

บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ปัจจุบันเครื่องยนต์ประเภทออตโตอากาศ หรือที่รู้จักกันดีในชื่อว่าเครื่องยนต์ดีเซลเป็นที่นิยมอย่างแพร่หลาย โดยเฉพาะในรถยนต์ ที่ใช้น้ำมันดีเซลเพราะทั้งประหยัดและมีประสิทธิภาพในการใช้งานดีมากชนิดหนึ่งและผลงานชิ้นนี้ก็ได้เกิดจากความทุ่มเทของ นักวิศวกรผู้หนึ่งที่ชื่อว่า รูดอล์ฟดีเซล



รูปที่ 2.1 Rudolf C. Diesel

ดีเซลเกิดเมื่อวันที่ 18 มีนาคม ค.ศ.1858 ที่กรุงปารีสประเทศฝรั่งเศส เขารู้จักเครื่องยนต์ชนิดต่างๆ โดยเฉพาะเครื่องจักรไอน้ำ ซึ่งเป็นเครื่องยนต์ที่ทันสมัยที่สุดในเวลานั้นแต่ก็ไม่มีประสิทธิภาพในการใช้งานเท่าที่ควร โดยเครื่องจักรไอน้ำนี้ประกอบไปด้วยเตาเผา หม้อน้ำ และปล่องไฟซึ่งเมื่อนำมาประกอบกันแล้วดูรุ่มร่ามและใช้การได้ยากอีกทั้งยังต้องใช้พลังงานจำนวนมากสำหรับให้เครื่องทำงานจากนั้นดีเซลก็ให้ความสนใจเกี่ยวกับเรื่องเครื่องจักรไอน้ำเป็นอย่างมากอีกทั้งเขายังต้องการที่จะพัฒนาปรับปรุงให้เครื่องกลชนิดนี้มีประสิทธิภาพมากเขาก็มีความคิดที่จะสร้างเครื่องกลชนิดอื่นๆ และทำการศึกษาเกี่ยวกับเครื่องจักรดีเซลสามารถประดิษฐ์เครื่องยนต์ที่ใช้ก๊าซแอมโมเนียแทนการใช้พลังงานไอน้ำได้และเครื่องยนต์ที่อาศัยหลักการสันดาปซึ่งเครื่องยนต์ของดีเซลก็ประสบความสำเร็จ

เป็นอย่างมากแต่ผลงานที่สร้างชื่อเสียงให้กับดีเซลมากที่สุด ก็คือ เครื่องยนต์แบบใช้อากาศอัด โดย ดีเซลเกิดความคิดมาจากขณะที่เขากำลังนั่งสังเกตการณ์เครื่องเปลี่ยนความร้อนเป็นพลังงานทฤษฎีเกี่ยวกับแรงดันอากาศที่ว่า "ความร้อนสามารถทำให้อากาศมีแรงดันเพียงพอสำหรับการจุดไฟให้ติดได้"เครื่องยนต์ชนิดใหม่ที่ดีเซลได้ประดิษฐ์ขึ้นก็ยังมีข้อเสียอยู่ที่ผนังกระบอกสูบไม่แข็งแรงพอที่จะต่อความดันอากาศสูงๆ ได้ดังนั้นดีเซลจึงหันมาปรับปรุงการประดิษฐ์กระบอกสูบโดยดีเซลได้ทดลองนำกระบอกสูบขนาดต่างๆ กันมาทำการทดลอง เพื่อทดสอบแรงดันและปริมาณที่ว่างระหว่างหัวสูบกับปลายกระบอกสูบเครื่องยนต์ของดีเซลประสบความสำเร็จในปี ค.ศ.1897 โดยเขาได้ใช้เวลาในการค้นคว้านานถึง 5 ปีดีเซลได้ตั้งชื่อเครื่องยนต์ตามชื่อของเขาว่า ดีเซล โดยเครื่องยนต์ที่ดีเซลเป็นผู้ประดิษฐ์ขึ้นมานั้นได้ใช้หลักการส่งเชื้อเพลิงจำนวนเพียงเล็กน้อยส่งเข้าไปในกระบอกสูบจนกระทั่งน้ำมันที่ฉีดเข้าไปในกระบอกสูบ ระเหยเป็นไอออกมาจากกระบอกสูบเพื่อใช้เป็นพลังงานในการขับเคลื่อนเครื่องยนต์ ซึ่งลักษณะของเครื่องยนต์ดีเซลนี้เป็นการเปลี่ยนพลังงานความร้อนให้เป็นพลังงานกลและด้วยวิธีการเช่นนี้ทำให้สิ้นเปลืองพลังงานน้อยลงถ้าเปรียบเทียบกับเครื่องยนต์ชนิดอื่นดอล์ฟดีเซลเคยกล่าวสุนทรพจน์ไว้ว่า“การใช้ น้ำมันจากพืชผักสำหรับเครื่องยนต์อาจจะดูไม่มีความสำคัญในวันนี้ แต่เมื่อน้ำมันชนิดนี้คิดค้นขึ้นมาแล้วและเมื่อถึงเวลาที่เหมาะสมน้ำมันตัวนี้แหละที่จะมีความสำคัญไม่แพ้ น้ำมันที่มาจากถ่านหินที่เป็นที่นิยมอยู่ในเวลานี้”

2.1 สบู่ดำ

สบู่ดำเป็นพืชน้ำมันชนิดหนึ่ง น้ำมันที่ได้จากเมล็ดสบู่ดำสามารถใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลที่เกษตรกรใช้อยู่ได้โดยไม่ต้องใช้น้ำมันชนิดอื่นผสมอีก ใช้เป็นสมุนไพรรักษาโรค ใช้ปลูกเป็นแนวรั้วเพื่อป้องกันสัตว์เลื้อยเข้าทำลายผลผลิต เนื่องจากมีสารพิษ Hydrocyanic มีกลิ่นเหม็นเขียวสบู่ดำจึงเป็นพืชที่น่าสนใจเป็นอย่างยิ่งในสถานะที่ราคาน้ำมันดีเซลมีราคาสูงอย่างในปัจจุบันสบู่ดำมีชื่อทางวิทยาศาสตร์ว่า *Jatropha Curcas* Linn. อยู่ในวงศ์ไม้ยางพาราซึ่งเป็นพืชพื้นเมืองของทวีปอเมริกาใต้ ชาวโปรตุเกสนำเข้ามาปลูกในประเทศไทยในช่วงปลายสมัยกรุงศรีอยุธยา เพื่อนำมาบีบน้ำมันสำหรับทำสบู่ ปัจจุบันสบู่ดำมีปลูกอยู่ทั่วทุกภาคของประเทศไทย มีชื่อเรียกแตกต่างกันไป เช่นภาคเหนือเรียกว่ามะหู่ฮั่ว ภาคตะวันออกเฉียงเหนือเรียกว่ามะเขือหรือสีหลอดภาคใต้เรียกว่ามาเคาะ

สบู่ดำถึงแม้จะขึ้นง่าย ทนทานต่อสภาพแวดล้อมก็ตาม แต่ถ้าจะปลูกเป็นเชิงพาณิชย์เพื่อให้ได้ผลผลิต โดยเกษตรกรนั้นจะต้องมีการปลูกปฏิบัติที่ดีและเหมาะสมถูกต้อง โดยจะต้องทำตามขั้นตอนต่างๆ ดังต่อไปนี้

2.1.1 หลักทั่วไปในการคัดเลือกที่ปลูกสบู่ดำ [4]

สภาพพื้นที่ปลูก

สบู่ดำเป็นพืชที่เพาะปลูกและขึ้นได้ง่ายจัดเป็นพืชทนความแห้งแล้งไม่ทนต่อสภาพน้ำขังปลูกได้ทุกภาคในประเทศไทยสามารถขึ้นได้ในดินแทบทุกชนิดตั้งแต่ดินที่มีความอุดมสมบูรณ์ต่ำจนถึงความอุดมสมบูรณ์สูงอย่างไรก็ตามผลผลิตที่ได้รับก็แตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับปัจจัยแวดล้อมดังนั้นการที่จะให้ได้ผลผลิตสูงคืนที่ปลูกควรมีความเป็นกรดเล็กน้อยดินควรมีธาตุอาหารอุดมสมบูรณ์มีการระบายน้ำดีและหากจะปลูกในที่ลุ่มควรทำทางระบายน้ำ นอกจากนี้ยังมีข้อมูลและรายงานระบุว่าสบู่ดำสามารถเจริญเติบโตและอยู่รอดได้ในดินที่ไม่เหมาะสมและในดินที่มีความอุดมสมบูรณ์ต่ำเช่นดินด่าง ดินเค็มดินทรายดินที่มีหินมากหรือแม้แต่ดินที่มีฝนตกน้อยปีละ 200 มิลลิเมตรอย่างไรก็ตามผลผลิตที่ปลูกในพื้นที่ที่มีความอุดมสมบูรณ์ต่ำจะทำให้ได้ผลผลิตน้อยลงด้วย

2.1.1.1 การเตรียมดิน

โดยการไถพรวนในสภาพไร่เพื่อให้ดินโปร่งระบายน้ำและอากาศได้ดีและเป็นการกำจัดวัชพืชและหากเป็นที่ลุ่มควรมีการยกร่องเพื่อเป็นการระบายน้ำ

สำหรับการปลูกเพื่อหวังผลตอบแทนสูงทางเศรษฐกิจในระยะยาวเกษตรกรบางส่วนจะขุดหลุมปลูกและเตรียมหลุมปลูกอย่างดีใส่ปุ๋ยอินทรีย์รองก้นหลุมก่อนปลูกและมีการกำจัดวัชพืชและพรวนดินระหว่างแถวตามความเหมาะสมเนื่องจากสบู่ดำเป็นไม้พุ่มขนาดกลางมีอายุยาวนานกว่า 40 ปีหากมีการวางแผนเตรียมการที่ดีตั้งแต่เริ่มต้นย่อมได้รับผลตอบแทนที่ดีในระยะยาว

2.1.1.2 การให้น้ำ

กรณีที่ปลูกในสภาพน้ำฝนและไม่มีแหล่งน้ำควรย้ายกล้าปลูกหรือหยอดเมล็ดในช่วงต้นฤดูฝนส่วนในกรณีที่มีแหล่งน้ำควรมีการให้น้ำในช่วงดินแห้งทุกๆ 7-15 วันแล้วแต่สภาพพื้นที่และฤดูกาลต้นสบู่ดำต้องการน้ำสูงถึง 5-10 ลิตรต่อวัน

2.1.1.3 ระยะปลูก

ระยะปลูกและจำนวนต้นต่อพื้นที่จะแตกต่างกันไปแล้วแต่สภาพความอุดมสมบูรณ์ของดินและขึ้นอยู่กับวัตถุประสงค์ของการปลูกปัจจุบันระยะปลูกและอัตราปลูกที่เหมาะสมยังอยู่ระหว่างการทำวิจัยใน

ที่ดินที่มีความอุดมสมบูรณ์ต่ำและปลูกในสภาพน้ำฝนอาจปลูกระยะแคบและมีจำนวนต้นต่อพื้นที่ปลูกมากกว่าในดินที่มีความอุดมสมบูรณ์สูงและมีแหล่งน้ำเป็นไปตามคำแนะนำ "ดินเลวปลูกถี่ดินดีปลูกห่าง" อัตราปลูกและระยะปลูกตามสภาพพื้นที่ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 ระยะปลูกและจำนวนต้นต่อพื้นที่ตามสภาพพื้นที่

ระยะปลูกและจำนวนต้นต่อพื้นที่ตามสภาพพื้นที่	แหล่งน้ำ	ระยะปลูก (เมตร)	จำนวนต้น/ไร่
ความอุดมสมบูรณ์ต่ำ	สภาพน้ำฝน	1 x 1	1,600
ความอุดมสมบูรณ์ปานกลาง	สภาพน้ำฝน	2 x 1	800
ความอุดมสมบูรณ์ปานกลาง	น้ำชลประทานหรือมีแหล่งน้ำ	1.5 x 1.5	711
ความอุดมสมบูรณ์ดี	น้ำชลประทานหรือมีแหล่งน้ำ	2 x 1.5	533
ความอุดมสมบูรณ์ดี	น้ำชลประทานหรือมีแหล่งน้ำ	2 x 2	400
ความอุดมสมบูรณ์ดี	น้ำชลประทานหรือมีแหล่งน้ำ	2.5 x 2.5	256
ความอุดมสมบูรณ์ดี	น้ำชลประทานหรือมีแหล่งน้ำ	3 x 2	266

2.1.1.4 การใส่ปุ๋ย

เนื่องจากสับดูคำเป็นพืชที่ปลูกเพื่อนำเมล็ดไปสกัดเอาน้ำมันมาใช้เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลดังนั้นต้นสับดูคำจึงมีความต้องการแสงและธาตุอาหารบางธาตุสูงกว่าพืชที่ให้ผลผลิตที่มีคาร์โบไฮเดรตเป็นองค์ประกอบหลักคำแนะนำเบื้องต้นสำหรับการใช้ปุ๋ยคือให้ใช้ปุ๋ยสูตรเสมอเช่น 15-15-15 ซึ่งจะทำให้แปลงวิจัยคัดเลือกพันธุ์ต้นที่มีลักษณะดีและให้ผลผลิตสูงอัตราต้นละ 125 กรัมร่วมกับปุ๋ยคอก 2.5 กิโลกรัมรองกันหลุมขนาดกว้าง 50 ซม. และลึก 50 ซม.

2.1.1.5 การกำจัดวัชพืช

หลังจากปลูกสับดูคำประมาณ 1 เดือนควรมีการกำจัดวัชพืชในแปลงปลูกโดยใช้แรงคนถางวัชพืชรอบโคนต้นหรือใช้เศษซากพืชหรือวัสดุอื่นๆ เช่น แกลบหรือฟางข้าวคลุมโคนต้นจะช่วยควบคุมวัชพืชบริเวณโคนต้นและเป็นการรักษาความชื้นรอบโคนต้นส่วนวัชพืชระหว่างต้นและแถวปลูกอาจใช้รถตัดหญ้าขนาดเล็กหรือใช้สารเคมีกำจัด

2.1.1.6 การตัดแต่งกิ่งและเทคนิควิธีเพื่อเพิ่มผลผลิต

เนื่องจากสับดูคำจะออกลูกที่ปลายกิ่งดังนั้นการตัดแต่งกิ่งจึงมีความจำเป็นมากในการผลิตเพื่อให้ได้ผลผลิตสูงหากไม่มีการตัดแต่งกิ่งเลยต้นสับดูคำก็จะมีกิ่งแค่ 1-2 กิ่งเท่านั้นเทคนิคการเพิ่มจำนวนกิ่งเกษตรกรจะเริ่มด้วยการเด็ดยอดครั้งแรกทำโดยเด็ดยอดเมื่อย้ายต้นกล้าลงในแปลงปลูกได้ 1 เดือนแล้วให้เด็ดยอดที่ระดับความสูงของต้นกล้าประมาณ 25 ซม. หลังจากนั้นต้นกล้าจะแตกกิ่งใหม่จำนวน 8-15 กิ่งขึ้นกับความสมบูรณ์ของต้นกล้า

การตัดแต่งกิ่งจะทำเมื่อต้นสับดูคำมีอายุประมาณ 1 ปีหรือหลังเก็บเกี่ยวสับดูคำครั้งที่ 2 ตำแหน่งในการตัดแต่งกิ่งที่เหมาะสมในครั้งแรกคือตัดแต่งกิ่งที่เหนือข้อที่ 2 และตัดแต่งกิ่งครั้งที่ 2 เหนือข้อที่ 3 ของต้นสับดูคำทั้งนี้เพื่อให้ทรงพุ่มกว้างรับแสงแดดได้ดีให้ผลผลิตสูงและเก็บเกี่ยวสะดวกคำแนะนำคือควรตัดแต่งกิ่งต้นสับดูคำให้ได้ความสูงประมาณ 2 เมตรไม่ควรสูงกว่านี้ เพราะจะเก็บเกี่ยวยากหลังจากที่มีการตัดแต่งกิ่งต้นสับดูคำได้ 2 สัปดาห์ต้นสับดูคำจะเริ่มแตกกิ่งอ่อนหลังจากนั้นอีก 4 สัปดาห์จะเริ่มแตกกิ่งและใบเป็นทรงพุ่มสวยงามและหลังจากตัดแต่งกิ่งได้ 6-8 สัปดาห์สับดูคำจะเริ่มออกดอกและอีก 8-10 สัปดาห์จะเริ่มติดผลการตัดแต่งกิ่งควรทำก่อนฤดูฝนหลังตัดแต่งกิ่งเกษตรกรบางรายจะใช้ปุ๋ยทางใบ 0-0-52 อัตราความเข้มข้น 1% ฉีดพ่นเพื่อกระตุ้นในการแตกยอดใหม่นอกจากนี้ยังใช้เบนเลทที่มีความเข้มข้น 2% เพื่อป้องกันเชื้อราเข้าทำลายทางแผลเนื่องจากสับดูคำเป็นไม้ยืนต้นดังนั้นควรมีการตัดแต่งกิ่งทุกๆ 3-5 ปีขึ้นอยู่กับความอุดมสมบูรณ์ของลำต้นและความสูงของลำต้นเนื่องจากต้นสับดูคำที่สูงเกินไปเป็นอุปสรรคต่อการเก็บเกี่ยว

2.1.1.7 แสง สับดูคำเป็นพืชที่ต้องการแสงมากเพื่อการเจริญเติบโตและสร้างน้ำมันดังนั้นต้นสับดูคำที่ปลูกในที่ที่ไม่มีร่มเงาได้รับแสงแดดมากจะเจริญไม่ดีเพราะการสังเคราะห์น้ำมันในพืชจำเป็นต้องใช้พลังงานเพื่อการสังเคราะห์โมเลกุลสูงกว่าสารคาร์โบไฮเดรตมากดังนั้นสับดูคำพันธุ์ดีจึงต้องมีความสามารถในการสังเคราะห์กลูโคสได้สูงและสามารถเปลี่ยนรูปเป็นน้ำมันได้ดีเป็นต้น

2.1.2 ประโยชน์จากสับดูคำ

ใบ

- ใช้เลี้ยงไหมอิตาลี
- ใช้ทำปุ๋ยอินทรีย์

ลำต้น



- ปลุกเป็นแนวรั้ว
- ทำไม้อัด
- ทำกระดาษ
- ตัดเป็นท่อนต้มให้เด็กกินแก้โรคซางหรือตาขโมยหรือแช่น้ำอาบแก้โรคพุพอง- เปลือกต้นใช้ทำสี
ย้อมผ้า, สกัดเอาสารแทนนินมาใช้ในอุตสาหกรรมฟอกหนัง

กิ่งใบ ลำต้นจากการตัดแต่ง

- ใช้เป็นเชื้อเพลิง (Biomass)

น้ำยาง

- น้ำยางจากก้านใบรักษาโรคปากนกกระจอก ห้ามเลือด แก้ปวดฟัน
- ผสมน้ำมันมะรูดากวาดป้ายลิ้น เด็กที่เป็นฝีขาวหรือคอเป็นตุ่ม

เปลือก

- วัสดุเพาะชำ
- ทำปุ๋ยหมัก
- ทำน้ำหมักชีวภาพ
- ทำเชื้อเพลิง

เมล็ด

- สกัดน้ำมันจากเมล็ดโดยตรงใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลที่มีรอบต่ำ
- น้ำมันจากเมล็ดผลิตเป็นไบโอดีเซลใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลทั่วไปได้โดยตรงหรือผสมกับน้ำมันดีเซลตามอัตราที่ต้องการ
- กากเมล็ดหลังจากการบีบน้ำมันใช้เป็นเชื้อเพลิง (Biomass) ให้กับเครื่องสตีมเทอร์ไบน์ (Steam turbine) สำหรับเครื่องกำเนิดไฟฟ้า หรือใช้ทำปุ๋ยหมัก
- เมล็ดใช้เป็นยาถ่ายพยาธิ
- น้ำมันจากเมล็ดใช้ทาแก้โรคผิวหนังหรือผิวหนังอักเสบบรรเทาอาการปวดข้ออันเนื่องมาจากรูมาตอยด์
- น้ำมันและสารสกัดจากน้ำมันสามารถนำมาใช้กำจัดศัตรูพืช เช่น หนอนเจาะสมอฝ้าย ศัตรูผัก มันฝรั่งและข้าวโพดสารสกัดเมธานอลจากสับดำ ซึ่งประกอบด้วยสารพิษบางชนิดมีการทดลองนำมาใช้ควบคุมพยาธิในหอยที่นำมาบริโภค

2.1.3 น้ำมันสบูดำ

ในเมล็ดสบูดำที่เก็บผลผลิตมาประมาณ 4 กิโลกรัม จะสกัดน้ำมันได้ 1 ลิตร หรือประมาณ 25-30% ของผลผลิต การสกัดน้ำมันอาจทำได้หลายวิธีซึ่งแต่ละวิธีจะให้ปริมาณน้ำมันแตกต่างกัน เช่น ในห้องปฏิบัติการใช้วิธีบดให้ละเอียด แล้วสกัดด้วยตัวทำละลาย ปิโตรเลียมอีเทอร์ จะได้น้ำมัน 34.96% จากเมล็ดรวมเปลือก และ 54.68% จากเนื้อเมล็ด ส่วนการสกัดด้วยระบบไฮดรอลิกและระบบอัดเกลียว จะได้น้ำมันใกล้เคียงกัน คือ ประมาณ 25-30% และมีน้ำมันตกค้างในกาก 10-15% น้ำมันสบูดำสามารถใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่ต้องใช้น้ำมันชนิดอื่นผสมอีกซึ่งเป็นคุณสมบัติพิเศษของน้ำมันสบูดำทำให้เกษตรกรใช้งานได้สะดวกและไม่มีความยุ่งยาก น้ำมันสบูดำสามารถละลายได้ดีในน้ำมันดีเซลและเบนซินเมื่อเก็บไว้นานๆ ไม่มีการแยกชั้น ดังนั้นน้ำมันสบูดำจึงใช้ประโยชน์ในการผสมกับน้ำมันเบนซินสำหรับเดินเครื่องยนต์เบนซินได้อีกด้วย

องค์กร The United states environment protection agency หรือ USEPA พบว่าน้ำมันสบูดำมีผลกระทบต่อมลภาวะทางอากาศน้อยกว่าการใช้น้ำมันอื่นๆ โดยลดปริมาณไฮโดรคาร์บอนตกค้าง (Unburned hydrocarbons) ได้ประมาณ 68% คาร์บอนมอนอกไซด์ (Carbon monoxide) 44% ปริมาณซัลเฟต (Sulphates) 100% กลุ่มสารอโรมาติก ไฮโดรคาร์บอน (Aromatic hydrocarbons PAHs) 80% และคาร์ซิโนเจนิกไนเตรท (Carcinogenic nitrated PAHs) 90% จากหลักการจุดระเบิดของเครื่องยนต์ดีเซลที่ใช้ความร้อนจากการอัดอากาศในกระบอกสูบแล้วฉีดเชื้อเพลิงเข้าไปเพื่อทำการเผาไหม้นั้น คุณสมบัติทางเคมีของน้ำมันสบูดำจะอยู่ในเกณฑ์ที่กำหนดและดีกว่าค่ากำหนดมาตรฐานของน้ำมันดีเซลในบางประเทศ เช่น ไทยญี่ปุ่น และยุโรป ดังตารางที่ 2.2 ซึ่งคุณสมบัติทางเคมีเหล่านี้เป็นตัวบ่งบอกถึงประสิทธิภาพการเผาไหม้ การติดไฟการป้องกันการน็อก และการประหยัดน้ำมันในเครื่องยนต์ดีเซล

ตารางที่ 2.2 เปรียบเทียบคุณสมบัติของน้ำมันดีเซลจากสบู่ดำและค่ามาตรฐานของยุโรป

Parameter	Jatropha bio-diesel	European standard
Density (g/cm ³ at 20 ° C)	0.879	0.860-0.900
Flash point (° C)	191	>101
Cetane no. (ISO 5165)	57-62	>51
Viscosity (mm ² /s at 40 ° C)	4.20	3.5-5.0 (40 ° C)
Sulphated ash	0.014	<0.02
Carbon residue	0.025	<0.3

2.2 การแยกสารแขวนลอยออกจากน้ำมัน

น้ำมันที่ได้จากการบีบหรือการสกัดด้วยตัวทำละลายแล้วเรียกว่าน้ำมันดิบ (Crude oil) จะต้องนำไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ (refining) เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ ในน้ำมันดิบและด้านการเสื่อมคุณภาพระหว่างการเก็บสิ่งเจือปนต่างๆ ในน้ำมันแบ่งออกเป็น 2 ชนิด คือ

2.2.1 อนุภาคที่ไม่ละลายในไขมัน (Fat – insoluble particle)

ได้แก่เศษเนื้อเยื่อเศษเปลือกของเมล็ดและเศษผงฝุ่นเป็นต้นสามารถกำจัดได้โดย

2.2.1.1 การตกตะกอน (Sedimentation) สิ่งเจือปนที่มีความหนาแน่นมากกว่าน้ำมันจะตกตะกอนลงมาใช้เวลาอย่างน้อยเพียงใดขึ้นอยู่กับชนิดของอนุภาคนั้นๆ

2.2.1.2 การกรอง (Filtration) เป็นวิธีแยกของแข็งออกจากของเหลวอนุภาคที่ไม่ละลายโดยผ่านตัวกรองที่มีขนาดต่างๆ กันขึ้นอยู่กับสารที่ต้องการแยก

2.2.1.3 การแยกด้วยแรงเหวี่ยง (Centrifuge) ใช้หลักการหมุนด้วยแรงเหวี่ยงที่ความเร็วรอบสูงวัตถุที่มีความหนาแน่นสูงจะถูกเหวี่ยงไปอยู่ด้านล่างของภาชนะ

2.2.2 สารแขวนลอย (Colloidal suspension)

เช่นฟอสฟาไทด์ที่ละลายน้ำ (Soluble gum) คาร์โบไฮเดรต (น้ำตาล) และสารประกอบไนโตรเจน (โปรตีน) เป็นต้น กำจัดออกโดยวิธี Degumming ใช้หลักการทำให้สารแขวนลอยรวมตัวกันตกตะกอนเป็นลักษณะการรวมตัวกัน (Coagulation) ทำได้หลายวิธีเช่น

2.2.2.1 การให้ความร้อน ที่อุณหภูมิสูง (240–280°C)

2.2.2.2 ใช้ไอน้ำหรือน้ำร้อน เพื่อเปลี่ยนสภาพของสารแขวนลอยจาก Anhydrous เป็น Hydrate form ซึ่งมีลักษณะคล้ายวุ้นมีความถ่วงจำเพาะสูง

2.2.2.3 การเติมสารเคมี เพื่อไปทำปฏิกิริยาเคมีให้ตกตะกอนเช่นกรดฟอสฟอริก กรดซิตริก เป็นต้น

2.3 กระบวนการทำน้ำมันให้บริสุทธิ์

การทำน้ำมันพืชจากน้ำมันดิบจนเป็นน้ำมันบริสุทธิ์สำเร็จรูปเพื่อมุ่งใช้ประโยชน์ได้ดีที่สุดและด้านทานการเสื่อมคุณภาพของน้ำมันจะต้องผ่านกระบวนการต่างๆ โดยใช้หลักการเดียวกับวิธีที่ใช้ในอุตสาหกรรมน้ำมันพืชทั่วไป แบ่งออกเป็นดังนี้

2.3.1 กระบวนการกำจัดยางเหนียว (Degumming)

น้ำมันดิบจากพืชมีสารประกอบอินทรีย์ที่มีธาตุฟอสฟอรัสมีลักษณะเป็นยางเหนียว (Gum) รวมอยู่ด้วย ที่เรียกว่าฟอสฟาไทด์ (Phosphatide) ได้แก่ Lecithin และ Cephalin ทำให้น้ำมันเสื่อมคุณภาพในการเก็บรักษาหรือเมื่อถูกความร้อนจะเกิดยางเหนียวติดภาชนะและทำให้น้ำมันเสียเร็วการกำจัดยางเหนียวมีหลักการให้ยางเหนียวรวมตัวตกตะกอนโดยใช้ความร้อนและสารเคมีต่างๆ เช่น กรดฟอสฟอริก กรดซิตริก และอื่นๆ วิธีการกำจัดยางเหนียวแบ่งตามลักษณะของการเกิดปฏิกิริยามี 2 วิธี

2.3.1.1 การใช้ความร้อนกำจัดยางเหนียว (Hot water degumming) น้ำมันดิบมีฟอสฟาไทด์เป็นสารประกอบซึ่งมีลักษณะเป็นยางเหนียวทำโดยการเติมน้ำร้อนลงไปให้น้ำมันให้สารเหล่านี้เกิดสภาพไฮเดรต (Hydrated form) ทำให้มีสมบัติที่ไม่ละลายในน้ำมันและมีความถ่วงจำเพาะสูงกว่าน้ำมันดังนั้นสามารถแยกออกจากน้ำมันได้ด้วยการเหวี่ยง หรือตกตะกอนการใช้ความร้อนเพราะว่าเกิดสภาพไฮเดรตของยางเหนียวได้ดีกว่าในน้ำเย็น

2.3.1.2 การใช้กรดกำจัดยางเหนียว (Acid degumming) ยางเหนียวที่เป็นพวก non-hydrate จะไม่เกิดสภาพไฮเดรตกับน้ำร้อนจึงต้องใช้กรดช่วยทำปฏิกิริยาก่อนแล้วจึงเกิดสภาพไฮเดรต ซึ่งกรดทำหน้าที่ไปปรับสภาพให้เหมาะสมเพื่อให้ยางเหนียวจับกับน้ำและตกตะกอนออกมาได้นอกจากนี้กรดยังช่วยดึงโลหะหนักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาให้น้ำมันเหม็นหืนตกตะกอนด้วยการกำจัดยางเหนียวด้วยกรดมีความจำเป็นมากถ้าไม่แยกยางเหนียวออกจะทำให้เกิดการสูญเสียน้ำมันในกระบวนการกำจัดกรดไขมันอิสระมากเนื่องจากเกิดอิมัลชัน (Emulsion)

2.3.2 กระบวนการกำจัดกรดไขมันอิสระ (Neutralizing)

น้ำมันดิบมีกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของไขมันหลงเหลืออยู่ในสภาพอิสระ (Free fatty acid) กรดไขมันอิสระเป็นตัวการสำคัญในการทำให้น้ำมันหมื่นหืนเก็บไว้ได้ไม่นานเมื่อถูกความร้อนเกิดควันมากทำให้น้ำมันเสื่อมคุณภาพเร็วและมีสีคล้ำเพราะกรดไขมันอิสระทำปฏิกิริยากับออกซิเจนในอากาศได้ง่ายการเกิดขึ้นของกลิ่นนี้จะขึ้นอยู่กับปริมาณของกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันนั้นว่ามีปริมาณมากน้อยเพียงใดกรณีที่กรดไขมันอิสระอยู่มากจะเกิดการหมื่นหืนอย่างรวดเร็วดังนั้นจึงจำเป็นต้องกำจัดออกวิธีการกำจัดกรดไขมันอิสระในอุตสาหกรรมน้ำมันคือการใส่สารละลายต่างเนื่องจากวิธีนี้สามารถกำจัดกรดไขมันอิสระได้มากโดยการเปลี่ยนให้อยู่ในรูปของสบู่

2.4 ไบโอดีเซล

2.4.1 ความหมายไบโอดีเซล

ไบโอดีเซล เป็นสารเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาทางเคมี ระหว่างน้ำมันพืชหรือน้ำมันไขมันสัตว์ กับแอลกอฮอล์ การเรียกชื่อสารเอสเทอร์ที่ได้ จะขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ทำปฏิกิริยา เช่น เมื่อใช้แอลกอฮอล์ที่มีชื่อเมธานอล จะเรียกสารที่ได้ว่า เมทิลเอสเทอร์ และเมื่อใช้เอทานอลในการทำปฏิกิริยา จะเรียกสารที่ได้ว่า เอทิลเอสเทอร์ อย่างไรก็ตามไบโอดีเซลเป็นคำรวมที่ใช้เรียกสารเอสเทอร์เหล่านี้ที่ใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนจากพืชและสัตว์ ซึ่งสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงล้วนๆ หรือใช้ผสมกับน้ำมันดีเซลเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลก็ได้ โดยที่อัตราการผสมสามารถใช้ผสมได้ตั้งแต่อัตราส่วน 5% ขึ้นไป โดยทั่วไปแล้ว ไบโอดีเซลที่ไม่ทำการผสมกับน้ำมันดีเซลมีชื่อเรียกว่า B100 สำหรับไบโอดีเซลที่ผสมกับน้ำมันดีเซล จะเรียกชื่อตามอัตราส่วนโดยปริมาตรของการผสม เช่น เชื้อเพลิงที่มีไบโอดีเซล 5% ผสมกับน้ำมันดีเซล 95% โดยปริมาตร เรียกว่า B5 หากผสมไบโอดีเซล 10% กับน้ำมันดีเซล 90% จะเรียกว่า B10 เป็นต้น ไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์นี้เป็นเชื้อเพลิงสะอาด ปลอดภัยต่อสิ่งแวดล้อม สามารถเผาไหม้ได้อย่างสมบูรณ์ และไอเสียมีมลพิษต่ำกว่าเมื่อใช้น้ำมันดีเซล ในเครื่องยนต์ดีเซล

ปัจจุบัน มีการใช้น้ำมันพืชน้ำมันสัตว์ มาผลิตไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซล การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงในเครื่องยนต์นั้น ใช้ได้ต่อเมื่อมีการดัดแปลงเครื่องยนต์หรือติดตั้ง

อุปกรณ์เพิ่มเติมในส่วนของผู้สูบ ระบบหัวฉีด ระบบอุ่นน้ำมันก่อนเข้าห้องเผาไหม้ของเครื่องยนต์ ให้เหมาะสมกับการใช้ หากใช้เครื่องยนต์ดีเซลธรรมดาที่ไม่มีการดัดแปลงชิ้นส่วนใด ต้องลดความหนืดของน้ำมันพืชลงให้ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล โดยผสมกับน้ำมันดีเซลหรือน้ำมันก๊าด จึงสามารถใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงได้ แต่ใช้ได้เฉพาะกับเครื่องยนต์รอบต่ำ และใช้งานอยู่กับที่ เช่น เครื่องยนต์ทางการเกษตรที่ใช้ในสวนเพื่อการสูบน้ำ หรือใช้ในเครื่องเติมออกซิเจนให้กับน้ำ เป็นต้น

2.4.2 ข้อดีข้อด้อยของไบโอดีเซล

2.4.2.1 ข้อดีของไบโอดีเซล

ก) ประโยชน์ของการใช้ไบโอดีเซลด้านสิ่งแวดล้อม การใช้ไบโอดีเซลสามารถลดมลพิษในอากาศอันเนื่องมาจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์สมบูรณ์ การใช้ไบโอดีเซลสามารถลดพิษทางอากาศ ซึ่งเป็นผลจากการเผาไหม้ในเครื่องยนต์คณะกรรมการไบโอดีเซลแห่งชาติ (National biodiesel board) และสำนักงานป้องกันสิ่งแวดล้อม (US environmental agency) ของประเทศสหรัฐอเมริกาได้ทำการทดลองวิจัยใช้ไบโอดีเซลสูตรต่างๆ กับเครื่องยนต์ดีเซลและได้รายงานว่าไบโอดีเซลสูตร B100 และ B20 สามารถลดมลพิษลดปล่อยจากการเผาไหม้ได้อย่างมีนัยสำคัญการใช้ไบโอดีเซลสามารถลดการปล่อยแก๊สเรือนกระจก เพราะผลิตจากพืชจะไปกักเก็บแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์จากบรรยากาศมาใช้ในการเจริญเติบโต

ข) ประโยชน์การใช้ไบโอดีเซลด้านสมรรถนะเครื่องยนต์ การผสมไบโอดีเซลในระดับ 1-2% สามารถช่วยเพิ่มดัชนีการหล่อลื่นให้กับน้ำมันดีเซลช่วยหล่อลื่นแทนกำมะถัน และลดฝุ่นละอองหรือควันดำ ที่เรียกว่า particulate matter ให้ต่ำลงโดยไม่ทำให้เครื่องยนต์อุดตันเพราะเผาไหม้หมดเนื่องจากน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐานสากลนั้นมีคุณสมบัติเทียบเคียงได้กับน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปิโตรเลียมดังนั้นผลกระทบต่อเครื่องยนต์ถือได้ว่าไม่มีผลทางด้านลบหรือในกรณีของเครื่องยนต์เก่าอาจมีความจำเป็นต้องเปลี่ยนซีลยางบางส่วนเท่านั้นเองโดยทั่วไปการใช้น้ำมันไบโอดีเซลในต่างประเทศนั้นนิยมนำไปผสมน้ำมันดีเซลตามสัดส่วนต่างๆ

ค) ประโยชน์ของการใช้ไบโอดีเซลด้านเศรษฐศาสตร์ การใช้ไบโอดีเซลช่วยสร้างงานในชนบทด้วยการสร้างตลาดพลังงานไว้รองรับผลผลิตทางการเกษตรที่เหลือจากการบริโภค และยังเป็นการช่วยลดการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศได้บางส่วน

ง) ประโยชน์ของการใช้ไบโอดีเซล ด้านการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงในประเทศ ประเทศไทยมีสัดส่วนการใช้น้ำมันดีเซลสูงกว่าน้ำมันเบนซินมาก ตลาดน้ำมันดีเซลในประเทศไทยมีมูลค่ามากกว่าน้ำมัน

เบนซินกว่า 2 เท่า และในอนาคตมีแนวโน้มที่โรงกลั่นอาจจะผลิตน้ำมันดีเซลไม่เพียงพอต่อการใช้ใน ประเทศ ดังนั้นการใช้ไบโอดีเซลจึงช่วยลดความไม่สมดุลของการผลิตของโรงกลั่นได้ นอกจากนี้การผสมน้ำมันไบโอดีเซลในอัตราส่วน 1-2% สามารถเพิ่มความหล่อลื่นในน้ำมันดีเซลได้ โดยเฉพาะกรณีที่จะมีการลดปริมาณกำมะถันในน้ำมันดีเซล

จ) ประโยชน์ของการใช้ไบโอดีเซล ด้านความมั่นคง การใช้ น้ำมันไบโอดีเซลที่สามารถผลิตได้ภายในประเทศ ถือเป็นการเสริมสร้างความมั่นคงและเสถียรภาพทางด้านพลังงานของประเทศ

2.4.2.2 ข้อด้อยของไบโอดีเซล

- เป็นไขที่อุณหภูมิสูงกว่าน้ำมันดีเซลในกรณีใช้เครื่องยนต์ที่สภาพภูมิประเทศอุณหภูมิต่ำอาจจะก่อให้เกิดปัญหาการอุดตันของหัวฉีดได้
- ปลดปล่อยแก๊สไนโตรเจนออกไซด์ (NOx) สูงกว่าน้ำมันดีเซล ประมาณ 10%
- ชิ้นส่วนจากยางของปั้มน้ำมันในเครื่องยนต์จะเสื่อมคุณภาพเร็ว
- ค่าพลังงานความร้อนต่ำกว่าน้ำมันดีเซลประมาณ 10 เปอร์เซ็นต์ ทำให้ต้องใช้ปริมาณที่มากกว่าเพื่อให้ได้พลังงานเท่ากัน

การแก้ไขข้อด้อยเหล่านี้อาจจะกระทำได้ด้วยการผสมกับน้ำมันดีเซล เช่น ผสมน้ำมันดีเซล 80 เปอร์เซ็นต์ กับเมทิลเอสเทอร์ 20 เปอร์เซ็นต์หรือผสมกับน้ำมันดีเซล 95 เปอร์เซ็นต์ กับเมทิลเอสเทอร์ 5 เปอร์เซ็นต์ซึ่งมีผลกระทบต่อเครื่องยนต์ต่ำ

2.4.3 แอลกอฮอล์

ในทางเคมี แอลกอฮอล์ คือสารประกอบอินทรีย์ ที่มีหมู่ไฮดรอกซิล (-OH) ต่อกับอะตอมคาร์บอนของ หมู่แอลคิลหรือหมู่ที่แทนแอลคิล สูตรทั่วไปของแอลกอฮอล์แบบอะลิฟาติกไฮโดรคาร์บอน (สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เป็นสายตรง) คือ $C_nH_{2n+1}OH$

2.4.3.1 เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์ (Methyl alcohol) เมทานอลหรือเมทิลแอลกอฮอล์มีสูตร โครงสร้างแบบย่อ CH_3OH เป็นของเหลวใสระเหยง่ายเป็นพิษนิยมใช้เป็นตัวทำละลายและใช้เป็น เชื้อเพลิงในธรรมชาติเมทานอลเป็นผลิตภัณฑ์ได้จากการสังเคราะห์ระหว่างคาร์บอนมอนอกไซด์และ ไฮโดรเจนภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง หรือได้จากกระบวนการหมักโดยจุลินทรีย์ซึ่งเมทานอลจะ ระเหยออกสู่อากาศภายนอกแล้วสลายตัวได้คาร์บอนไดออกไซด์และน้ำ หากเราเผาเมทานอลกับ อากาศจะได้คาร์บอนไดออกไซด์กับน้ำซึ่งเปลวไฟที่ได้จากการเผาเกือบจะมองไม่เห็นเลยจึงควร

ระมัดระวังหากมีการใช้เมทานอลเป็นเชื้อเพลิง เมทานอลมักนิยมใช้เป็นตัวทำละลายในอุตสาหกรรม เช่น สีทาไม้และน้ำมันเคลือบเงาหมักพิมพ์ เป็นต้น

2.4.3.2 เอทานอลหรือเอทิลแอลกอฮอล์ (Ethyl alcohol) เอทานอลหรือเอทิลแอลกอฮอล์มีสูตรโครงสร้างแบบย่อ $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ เป็นของเหลวใสระเหยง่ายนิยมใช้ผสมกับน้ำเพื่อใช้เป็นเครื่องดื่มแต่ในปัจจุบันได้มีการใช้เอทานอลเป็นเชื้อเพลิงอย่างกว้างขวางเพราะสามารถที่จะผลิตได้จากกระบวนการทางชีวภาพซึ่งเกิดจากการเปลี่ยนแป้งเป็นน้ำตาล จากนั้นจึงเปลี่ยนจากน้ำตาลเป็นแอลกอฮอล์ โดยใช้ยีสต์หรือเอนไซม์บางชนิดมาทำการหมัก เอทานอลส่วนใหญ่ผลิตจากพืช สองประเภทคือ พืชประเภทน้ำตาล เช่น อ้อย บีทรูท และพืชจำพวกแป้ง เช่น มันสำปะหลัง ข้าว ข้าวโพด เป็นต้น

ประโยชน์ของเอทานอลหรือเอทิลแอลกอฮอล์สามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นส่วนประกอบในการผลิตสินค้าได้หลายอย่างด้วยกัน ได้แก่ สินค้าที่ใช้รับประทานโดยตรงจำพวกเครื่องดื่มที่มีส่วนผสมของแอลกอฮอล์ต่างๆ อุตสาหกรรมสี เครื่องสำอาง และเพื่อใช้ในทางการแพทย์ เป็นต้น สำหรับการใช้เอทานอลเป็นพลังงานทดแทน จะผสมในอัตรา 10% ในน้ำมันเบนซินซึ่งประโยชน์ที่ได้รับประกอบด้วย

- ช่วยทดแทนสารเพิ่มออกเทน MTBE ซึ่งจะช่วยประหยัดเงินตราต่างประเทศในการนำเข้า MTBE และน้ำมันได้ไม่น้อยกว่า 13,000 ล้านบาทต่อปี

- ลดปัญหามลพิษทางอากาศ และการปนเปื้อนในแหล่งน้ำ จากการทดแทนสาร MTBE ที่ก่อให้เกิดปัญหามลภาวะ

- แก้ปัญหาผลผลิตทางการเกษตรล้นตลาด อาทิ อ้อย มันสำปะหลัง โดยจำหน่ายได้ในราคาที่ดียิ่งขึ้น ซึ่งส่งผลดีต่อประเทศชาติโดยรวม

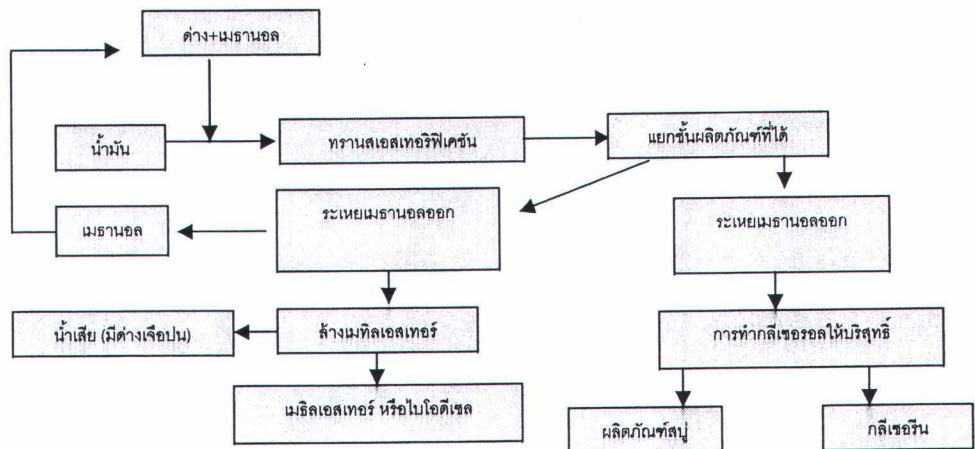
แม้ว่าอัตราสิ้นเปลืองของแก๊สโซฮอล์จะสูงกว่าน้ำมันเบนซินปกติเล็กน้อย แต่เมื่อเทียบกับราคาที่ถูกกว่า 1.20 บาท (พ.ศ. 2553) ก็นับว่ายังคุ้มค่ากว่าอีกทั้งยังเป็นการสร้างความมั่นคงด้านพลังงานจากการใช้วัตถุดิบที่ผลิตได้ภายในประเทศ

2.4.4 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst)

ตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นสารที่เติมลงไปในปฏิกิริยาแล้ว ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้นหรือทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น โดยตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเป็นสารที่ช่วยลดพลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยาให้ต่ำลง อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาต้องมีปริมาณและมีคุณสมบัติเหมือนเดิม เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลง

เนื่องจาก จึงทำให้มีโมเลกุลที่มีพลังงานสูงกว่าหรือเท่ากับพลังงานก่อกัมมันต์เพิ่มมากขึ้น ปฏิกิริยาเคมีจึงเกิดได้เร็วขึ้น แต่จะไม่ทำให้พลังงานของปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้อยู่ในปัจจุบันแบ่งออกเป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ ดังนี้

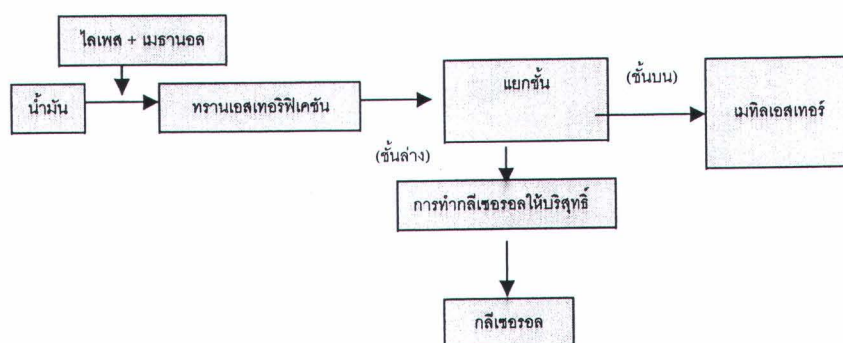
2.4.4.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ได้แก่ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือโซเดียมเมทอกไซด์ (Sodium methoxide) โดยจะมีการเร่งปฏิกิริยาที่เร็วกว่าการใช้กรดถึง 4000 เท่าจึงมักนิยมใช้วิธีการนี้มากในการผลิตไบโอดีเซล โดยเฉพาะอย่างยิ่งการใช้ Sodium hydroxide และ Potassium hydroxide ซึ่งมีราคาถูกกว่าสารชนิดอื่นๆ แต่มีข้อจำกัดการใช้โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างจะต้องมีค่ากรดไขมันอิสระต่ำกว่า (Free fatty acids) 5% และต้องมียาน้ำในปฏิกิริยาน้อยๆ จะเกิดกลไกการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแสดงไว้ดังรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 กลไกการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.4.4.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด สำหรับการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยส่วนมากกรดที่ใช้มักได้แก่ กรดซัลฟูริก (H_2SO_4) กรดไฮโดรคลอริก (HCl) และมักใช้ในกรณีที่น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่นำมาผลิตไบโอดีเซลนั้นมีปริมาณของกรดไขมันอิสระในปริมาณที่สูง ($FFA > 75\%$) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะมีข้อดีคือ สามารถผลิตไบโอดีเซลได้โดยไม่เกิดปฏิกิริยาสบู่ แต่เมื่อเทียบกับใช้ต่างทำปฏิกิริยายังได้เอสเทอร์น้อยกว่า นอกจากนั้นยังได้กลีเซอรินที่มีความบริสุทธิ์สูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง อย่างไรก็ตามตัวเร่งชนิดกรดจะส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนของอุปกรณ์ที่ใช้ อีกทั้งต้องใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานาน

2.4.4.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาคอนเอนไซม์ ตัวเร่งปฏิกิริยาคอนเอนไซม์ในปัจจุบันใช้เพียงเอนไซม์ไลเปส (Lipase) เท่านั้นตัวเร่งปฏิกิริยาคอนเอนไซม์ถูกคิดค้น และนำมาใช้ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่มีกรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีระดับการเปลี่ยนกรดไขมันเป็นเอสเทอร์ที่สูงในระยะเวลาอันสั้น แต่ก็พบว่ามีข้อเสียหลายประการ เช่นการแยกกลีเซอรอลทำได้ยาก มีการรบกวนของ Free fatty acid และน้ำในปฏิกิริยารวมทั้งการกำจัดกรดหรือเบสที่ปะปนอยู่กับเอสเทอร์ที่ได้ก็มีขั้นตอนที่ยุ่งยากซับซ้อนและยังจำเป็นต้องทำการบำบัดน้ำเสียในภายหลัง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาคอนเอนไซม์นี้สามารถแก้ปัญหาที่เกิดจากการใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้และสามารถแยกกลีเซอรินออกมาได้ง่าย ทั้งยังมีการเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์แต่ในทางกลับกันค่าใช้จ่ายในการใช้เอนไซม์ไลเปสเร่งปฏิกิริยาก็ถือว่าสูงมากเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้เบสหรือกรดเป็นตัวเร่งซึ่งกลไกการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 กลไกการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาคอนเอนไซม์ชนิดหนึ่งนั้น มีบทความกล่าวสรุปไว้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาคอนเอนไซม์เบส (Alkalis) ทำให้ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันมีอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา จึงเป็นที่นิยมนำมาใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์มากที่สุด แต่ต้องพึงระวังว่า ไตรกลีเซอไรด์ และแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการนี้ต้องปราศจากน้ำหรือมีปริมาณน้ำผสมอยู่น้อยที่สุดและจะต้องใช้สารตั้งต้นไตรกลีเซอไรด์ของไขมันและน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระต่ำจะทำให้ได้ปริมาณของผลิตภัณฑ์ (Yields) สูง แต่ถ้าหากว่าสารตั้งต้นไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง การใช้ตัวเร่งเบสจะทำให้ปฏิกิริยามีประสิทธิภาพลดลง และจะเกิดปฏิกิริยาซาปอนนิฟิเคชันซึ่งจะเกิดเป็นสบู่แทนผลิตภัณฑ์อัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ทำให้ปริมาณผลผลิตของไบโอดีเซลน้อยลง และยังก่อปัญหาในการแยกอัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันออกจากกลีเซอรอลอีกด้วย

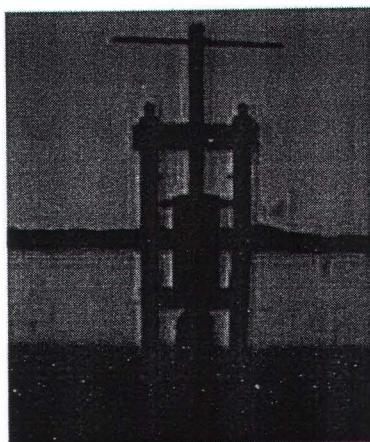
2.4.5 วิธีการสกัดน้ำมันจากเมล็ดพืช

2.4.5.1 การหีบหรือการอัด (Pressing or expelling)

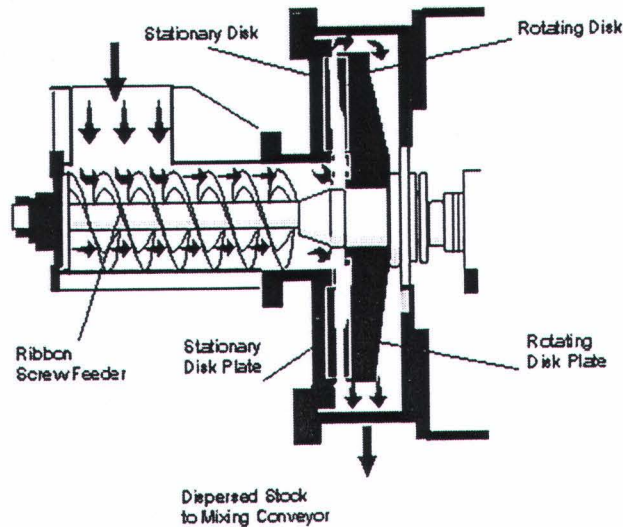
การหีบหรือการอัด (Pressing or expelling) ส่วนมากจะใช้กับเมล็ดพืช โดยเมล็ดพืชดังกล่าวต้องมีความชื้นต่ำกว่า 10% และมีปริมาณน้ำมันเป็นองค์ประกอบมากกว่า 25% เช่น เนื้อมะพร้าวแห้ง ผลปาล์ม น้ำมัน ถั่วลิสง เมล็ดละหุ่ง เมล็ดสบู่ดำ เป็นต้น โดยการบีบอัดน้ำมันออกจากเมล็ดหรือผลของน้ำมันนั้นๆ โดยเครื่องมือที่ใช้อยู่ในปัจจุบันมีลักษณะดังรูปที่ 2.4 และ 2.5

2.4.5.1.1 การบีบน้ำมันจากเมล็ดพืช เป็นวิธีการผลิตที่ใช้เครื่องจักรบีบเอาน้ำมันออกจากเมล็ดพืชและเนื้อเยื่อผลไม้บางชนิดโดยตรงลักษณะการบีบแบ่งได้เป็น

2.4.5.1.2 การใช้เครื่องบีบแบบไฮดรอลิก (Hydraulic press) การสกัดด้วยเครื่องบีบแบบไฮดรอลิกจะได้น้ำมันประมาณ 25 – 30% และตกค้างอยู่ในเมล็ดประมาณ 5 – 10% ดังรูปที่ 2.4 ซึ่งวิธีนี้ใช้แรงงานมากในการป้อนวัตถุดิบเข้าเครื่องจักรตามขั้นตอนการบีบครั้งหนึ่งต้องเอากากออกทีหนึ่งซึ่งเสียเวลาและค่าใช้จ่ายสูง



รูปที่ 2.4 เครื่องหีบน้ำมันด้วยระบบไฮดรอลิก (Hydraulic press)



รูปที่ 2.5 เครื่องบีบน้ำมันด้วยระบบสกรูเพรส (Screw press)

2.4.1.5.3 การใช้เครื่องบีบแบบเกลียวอัด (Expeller หรือ Screw press) เครื่องบีบน้ำมันแบบเกลียวอัดเป็นกระบวนการที่ต้องการกระทำต่อเนื่องตั้งแต่ขั้นตอนการบีบเมล็ดพืชให้แตกจนอัดน้ำมันออกมา และเครื่องนี้ยังเป็นที่นิยมใช้ในการนำมาสกัดน้ำมันพืชดังรูปที่ 2.5 เนื่องจากประสิทธิภาพดีว่าเครื่องบีบแบบไฮดรอลิก ได้เปอร์เซ็นต์น้ำมันมากกว่าและกากที่ได้จากการอัดจะมีน้ำมันเหลืออยู่เพียง 3–9% ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับความเร็วของการหมุนสกรู ถ้าสกรูหมุนเร็วมากจะอัดเมล็ดพืชได้ปริมาณมากแต่จะมีน้ำมันหลงเหลืออยู่ในกากมากตามไปด้วยทำให้คุ้มทุนในระยะยาว สะดวกใช้งาน เนื่องจากเดินเครื่องด้วยมอเตอร์ไฟฟ้าหรือเครื่องยนต์ดีเซล แต่เครื่องราคาแพงกว่า และยังต้องเสียค่าใช้จ่ายเป็นค่าไฟฟ้าหรือค่าน้ำมันในการเดินเครื่อง รวมทั้งค่าซ่อมบำรุงจากการสึกหรอของตัวเครื่อง การดูแลทำความสะอาดเครื่องยุ่งยากกว่าเครื่องบีบแบบไฮดรอลิก และมีผลโดยตรงต่อการทำงานของเครื่องหากดูแลรักษาไม่ดีพอเครื่องแบบเกลียวอัดประกอบด้วยส่วนประกอบใหญ่ๆ 2 ส่วน คือ ส่วนบีบอัดน้ำมัน และส่วนที่ให้กำลังกับเครื่องบีบ ส่วนบีบอัดน้ำมันประกอบด้วยเกลียวที่มีลักษณะเป็นลูกสกรูสวมอยู่ในเสื้อ หรือปลอกอัด ลูกสกรูจะพาวด์ลูกดิบเข้าไปภายในปลอกอัด ซึ่งแกนของสกรูด้านในจะใหญ่กว่าแกนของลูกสกรูด้านนอก เพื่อให้เกิดแรงอัดบีบน้ำมันออกมาจากเมล็ดพืช ด้านปลายทางเข้าของวัตถุดิบจะมีโช๊ค เพื่อปรับแต่งช่องว่างภายในปลอกอัดให้ใหญ่หรือเล็กตามขนาดของพืช ปลายอีกด้านหนึ่งจะมีช่องให้กากของวัตถุดิบหลังจากถูกบีบอัดแล้วให้ไหลออกมา ที่แกนของลูกสกรูจะมีสายพานติดอยู่ เพื่อเอาไว้ต่อพ่วงกับเครื่องส่งกำลัง ซึ่งอาจจะเป็นมอเตอร์ไฟฟ้า หรือเครื่องยนต์ดีเซลแล้วแต่

การออกแบบและความเหมาะสม โดยมีการเปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของการบีบน้ำมันจากเมล็ดพืชโดยวิธีทางกลดังตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 การเปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของการบีบน้ำมันจากเมล็ดพืช

ข้อดี	ข้อเสีย
1. ต้นทุนการสกัดต่ำ ใช้เครื่องจักรจำนวนน้อย ใช้เชื้อเพลิงต่ำ	1. ปริมาณน้ำมันติดในกากพืชน้ำมันสูง อาจถึง 10 – 15%
2. ไม่มีกรรมวิธีการผลิตที่ยุ่งยาก ซับซ้อน	2. ปริมาณน้ำมันที่ได้น้อย ไม่สามารถทำการสกัดได้หมด
3. สามารถทำเป็นอุตสาหกรรมภายในครอบครัวได้	3. ไม่สามารถสกัดสิ่งเจือปนภายในวัตถุดิบได้หมด ทำให้คุณภาพกากต่ำ มีปริมาณสารโปรตีนต่ำมาก ได้ราคาขายถูกกว่าที่ควรเป็น
4. ผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้จำหน่ายเป็นอาหาร สัตว์	4. ไม่สามารถควบคุมคุณภาพน้ำมันได้แน่นอน

2.4.5.2 การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction)

การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent extraction) ใช้สำหรับพืชน้ำมันที่มีปริมาณน้ำมันต่ำกว่า 25% เช่น ถั่วเหลือง ข้าวโพด เมล็ดฝ้าย เมล็ดงู เป็นต้น โดยใช้ตัวทำละลายที่ใช้ทั่วไป เช่น เฮกเซน (Hexane) หรือ โทลูอีน (Toluene) เป็นต้น สกัดน้ำมันออกจากเมล็ดพืชนั้นๆ ในเครื่องสกัดและวิเคราะห์ในห้องปฏิบัติการซึ่งการสกัดน้ำมันด้วยวิธีการแยกสารพื้นฐาน เพื่อนำไปสู่การแยกสารทางโครมาโตกราฟี โดยอาศัยหลักการกระจายของตัวถูกละลายในระหว่างวัฏภาค 2 วัฏภาค ของตัวทำละลายที่ไม่ละลายซึ่งกันและกัน ถ้านำตัวทำละลายมาเขย่าในตัวทำละลายสองชนิด ตัวถูกละลายจะละลายในตัวทำละลายทั้งสองมากน้อยแตกต่างกันขึ้นอยู่กับตัวทำละลายชนิดนั้นๆ ซึ่งสารอินทรีย์ที่เป็นของเหลวที่นำมาใช้เป็นตัวทำละลายสำหรับการสกัดนั้น ควรเป็นสารที่ละลายสารที่ต้องการสกัดได้ดี (มีค่าสัมประสิทธิ์การกระจายสูง) ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกับสารละลายของที่จะสกัด ไม่ละลายสิ่งเจือปนหรือสารที่ไม่ต้องการสกัด ควรแยกออกจากสารที่ต้องการสกัดได้ง่าย มีราคาถูกและไม่อันตราย

2.4.6 เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซล

เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลนั้นมีหลายประการ สำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยสามารถแบ่งเป็นกระบวนการได้ทั้งหมด 7 กระบวนการหลัก คือ

2.4.6.1 การใช้น้ำมันพืชเสมือนเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลโดยตรง (direct used) การใช้ไขมันและน้ำมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์เป็นแหล่งทดแทนน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลโดยตรงมักจะใช้น้ำมันพืชเท่านั้น เนื่องจากมีคุณสมบัติที่สัมพันธ์กับการเป็นแหล่งเชื้อเพลิงที่ดีและเหมาะสมกว่าไขมันสัตว์ และมีประสิทธิภาพการใช้งานทดแทนสูงกว่านอกจากนี้แล้วไขมันสัตว์มีจุดหลอมเหลวสูงกว่าและมีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้องดังตารางที่ 2.4 ซึ่งเป็นอุปสรรคสำคัญในการนำมาใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลเพราะจะทำให้เกิดความยุ่งยากในการเตรียมไขมันสัตว์สำหรับการใช้งานโดยตรง การกักเก็บ และการขนส่ง ซึ่งต้องมีระบบที่แตกต่างจากน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลมากเกินไป

ตารางที่ 2.4 สรุปข้อดีและข้อเสียของการใช้น้ำมันพืชเสมือนเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซล

ข้อดี	ข้อเสีย
- เป็นของเหลวเบาโดยธรรมชาติ ขนส่งเคลื่อนย้ายได้สะดวก (Liquid nature portability) - มีค่าความร้อน (Heating value) สูงอยู่ในราว 80% ของน้ำมันดีเซล - พร้อมใช้งานและหาง่าย (Ready availability) - สามารถนำน้ำมันพืชแล้วกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ได้ (Renewable)	- ความหนืดสูง - ความสามารถในการระเหยกลายเป็นไอได้ต่ำ - มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยาของสายโซ่ไฮโดรคาร์บอนที่ไม่อิ่มตัวสูง รวมตัวเป็นยางเหนียวเนื่องจากโมเลกุลมีขนาดใหญ่ทำให้เผาไหม้ไม่สมบูรณ์

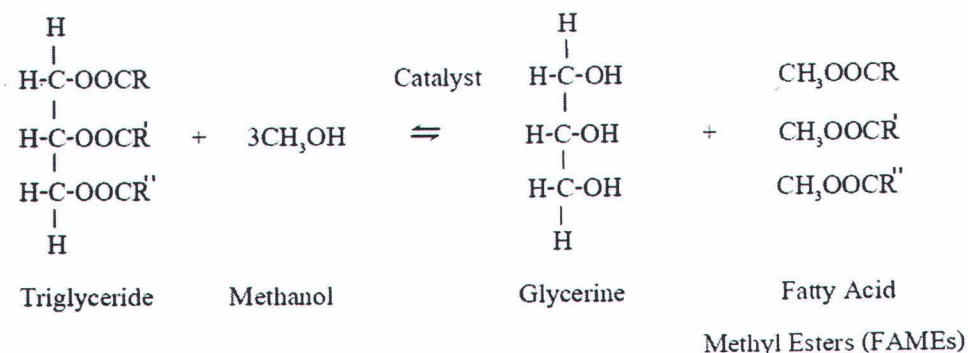
2.4.6.2 การเจือจาง (Dilution) หรือการผสมตามสัดส่วน (Blending) การเจือจางหรือการผสมตามส่วนของน้ำมันพืชสามารถนำมาละลายเข้ากันได้อย่างบริบูรณ์ในวัตถุดิบเหลวบางชนิดเท่านั้นเช่นน้ำมันเชื้อเพลิงดีเซล ตัวทำละลายไฮโดรคาร์บอนและแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่คาร์บอนสั้นๆ ได้มีการศึกษาเกี่ยวกับการเจือจางของน้ำมันดอกทานตะวันโดยใช้น้ำมันเชื้อเพลิงดีเซลเป็นตัวทำละลายในอัตราส่วน 1 ต่อ 3 โดยปริมาตร และผ่านการทดสอบโดยใช้น้ำมันเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้

สำเร็จแต่สารผสมนี้ไม่เหมาะในการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ดีเซลประเภท Direct injection ในช่วงระยะเวลายาวเพราะว่าเกิดปัญหาเกี่ยวกับการเกิดโค้กที่ปลายกระบอกของระบบ หัวฉีดอย่างรุนแรง

2.4.6.3 กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Micro emulsion) ไมโครอิมัลชันเป็นกระบวนการที่ทำให้ของเหลวมีสารแขวนลอยกระจายอยู่ เช่นการผสมน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์เนื่องจากน้ำมันพืชมีลักษณะที่ไม่มีขั้วแต่แอลกอฮอล์จะมีสภาพความเป็นขั้วอยู่ดังนั้นจึงไม่สามารถละลายกลายเป็นเนื้อเดียวกันได้จึงต้องมีการเติมสารผสมเพื่อให้แอลกอฮอล์สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกับน้ำมันพืชได้และเมื่อนำไปใช้สามารถฉีดให้เป็นฝอยได้

2.4.6.4 กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน (Pyrolysis) วิธีการแตกตัวด้วยความร้อนเป็นการให้ความร้อนกับน้ำมันพืชในสภาวะไร้ออกซิเจนเพื่อให้ไขมันแตกตัวเป็นโมเลกุลที่เล็กลงให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณสมบัติเหมาะสมหรือใกล้เคียงสำหรับนำมาใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลซึ่งมีการเปลี่ยนแปลงองค์ประกอบและโครงสร้างเนื่องจากความร้อนของไตรกลีเซอไรด์จะให้สารประกอบเคมีอินทรีย์หลายประเภทเช่นอัลเคน (Alkanes) อัลคีน (Alkenes) อัลคาไดอิน (Alkadienes) แอโรมาติก (Aromatic) และกรดคาร์บอกซิลิก (Carboxylic acid) เป็นต้น

2.4.6.5 กระบวนการแลกเปลี่ยนหมู่ด้วยเอสเทอร์ (Transesterification) กระบวนการเคลื่อนย้ายหมู่เอสเทอร์บางครั้งนิยมเรียกว่าแอลกอฮอล์ไลซิสหมายถึงปฏิกิริยาเคมีระหว่างไตรกลีเซอไรด์ไขมันหรือน้ำมัน (Triglyceride) กับแอลกอฮอล์ เพื่อก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์อัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและกลีเซอรินกระบวนการนี้นิยมใช้กันอย่างกว้างขวางเพื่อปรับปรุงคุณภาพทางเชื้อเพลิงที่พัฒนาจาก ไตรกลีเซอไรด์ให้ดีขึ้นโดยเฉพาะลดค่าความหนืดของเชื้อเพลิงลงในกระบวนการเคลื่อนย้ายเอสเทอร์ ส่วนใหญ่จะใช้แอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่คาร์บอนสั้นในการทำปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.6 โดยเฉพาะเมทานอล ซึ่งเป็นแอลกอฮอล์ที่มีข้อได้เปรียบในเชิงพาณิชย์สูงเช่นมีราคาถูกและมีคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีที่เหมาะสมคือเป็นแอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่สั้นที่สุดและเป็นของเหลวมีขั้วสูงซึ่งช่วยเพิ่มอัตราในการทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้มากที่สุด

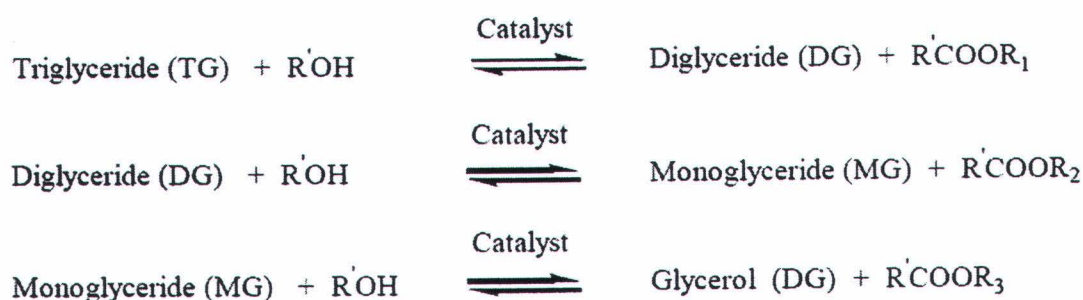


รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification)

โดยทางทฤษฎีแล้วปริมาณสัมพันธ์ (Stoichiometric) ของปฏิกิริยาเคลื่อนย้ายหมู่เอสเทอร์ที่บริบูรณ์ ต้องประกอบด้วยอัตราส่วนเชิงโมลของสารตั้งต้น 3 ต่อ 1 ระหว่างแอลกอฮอล์ต่อกลีเซอไรด์ แต่ในทางปฏิบัติพบว่าปฏิกิริยาเคลื่อนย้ายหมู่เอสเทอร์สามารถผันกลับได้ ดังนั้นถ้าต้องการผลิตภัณฑ์ อัลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันหรือน้ำมันไบโอดีเซลมากขึ้นต้องเพิ่มจำนวน โมลแอลกอฮอล์มากขึ้น ด้วยเพื่อขับเคลื่อนให้สถานะสมดุลเคลื่อนเข้าใกล้ผลิตภัณฑ์มากที่สุด ปฏิกิริยาการเคลื่อนย้ายเอสเทอร์ สามารถเพิ่มอัตราเร็วด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิดเช่นเบสกรดหรือเอนไซม์ก็ได้

2.4.6.6 กระบวนการตัวเร่งที่ใช้ในปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) เป็นปฏิกิริยาที่ประกอบด้วยลำดับของชุด ของปฏิกิริยาที่สามารถผันกลับได้ (Consecutive and reversible reaction) 3 ขั้นตอน ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดต่าง คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โดยเริ่มจากไตร กลีเซอไรด์ถูกแทนที่ด้วยแอลกอฮอล์เกิดเป็นไตรกลีเซอไรด์ในขั้นตอนแรกต่อมาถูกเปลี่ยนเป็นโมโน กลีเซอไรด์และท้ายสุดจะได้กลีเซอรอล ดังรูปที่ 2.7 แต่ละขั้นตอนของปฏิกิริยาจะได้เอสเทอร์เป็น ผลิตภัณฑ์ 1 โมล แม้ว่าปฏิกิริยาเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ แต่ถ้าหากสมดุลของปฏิกิริยาเลื่อนไป ข้างหน้า จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ของกรดไขมันและกลีเซอรอล



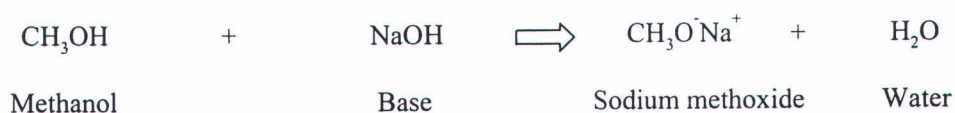
รูปที่ 2.7 ขั้นตอนย่อยของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทกรดมากและได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ต่ำกว่าเพียงเล็กน้อย แต่มีข้อเสีย คือ ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดปฏิกิริยาสะพอนิฟิเคชัน (Saponification reaction) หรือปฏิกิริยาการเปลี่ยนเป็นสบู่ขึ้น ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาในขั้นตอนการทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ เนื่องจากการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกนิยมใช้น้ำล้างซึ่งสบู่ที่เกิดทำให้เสียเวลาเพิ่มขึ้นการเปลี่ยนเป็นสบู่สำหรับเบสไฮดรอกไซด์เริ่มจากปฏิกิริยาระหว่างเบสและกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชดังแสดงในรูปที่ 2.8 ทำให้ได้สบู่และน้ำ จากนั้นน้ำจะเกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำ (Hydrolysis reaction) กับน้ำมันพืชซึ่งคล้ายกับปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยแอลกอฮอล์ แต่น้ำสามารถเกิดปฏิกิริยาได้ดีกว่า เนื่องจากขนาดโมเลกุลเล็กกว่าซึ่งทำให้ได้กรดไขมันอิสระกลับมาทำปฏิกิริยากับเบสและเกิดเป็นสบู่อีกครั้ง นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าการเปลี่ยนเป็นสบู่ทำให้ความเข้มข้นของเบสลดลงอีกด้วย



รูปที่ 2.8 ปฏิกิริยาระหว่างเบสกับกรดไขมันอิสระ ทำให้ได้สบู่และน้ำ

นอกจากน้ำที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาแล้ว น้ำที่ปนเปื้อนมากับน้ำมันพืชและแอลกอฮอล์สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยน้ำได้ รวมถึงน้ำที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการละลายเบสในแอลกอฮอล์ก่อนผสมกับน้ำมันพืชดังแสดงในรูปที่ 2.9

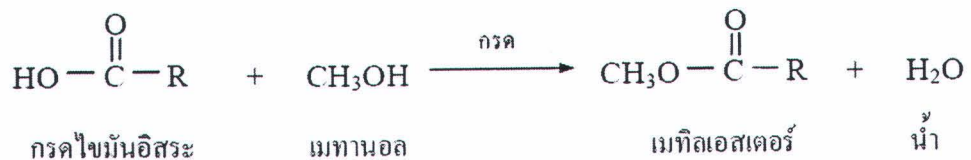


รูปที่ 2.9 น้ำที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการละลายเบสในแอลกอฮอล์

จากที่กล่าวมาทั้งหมดเห็นได้ว่าการทำให้ระบบปราศจากน้ำจะช่วยป้องกันการเกิดสบู่ได้ อย่างไรก็ตามการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถหลีกเลี่ยงน้ำที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนการละลายตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากนั้นยังมีตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเฉพาะเจาะจงในการทำปฏิกิริยาสูง ถึงแม้มีน้ำอยู่ในสารตั้งต้น ปัญหาการเกิดสบู่จะไม่เกิดขึ้น เอนไซม์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือเอนไซม์ไลเปส ซึ่งมีหลายชนิดตามสายพันธุ์ของจุลินทรีย์ที่ทำการสกัดเอนไซม์

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) คือ ปฏิกิริยาการเกิดเอสเทอร์ โดยการทำให้ปฏิกิริยาระหว่างกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์ โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น กรดซัลฟิวริก ที่นิยมใช้กันมากเป็นต้น ตัวอย่างของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแสดงไว้ในรูปที่ 2.10

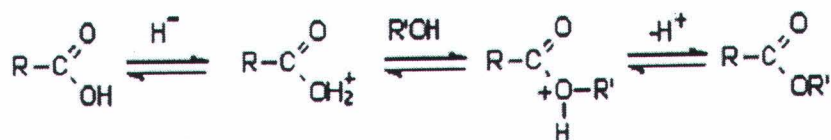


รูปที่ 2.10 เอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระ

ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสามารถใช้ได้กับวัตถุดิบทุกชนิด และค่ากรดไขมันอิสระทุกระดับสำหรับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระเจือปนสูง การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันประเภทนี้ สามารถทำได้โดยการทำให้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อกำจัดกรดไขมันอิสระออกจากน้ำมัน ก่อนที่จะนำน้ำมันดังกล่าวไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันปกติต่อไป แต่ข้อด้อย คือ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานและใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูงกว่าในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จึงทำให้ต้นทุนการผลิตต่อหน่วยสูงกว่า เพื่อที่จะแก้ไขปัญหาดังกล่าวจึงได้มีการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบที่มีปริมาณของกรดไขมันอิสระที่สูง ซึ่งเรียกกระบวนการนี้ว่า Two-step

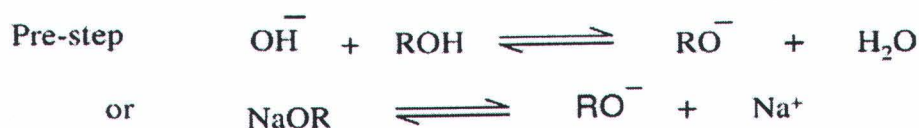
2.4.6.7 กระบวนการสองขั้นตอน (2-stage process) เป็นการแก้ปัญหาจุดด้อยของ 2 กระบวนการข้างต้นกล่าวคือสามารถใช้ได้กับน้ำมันที่มีค่ากรดไขมันอิสระสูงในขณะเดียวกันก็มีการใช้พลังงานต่ำ

1. ขั้นแรกคือ Acid-catalyzed esterification process จะเป็นขั้นตอนที่ใช้กรดเป็นตัวเร่ง เพื่อที่จะลดปริมาณของกรดไขมันอิสระให้น้อยกว่า 5 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งในขั้นตอนนี้จะเป็นการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) ระหว่างกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) กับแอลกอฮอล์ เกิดเป็นเอสเทอร์ โดยมี Mechanism การเกิดดังรูปที่ 2.11

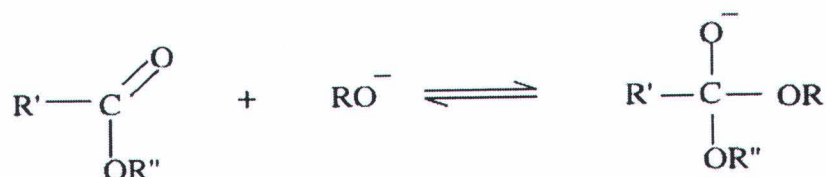


รูปที่ 2.11 กลไกของปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification)

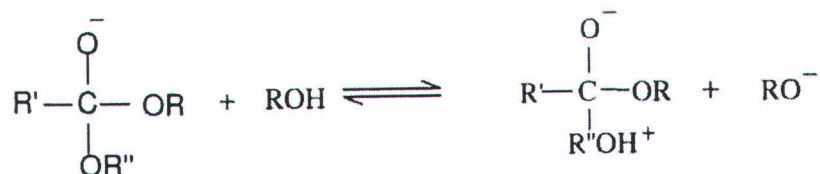
2. ขั้นที่สองคือ Base-catalyzed transesterification ซึ่งจะเป็นการนำเอาน้ำมันที่ได้จากขั้นตอนแรกไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพื่อให้ได้ไบโอดีเซลออกมา โดยมี Mechanism การเกิดดังรูปที่ 2.12



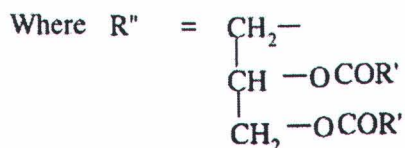
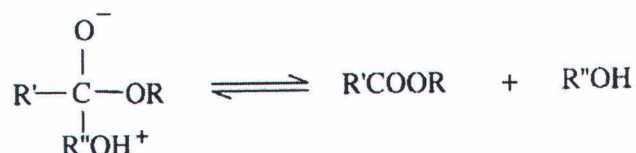
Step. 1.



Step. 2.



Step. 3.



R' = Carbon chain of fatty acid

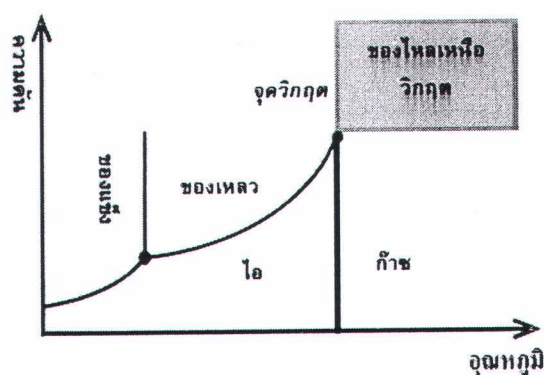
R = Alkyl group of alcohol

รูปที่ 2.12 กลไกของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

2.4.6.8 กระบวนการที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเกิดขึ้นได้ภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical condition) ของแอลกอฮอล์โดยไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่กลไกการเกิดปฏิกิริยายังไม่เป็นที่เข้าใจอย่างชัดเจน ซึ่งปัจจุบันแอลกอฮอล์ที่สามารถเกิดปฏิกิริยากับน้ำมันพืชและไขมันสัตว์ได้คือ เมทานอล (Methanol), เอทานอล (Ethanol), 1-โพรพานอล (1-propanol), 1-บิวทานอล แอลกอฮอล์จะช่วยให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่สูงขึ้นในเวลาอันสั้น ส่วนปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระไม่มีผลต่อผลได้ซึ่งต่างจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่กล่าวมาแล้ว นอกจากนี้กลีเซอรอลก็เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการนี้จะบริสุทธิ์กว่ากระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

หลักการทำงานของ Supercritical fluid

Supercritical Fluids (SCF) หมายถึง สารใดๆ ในสถานะซึ่งจำแนกไม่ได้ว่าเป็นก๊าซหรือของเหลว สถานะเช่นนี้สามารถอธิบายได้จาก Pressure-temperature phase diagram ของสารบริสุทธิ์ใดๆ เช่นตามรูปที่ 2.13 เป็น Diagram phase ของของไหลชนิดต่างๆ จากภาพแสดงบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็ง ของเหลว และก๊าซ โดยมี Sublimation line อยู่ระหว่างบริเวณที่สารอยู่ในสถานะของแข็งกับก๊าซ Fusion line อยู่ระหว่างของแข็งกับของเหลว และ Vapour pressure line (Boiling line) อยู่ระหว่างก๊าซกับของเหลว จุดที่อยู่ระหว่างทั้ง 3 สถานะเรียกว่า Triple point (TP)



รูปที่ 2.13 เฟสไดอะแกรม (Phase diagram) ของ Carbondioxide

ก๊าซสามารถเปลี่ยนสถานะเป็นของเหลวได้ 2 วิธี โดยการเพิ่มความดัน หรือลดอุณหภูมิเพื่อลด Kinetic energy ทำให้ระยะทางระหว่างโมเลกุลลดลงเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันควบแน่นเป็นของเหลว แต่ที่อุณหภูมิสูงกว่าจุดๆหนึ่ง โมเลกุลของก๊าซจะมี Kinetic energy มาก แม้จะให้ความดันเท่าใดก็ไม่สามารถทำให้ก๊าซเกิดการควบแน่นเป็นของเหลวได้ อุณหภูมิสูงสุดที่ก๊าซยังสามารถควบแน่นเป็น

ของเหลวได้เรียกว่า Critical temperature (T_c) และความดันที่จุดนี้เรียกว่า Critical pressure (P_c) จุดที่มีอุณหภูมิเท่ากับ T_c และความดันเท่ากับ P_c เรียกว่า Critical point (CP) ที่อุณหภูมิมากกว่า T_c และความดันมากกว่า P_c สารจะอยู่ในสถานะที่มีคุณสมบัติจำแนกไม่ได้ว่าเป็นก๊าซหรือของเหลว เรียกสารที่อยู่ในสถานะนี้ว่า Supercritical fluid โดยค่า T_c และ P_c ของสารต่างๆ แสดงไว้ดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 แสดงอุณหภูมิ ณ จุดวิกฤต (T_c) และความดัน ณ จุดวิกฤต (P_c) ของของไหลชนิดต่างๆ

ชนิดของไหล	T_c (K)	P_c (atm)	Density (g/ml)
Methane	190.6	4.60	0.162
Ethylene	282.4	5.03	0.218
Chlorotrifluoromethane	302.0	3.92	0.579
Carbondioxide	304.2	7.38	0.468
Ethane	305.4	4.88	0.203
Propylene	365.0	4.62	0.233
Propane	396.8	4.24	0.217
Ammonia	405.6	11.30	0.235
Diethyl ether	467.7	3.64	0.265
n-Pentane	469.6	3.37	0.237
Acetone	508.1	4.70	0.278
Methanol	512.6	8.09	0.272
Benzene	562.1	4.8	0.302
Toluene	591.7	4.11	0.292
Pyridine	602.0	5.63	0.312
Water	647.3	22.00	0.322
Xenon	289.7	5.87	1.113



Supercritical fluid จะมี Physicochemical properties อยู่ระหว่างก๊าซกับของเหลว ดังแสดงในตารางที่ 2.6 ความหนาแน่นของ Supercritical fluid มีค่าใกล้เคียงกับของเหลวเมื่อนำมาใช้เป็นตัวทำละลาย โมเลกุลของสารที่ต้องการละลายจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของ Supercritical fluid เกิด Interaction กัน ลดพลังงาน Enthalpy ทำให้เกิดการละลายได้ดี และขณะเดียวกัน Supercritical fluid ก็มีความหนืดและการแพร่กระจายใกล้เคียงก๊าซ ทำให้สามารถแทรกเข้าไปใน Solute matrix ได้ดี ด้วยคุณสมบัติเหล่านี้จึงนำ Supercritical fluid มาใช้เป็นตัวทำละลายซึ่งมีข้อดีเหนือตัวทำละลายที่เป็นของเหลว คือ มีอัตราของ Mass transfer เร็วกว่าและมี Solvent power ที่ดีกว่า เช่น มีการทดลองเปรียบเทียบการสกัดระหว่าง Liquid CO₂ และ Supercritical CO₂ พบว่า Supercritical CO₂ ให้อัตราการสกัดที่ดีกว่าอย่างน้อย 2-5 เท่า จึงมีบางครั้งที่เราเรียก Supercritical fluid เป็น Super solvent

ตารางที่ 2.6 Physicochemical properties ของ Supercritical fluid เปรียบเทียบกับก๊าซและของเหลว

State of Fluid	Density (g/cm ³)	Diffusivity (cm ² /sec)	Viscosity (f/cm sec)
Gas P=1 atm, T = 15-30°C	(0.6-2) × 10 ⁻³	0.1-0.4	(1-3) × 10 ⁻⁴
Liquid P=1 atm, T = 15-30°C	0.6-1.6	(0.2-2) × 10 ⁻⁵	(0.2-3) × 10 ⁻²
Supercritical P = P _c , T = T _c P = 4 P _c , T = T _c	0.2-0.5 0.4-0.8	0.7 × 10 ⁻³ 0.2 × 10 ⁻³	(1-3) × 10 ⁻⁴ (3-9) × 10 ⁻⁴

คุณสมบัติของ Supercritical Fluid

Transportation Property จากการที่ Supercritical Fluid มี Viscosity ต่ำ และค่าสัมประสิทธิ์ในการแพร่สูง (Diffusion coefficient) ทำให้สามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึง สามารถแทรกซึมเข้าผ่านชั้นเนื้อของสารได้ดี (Solute matrix) และทำให้ตัวทำละลายที่เข้าไปใน Supercritical fluid กระจายออกจาก Extraction zone ไปบริเวณอื่นได้ง่าย ทำให้เกิดการแลกเปลี่ยนมวลได้ดี (Mass transfer rate) ส่งผลให้ Supercritical fluid เป็นตัวทำละลายที่ดี

ค่าความหนืด (Viscosity) และค่าสัมประสิทธิ์ในการแพร่ (Diffusion coefficient) ของ Supercritical fluid จะมีความสัมพันธ์กับปัจจัยหลายประการ เช่น อุณหภูมิ ความดัน และชนิดของสาร Supercritical fluid จึงต้องมีการปรับสภาวะให้เหมาะสม เพื่อให้สกัดสารที่ต้องการได้ดีที่สุด

อัตราเร็วการถ่ายเทมวล (Mass transfer rate) นอกจากเป็นผลโดยตรงจากความหนืดและความสามารถในการแพร่ของ Supercritical fluid แล้วยังขึ้นกับ ระยะทางที่แพร่ (Diffusion distance) และความหนาของสารตัวกลาง (Diffusion barriers) ซึ่งเป็นปัจจัยจาก Matrix solute ด้วย คือ เมื่อมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับตัวทำละลายมากยิ่งขึ้นทำให้มีผลิตภัณฑ์ (Yield) เพิ่มขึ้นด้วย

Solvent power เป็นคุณสมบัติเด่นประการหนึ่งของ Supercritical fluid ที่เหนือกว่าตัวทำละลายที่เป็นของเหลวทั่วไป เนื่องจากสามารถปรับให้มีความเข้มข้นได้ง่ายกว่า โดยการปรับสภาวะที่ใช้ หรือตัวแปรต่างๆ เช่น อุณหภูมิ ซึ่งโดยทั่วไปการเพิ่มอุณหภูมิให้กับตัวทำละลายที่เป็นของเหลว จะทำให้มีการละลายเพิ่มขึ้น แต่ใน Supercritical fluid การเพิ่มอุณหภูมิจะก่อให้เกิดผลประการที่ขัดแย้ง คือ

1. เพิ่มการละลายของ ตัวทำละลาย (Solute)
2. ลดความหนาแน่น ทำให้โมเลกุลของ Supercritical fluid กับตัวทำละลายอยู่ห่างกัน การละลายของตัวทำละลายจึงลดลง

ผลรวมของผลที่ขัดแย้งกัน 2 ประการนี้คือ Solvent power ของ Supercritical fluid ซึ่งข้อขัดแย้งในประการที่ 2 สามารถแก้ไขได้โดยการใช้ความดันกับ Supercritical fluid เพื่อคงสภาพความหนาแน่นให้ใกล้เคียงกับสภาวะเดิมก่อนที่จะมีการเพิ่มอุณหภูมิ

2.4.7 ปัจจัยที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซลปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสภาวะเหนือจุดวิกฤต (Supercritical condition)

2.4.7.1 น้ำหรือความชื้น [15] การที่มีความชื้นในไขมันจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไขมันหรือน้ำมันทำให้เกิดกรดอิสระมากขึ้นซึ่งมีผลกระทบน้อยต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในสภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical condition) เพราะในกระบวนการผลิตไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาจึงไม่เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาสบู่ (Saponification)

2.4.7.2 กรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) [21] ผลกระทบต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นด่างถ้ามีกรดไขมันอยู่ในน้ำมันมากอาจจะทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงกับตัวเร่ง

ปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาสบู่ (Saponification) แต่ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในสภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical condition) นั้นสามารถทำปฏิกิริยาได้ดีขึ้นเมื่อค่ากรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชสูงขึ้นเนื่องจากไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงตามข้างต้น ตัวกรดไขมันอิสระ (FFA) จะสามารถทำปฏิกิริยากับเมทานอลได้โดยตรงจะเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์จึงทำให้ผลิตภัณฑ์ของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น

2.4.7.3 ชนิดของแอลกอฮอล์ แอลกอฮอล์ที่เป็นที่นิยมในการใช้ในกระบวนการผลิตมี 2 ชนิด คือ เมทานอล (CH_3OH) และเอทานอล ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) เนื่องจากสารทั้งสองชนิดนี้หาได้ง่ายและมีราคาถูก เมทานอลเมื่อใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าเอทานอล

2.4.7.4 อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อโมลน้ำมัน ในกระบวนการ Supercritical นั้นจะใช้โมลแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันมากถึง 30 : 1 และเมื่อเพิ่มสัดส่วนโมลของแอลกอฮอล์มากขึ้นผลิตภัณฑ์ของไบโอดีเซลก็จะยิ่งเพิ่มขึ้นและปฏิกิริยาการเกิดยังเร็วขึ้นอีกด้วย

2.4.7.5 อุณหภูมิ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาจะส่งผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาของการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งโดยทั่วไปมักใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่เหนือจุดวิกฤตขึ้นดังตารางที่ 2.7 และเมื่อต้องการให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้นให้เพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปเหนือจุดวิกฤต

ตารางที่ 2.7 อุณหภูมิและความดันวิกฤตของแอลกอฮอล์ชนิดต่างๆ

แอลกอฮอล์	Critical temperature		Critical pressure (MPa)
	°C	K	
Methanol	239.2	512.2	8.1
Ethanol	243.2	516.2	6.4
1-Propanol	264.2	537.2	5.1
1-Butanol	287.2	560.2	4.9

2.4.7.6 เวลาในการทำปฏิกิริยา ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานับว่าเป็นส่วนที่สำคัญในการผลิตไบโอดีเซล อัตราการเกิดปฏิกิริยาของน้ำมันไบโอดีเซลจะสูงขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในสภาวะเหนือจุดวิกฤตจะใช้เวลาอยู่ประมาณ 15-60 นาที ซึ่งขึ้นอยู่กับอัตราส่วนของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ อุณหภูมิและความดัน

2.4.8 สมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซล

2.4.8.1 จุดวาบไฟ (Flash point) คือ จุดที่อุณหภูมิต่ำสุดของน้ำมันที่จะเกิดไอน้ำมันขึ้นมีจำนวนหนึ่งชั่วขณะ ซึ่งไอน้ำมันนี้จะลุกวาบไฟขึ้นได้ เมื่อถูกประกายไฟหรือเปลวไฟ ลักษณะการลุกไหม้จะเป็นเปลวไฟที่ลุกขึ้นมาวูบหนึ่งแล้วดับไป การหาจุดวาบไฟมักใช้วิธี ASTM D-93 ซึ่งใช้เครื่องมือพิเศษเรียกว่า Pensky martens closed cup ซึ่งใช้สำหรับน้ำมันไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลสำหรับน้ำมันเบา เช่นน้ำมันก๊าด จะใช้เครื่องมือ Tag closed tester (ASTM D-56) ส่วนน้ำมันที่หนักๆ เช่นน้ำมันหล่อลื่น จะต้องใช้เครื่องมือ Cleveland open cup

2.4.8.2 ค่าความร้อน (Heating value) หมายถึง ค่าความร้อนในการเผาไหม้น้ำมันที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง โดยค่าความร้อนมี 2 ประเภทคือ ค่าความร้อนสูง (Higher heating value) และค่าความร้อนต่ำ (Lower heating value) โดยคุณสมบัติทั้งสองวัดโดยใช้แคลอรีมิเตอร์ (Calorimeter) โดยการวัดการถ่ายโอนความร้อน (Heat transfer) จากก๊าซร้อนขณะที่ถูกทำให้เย็นลงถึงอุณหภูมิเริ่มต้นของถังปฏิกรณ์ โดยค่าความร้อนสูงจะเป็นค่าความร้อนที่เกิดจากการเผาไหม้บวกกับความร้อนที่เกิดจากการคายพลังงานของไอน้ำ (ไอน้ำเกิดจากการรวมตัวของไฮโดรเจนและออกซิเจนในขณะที่มีการเผาไหม้) เกิดการควบแน่นเป็นหยดน้ำ ส่วนค่าความร้อนต่ำเป็นค่าที่กำหนดให้ไอน้ำจากการเผาไหม้นั้นอยู่ในสภาพเป็นไอ โดยทั่วไปเมื่อพูดถึงค่าความร้อนจะเป็นค่าความร้อนต่ำ เนื่องจากในสภาวะการเผาไหม้ในเครื่องยนต์จริง จะไม่มีการกลั่นตัวของไอน้ำเป็นหยดน้ำเกิดขึ้น

2.4.8.3 ค่าซีเทน (Cetane number, CN) หมายถึง ตัวเลขที่บอกถึงเวลาหน่วงการจุดระเบิด (Ignition delay) ของน้ำมันดีเซลที่ได้จากการทดสอบจากเครื่องยนต์ทดสอบมาตรฐาน CFR โดยวิธีการทดสอบมาตรฐาน ASTM D-613 เป็นค่าบอกถึงความสามารถในการจุดระเบิดและการลุกติดไฟได้เร็วซึ่งมีผลต่อการสตาร์ทติดของเครื่องยนต์การเผาไหม้ และปริมาณมลพิษในไอเสียซึ่งมาตรฐาน ASTM D6751 ตามวิธีทดสอบ ASTM D613 ได้กำหนดค่าซีเทนของไบโอดีเซลต้องไม่ต่ำกว่า 51

2.4.8.4 ดัชนีซีเทน (Cetane index, CI) การหาค่าซีเทนนั้นทำได้ยากเป็นการสิ้นเปลืองเวลาและค่าใช้จ่าย จึงมีการพัฒนาวิธีการซึ่งใช้ประมาณค่าซีเทนจากคุณสมบัติค่าความหนาแน่นและจุดกลางของจุดเดือดของน้ำมันแต่มีข้อยกเว้นในการนำไปอ้างอิง เพื่อหาค่าซีเทนของเชื้อเพลิงทางเลือกที่ไม่ได้มาจากปิโตรเลียมและเชื้อเพลิงที่มีการเติมสารเพิ่มค่าซีเทน จึงไม่สามารถนำค่า CI มาใช้ประมาณค่า CN ได้ โดยการคำนวณหาค่าดัชนีซีเทนนั้น มี 2 วิธี ดังนี้

- 1) การคำนวณตามมาตรฐาน ASTM D976 จะใช้สมการการคำนวณ ดังนี้

$$\text{Cetane Index} = 454.74 - 1641.42D + 774.74D^2 - 0.55T_{50} + 97.80 [\log_{10}(T_{50})]^2 \quad (2.1)$$

เมื่อ D = fuel density at 15°C, g/ml

T_{50} = temperature corresponding to the 50% point on the distillation curve in °C

2) การคำนวณตามมาตรฐาน ASTM D4737 จะใช้สมการการคำนวณ ดังนี้

$$\text{Cetane Index} = 45.20 + 0.09(T_{10}N) + 0.13(T_{50}N) + 0.052(T_{90}N) + \quad (2.2)$$

$$0.90B(T_{50}N) - 0.42B(T_{90}N) + 4.9 \times 10^{-4} (T_{10}N)^2 - 4.9 \times$$

$$10^{-4} (T_{90}N)^2 + 107B + 60B^2$$

$$\text{เมื่อ } T_{10}N = T_{10} - 215$$

$$T_{50}N = T_{50} - 260$$

$$T_{90}N = T_{90} - 310$$

$$T_{10}N = \text{temperature for 10\% distilled in } ^\circ\text{C}$$

$$T_{50}N = \text{temperature for 50\% distilled in } ^\circ\text{C}$$

$$T_{90}N = \text{temperature for 90\% distilled in } ^\circ\text{C}$$

$$B = [\exp(-3.5DN)] - 1$$

$$DN = \text{density at 15}^\circ\text{C (kg/liter)} - 0.85$$

2.4.8.5 ความร้อนจำเพาะ (Specific heat) หมายถึง ปริมาณความร้อนที่ทำให้น้ำมันหนึ่งหน่วยมวลมีอุณหภูมิเพิ่มขึ้น 1 องศาเซลเซียสที่สภาวะความดันคงที่หรือปริมาตรคงที่

2.4.8.6 ความถ่วงจำเพาะ (Specific gravity) หมายถึง ค่าของความหนาแน่นของน้ำมันโดยวัดความถ่วงจำเพาะที่อุณหภูมิมาตรฐาน 15 องศาเซลเซียสของเขตอบอุ่น เครื่องมือที่ใช้วัดความถ่วงจำเพาะของน้ำมัน เรียกว่า ไฮโดรมิเตอร์ ความถ่วงจำเพาะของน้ำมันแต่ละชนิดไม่เท่ากัน การทราบค่าความถ่วงจำเพาะของน้ำมันแต่ละชนิดทำให้สามารถใช้ค่าความถ่วงจำเพาะ เพื่อบอกความบริสุทธิ์ของน้ำมันได้ เพราะถ้ามีการเจือปนของน้ำมันอื่นๆ จะทำให้ค่าความถ่วงจำเพาะของน้ำมันเปลี่ยนแปลงไป ซึ่งการวัดนั้นจะใช้ตามวิธี ASTM D 1298/ASTM D 4052

2.4.8.7 ค่าความหนืด (Viscosity) ค่าความหนืดของน้ำมันมีอิทธิพลต่อรูปร่างของละอองน้ำมันที่ฉีดออกมาจากหัวฉีด หากน้ำมันมีความหนืดสูงจะทำให้การฉีดเป็นฝอยไม่ดี ละอองน้ำมันมีขนาดใหญ่ น้ำมันจะพุ่งไปไกล และเป็นสายทำให้น้ำมันรวมกับอากาศได้ไม่ดี ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ เครื่องกำลังตก น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีความหนืดต่ำไป จะทำให้น้ำมันที่พ่นออกมาเป็นฝอยละเอียดมากเกินไป

ไม่พุ่งไปไกลเท่าที่ควร การเผาไหม้จะไม่ดีและประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ตกเช่นกันซึ่งมาตรฐานตามวิธีทดสอบ ASTM D-445 ได้กำหนดค่าความหนืดค่าความหนืดที่ 40 องศาเซลเซียสของไบโอดีเซลไว้ระหว่าง 3.5-5.0 เซนติสโตกส์ (cSt)

2.4.8.8 จุดขุ่นมัว (Cloud point) จุดขุ่นมัว เป็นอุณหภูมิที่เริ่มปรากฏให้เห็นกลุ่มหมอกจากการตกผลึกของไขในสารตัวอย่างเชื้อเพลิง โดยการทำให้เย็นลงภายใต้การควบคุมภาวะอุณหภูมิ การทดสอบนั้นจะใช้ตามวิธี ASTM D-2500 ซึ่งทำได้โดยนำน้ำมันใส่หลอดแก้วแล้วแช่ให้เย็นลงเรื่อยๆ และคอยเอน้ำมันมาตรวจดูทุกๆ อุณหภูมิ 1 องศาเซลเซียสที่ลดลง สังเกตความขุ่น (การก่อตัวของไข) จากด้านบนของหลอดแก้วถ้ายังไม่เต็มพื้นที่ก้นหลอด ให้คืนหลอดแก้วลงอ่างเหมือนเดิม (ขั้นตอนนี้ไม่เกิน 3 วินาที) เมื่อพบจุดขุ่นเต็มพื้นที่ก้นหลอดแก้ว ให้บันทึกอุณหภูมินั้นและรายงานผลเป็นจุดขุ่นจุดขุ่นมัวนั้นมีความสำคัญสำหรับน้ำมันดีเซลหรือไบโอดีเซลเพราะการที่ไขเริ่มตกผลึกออกมานั้น อาจทำให้หม้อกรองตันได้อย่างรวดเร็วทำให้สูบน้ำมันไม่ได้ แม้ว่าตัวน้ำมันเองยังจะไหลได้ดีก็ตาม

2.4.8.9 จุดไหลเท (Pour point) คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันยังเป็นของเหลวพอที่จะไหลได้ การทดสอบนั้นจะใช้ตามวิธี ASTM D-97ซึ่งทำโดยนำน้ำมันใส่หลอดแก้วแล้วแช่ให้เย็นลงเรื่อยๆ และคอยเอน้ำมันมาตรวจดูจนถึงจุดที่น้ำมันจะเริ่มแข็งตัวและไม่ไหลเมื่อถือหลอดตามแนวนอนเป็นเวลา 5 วินาทีจุดไหลเทที่วัดได้จะบอกให้ทราบว่าใช้น้ำมันในที่ที่มีอุณหภูมิต่ำขนาดนั้นไม่ได้เพราะน้ำมันจะไม่ไหลอุดตันทางเดินและหม้อกรอง ทำให้อุปกรณ์ทำงานไม่ได้

2.4.8.10 เถ้าซัลเฟต (Sulfate ash) การทดสอบเพื่อหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในส่วนของอัลคาไลน์ในไบโอดีเซลและเถ้าของสารประกอบอื่นๆ ที่สามารถทำให้เกิดการอุดตันในระบบจ่ายน้ำมันเข้าสู่ห้องเผาไหม้นอกจากนั้นเถ้าซัลเฟตในปริมาณสูงยังส่งผลให้เกิดการสึกหรอของเครื่องยนต์ เนื่องจากการขัดสีอีกด้วยในการทดสอบทั้งตามข้อกำหนดของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์กรมธุรกิจพลังงาน และมาตรฐานไบโอดีเซล (B100) ใช้วิธี ASTM D-874 ซึ่งผลที่ได้ต้องให้ค่าไม่ต่ำกว่า 0.02 %wt

2.4.8.11 น้ำ (Water) คือ การตรวจหาน้ำอิสระที่อยู่ในน้ำมันเพราะการมีน้ำปริมาณสูงเกินไป จะส่งผลต่อการทำงานของเครื่องยนต์ และอายุการใช้งานนอกจากนี้น้ำยังเป็นแหล่งเพาะจุลินทรีย์ทำให้เกิดกรด และนำไปสู่การกัดกร่อนและอุดตันระบบกรองน้ำมันในการทดสอบมีหลายวิธีแต่ที่ระบุในข้อกำหนดของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์กรมธุรกิจพลังงานและมาตรฐานไบโอดีเซล (B100) ให้ทดสอบตามวิธี EN ISO 12937 ซึ่งต้องให้ค่าไม่เกิน 0.050 wt%

2.4.8.12 การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (copper strip corrosion) การทดสอบการกัดกร่อนของน้ำมันจะทดสอบโดยใช้แท่งทองแดงขัดเงามาแช่น้ำมันตามความดันและอุณหภูมิที่กำหนด จากนั้นจึงนำมาเปรียบเทียบกับสีมาตรฐาน (Copper strip corrosion standard) ในการทดสอบที่ระบุในข้อกำหนดของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์กรมธุรกิจพลังงานและมาตรฐานไบโอดีเซล (B100) ให้ทดสอบตามวิธี ASTM D130 ซึ่งผลที่ได้ต้องให้ค่าไม่เกินเลข 1 และให้ค่าไม่เกินเลข 3 สำหรับข้อกำหนดของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์กรมธุรกิจพลังงานและมาตรฐานไบโอดีเซล (B100) ASTM D6751 ตามลำดับโดยน้ำมันที่ดีไม่ควรจะมีสารที่ทำปฏิกิริยากับชิ้นส่วนในเครื่องจักรเครื่องยนต์ที่เป็นทองแดงหรือโลหะผสมโดยตามมาตรฐาน ASTM D130 กำหนดให้แผ่นทองแดงหลังแช่น้ำมันเป็นดังนี้ เลข 1 ต่อมีวเล็กน้อย (Slight tarnish) เลข 2 ต่อมีวปานกลาง (Middle tarnish) เลข 3 ต่อมีวมาก (Darktarnish) และเลข 4 ต่อกัดกร่อน (Corrosion)

2.4.8.13 ค่าความเป็นกรด (Acid value) ในไบโอดีเซลใช้บ่งชี้ถึงกรดไขมันอิสระที่ทำปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์หรือการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดหรือมีข้อผิดพลาดที่เกิดขึ้นจากขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลที่มีการเติมกรดช่วยปรับพีเอชให้เป็นกลางการมีค่าความเป็นกรดในน้ำมันสูงเกินไป ส่งผลให้อายุการใช้งานของระบบจ่ายน้ำมันและเครื่องยนต์สั้นลง ทั้งข้อกำหนดของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์กรมธุรกิจพลังงานใช้วิธีทดสอบตาม ASTM D-664 ซึ่งผลที่ได้ต้องให้ค่าไม่สูงกว่า 0.5 มิลลิกรัมโพแทสเซียมต่อกรัม

2.4.9 มาตรฐานไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลอาจนำมาใช้โดยการผสมกับน้ำมันดีเซลในสัดส่วนต่างๆ ซึ่งเราเรียกชื่อของน้ำมันชนิดนี้โดยใช้สัญลักษณ์เป็น B แล้วตามด้วยตัวเลขที่แสดงปริมาณร้อยละของไบโอดีเซลที่ใช้ผสมไบโอดีเซลนอกจากจะมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลแล้วยังเป็นเชื้อเพลิงที่เผาไหม้ได้ดีมีการสันดาปที่ดีกว่าน้ำมันดีเซล ช่วยลดแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์เขม่าและควันดำจากท่อไอเสียของเครื่องยนต์ จึงทำให้ปัจจุบันมีการศึกษากันอย่างกว้างขวางทั้งในประเทศและต่างประเทศซึ่งในต่างประเทศได้มีการกำหนดมาตรฐานไบโอดีเซลขึ้นซึ่งจากการศึกษามาตรฐานของไบโอดีเซลต่างๆ ทั่วโลกมีมาตรฐานสากลต่างๆ แต่ที่ใช้อ้างอิงกันอย่างแพร่หลายคือมาตรฐานของยุโรป อเมริกาซึ่งแสดงในตารางที่ 2.8 และตารางที่ 2.9 ตามลำดับ

ตารางที่ 2.8 มาตรฐานไบโอดีเซล ASTM D-6751 ในการตรวจสอบไบโอดีเซลชนิด B100 ของสหรัฐอเมริกา

รายการ	อัตราสูงต่ำ
จุดวาบไฟ	สูงกว่า 130 องศาเซลเซียส
น้ำและตะกอน	น้อยกว่าร้อยละ 0.050 โดยปริมาตร
ความหนืดจำเพาะอุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส	1.9-6.0 ตารางเมตรต่อวินาที
เถ้าซัลเฟต	น้อยกว่าร้อยละ 0.020 โดยน้ำหนัก
กำมะถัน	น้อยกว่าร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนัก
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง	หมายเลข 3
ค่าซีเทน	มากกว่า 47
กากคาร์บอน	น้อยกว่าร้อยละ 0.05 โดยน้ำหนัก
ค่าความเป็นกรด	น้อยกว่า 0.80 (มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัม)
กลีเซอรินอิสระ	น้อยกว่าร้อยละ 0.02 โดยน้ำหนัก
กลีเซอรินทั้งหมด	น้อยกว่าร้อยละ 0.240 โดยน้ำหนัก
ปริมาณฟอสฟอรัส	น้อยกว่าร้อยละ 0.001 โดยน้ำหนัก
อุณหภูมิการกลั่น (ร้อยละ 90)	อุณหภูมิสูงสุด 360 องศาเซลเซียส
กลีเซอรินทั้งหมด	น้อยกว่าร้อยละ 0.240 โดยน้ำหนัก

ตารางที่ 2.9 มาตรฐานไบโอดีเซลสหภาพยุโรปและประเทศไทย En 14214:2003

รายการ	หน่วย	เกณฑ์ต่ำสุด	เกณฑ์สูงสุด	วิธีทดสอบ
ปริมาณเอสเทอร์	ร้อยละ โดยน้ำหนัก	96.5		EN 14103
ความหนาแน่นอุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส	กิโลกรัมต่อลูกบาศก์เมตร	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185

ตารางที่ 2.9 (ต่อ)

จุดวาบไฟ	องศาเซลเซียส	สูงกว่า 101		ISO/CD 3679
ปริมาณกำมะถัน	มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม		10	
กากคาร์บอน	ร้อยละโดยน้ำหนัก		0.3	EN ISO 10370
ค่าซีเทน		51.0		EN ISO 5165
ปริมาณเถ้าซัลเฟต	ร้อยละโดยน้ำหนัก	0.02		ISO 3987
ปริมาณน้ำ	มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม		500	EN ISO 12937
สิ่งเจือปนทั้งหมด	มิลลิกรัมต่อ กิโลกรัม		24	EN 12662
การกักกรองแผ่นทองแดง (3 ชั่วโมง ณ อุณหภูมิ 50 องศา เซลเซียส)	อัตราส่วน	หมายเลข 1	หมายเลข 1	EN ISO 2160
เสถียรภาพทางอุณหภูมิ				
เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยา ออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส	ชั่วโมง	6		pr EN 14112
ค่าความเป็นกรด	มิลลิกรัม โพแทสเซียมไฮดร ออกไซด์ต่อกรัม		0.5	pr EN 14104
ค่าไอโอดีน			120	pr EN 14111
กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์	ร้อยละโดยน้ำหนัก		12	pr EN 14103
เมทิลเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัว (มี พันธะคู่ที่มากกว่า 4)	ร้อยละโดยน้ำหนัก		1	
ปริมาณเมทานอล	ร้อยละโดยน้ำหนัก		0.2	pr EN 14110
ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก		0.8	pr EN 14105
ปริมาณไดกลีเซอไรด์	ร้อยละโดยน้ำหนัก		0.2	pr EN 14105
กลีเซอรินทั้งหมด	ร้อยละโดยน้ำหนัก		0.25	pr EN 14105 pr EN 14106

ตารางที่ 2.9 (ต่อ)

โลหะกลุ่มอัลคาไลน์ (โซเดียม , โพแทสเซียม)	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม		5	pr EN 14108 pr EN 14109
ปริมาณฟอสฟอรัส	มิลลิกรัมต่อกิโลกรัม		10	pr EN 14107

และสำหรับประเทศไทยรัฐบาลได้ให้การสนับสนุนด้านการศึกษาระบบการผลิตไบโอดีเซลเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีคุณภาพใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และมีปริมาณเพียงพอที่จะนำมาใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลรวมทั้งการกำหนดมาตรฐานและวิธีการตรวจสอบคุณสมบัติต่างๆ ของไบโอดีเซลโดยใช้มาตรฐานเดียวกับไบโอดีเซลของสหภาพยุโรปดังตาราง 2.9 เพื่อเป็นการควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน โดยกรมธุรกิจพลังงานและเมื่อพิจารณาข้อกำหนดและมาตรฐานวิธีทดสอบการตรวจสอบไบโอดีเซลในตารางที่ 2.9 สามารถแบ่งออกเป็น 2 ส่วน

2.4.9.1 การตรวจสอบคุณสมบัติทั่วไปที่เป็นข้อกำหนดคุณภาพที่ดีของน้ำมัน ได้แก่ ค่าความหนาแน่นความหนืดจุดวาบไฟ ปริมาณกำมะถันปริมาณกากถ่านจำนวนซีเทน ปริมาณเถ้าซัลเฟต ปริมาณน้ำสิ่งปนเปื้อนทั้งหมดการกักคร่อนแผ่นทองแดง ค่าความเป็นกรดและปริมาณโลหะอัลคาไลน์และอัลคาไลน์เอิร์ทที่ปนเปื้อน

2.4.9.2 การตรวจสอบคุณสมบัติเฉพาะของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ ได้แก่

- ก. ปริมาณเมทิลเอสเทอร์และกรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ (สัดส่วนของปริมาณกรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันทั้งหมด) ซึ่งจะแตกต่างกันไปขึ้นกับชนิดของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่ใช้
- ข. ปริมาณเมทานอลโมโนกลีเซอไรด์ไดกลีเซอไรด์ไตรกลีเซอไรด์กลีเซอรินอิสระและกลีเซอรินทั้งหมดซึ่งกำหนดเกณฑ์ให้มีปริมาณสารเหล่านี้อยู่ในปริมาณน้อย เพราะเป็นการบ่งบอกถึงความสมบูรณ์ของการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์ที่มีอยู่ในน้ำมันพืชและสัตว์กับเมทานอล และมีกระบวนการแยกกลีเซอรินที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาออกไปได้เป็นอย่างดี

ก. ทดสอบการมีเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสและค่าไอโอซินเนื่องจากไบโอดีเซลผลิตจากน้ำมันพืชจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันของไฮโดรคาร์บอนไม่สัมพันธ์กับออกซิเจนในอากาศซึ่งมีผลต่อเสถียรภาพการเก็บ

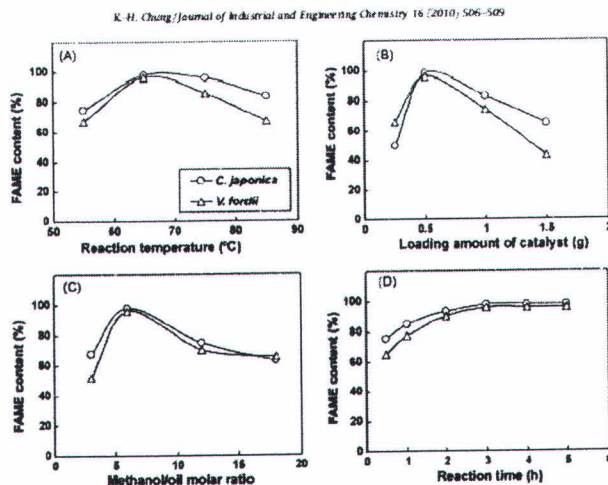
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.5.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับไบโอดีเซล

Xuejun Liu และคณะ[7] ได้วิจัยกระบวนการเกิดไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยศึกษาอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันที่ใช้พบว่าใช้เมทานอล 12 : 1 โมลจะเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุดโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO 8% ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง 30 นาที โดยให้ yield สูงสุดที่ 95% และพบปัญหาว่าเมื่อมีน้ำในปฏิกิริยาจะทำให้ Yield ของปฏิกิริยาลดลง

Kyong-Hwan Chung [8] ได้ทำงานวิจัยปฏิกิริยา transesterification โดยใช้ *Camellia japonica* และ *Vernicia fordii* มาทำเป็นน้ำมันดิบ และใช้ KOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ผลการทดลองที่แสดงดังรูปที่

2.14

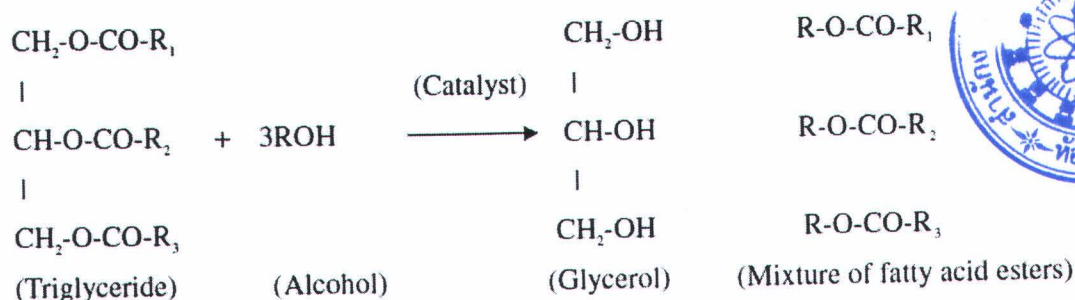


รูปที่ 2.14 ผลของการทดลองหาสภาวะที่ดีที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา

จากผลการทดลองพบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาอยู่ที่ 65-70 °C ใช้เมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 โมล และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 0.5g จะเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์เมื่อใช้เวลาประมาณ 2 ชั่วโมงจากผลการ

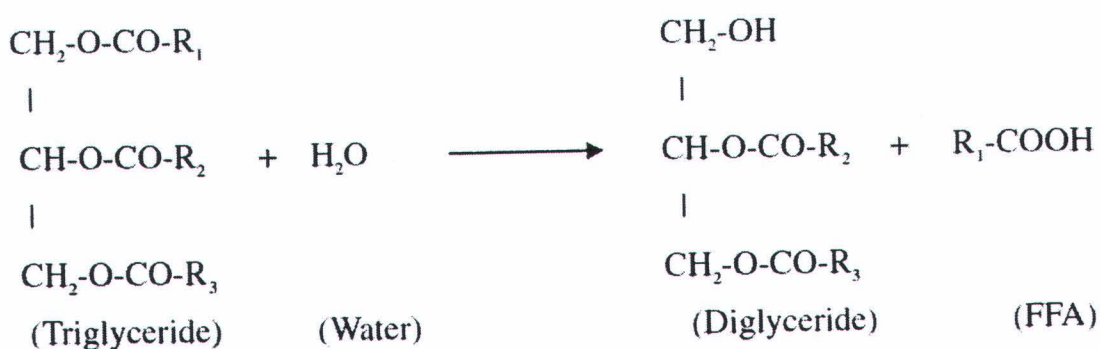
ทดลองจะเห็นได้ว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่สูงเกินไป และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไปทำให้สิ้นเปลืองพลังงานและสารเคมีโดยเปล่าประโยชน์ เพราะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของไบโอดีเซลต่ำลง อีกทั้งจำนวนเมทานอลต่อน้ำมันที่ใช้ในปฏิกิริยายังมีผลอย่างมากในการเกิดไบโอดีเซลโดยความเหมาะสมของน้ำมันที่ได้จาก Japonica และ Vernicia fordii อยู่ที่ 6:1 จะดีที่สุด

Dennis Y.C. Leung [2] ได้วิจัยกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยา Transesterification โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซลดังรูปที่ 2.15



รูปที่ 2.15 ปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล

จากการรวบรวมงานวิจัยของ Dennis Y.C. Leung และคณะพบว่ากรดไขมันอิสระจะมีค่ามากในน้ำมันพืชและน้ำมันสัตว์ อีกทั้งยังมีน้ำอยู่ในน้ำมันอยู่บ้างจึงทำให้เกิดทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ทำให้เกิดเป็นกรดไขมันขึ้นในปฏิกิริยาดังรูปที่ 2.16



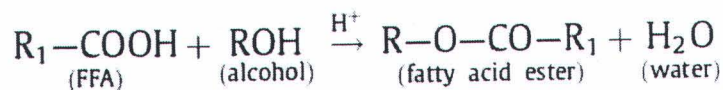
รูปที่ 2.16 ปฏิกิริยาการ Hydrolysis

ดังนั้นเมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมที่สุดตัวหนึ่ง คือ Sodium Hydroxide (NaOH) เนื่องจากเป็นสารที่มีราคาถูกและหาได้ง่าย ซึ่งในงานวิจัยพบว่าในน้ำมันที่ได้จากพืชหรือจากสัตว์จะมีค่าความเป็นกรดสูงดังนั้นจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาสบู่ดังรูปที่ 2.17 ซึ่งมีผลทำให้ผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยาเกิดขึ้นน้อยลง



รูปที่ 2.17 ปฏิกิริยาสบู่

อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาข้างต้นสามารถแก้ไขปัญหานี้ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด (ใช้กรดซัลฟูริก) ซึ่งอาจจะทำให้ปฏิกิริยาของการเกิดไบโอดีเซลช้าลงแต่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงขึ้นดังรูปที่ 2.18



รูปที่ 2.18 ปฏิกิริยา Esterification

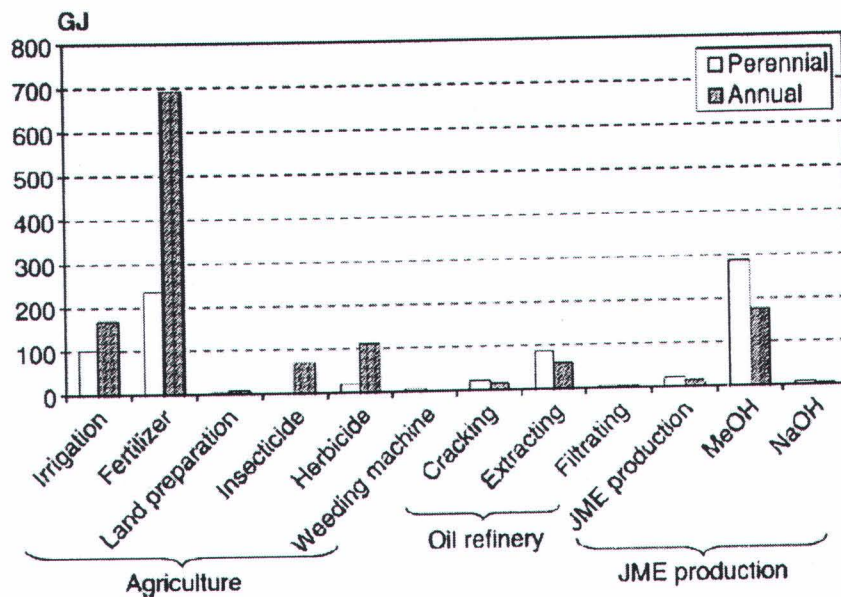
ซึ่งจากการรวบรวมผลงานวิจัยพบว่าการทำปฏิกิริยาโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งจะเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็วที่สุดแต่มีเงื่อนไข คือ ค่าความเป็นกรดหรือน้ำมันต้องมี FFA น้อยกว่า 3% จึงจะเกิดปฏิกิริยาได้ แต่ถ้าน้ำมันมีค่าความเป็นกรดสูงก็สามารถใช้กรดซัลฟูริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งไบโอดีเซลที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูงใกล้เคียงกันแต่จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่ามาก

จากรายงานการวิจัยสามารถวิเคราะห์ได้ว่า การผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธี Transesterification โดยใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถผลิตไบโอดีเซลได้ดีแต่มีข้อจำกัด คือ สภาพะในการเกิดปฏิกิริยาต้องมีค่าไม่เป็นกรดมากเกินไป และในปฏิกิริยาไม่ควรจะมีน้ำอยู่มากซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาสบู่ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง

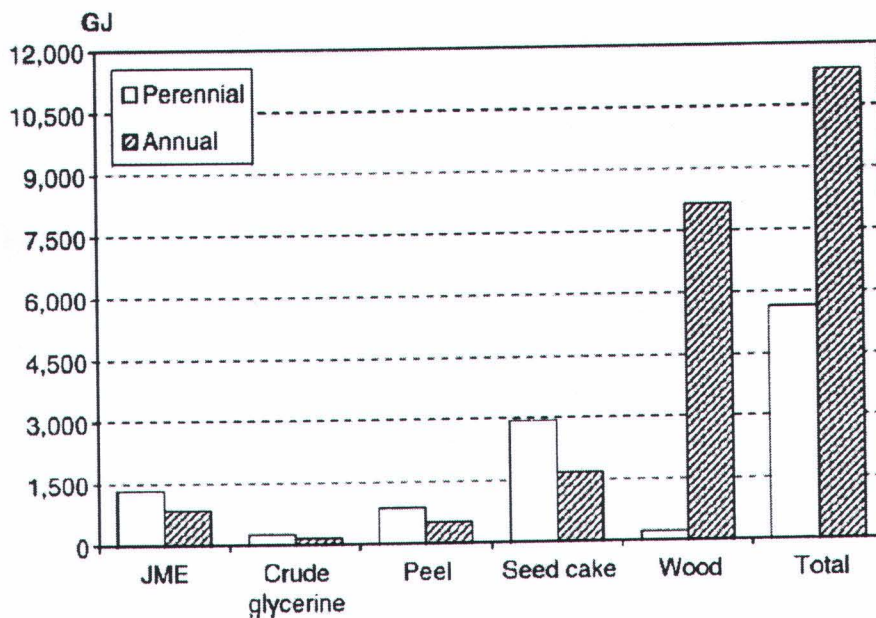
2.5.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับสบู่ดำ

Kritana Pruekasakorn และคณะ [10] ได้ทำงานวิจัยศึกษาภาพและระบบในการปลูกต้นสบู่ดำเพื่อใช้ผลิตเป็นไบโอดีเซลใช้ในประเทศไทยแบบครบวงจร ได้แบ่งวิธีการปลูกเพื่อทำการวิจัยแบบระยะสั้นและระยะยาว โดยระยะสั้นจะทำการทดลองเพื่อวิเคราะห์ค่าพลังงานที่ใช้ทั้งหมดภายในหนึ่งปี และแบบระยะยาวจะดูหลังจากปีที่ 2 ถึง 20 ปี ผลการวิเคราะห์พบว่าในขั้นตอนการปลูกต้นสบู่ดำจะใช้พลังงานมากที่สุด และได้ทำการเปรียบเทียบวิธีการปลูกทั้งสองแบบได้ผลออกมาดังรูปที่ 2.19 และ

2.20



รูปที่ 2.19 พลังงานส่วนต่างๆที่ใส่เข้าไปเพื่อใช้ในการปลูกต้นสบู่ดำและผลิตไบโอดีเซล



รูปที่ 2.20 พลังงานส่วนต่างๆ ที่ได้หลังจากกระบวนการผลิตเสร็จสมบูรณ์

จากผลการวิจัยพบว่า การปลูกสับคั่วเพื่อใช้ประโยชน์ทั้งหมดจากต้นสับคั่วสามารถใช้พลังงานได้สูงสุดถึง 9,860 GJ ซึ่งมีค่ามากกว่าการลงทุนในด้านการปลูกทั้งหมดซึ่งใช้พลังงานเพียง 4,720 GJ ดังนั้นการปลูกสับคั่วจึงมีความเป็นไปได้ที่จะมีศักยภาพในการพัฒนาในอนาคตต่อไป

Amish P. Vyas และคณะ [11] ได้ศึกษากระบวนการเกิดไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิกิริยา Transesterification จากน้ำมันสับคั่วกับเมทานอล โดยใช้ Solid base $\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลจากการศึกษาพบว่าเกิดไบโอดีเซลได้สูงสุด 84% ภายใต้สภาวะอุณหภูมิ 70°C อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน 12:1 ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง จำนวนตัวเร่งปฏิกิริยา 6% จากผลการทดลองพบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็ง สามารถรีไซเคิลตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาได้ง่ายและสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก แต่เนื่องจากข้อจำกัดด้านพื้นที่ผิวสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานานกว่าวิธีอื่นๆ

2.5.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในสถานะเหนือวิกฤต

Hawash และคณะ [12] ได้ศึกษาถึงการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเมทานอลในสถานะเหนือวิกฤตจากน้ำมันสับคั่ว โดยกำหนดสภาวะการทดสอบในช่วงดังต่อไปนี้ อุณหภูมิ

512 k - 613 k ความดัน 5.7-8.6 MPa อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน 10-43 : 1 พบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ (Yield) 100% คือ อุณหภูมิ 593k ความดัน 8.4 MPa อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน 43:1 ดังนั้นจึงอาจสรุปได้ว่าการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอล สามารถเกิดไบโอดีเซลได้เร็วกว่าการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์รีฟิเคชันทั่วไปอย่างมากดังแสดงในตารางที่ 2.10

ตารางที่ 2.10 เปรียบเทียบกระบวนการผลิตที่ได้จากวิธีเอสเทอร์รีฟิเคชันแบบธรรมดา กับ

Supercritical MeOH Method

	Common Method	SCM
Reaction time	1.6 hr	4 min
Reaction Pressure (MPa)	0.1	8.4
Temperature (K)	338	593
Effect of presence of FFA	Soapy productions with problem of separation	No separation problem
Yield	98	100
Purification need removal of	Methanol , Catalyst	Methanol
Process	Complicated	Simple

Demirbas Ayhan [13] ได้ศึกษาถึงการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเมทานอลและเอทานอลในสภาวะเหนือจุดวิกฤตจากน้ำมัน Linseed พบว่าน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มีค่าความหนืดที่ต่ำกว่าน้ำมันดิบจาก Linseed และพบว่าในการเกิดปฏิกิริยานั้นเมื่ออัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน อุณหภูมิและความดันสูงขึ้นจะทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาของไบโอดีเซลสูงขึ้น นอกจากนั้นการใช้เมทานอลจะทำให้ได้ผลิตภัณฑ์สูงกว่าการใช้เอทานอลที่อุณหภูมิเหนือจุดวิกฤตเดียวกัน

Kok Tat Tan และคณะ [14] ได้ศึกษาถึงการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเมทานอลในสภาวะเหนือจุดวิกฤตจากน้ำมันปาล์ม เพื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลออกมาดังตารางที่ 2.11

ตารางที่ 2.11 เปรียบเทียบกระบวนการผลิตด้วยวิธีสถานะเหนือจุดวิกฤตกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

	Supercritical methanol	Homogenous catalyst	Heterogeneous catalyst
Temperature, °C	360	70	150
Reaction time, min	20	60	120
Ratio of oil/methanol	1:30	1:6	1:10
Amount of catalyst, wt%	Not applicable	0.1	4
Yield, %	72	78.1	78.7

จากผลการทดลองพบว่าการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเมทานอลในสถานะเหนือจุดวิกฤตจากน้ำมันปาล์มนั้น ให้ผลิตผลใกล้เคียงกับแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเร็วกว่ามาก โดยต้องใช้จำนวน โมลของเมทานอลมากเกินไปในระบบในปริมาณมากเพื่อให้สมดุลปฏิกิริยาการเกิดเมทิลเอสเทอร์เลื่อนไปทางผลิตผล

Kok Tat Tan และคณะ [15] ได้ศึกษาถึงการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเมทานอลและเอทานอลในสถานะเหนือจุดวิกฤตจากน้ำมันปาล์มเพื่อทดสอบผลที่เกิดขึ้นต่อปฏิกิริยาเมื่อใช้แอลกอฮอล์ต่างชนิดกันพบว่าเมทานอลและเอทานอลมีจุดคุ้มทุนต่อการผลิตดังตารางที่ 2.12

ตารางที่ 2.12 ค่า Optimum condition และ Yield ของ SCM และ SCE

	SCM	SCE
Reaction time, min	16	29
Reaction temperature, °C	372	349
Molar ratio, (mol/mol)	40	33
Predicted (%)	84.1	83.1
Experimental (%)	81.5	79.2

Dadan Kusdiana [16] ได้ศึกษาผลกระทบของน้ำในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในสถานะเหนือจุดวิกฤต พบว่าน้ำในน้ำมันจะไปไฮโดรไลซ์ (Hydrolyze) กลีเซอรอลทำให้เกิดเป็นกรดไขมันอิสระซึ่งกรดไขมันอิสระสามารถทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในสถานะเหนือจุดวิกฤตได้ดีทำให้ผลผลิตของเมทิลเอสเทอร์ไม่มีการเปลี่ยนแปลงเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

Kok Tat Tan และคณะ [17] ได้ทำการศึกษาการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในสถานะเหนือจุดวิกฤตโดยใช้ Methyl acetate แทนแอลกอฮอล์ พบว่าสถานะที่ใช้ในการเกิดไบโอดีเซลสมบูรณ์และมีผลผลิตมากที่สุด คือ อัตราส่วน Methyl acetate ต่อน้ำมันเท่ากับ 30:1 ที่อุณหภูมิ 399 °C ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 59 นาทีจะได้ผลผลิตสูงที่สุดถึง 97.6% โดยที่ไม่มีกลีเซอรินออกมาเป็นของเสียแต่จะได้ Triacetin ออกมาแทน

Aydan Demirbas [18] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันที่ใช้แล้วมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ KOH เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เปรียบเทียบกับวิธีสถานะเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลพบว่าในน้ำมันที่ถูกใช้แล้วมี FFA และน้ำอยู่สูงมากซึ่งทำให้เกิดปฏิกิริยาสะบูได้ง่ายเมื่อทำปฏิกิริยากับ KOH ทำให้ผลผลิตของไบโอดีเซลลดน้อยลง แต่ด้วยวิธี Supercritical methanol การเกิดไบโอดีเซลจะขึ้นอยู่กับน้ำมันพืช โดยค่าความเป็นกรดและน้ำ ไม่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา

Kusdiana D และ Saka S [19] ได้ศึกษาพลังงานจลน์โดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาใช้น้ำมัน Rapeseed โดยเปลี่ยนแปลงสถานะควบคุมพบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันเพิ่มมากขึ้นจะทำให้เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาลดลงที่อุณหภูมิเท่ากันที่ 350 °C จากการวิจัยพบว่า อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน 42 : 1 ที่อุณหภูมิ 350 °C จะใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ได้ผลผลิต 98% ในเวลา 4 นาที แต่ที่อัตราส่วน 21 : 1 จะใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ได้ผลผลิตสูงสุด 82% ที่เวลา 8 นาที นอกจากนั้นเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิพบว่าเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะทำให้ปฏิกิริยาเกิดเร็วขึ้น ในงานวิจัยพบว่าที่อุณหภูมิ 500°C จะเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ที่เวลา 50-60 วินาที แต่ที่อุณหภูมิ 300°C จะเกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ที่เวลา 120 วินาที

จากผลการวิจัยที่รวบรวมมาทั้งหมดและนำมาคำนวณทางจลนศาสตร์พบว่าที่อุณหภูมิ 350 °C และอัตราส่วนของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ 42:1 จะมีความเหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยามากที่สุด

Prafulla Patil และคณะ [20] ได้ทำการเปรียบเทียบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีเอสเทอร์รีฟิ-เคชันแบบใช้ตัวเร่ง Ferric sulfate พบว่าทำปฏิกิริยาสมบูรณ์ 2 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 100°C ใช้เมทานอลต่อน้ำมัน 9:1 เปรียบเทียบกับวิธีสภาวะแอลกอฮอล์เหนือจุดวิกฤตที่อุณหภูมิ 300°C ในอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน 10-50:1 ใช้เวลา 10-30 นาทีได้ผลิตผล 50-80% สามารถสรุปได้ว่าการผลิตด้วยวิธีสภาวะเหนือจุดวิกฤตมีความเหมาะสมมากกว่า เนื่องจากน้ำมันที่ใช้แล้วมีค่าความเป็นกรดสูงจึงต้องใช้วิธีเอสเทอร์รีฟิเคชันในการผลิตทำให้ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน เมื่อเทียบกับสภาวะเหนือจุดวิกฤตที่ใช้เวลาสั้นกว่ามากแต่มีข้อเสีย คือ การลงทุนในเครื่องมือจะมีราคาสูง และสภาวะในการเกิดปฏิกิริยาจะใช้พลังงานมากกว่ากระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา