไซด์จะเคลื่อนที่ผ่านขวดวัดและเข้าสู่ถังปฏิกรณ์ ซึ่งในขณะนั้นวาล์วตัวที่ 3 และ 4 จะทำการปิดอยู่
4. ทำการเพิ่มความดันในระบบด้วยบั๊มเพิ่มความดัน เมื่อในระบบมีความดันถึง 150 บาร์แล้ว ทำการปิดวาล์วตัวที่ 1 และ 2
5. เมื่อครบเวลาที่กำหนดไว้ ทำการเปิดวาล์วตัวที่ 3 และ 4 เพื่อลดความดันในระบบลงจนมีความดันเท่ากับความดันบรรยากาศ จากนั้นทำการเก็บผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลองที่อยู่ในถังปฏิกรณ์
6. นำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาล้างด้วยน้ำกลั่นเพื่อแยกเอาแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยา (ถ้ามี) ออก จากนั้นทำการกักน้ำส่วนเกินในผลิตภัณฑ์โดยใช้โซเดียมซัลเฟตประมาณ 0.2 กรัม กวนด้วยเครื่องกวนแม่เหล็กเป็นเวลา 5 นาที
7. เมื่อครบ 5 นาทีแล้วทำการกรองผลิตภัณฑ์ด้วยกระดาษกรองเบอร์ 4 เพื่อแยกเอาโซเดียมซัลเฟตออก นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ตามวิธีมาตรฐาน ASTM D6854 ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

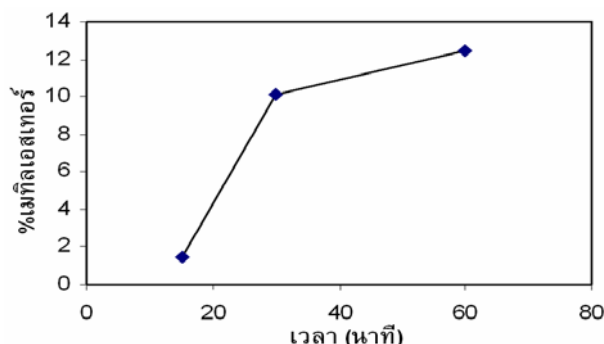


รูปที่ 1 ระบบการทดลองในการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง

4. ผลการทดลองและอภิปรายผล

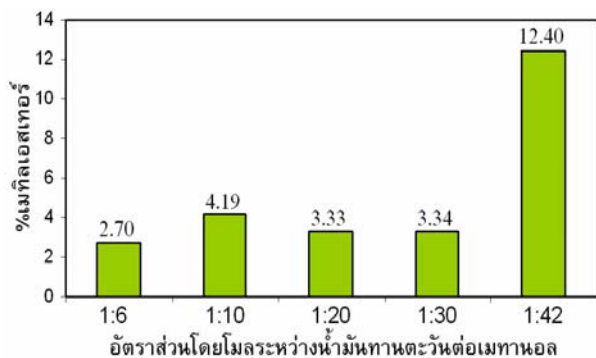
การทดลองผลิตไบโอดีเซลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สถานะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลางของงานวิจัยนี้ ได้ทำการศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่มีผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ ในการทดลองจะเลือกอุณหภูมิและความดันที่สูงกว่าจุดวิกฤตของคาร์บอนไดออกไซด์ (อุณหภูมิและความดันวิกฤตของ

คาร์บอนไดออกไซด์เท่ากับ 31°C และ 73.8 บาร์ ตามลำดับ) โดยในการทดลอง อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง น้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ให้อยู่ในช่วงระหว่าง 1:6 ถึง 1:42 และเวลาในการทำปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 15 ถึง 60 นาที



รูปที่ 2 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เปลี่ยนแปลงตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์ และอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42)

จากการทดลองพบว่า ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยปริมาณเมทิลเอสเทอร์จะน้อยในช่วงแรกแต่จะมีปริมาณเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็วและค่อยๆ ลดลงในช่วงสุดท้าย ดังรูปที่ 2

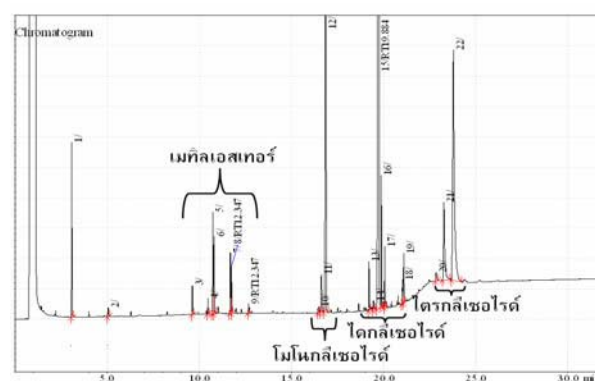


รูปที่ 3 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง น้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลต่างกัน (เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์)

ในรูปที่ 3 แสดงให้เห็นถึงปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลต่างกัน สำหรับอัตราส่วนโดยโมลที่ 1:42 จะมีเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์มากที่สุดถึง

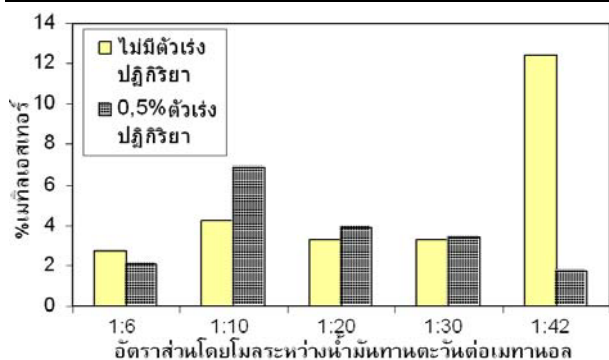
12.40 % ซึ่งผลดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัยของ Kusdiana และ Saka (2001) ในขณะที่อัตราส่วนโดยโมลที่ 1:6 จะมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์น้อยที่สุด

ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่า อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง น้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่สูงๆ จะมีผลดีต่อการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีการใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง ซึ่งสาเหตุอาจมาจากการที่เมทานอลและน้ำมันทานตะวันมีบริเวณที่สัมผัสกันเพิ่มขึ้น ส่วนการที่มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ค่อนข้างน้อยอาจมาจากการทำปฏิกิริยาที่ยังไม่สมบูรณ์ ทั้งนี้สังเกตได้จากโครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ในรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่าในผลิตภัณฑ์ยังมีปริมาณของโมโน ไดและไตรกลีเซอไรด์อยู่ค่อนข้างมาก



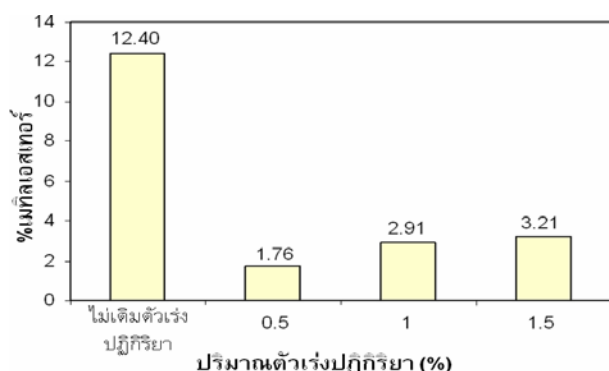
รูปที่ 4 โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลาง

จากการทดลองในข้างต้นพบว่า ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้มีปริมาณที่ค่อนข้างน้อย เพื่อเป็นการปรับปรุงจึงทำการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่จะช่วยให้ผลิตภัณฑ์มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้น โดยทำการใส่โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ในปริมาณ 0.5 % โดยน้ำหนักน้ำมันลงไปใน การทดลอง ซึ่งชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็นชนิดที่ทำให้มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์สูงสุด ตามงานวิจัยของ Sukhawanit (2004) ซึ่งพบว่า เมื่อใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์สูงกว่าการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH₃) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 5 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลต่างกัน (เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส ความดัน 150 บาร์)

จากรูปที่ 5 ผลจากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีปริมาณที่ไม่แตกต่างจากการทดลองที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นงานวิจัยจึงได้ทำการเปลี่ยนแปลงปริมาณโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทดลองให้มีปริมาณที่เพิ่มสูงขึ้นคือเป็น 1 และ 1.5 % โดยน้ำหนักน้ำมัน ผลปรากฏว่า เมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้นเล็กน้อยและเมื่อเปรียบเทียบกับผลการทดลองที่ไม่ได้มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นได้ว่าเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการทดลองที่ไม่ได้มีการเติมตัวเร่งปฏิกิริยากลับมีปริมาณที่สูงกว่า ดังแสดงในรูปที่ 6



รูปที่ 6 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการเติมตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณต่างกัน (เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลเท่ากับ 1:42 อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส และความดัน 150 บาร์)

นอกจากนี้ผลการทดลองที่เกิดขึ้นในรูปที่ 6 ไม่สอดคล้องกับงานวิจัยของ Sukhawanit (2004) ที่พบว่าการใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณ 1 % โดย

น้ำหนักน้ำมันเติมลงไปในการทดลอง จะทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงกว่าการทดลองที่เติมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในปริมาณอื่นๆ

5. สรุปผลการทดลอง

ไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากน้ำมันทานตะวันและเมทานอลโดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตเป็นตัวกลางในการเกิดปฏิกิริยา ผลการทดลองพบว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณเพิ่มขึ้นตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาและมีปริมาณสูงสุดคือ 12.40 % เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันทานตะวันต่อเมทานอลที่ 1:42 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที ความดัน 150 บาร์และอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส นอกจากนี้พบว่า การเติมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นต่างในการผลิตวิธีนี้ไม่ส่งผลให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้น

6. กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณ สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) และโครงการพัฒนานักนิสิตและวิจัยด้านวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ที่ให้ทุนสนับสนุนและส่งเสริมการทำวิทยานิพนธ์

เอกสารอ้างอิง

1. Demirbaş, A. (2002), *Biodiesel fuels from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol*, Energy Conversion and Management, (43), 2349-2356.
2. Kusdiana, D., Saka, S. (2001), *Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol*, Fuel, (80), 693-698.
3. Sukhawanit, C. (2004), *Biodiesel production from crude sunflower oil and properties improvement by winterization process*, M.D. thesis, Kasetsart University, Bangkok.

Manuscript Number: SUPFLU-D-08-00109

Title: Extraction of Andrographolide from Andrographis Paniculatanees Using Gas Anti-Solvent (GAS) Process

Article Type: Regular Paper

Keywords: Dense gas, GAS, Andrographolide, Carbon dioxide

Corresponding Author: Dr. Manop Charoenchaitrakool, Ph.D

Corresponding Author's Institution: Kasetsart University

First Author: Manop Charoenchaitrakool, Asst.Prof. Dr.

Order of Authors: Manop Charoenchaitrakool, Asst.Prof. Dr.; Wuttichai Trisilanun; Penjit Srinopakhun

Abstract: Recently, dense gases have been utilized as anti-solvents for particle formation applications. This well known technique is called Gas Anti-Solvent (GAS) process. The major advantages of dense gas anti-solvent processing are the ability to produce micron-sized particles at mild operating temperature, the obtained products containing low solvent residue, and no need for additional solvent removal steps. Thus, this technique is suitable for food and pharmaceutical processing. In this research, the GAS technique was employed to extract andrographolide, which is the active ingredient found in Andrographis Paniculatanees, using carbon dioxide as an anti-solvent. The effects of temperature, flow rate and solvent type on the extraction recovery, particle size and morphology were investigated in this study. The experiments were conducted at the temperature ranging from 25-45 oC, carbon dioxide flow rate of 1-15 ml/min, and various types of organic solvents (methanol, ethanol, acetone and N, N-dimethylformamide). The extracted product was analyzed using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The highest extraction yield was found to be 1.24 mg andrographolide per 100 g of A. paniculata when using acetone as a solvent, carbon dioxide flow rate of 5 ml/min and the operating temperature of 35 oC. It was also found that no significant change in size or morphology of the precipitates was observed when changing temperature, carbon dioxide flow rate and organic solvents.

22nd June 2008,

Dear Sir/Madam,

I would like to submit a paper entitled, “Extraction of Andrographolide from Andrographis Paniculatanees Using Gas Anti-Solvent (GAS) Process” by Manop Charoenchaitrakool, Wuttichai Trisilanun and Penjit Srinopakhun. I certify that the work being submitted is original and is not being submitted elsewhere for publication.

Best regards,

Manop Charoenchaitrakool

Extraction of Andrographolide from *Andrographis paniculata* Using Gas Anti-Solvent (GAS) Process

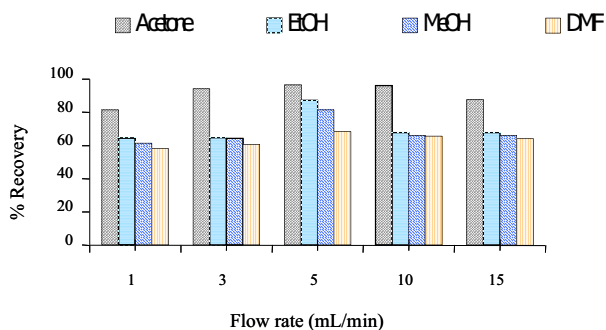
Manop Charoenchaitrakool*, Wuttichai Trisilanun and Penjit Srinopakhun

*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University,
Bangkok 10900 Thailand.*

Tel.: 66-2-942 8555 ext. 1216; Fax: 66-2-561 4621; Email: manop.c@ku.ac.th

Abstract

The highest extraction yield was found to be 1.24 mg andrographolide per 100 g of *A. paniculata* when using acetone as a solvent, carbon dioxide flow rate of 5 ml/min and the operating temperature of 35 °C. It was also found that no significant change in size or morphology of the precipitates was observed when changing temperature, carbon dioxide flow rate and organic solvents.



**Extraction of Andrographolide from Andrographis Paniculatanees Using
Gas Anti-Solvent (GAS) Process**

Manop Charoenchaitrakool*, Wuttichai Trisilanun and Penjit Srinopakhun
*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University,
Bangkok 10900 Thailand.*
Tel.: 66-2-942 8555 ext. 1216; Fax: 66-2-561 4621; Email: manop.c@ku.ac.th

Abstract

Recently, dense gases have been utilized as anti-solvents for particle formation applications. This well known technique is called Gas Anti-Solvent (GAS) process. The major advantages of dense gas anti-solvent processing are the ability to produce micron-sized particles at mild operating temperature, the obtained products containing low solvent residue, and no need for additional solvent removal steps. Thus, this technique is suitable for food and pharmaceutical processing. In this research, the GAS technique was employed to extract andrographolide, which is the active ingredient found in *Andrographis Paniculatanees*, using carbon dioxide as an anti-solvent. The effects of temperature, flow rate and solvent type on the extraction recovery, particle size and morphology were investigated in this study. The experiments were conducted at the temperature ranging from 25-45 °C, carbon dioxide flow rate of 1-15 ml/min, and various types of organic solvents (methanol, ethanol, acetone and N, N-dimethylformamide). The extracted product was analyzed using High Performance Liquid Chromatography (HPLC). The highest extraction yield was found to be 1.24 mg andrographolide per 100 g of *A. paniculata* when using acetone as a solvent, carbon dioxide flow rate of 5 ml/min and the operating temperature of 35 °C. It was also found

that no significant change in size or morphology of the precipitates was observed when changing temperature, carbon dioxide flow rate and organic solvents.

Keywords: Dense gas, GAS, Andrographolide, Carbon dioxide

1.Introduction

The use of dense gases in the area of extraction has been well documented over the last few decades. The adjustable solvent strength and gas-like transport properties make dense gases efficient solvents for the extraction process. In addition, the increased scrutiny of industrial solvents by governments and awareness of pollution control have motivated the use of dense gases as extracting agents for food, beverages and spices [1]. Recently, the application of dense gas has also been extended to the area of Gas-Anti-Solvent (GAS) process. In dense gas anti-solvent processes, the solid of interest, which should have a relatively low solubility in the dense gas, is dissolved in an organic solvent. The solution is then expanded by contacting with the dense gas. The solvating power of the solvent phase decreases upon expansion since the dense gas is partially or completely miscible with the solvent. At a critical expanded volume, the solution becomes saturated. Further expansions or higher anti-solvent concentrations make the liquid phase become supersaturated, therefore the solute precipitates out of the solution, often as fine and uniform particles. The product can be separated from the solvent/anti-solvent mixture by further washing with fresh anti-solvent across a collection device such as a filter. The washing step is not only required for preventing re-dissolution of the solute into the solvent, but also for removing the residual organic solvent from the product [2-7].

Andrographis paniculata is a famous Chinese medicine containing a variety of bioactive ingredients such as andrographolide, neo-andrographolide and deoxyandrographolide. The amount of Andrographolide in the *Andrographis paniculata* was reported to be approximately 1.7 % by weight [8]. Andrographolide can be used for anti-inflammatory, anti-microbial, anti-platelet aggregation and anti-HIV activities [9]. The molecular structure of andrographolide is shown in Figure 1. To account for the effect of andrographolide, it is required to take a large amount of *A. paniculata* daily. For example, for the treatment of fever, sore throat and diarrhea it is necessary to take 5-10 capsules of ground *A. paniculata* per dose and 3-4 times a day. Therefore, it would be beneficial to extract the active bioactive ingredients and use it as a concentrated medicine.

Kumoro and Hasan [10] reported that the best extraction condition of andrographolide from the ground dried leaves of *A. paniculata* was obtained when using supercritical carbon dioxide at 10 MPa, 40 °C and a flow rate of 2 mL/min. The extraction yield was found to be 0.0174 g andrographolide per gram of andrographolide present in the *A. paniculata* leaves per hour of operation.

Ge and co-workers [11] found that in the supercritical carbon dioxide extraction of andrographolide from *A. paniculata* leaves the extraction rate and yield increased as the operating temperature and pressure increased. However, the andrographolide content in the extracts was very low. They also reported that the use of ethanol as co-solvent can enhance the extraction yield and the andrographolide content.

Due to the low solubility of andrographolide in supercritical carbon dioxide, it is not feasible to extract this active ingredient in a large scale. However, andrographolide can be easily dissolved in various organic solvents such as methanol, ethanol and acetone. Therefore, it is worthwhile to investigate the feasibility of Gas Anti-Solvent

(GAS) process for extraction of andrographolide from organic solvents. In this study, the effects of temperature, flow rate and solvent type on the extraction yield, particle size and morphology of andrographolide were investigated.

2. Materials and methods

2.1 Materials

Ground dried leaves of *A. paniculata* from Chao Krom Per, Thailand were used as received. Andrographolide (Aldrich, 98% purity) was used as a standard in the HPLC analysis. Methanol, ethanol, acetone and dimethylformamide (DMF) were purchased from Italmar (Thailand) Co., Ltd. (99.8% purity) and used as organic solvents. Carbon dioxide (high purity grade, TIG) was used as an anti-solvent. All chemicals and reagents were used without further purification.

2.2 Extraction of andrographolide using organic solvents

The extraction of andrographolide using organic solvents (ethanol, methanol, acetone and DMF) was carried out by dissolving 50 grams of ground dried leaves of *A. paniculata* into 100 mL of an organic solvent. The solution was then stirred by a magnetic stirrer at 600 rpm for 2 hour at room temperature. After that the extracted solution was filtered and analyzed for the andrographolide content using HPLC. The column used for analysis was Inertsil® ODS-3 (4.6×150 mm, 5 µm). The volume of injection was 20 µL. Methanol and water in the volume ratio of 60:40 was used as a mobile phase with the flow rate of 1.0 mL/min. The sample was detected using UV vis at the wave length of 254 nm. In order to find the maximum amount of andrographolide in the ground dried leaves of *A. paniculata*, the extraction process was repeated 5 times with the use of fresh solvent.

2.3 Extraction of andrographolide using the GAS Process

The schematic diagram of the GAS process is shown in Figure 2. Precipitation of andrographolide was conducted by charging the vessel (Jerguson sight gauge series no.32) with 4 mL of the solution extracted from part 2.2. The system temperature was controlled to within 0.1°C using a recirculation heater (Thermoline Unistat 130). Liquid CO₂ was fed to a syringe pump (ISCO model 260D) and delivered through a preheating coil, which was immersed in the water bath. The precipitation chamber was then brought to the desired pressure by passing CO₂ from the pump through a 0.5 µm filter from the bottom. The rate of pressurization was set at the desired flow rates (5, 10 and 15 mL/min). The pressure of the system was increased up to 90 bar in order to ensure a complete precipitation. Precipitated samples were then washed with CO₂ at 90 bar for approximately 100 mL of CO₂ to remove residual solvent. After washing, the system was depressurized and a sample was taken for analysis. The percentage recovery of andrographolide can be calculated using the following equation;

$$\%Recovery = \frac{\text{weight of andrographolide from the GAS process}}{\text{weight of andrographolide from organic solvent extraction}} \times 100$$

3. Results and discussion

In the study of andrographolide extraction using ethanol, the amount of extracted andrographolide was shown in Table 1. The total amount of andrographolide

in the sample was found to 1.15 g per 100 g of ground dried leaves. It was found that using extraction time of 2 hour is sufficient to extract this active ingredient from the sample since approximately 93.9% of the total andrographolide was extracted within the first 2 hour. Therefore, in the study of andrographolide extraction using other organic solvents, the extraction time of 2 hours was then applied. The amounts of extracted andrographolide using different organic solvents were shown in Table 2. It was found that DMF is the most efficient solvent to extract andrographolide. This could be due to that fact that the dipole moment and dielectric constant of DMF are higher compared to those of other organic solvents. As a result, DMF is a better solvent to dissolve the polar andrographolide. However, the maximum amount of andrographolide extracted in this study was lower than the report literature (1.7 g per 100 g of ground dried leaves). This could be attributed to the differences in the variety of the plant and extraction techniques [8].

The solutions of andrographolide in different organic solvents obtained from the above section were then used as starting materials in the GAS process. The effects of CO₂ flow rate, temperature and type of organic solvents on the percentage recovery were investigated.

Effect of carbon dioxide flow rate

The effect of carbon dioxide flow rate on the % recovery of andrographolide was studied using the flow rates of 1, 3, 5, 10 and 15 mL/min, respectively. The system temperature was maintained at 35 °C. Figure 3 shows the % recovery of andrographolide obtained from various organic solvents. It was found that as the flow rate of CO₂ decreased from 15 to 5 mL/min the % recovery was increased. This could

1 be due to that fact that a decrease in CO₂ flow rate resulted in a longer time for the
2 system to reach equilibrium. As a result, more andrographolide can be precipitated out
3 of the organic solvents. However, when decreasing the CO₂ flow rates from 5 to 3 and
4 1 mL/min respectively, a reduction in the % recovery was observed. This may be due
5 to the fact that using low CO₂ flow rate resulted in a slow solution expansion rate.
6
7 Therefore, low level of supersaturation was obtained and thus lower amounts of
8 andrographolide were precipitated out of the solution.
9

10
11
12
13
14
15
16
17 Similar results were obtained when the GAS experiments were carried out at 40
18 °C and 45 °C. As shown in Figures 4 and 5, the highest % recovery was achieved when
19 using the CO₂ flow rate of 5 mL/min.
20
21
22
23

24 An increase in the expansion rate is expected to have an effect on the particle
25 size. Due to the high levels of supersaturation generated by high expansion rates, rapid
26 rates of nucleation and little growth rate will result in small particles [12, 13]. In this
27 study, the effect of carbon dioxide flow rate on the shape and morphology of
28 andrographolide was studied. The particle size of the original andrographolide as
29 received from Aldrich was as high as 130 µm, as shown in Figure 6.1 (a). The
30 unprocessed particles are crystalline in structure with a broad size distribution.
31 Andrographolide particles precipitated by the GAS process at 35 °C using acetone as a
32 solvent with various CO₂ flow rates were shown in Figures 6.1(b-d). The SEM images
33 of processed particles reveal that particles were irregular in shape, aggregated and
34 bigger than the original materials. In addition, it was found that andrographolide
35 precipitated from the GAS process were not in a dry powder form, but they are sticky-
36 like materials. This could be due to the fact that other materials presented in the ground
37 dried leaves of *A. paniculata* were precipitated with the andrographolide at the same
38 time.
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

Effect of temperature

The effect of temperature on the % recovery was studied for the precipitation of andrographolide from organic solutions using the flow rate of CO₂ at 5 mL/min. The temperature of the system was varied from 25 °C to 45 °C. The % recovery of andrographolide at various temperatures was shown in Figure 7. It was found that as the temperature was increased from 25 °C to 35 °C, the % recovery of andrographolide precipitated from all of the organic solvents increased. As the temperature increased, the diffusivity of CO₂ in the organic solvents increased, hence a higher degree of supersaturation in the solution was obtained. As a result, higher amount of andrographolide was precipitated at 35 °C. However, when increasing the temperature from 35 °C to 45 °C, the % recovery of andrographolide was decreased. This could be due to the fact that at a specific pressure the density of CO₂ decreased as the temperature increased, therefore the CO₂ solubility in the organic solvents decreased. In addition, the solubility of andrographolide in the organic solvents increased as the temperature increased. Combining with these two effects, lower degree of supersaturation in the solution was obtained. As a result, lower % recovery of andrographolide was achieved at temperature higher than 35 °C.

Similar results were observed when the GAS experiments were carried out at the CO₂ flow rate of 10 and 15 mL/min. As shown in Figures 8 and 9, the highest % recovery was achieved when operating at 35 °C.

Effect of solvent

The effect of solvent on the % recovery was investigated. The solvents used in the study were methanol, ethanol, acetone and DMF. The precipitation process was performed in the temperature ranging from 25 – 45 °C and using the CO₂ flow rate in the range of 1 – 15 mL/min. It was found that at the same precipitation conditions, the obtained % recovery was highest when andrographolide was precipitated from acetone. As shown in Figure 10, the % recovery was in the order of acetone > ethanol > methanol > DMF. Since CO₂ can dissolve in acetone better than in other organic solvents, the supersaturation can be obtained more easily as CO₂ was slowly added to the acetone system. Figure 11 shows the amount of andrographolide precipitated from various organic solvents at different CO₂ flow rates. The highest amount of andrographolide precipitated was found to be 1.24 mg andrographolide per 100 g of *A. paniculata* when using acetone as a solvent. In addition, it was found that the amount of andrographolide precipitated from DMF was higher than that precipitated from ethanol and methanol. This was due to the fact that solubility of andrographolide in DMF was greater than that in ethanol and methanol (as shown in Table 2).

It was reported that solvent type has a dramatic effect on the morphology of precipitates produced from the GAS process. Various morphologies can be obtained as a result of the solvent-solute interaction [2, 12, 14]. In this study, the effect of solvent type on the morphology of andrographolide was also examined. The SEM images of particles precipitated by GAS from various organic solvents were illustrated in Figure 12. The precipitates obtained from all conditions were found to be larger than the unprocessed andrographolide. This could be attributed to the fact that more than one compound were precipitated with andrographolide.

4. Conclusion

In this paper, it demonstrated that it is practical to extract andrographolide from the ground dried leaves of *A. paniculata* with various organic solvents, followed by the precipitation by GAS. The extractions of andrographolide from various organic solvents were carried out at room temperature using a magnetic stirrer. The highest andrographolide extraction was found to be 1.48 g andrographolide per 100 g of ground dried leaves of *A. paniculata* when using DMF as a solvent with the extraction time of 2 hours. Precipitation of andrographolide from the organic solvents was then successfully performed by the GAS process using CO₂ as an anti-solvent. The highest extraction yield was found to be 1.24 mg andrographolide per 100 g of *A. paniculata* when using acetone as a solvent, carbon dioxide flow rate of 5 ml/min and the operating temperature of 35 °C.

Acknowledgement

The authors gratefully acknowledge the financial support of the Thailand Research Fund (TRF, Grant no. MRG4780086) and National Center of Excellence for Petroleum, Petrochemicals and Advanced Materials.

References

- [1] M. A. McHugh, V. J. Krukonis, Supercritical Fluid Extraction: Principles and Practice. Butterworths, Boston, 1986.
- [2] P. M. Gallagher, M. P. Coffey, V. J. Krukonis, N. Klasutis, Gas Antisolvent Recrystallization: New Process to Recrystallize Compounds Insoluble in SCF.

- In Supercritical Fluid Science and Technology; Jonhston, K. P., Penninger, J. M. L. (Eds.); ACS Symposium Series 406; American Chemical Society: Washington, DC, 1989; p334.
- [3] C. J. Chang, A. D. Randolph, Solvent Expansion and Solute Solubility Predictions in Gas-Expanded Liquids, *AIChE J.* 36 (1990) 939.
- [4] D. J. Dixon, K. P. Johnston, Molecular Thermodynamics of Solubilities in Gas-Antisolvent Crystallization. *AIChE J.* 37(10) (1991) 1441-1449.
- [5] S. D. Yeo, P. G. Debenedetti, M. Radosz, H. W. Schmidt, Supercritical Antisolvent Process for a Series of Substituted Para-Linked Aromatic Polyamides: Phase Equilibrium and Morphology Study. *Macromolecules* 26 (1993) 6207-6210.
- [6] S. D. Yeo, G. B. Lim, P. G. Debenedetti, H. Bernstein, Formation of Microparticulate Protein Powders Using a Supercritical Fluid Antisolvent. *Biotech. Bioeng.* 41 (1993) 341-346.
- [7] J. Bleich, B. W. Mueller, W. Wassmuss, Aerosol Solvent Extraction System – A New Microparticle Production Technique. *Int. J. Pharm.* 97 (1993) 111-117.
- [8] W. Trisilanun, M. Charoenchaitrakool, Extraction of Active Ingredients in *Andrographis paniculata* Using Gas Anti-Solvent Process (GAS), In the Proceedings of the 15th Thailand Chemical Engineering and Applied Chemistry Conference, Pattaya, Thailand, October 27-28, 2005
- [9] C. Calabrese, S. H. Berman, J. G. Babish, A phase I trial of andrographolide in HIV positive patients and normal volunteers. *Phytother. Res.* 14 (2000) 333-338.
- [10] A. C. Kumoro, M. Hasan, Supercritical carbon dioxide extraction of andrographolide from *Andrographis paniculata*: Effect of the solvent flow rate, pressure, and temperature. *Chin. J. Chem. Eng.* 15 (2007) 877-883.

- [11] F. H. Ge, X. X. Lin, X. F. Huan, Q. Shi, B. Liang, J. Li , G. Zhong, Study on extraction of active ingredients from *Andrographis paniculata* using the orthogonal experiment with supercritical carbon dioxide. . Chinese Med. Mater. 25 (2002) 101-102.
- [12] B. Warwick, F. Dehghani, N. R. Foster, J. R. Biffin, H. L. Regtop, Micronization of Copper Indomethacin Using Gas Antisolvent Processes. Ind. Eng. Chem. Res. 41 (2002) 1993-2004.
- [13] K. Chen, X. Zhang, J. Pan, W. Yin, Recrystallization of andrographolide using the supercritical fluid antisolvent process. J. Crystal Growth 274 (2005) 226-232.
- [14] R. Thiering, F. Dehghani, A. Dillow, N.R. Foster, The influence of operating conditions on the dense gas precipitation of model proteins, J. Chem. Technol. Biotechnol. 75 (1999) 1.

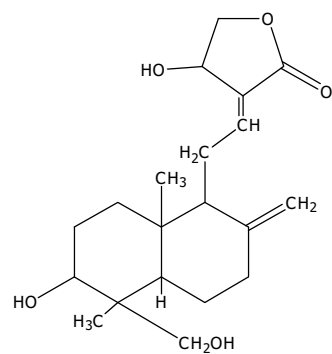


Figure 1. Molecular structure of andrographolide

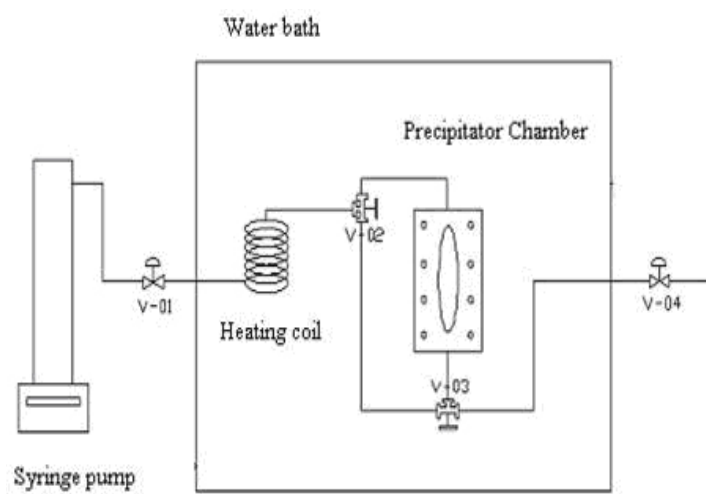


Figure 2. Schematic diagram of the experimental GAS apparatus.

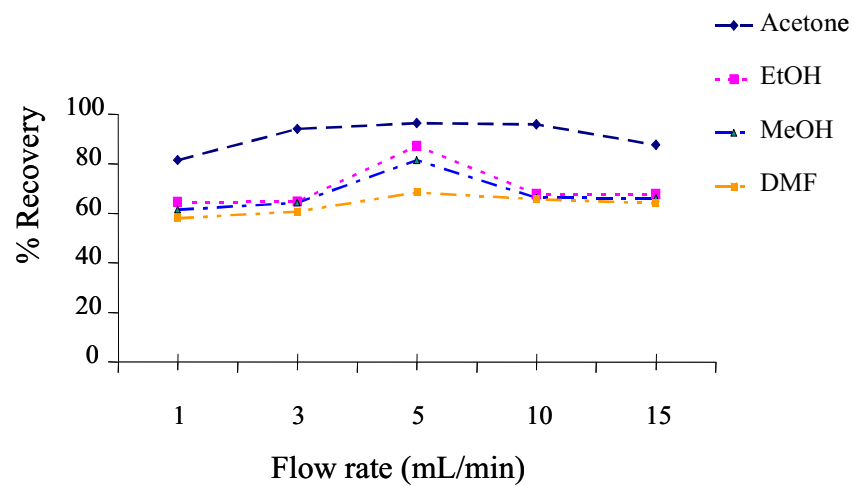


Figure 3. Effect of CO₂ flow rate on the % recovery at 35 °C

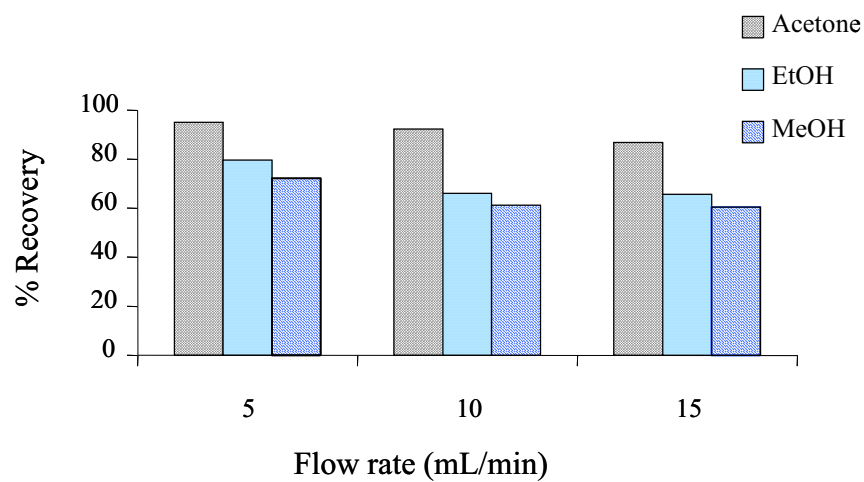


Figure 4. Effect of CO₂ flow rate on the % recovery at 40 °C

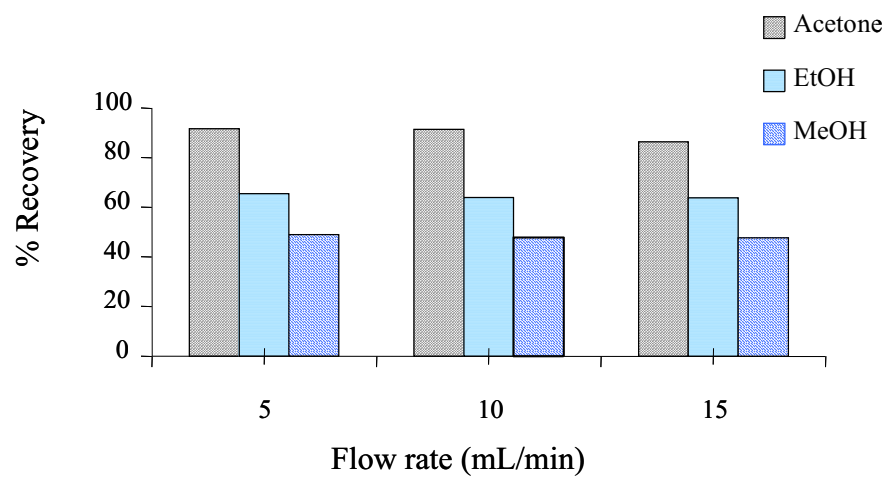


Figure 5. Effect of CO₂ flow rate on the % recovery at 45°C

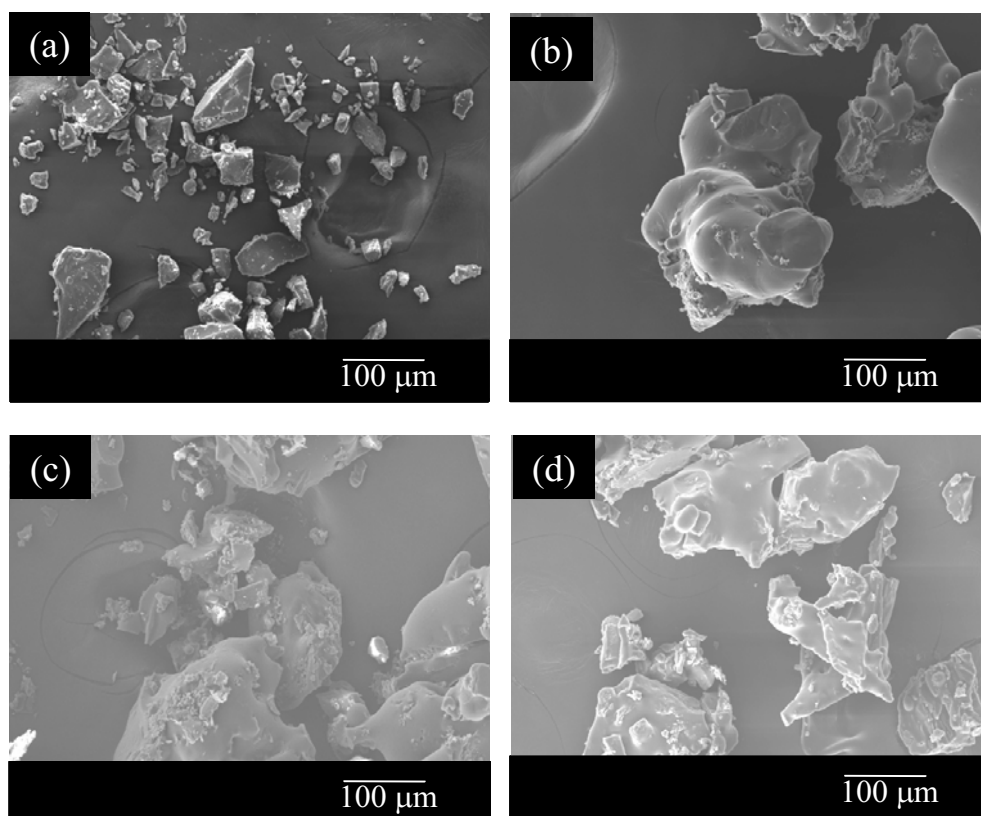


Figure 6. SEM micrographs of andrographolide (a) original material and the precipitates obtained by GAS at 35 °C from andrographolide solution in acetone with different CO₂ flow rates (b) 5 mL/min (c) 10 mL/min (d) 15 mL/min

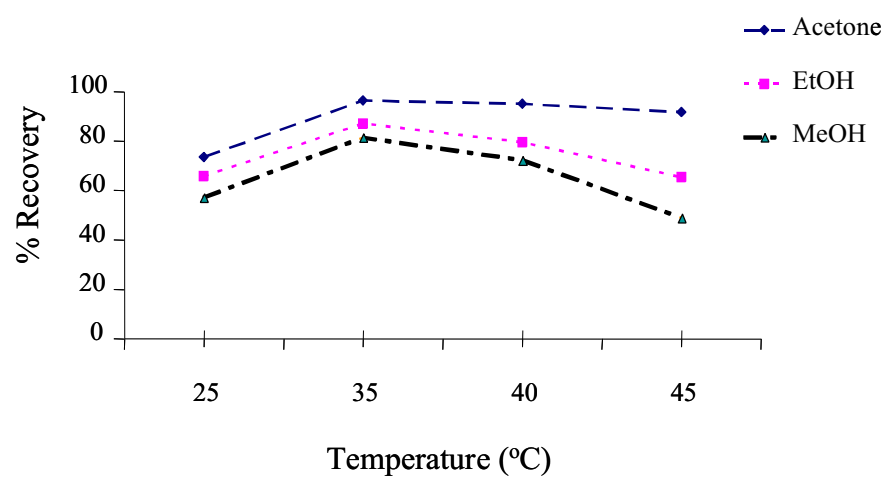


Figure 7. Effect of temperature on % recovery when using CO₂ flow rate of 5 mL/min

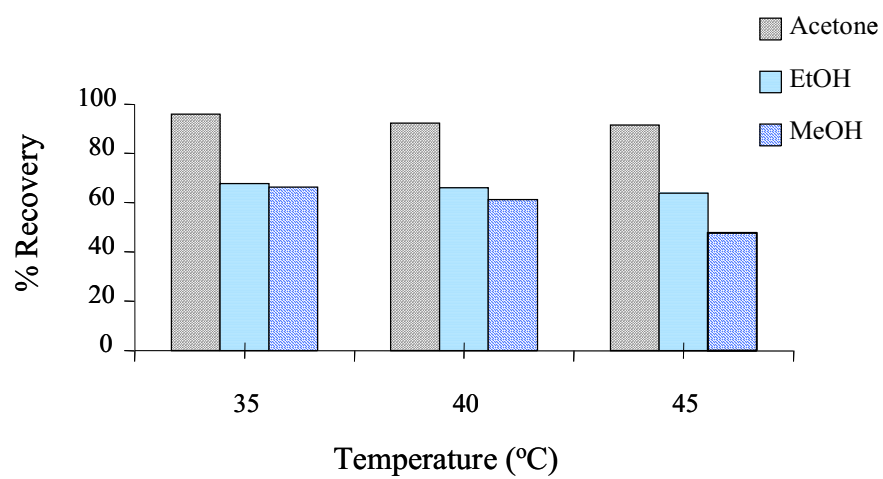


Figure 8. Effect of temperature on % recovery when using CO₂ flow rate of 10 mL/min

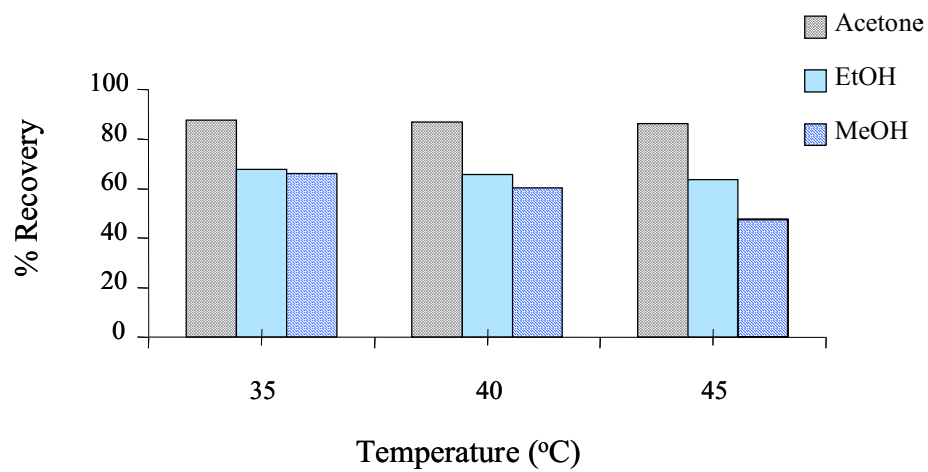


Figure 9. Effect of temperature on % recovery when using CO₂ flow rate of 15 mL/min

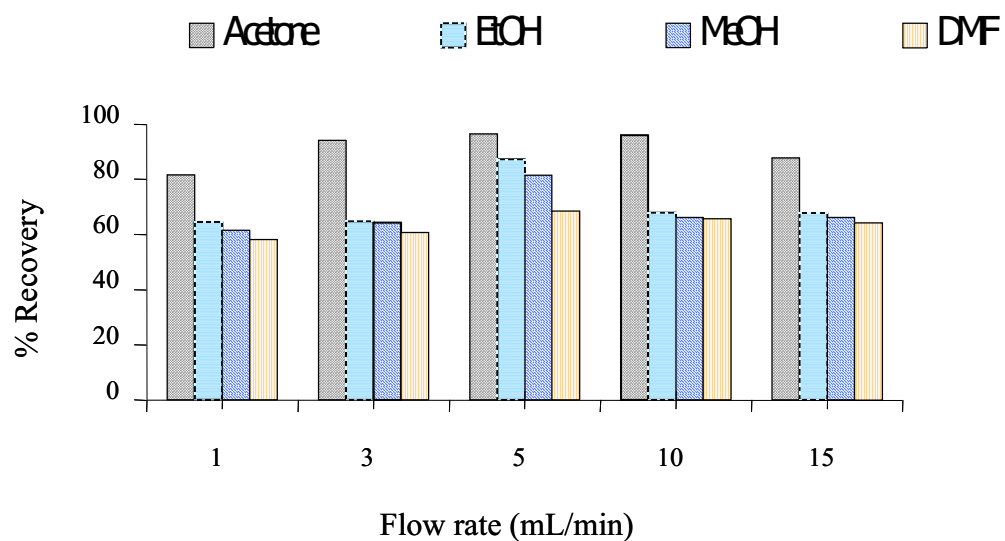


Figure 10. Effect of solvent on % recovery at 35 °C using different CO₂ flow rates

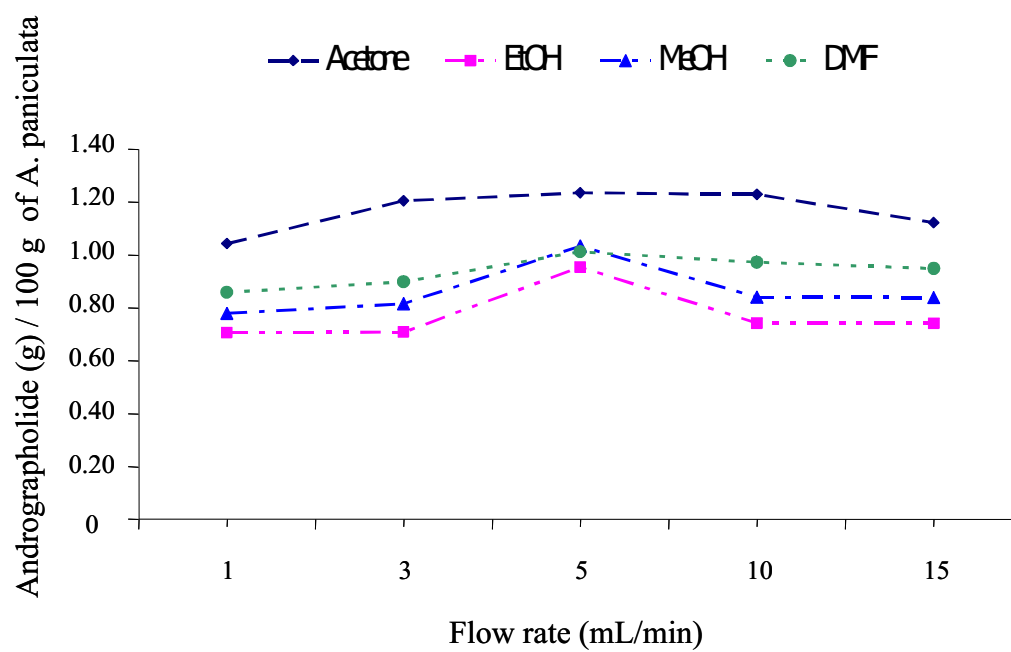


Figure 11. Amount of andrographolide precipitated using various solvents at 35 °C

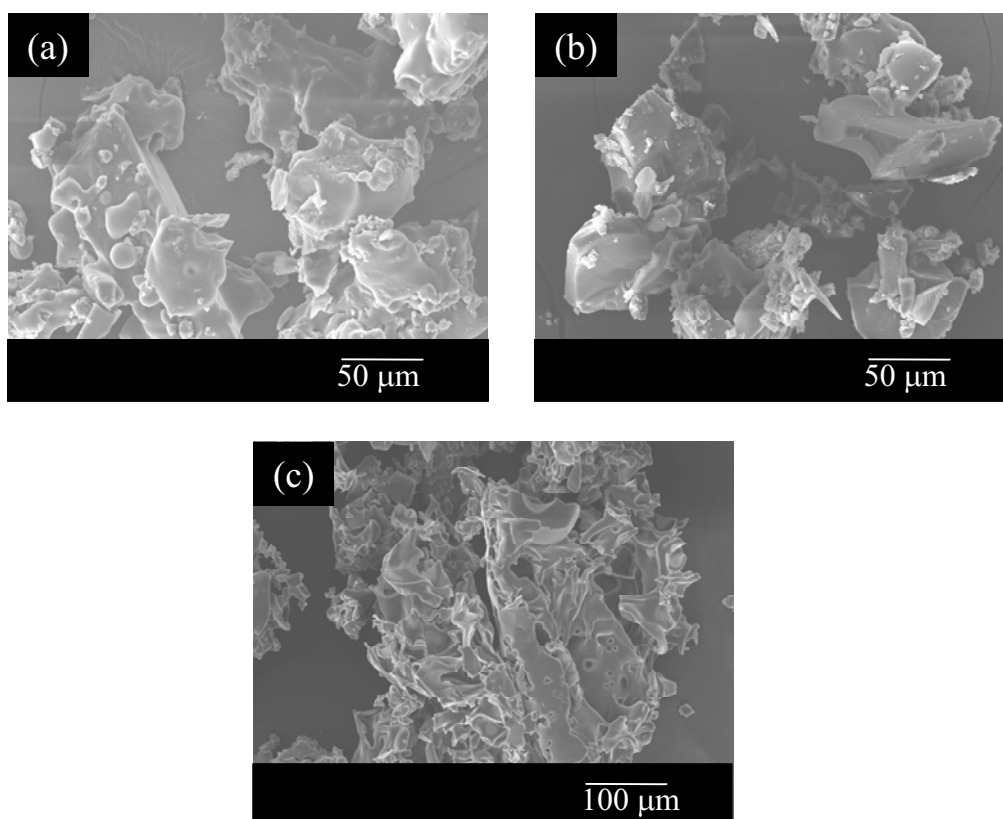


Figure 12. SEM micrographs of particles precipitated by GAS at 35 °C using CO₂ flow rate of 15 mL/min from andrographolide solution in (a) acetone (b) ethanol (c) methanol

Table 1 Amount of andrographolide extracted using ethanol

No.of extraction	Amount of ethanol (mL)	Weight of andrographolide (g) per 100 g of ground dried leaves
1	100	1.08
2	100	0.03
3	80	0.02
4	80	0.01
5	80	0.01

Table 2 Amount of andrographolide extracted using different organic solvents

Solvent	Weight of andrographolide (g) per 100 g of ground dried leaves
DMF	1.48
Acetone	1.28
Methanol	1.27
Ethanol	1.08