

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 ผลการทดสอบน้ำมันสนู่ดำดิน

4.1.1 วิเคราะห์ห้องค์ประกอบทางกายภาพของน้ำมันสนู่ดำ

นำตัวอย่างน้ำมันสนู่ดำดินส่งทดสอบที่ภาวะแวดล้อมอุณหภูมิ $25 \pm 5^{\circ}\text{C}$, ความชื้นสัมพัทธ์ $60\pm20\%$ ในวันที่ 6 กันยายน 2553 ได้ผลดังตารางที่ 4.1 และ 4.2

ตารางที่ 4.1 ผลทดสอบของน้ำมันสนู่ดำดิน

รายการ	หน่วย	ผลทดสอบ	วิธีทดสอบ
ดัชนีหักเหที่ 25°C	-	1.469	Refractometer
สี (Lovibond scale,cell $5\frac{1}{4}''$)	-	$Y=80.0, R=7.6$	Colorimeter
ความถ่วงจำเพาะที่ 25°C	g/mm	0.917	Hydrometer
ความหนืดที่ 25°C	เซนติสโตก	63.84	Viscometer
ค่าไอโอดีนแบบวิจส์	กรัมไออกซิดีนต่อ 100 กรัมตัวอย่าง	97.64	AOAC
ค่าสปอนนิฟิเชน	มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่อกรัมตัวอย่าง	206.49	AOAC

ตารางที่ 4.1 สามารถอธิบายค่าสำคัญ เช่น ค่าความหนืดของน้ำมันสนู่ดำ ซึ่งมีค่าสูงมากถึง 63.84 เซนติสโตก ค่าความหนืดของน้ำมันที่สูงนั้นแสดงถึงคุณภาพต่ำของน้ำมันสนู่ดำที่นำมาใช้ในการทดลองอาจ ดังนั้นน้ำมันสนู่ดำที่มีความหนืดมากเช่นนี้ไม่สามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงแทนน้ำมันดีเซลได้ เพราะจะทำให้เครื่องยนต์เสียหาย ค่าไอโอดีนแบบวิจส์เป็นการวัดคุณภาพของน้ำมันพืชเริ่มต้นซึ่งควรจะมีค่าน้อยกว่า 120 เพื่อจากแสดงถึงพันธะคู่ที่อยู่ในไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันพืช ถ้าค่าไอโอดีนมากกว่า 120 จะทำให้น้ำมันใบโอดีเซลที่ผลิตออกมามีคุณภาพต่ำ เพราะพันธะคู่ที่มีอยู่มากในไตรกลีเซอไรด์หรือโครงสร้างแบบไม่อิ่มตัว (Unsaturated) ในสายโซ่คาร์บอน เมื่อนำไปผลิตเป็นใบโอดีเซล พันธะคู่เหล่านี้ จะทำให้ค่าของซีเทนต่ำลง อิกทั้งยังเป็นตัวแหน่งที่สามารถถูก

ออกซิไไซด์ (Oxidize) ได้ น้ำมันใบโอดีเซลที่ผลิตได้คุณภาพจะต้องนำไปด้วย การตรวจพับค่า ไอโอดีนที่ 97.64 ดังนั้นน้ำมันสนู่ด้ำจึงหมายความว่าที่จะนำมาผลิตเป็นใบโอดีเซล ค่าสปอนนิฟิเคชันแสดงถึงขนาดของโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันหรือไขมัน โดยค่าสปอนนิฟิเคชันของน้ำมัน พีชทั่วไปควรอยู่ในช่วงประมาณ 200 mgKOH/g.sample จะมีสายโซ่คาร์บอนยาว 16-18 ซึ่งหมายความ แก่การนำมาผลิตใบโอดีเซล นอกจากนี้ยังสามารถนำมาคำนวณกลับเพื่อหาหนักโมเลกุลเฉลี่ยของ กรดไขมันได้ด้วยตามสมการที่ 3.3 สามารถแสดงการคำนวณได้ดังต่อไปนี้

$$SN_x = \frac{56 \times (1000)}{MW}$$

$$206.49 = \frac{56 \times (1000)}{MW}$$

$$MW = 271.19 \text{ g}$$

ดังนั้นหนักโมเลกุลของไขมันอิสระสามารถประมาณได้เท่ากับ 271.19 g

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันสนู่ด้ำ

รายการองค์ประกอบของกรดไขมัน	ผลทดสอบ (ร้อยละ)
Myristic acid (C 14:0)	0.07
Palmitic acid (C 16:0)	15.19
Palmitoleic acid (C 16:0 n-7)	0.82
Heptadecanoic acid (C 17:0)	0.12
Steatic acid (C 18:0)	6.32
Oleic acid (C 18:1 n-9)	41.53
Linoleic acid (C 18:2 n-6)	35.27
Arachidic acid (C 20:0)	0.07
Cis-11-Eicosenoic acid (C 20:1 n-9)	0.04
Behenic acid (C 22:0)	0.04
Ligoceric acid (C 24:0)	0.04
Unidentified peak	0.15

* ทดสอบโดยห้องปฏิบัติการชีวเคมีและจุลชีววิทยา ศูนย์ทดสอบและมาตรฐานวิทยา (ศทม.) จังหวัดสมุทรปราการ

ตารางที่ 4.2 เป็นผลการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณของกรดไขมันที่พบในน้ำมันสนับค้าด้วยเทคนิค Gas chromatography จากตารางพบว่า โมเลกุลของน้ำมันสนับค้าที่วิเคราะห์ได้นั้นส่วนใหญ่เป็น Oleic acid 35.27% และ Linoleic acid 41.53% ซึ่งน้ำมันประเภทนี้มีสายโซ่คาร์บอนที่ยาวถึง 18 ตัวจึงเหมาะสมที่จะนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซล นอกจากนั้นสามารถคำนวณหนาน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยคำนวณตามตารางที่ 4.3 และสมการที่ 4.1

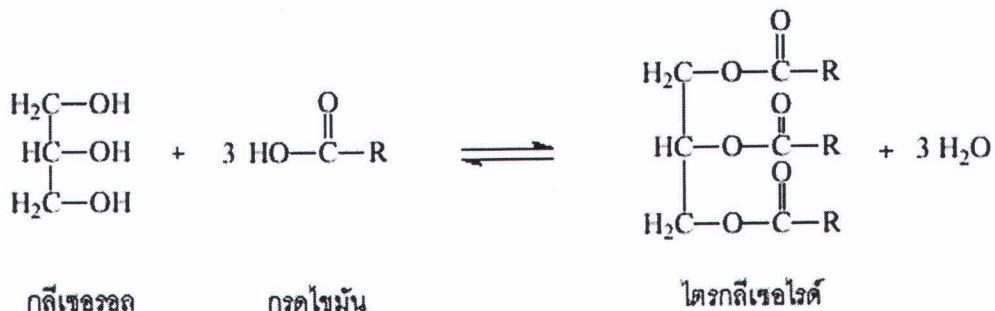
ตารางที่ 4.3 ผลการคำนวณหนาน้ำหนักโมเลกุลของน้ำมันสนับค้า

ชนิดของกรดไขมัน	สูตร โมเลกุล	น้ำหนัก โมเลกุล	ร้อยละน้ำหนัก ของกรดไขมัน	น้ำหนักของกรดไขมัน ที่อยู่ในน้ำมันสนับค้า
Myristic acid	$C_{14}H_{28}O_2$	228.37	0.07	15.99
Palmitic acid	$C_{16}H_{32}O_2$	256.42	15.19	3895.02
Palmitoleic acid	$C_{16}H_{30}O_2$	254.41	0.82	208.62
Heptadecanoic acid	$C_{17}H_{34}O_2$	270.45	0.12	32.45
Stearic acid	$C_{18}H_{36}O_2$	284.48	6.32	1797.91
Cis-9, Octadecenoic acid	$C_{18}H_{34}O_2$	282.46	41.53	11730.56
Cis-9,12-Octadecadienoic acid	$C_{18}H_{32}O_2$	280.45	35.27	9891.47
Arachidic acid	$C_{20}H_{40}O_2$	312.53	0.07	21.88
Cis-11-Eicosenoic acid	$C_{20}H_{38}O_2$	310.51	0.04	12.42
Behenic acid	$C_{22}H_{44}O_2$	340.58	0.04	13.62
Lignoceric acid	$C_{24}H_{48}O_2$	368.64	0.04	14.74
			ผลรวม	27635/100 = 276.35

$$\frac{\sum(MW \times \text{ร้อยละของประกอบของไขมันแต่ละชนิด})}{\text{ผลรวมร้อยละน้ำหนักของกรดไขมัน}} = \text{ค่าเฉลี่ยกรดไขมันอิสระ}$$

4.1

จะได้ค่าเฉลี่ยของกรดไขมันของน้ำมันสนู๊ฟ์ค่า คือ 276.35 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับการคำนวณจากตัวสปอนพิเฟชัน จากรูปนี้สามารถนำน้ำหนักของไขมันอิสระเคลื่อนที่มาหาหนักของน้ำมันสนู๊ฟ์ในรูปของไตรกลีเซอไรด์ได้ดังรูปที่ 4.1 ต่อไปนี้



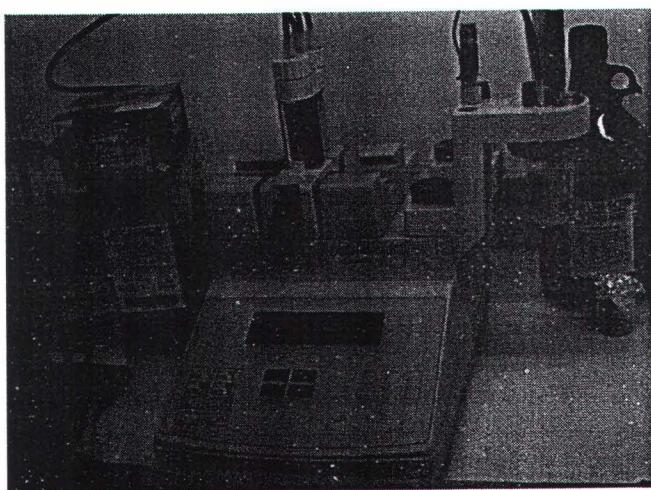
รูป 4.1 สูตรโครงสร้างของไตรกลีเซอเรอินหรือน้ำมันพีช

$$[(12 \times 3) + (16 \times 3) + (1 \times 8)] + [276.35 \times 3] = \text{ไตรกลีเซอไรด์} + [3 \times 18]$$

$$\text{ไตรกลีเซอไรด์} = 921.05 - 54 = 867.05 \text{ g/mol}$$

จะได้น้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ คือ 867.05 g/mol

4.1.2 ตรวจสอบค่าความเป็นกรดของน้ำมันสนู๊ฟ์ด้วยเครื่องวิเคราะห์ความเป็นกรด



รูปที่ 4.2 เครื่องวิเคราะห์ความเป็นกรด

การใช้เครื่องวิเคราะห์ความเป็นกรดนั้นต้องทำการ Trial and error โดยทำการซั่งน้ำหนักของน้ำมันพีชไปตรวจสอบค่าจนกว่าเครื่องจะสามารถแสดงผลการทดสอบออกมายได้ ได้ผลดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ผลของการทดสอบที่น้ำหนักต่างๆ

ค่าของกรด	น้ำหนักน้ำมันพืช ($\pm 10\%$) กรัม	ค่าความเป็นกรดที่วัดได้
0-1	20	-
1-4	10	-
4-15	2.50	14.2
15-75	0.50	-
มากกว่า 75	0.10	-

จากตารางที่ 4.4 เมื่อทราบว่าเครื่องสามารถวัดความเป็นกรดได้เมื่อหั่นน้ำหนักน้ำมันพืชที่ 2.50 g จึงทำการทดลองซ้ำอีก 3 ครั้งได้ผลดังตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ผลของการทดสอบที่น้ำหนัก 2.5 ($\pm 10\%$) กรัม

ค่าของกรด	ค่าความเป็นกรดที่วัดได้ (mg.KOH/g น้ำมัน)	ค่า FFA
2.5004	14.2	7.10
2.5002	14.3	7.15
2.5006	14.2	7.10
เฉลี่ย	14.23	7.115

ดังนั้นค่าความเป็นกรดของน้ำมันสนู๊ด้าที่ใช้ในการวิจัยคือ 14.23 ซึ่งถือว่าเป็นค่าที่สูงมากอาจเนื่องมาจากการน้ำมันสนู๊ด้าอาจมีการหินและเก็บไว้นานทำให้เกิดกระบวนการไฮโดรไลซิสไตรกลีเซอไรด์คลายเป็นกรดไขมันอิสระจำนวนมากแต่ค่ากรดไขมันสูงๆ ไม่สร้างปัญหาแก่กระบวนการผลิตไปโดยเชลล์วิชีสภาวะเหนือจุดวิกฤตโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.3 ผลการวัดปริมาณน้ำในน้ำมันสนู่ดำดิน

ตารางที่ 4.6 ปริมาณน้ำที่มีอยู่ในน้ำมันสนู่ดำดิน

ครั้งที่	น้ำหนัก (กรัม)	ปริมาณน้ำ (%)
1	0.6568	0.17
2	0.6169	0.15
3	0.6023	0.15
เฉลี่ย		0.157

จากตารางที่ 4.6 พบว่า น้ำมันสนู่ดำดินที่นำมาใช้ในการวิจัยนี้ มีค่าปริมาณน้ำเท่ากับ 0.157% ซึ่งในปริมาณน้ำนี้ ถ้าใช้ทำปฏิกริยาโดยมีค่างเป็นตัวเร่งปฏิกริยาจะทำให้เกิดสนู่ ซึ่งเป็นปฏิกริยาข้างเคียง แต่ในกระบวนการผลิตในสภาวะเหนืออุบัติโดยไม่มีตัวเร่งปฏิกริยาจะไม่เกิดปฏิกริยาข้างเคียง อีกทั้งน้ำยังช่วยให้เกิดปฏิกริยาไฮโดรไคลซิส ไตรกลีเซอไรด์มาเป็นกรดไขมัน ซึ่งกรดไขมันสามารถทำปฏิกริยากับเมทานอลในสภาวะเหนืออุบัติได้ดีทำให้ปฏิกริยาเกิดได้สมบูรณ์มากขึ้น

4.2 ผลการทดสอบการผลิตใบโอดีเซลด้วยปฏิกริยาtranส์เอสเตอร์ฟิเคลชันโดยไม่มีตัวเร่งในปฏิกริยาในสภาวะที่เมทานอลอยู่เหนือจุดอุบัติ

4.2.1 ผลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่เปลี่ยนแปลงไปต่อการเกิดปฏิกริยาใบโอดีเซล

จากขั้นตอนที่ 4.1 ทำให้ผู้วิจัยทราบน้ำหนักโนเเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันสนู่ดำ จึงนำมาคำนวณเป็นโนลน้ำมันต่อมากานาค 250 ml ได้ดังตารางที่ 4.7

ตาราง 4.7 การคำนวณอัตราส่วนโมลของน้ำมันต่อมีเทานอล

The diagram illustrates the conversion of mole ratios from gasoline to methanol. On the left, a table shows the mole ratios of gasoline components (1, 30, 40, 50, 60) to methanol. An arrow labeled "ปรับอัตราส่วน" (Adjust ratio) points to the right, where another table shows the adjusted mole ratios (2.08, 2.34, 2.52, 2.70) corresponding to the original ratios.

โมลน้ำมัน	โมลเมทานอล
1	30
1	40
1	50
1	60

ปรับอัตราส่วน

โมลน้ำมัน	โมลเมทานอล
6.935×10^{-2}	2.08
5.845×10^{-2}	2.34
5.048×10^{-2}	2.52
4.50×10^{-2}	2.70

และจากตารางที่ 4.7 สามารถเปลี่ยนโมลของน้ำมันและโมลของเมทานอลที่ทำการปรับอัตราส่วนแล้ว เป็นน้ำหนัก (กรัม) เพื่อให้สะดวกต่อการซึ่งและการทำงานวิจัยสามารถปรับได้ดังนี้

ดังต่อไปนี้จะได้ผลดังตารางที่ 4.8

$$\text{โมลน้ำมัน} \times \text{น้ำหนักโมเลกุลของน้ำมัน} = 0.06934 \times 867.05 = 60.12\text{g}$$

$$\text{โมลเมทานอล} \times \text{น้ำหนักโมเลกุลของเมทานอล} = 2.0805 \times 32 = 66.57$$

ตารางที่ 4.8 การคำนวณอัตราส่วนโดยน้ำหนักของน้ำมันต่อมีเทานอล

น้ำหนักของน้ำมัน (กรัม)	น้ำหนักของเมทานอล (กรัม)
60.12	66.58
50.67	74.82
43.76	80.77
39.01	86.40

จากนั้นนำค่าที่คำนวณได้จากตารางที่ 4.8 มาทำปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์อุณหภูมิและความดันสูง ณ อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 30 60 และ 120นาที ได้ผลการทดลองดังตารางที่ 4.9 – 4.12

ตารางที่ 4.9 อัตราส่วนของน้ำมันต่อมีกานอลที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ณ อุณหภูมิ 300°C ความดัน 90-120 bar เป็นเวลา 30 นาที

น้ำหนักน้ำมัน ($\pm 0.50\text{g}$)	น้ำหนักเมทานอล ($\pm 0.50\text{g}$)
60.69	66.66
51.83	75.78
43.69	80.83
39.45	87.01

ตารางที่ 4.10 อัตราส่วนของน้ำมันต่อมีกานอลที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ณ อุณหภูมิ 300°C ความดัน 90-120 bar เป็นเวลา 60 นาที

น้ำหนักน้ำมัน ($\pm 0.50\text{g}$)	น้ำหนักเมทานอล ($\pm 0.50\text{g}$)
60.25	66.51
50.79	74.70
44.25	80.77
39.82	87.49

ตารางที่ 4.11 อัตราส่วนของน้ำมันต่อมีกานอลที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ณ อุณหภูมิ 300°C ความดัน 90-120 bar เป็นเวลา 120 นาที

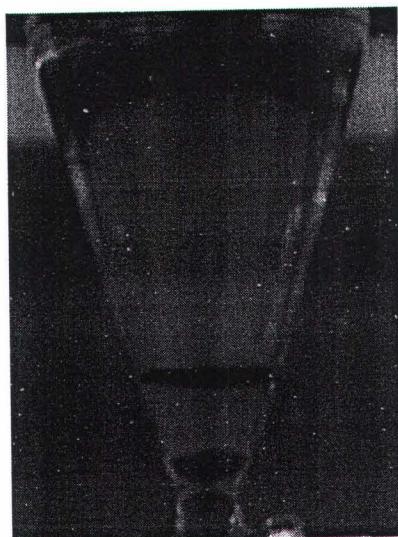
น้ำหนักน้ำมัน ($\pm 0.50\text{g}$)	น้ำหนักเมทานอล ($\pm 0.50\text{g}$)
60.37	66.89
50.49	74.77
43.95	80.81
39.33	86.68

จากนั้นนำผลิตผลของไบโอดีเซลที่ได้ในแต่ละสภาวะ มาเปรียบเทียบเพื่อหาสภาวะที่สามารถผลิตไบโอดีเซลได้มากที่สุด ได้ดังตารางที่ 4.12

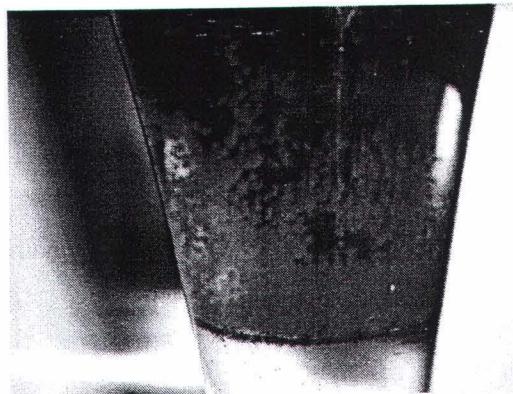
ตารางที่ 4.12 ปริมาณผลิตผลการผลิตไบโอดีเซล ณ อุณหภูมิ 300°C ความดัน 90-120 bar เป็นเวลา 30, 60 และ 120 นาที

อัตราส่วนโดยไมล์	ester yield 30 นาที	SD	ester yield 60 นาที	SD	ester yield 120 นาที	SD
30 : 1	69.36	1.237083	90.62	0.762538	95.53	0.733925
40 : 1	85.45	0.544083	90.35	0.614892	95.64	0.187161
50 : 1	89.98	0.134562	94.19	1.382338	95.54	0.235743
60 : 1	87.60	0.58198	88.31	1.115982	89.53	0.347098

หลังจากทำปฏิริยาครบตามเวลาที่กำหนดแล้วจะผลิตไบโอดีเซลออกมายield ได้ดังรูปที่ 4.3 และ 4.4

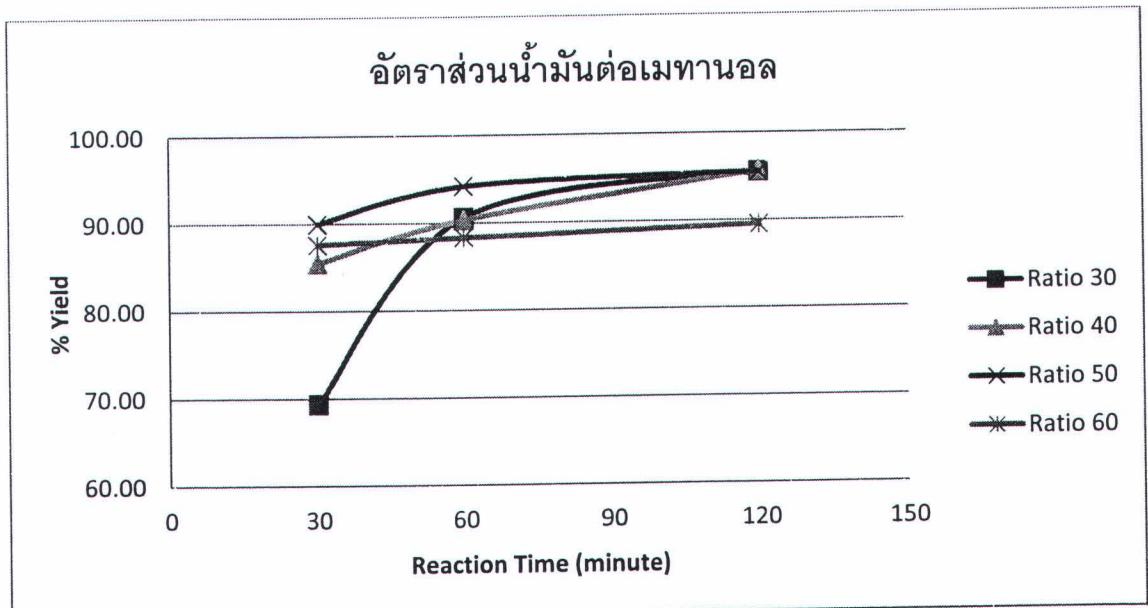


รูปที่ 4.3 ลักษณะไบโอดีเซลและกลีเซอรีนที่เกิดขึ้นหลังจากทำปฏิริยาเสร็จสมบูรณ์



รูปที่ 4.4 ถักยอนะไบโอดีเซลและกลีเซอรินที่เกิดขึ้นหลังจากทำปฏิกิริยาเสร็จสมบูรณ์บางส่วน

จากข้อมูลข้างต้นสามารถนำมาพล็อตกราฟได้ดังรูปที่ 4.5 เพื่อทำการเปรียบเทียบหาสภาวะที่คือที่สุดในการเกิดผลิตผลไบโอดีเซล

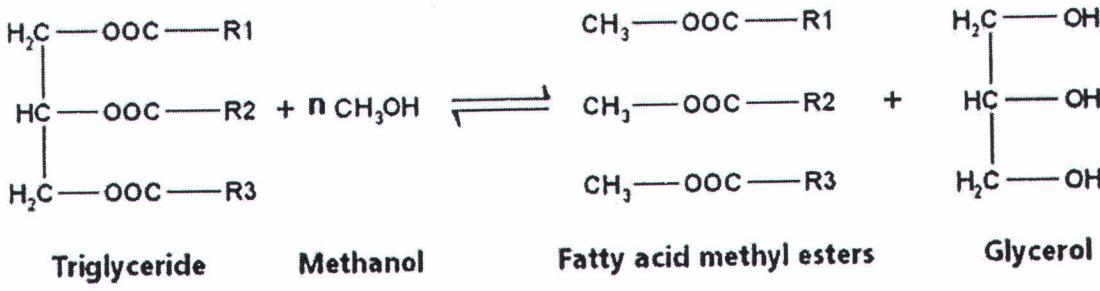


รูปที่ 4.5 ผลต่อการเกิดไบโอดีเซลเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยไม่

จากรูปที่ 4.5 สามารถอธิบายผลจากการวิจัยได้สองส่วน คือ ผลของอัตราส่วนน้ำมันสนับค่าต่อเมทานอลเริ่มต้นในปฏิกิริยา และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

- เนื่องจากในทางปฏิบัติอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันสนับค่าจะมีผลในการเกิดไบโอดีเซลจาก การทดลองพบว่า เมื่อทำการเพิ่มอัตราส่วนโดยไมลของเมทานอลต่อน้ำมันสนับค่าจาก 30:1 เป็น

50:1 จะเกิดໄบໂອດີເໜລໄດ້ນາກຂຶ້ນຕາມລຳດັບເນື່ອຈາກເພີ່ມຈຳນວນໂນລຂອງເມທານອລຈະທຳໄໝໃຫ້ສົນດຸລໃນກේດປົງກີໂຮຍາເລື່ອນໄປໜ້າທີ່ກີ່າງໜ້າຝ່າງທຳໄໝເກີດເມທິລເອສເທອຣແລກລື່ອເຮືອນາກຂຶ້ນດັງຽນ
ທີ່ 4.6 ໂດຍອັຕຣາສ່ວນທີ່ເພີ່ມໄດ້ສູງສຸດຄື່ອ 50:1 ແຕ່ເນື່ອທຳການເພີ່ມອັຕຣາສ່ວນຈາກ 50:1 ເປັນ 60:1 ພວຍວ່າພລິຕພລຂອງໄໄບໂອດີເໜລເກີດຄດລົງເລັກນ້ອຍ ດລ້າຍກັບພລິງນາວິຈິຍຂອງ Kok. Tan ແລະຄຄະ[14] ເນື່ອຈາກເໃຊ້ເມທານອລມາກເກີນພອ ຈະໜ່າຍເພີ່ມພື້ນທີ່ຜົວສັນພັສະຫວ່າງເມທານອລແລ້ນ້ຳມັນສຸງດຳທຳໄໝເກີດພລິຕພລໄໄບໂອດີເໜລມາກຂຶ້ນ ແຕ່ເນື່ອຈຳນວນຂອງເມທານອລທີ່ມາກເກີນໄປໃນຮັບນພື້ນທີ່ຜົວຂອງເມທານອລຈະສັນພັສກັນເອງ ຈຶງດັບພື້ນທີ່ຜົວສັນພັສສ່ວນນີ້ໄດ້ເຂັ້ນກັນ ທຳໄໝພລິຕພລຂອງໄໄບໂອດີເໜລທີ່ເກີດຂຶ້ນຄດນ້ອຍລົງເລັກນ້ອຍ ໂດຍຈາກພລກາວິຈິຍການເພີ່ມອັຕຣາສ່ວນເມທານອລຕ່ອນ້ຳມັນສາມາດເພີ່ມພລິຕພລ (Yield) ຈາກ 70% ເປັນ 90% ຜົນອັຕຣາສ່ວນໂດຍໂນລ 30:1 ປື້ນ 50:1 ອຸ່ນຫຼຸມ 300 °C ເວລາ 30 ນາທີ ຈະເໜີນໄດ້ວ່າເນື່ອໃຊ້ເວລາໃນກේດປົງກີໂຮຍານ້ອຍ ອັຕຣາສ່ວນໂດຍໂນລຈະມີພົດຕ່ອພລິຕພລໄໄບໂອດີເໜລຄ່ອນໜ້າງມາກເພຣະໃນໜ່ວງແຮກຂອງການທຳປົງກີໂຮຍາ ເມທານອລຈະມີປົມານມາກເກີນພອອຸ່ນໆມາກໆ ທຳໄໝອັຕຣາການເກີດເມທິລເອສເທອຣເປັນໄປຢ່າງຮວດເຮົວ ດັ່ງນັ້ນຈະມີປົມານມາກເກີນພອອຸ່ນໆມາກໆ ທຳໄໝອັຕຣາການເກີດປົງກີໂຮຍາກີ່ຈະໜ້າລົງເມທານອລໃນຮັບນກົດນ້ອຍລົງຢ່າງຮວດເຮົວເຂັ້ນກັນ ເນື່ອເມທານອລໃນຮັບນຄດລົງຈາກເຄີນມາກຈຶ່ງທຳໄໝອັຕຣາສ່ວນໂດຍໂນລຂອງເມທານອລຕ່ອນ້ຳມັນຄດລົງມາກ ກේດປົງກີໂຮຍາກີ່ຈະໜ້າລົງຕາມລຳດັບ ດັ່ງນັ້ນເນື່ອທຳການເພີ່ມອັຕຣາສ່ວນໂດຍໂນລເພີ່ມຂຶ້ນເປັນ 40 50 ຕາມລຳດັບຈຶ່ງທຳໄໝພລິຕພລຂອງໄໄບໂອດີເໜລເກີດເພີ່ມຂຶ້ນຢ່າງນາກ ຜົນເວລາໃນການທຳປົງກີໂຮຍາສັ້ນໆເພີ່ງ 30 ນາທີ



$$n > 3$$

ຮູບທີ່ 4.6 ພລຂອງອັຕຣາສ່ວນໂດຍໂນລຂອງເມທານອລຕ່ອນ້ຳມັນທີ່ທຳໄໝເມທິລເອສເທອຣເພີ່ມຂຶ້ນ

- ຈາກພລກາວິຈິຍພວຍ່າເວລາໃນການທຳປົງກີໂຮຍາເພີ່ມຂຶ້ນຈະທຳໄໝປົງກີໂຮຍາເກີດສົນນູຮນ໌ຂຶ້ນເນື່ອຈາກການໃໝ່ອຸ່ນຫຼຸມ ໃນ 300 °C ຈະທຳໄໝນີ້ພລັງຈານສູງອູ່ໃນຮັບນພລັງຈານຈະຄູກໃໝ່ໄປໃນການສລາຍພັນຮະໄຕຮົກລື່ອໄຣດີເປັນໄດ້ລື່ອໄຣດີແລກຮຽດໄບມັນອີສະກ່ອນ ແລະໄດ້ລື່ອໄຣດີຈະຄູກເປັນເປົ່າຍິນເປັນ

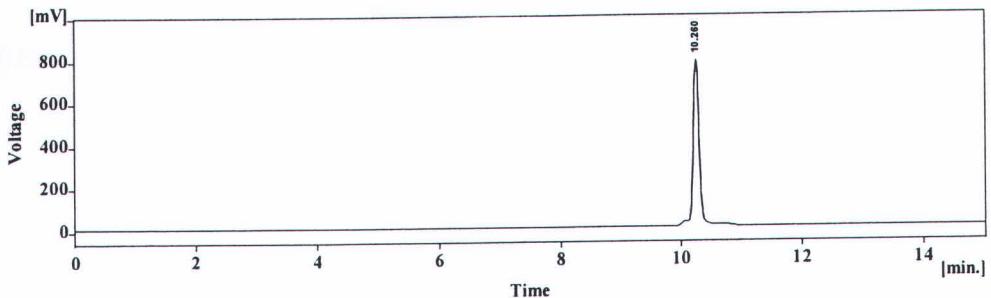
โนในกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระดังรูปที่ 4.7 ดังนั้นเวลาจึงเป็นตัวแปรสำคัญที่ทำปฏิกริยาการผลิตในโอดีเซลเกิดสมบูรณ์ขึ้น นอกจากนั้นเมทานอลในระบบจะถูกใช้ไปตลอดเวลาในการเกิดปฏิกริยาเพื่อผลิตเป็นเมทิลเอสเทอร์ดังนั้นเมื่อเมทานอลในระบบน้อยลง อัตราการเกิดปฏิกริยาจึงน้อยลงด้วย จากผลการวิจัยพบว่าเมื่อความคุณเวลาในการเกิดปฏิกริยาอยู่ที่ 60 นาที ทุกอัตราส่วนโดยไม่ลดของเมทานอลต่อน้ำมันสนับค่าจะให้ได้ผลิตผลของในโอดีเซลสูงขึ้นถึง 90% เนื่องจากเมทานอลที่เหลืออยู่ในระบบยังเพียงพอที่จะเกิดปฏิกริยาดังนั้นเมื่อเวลามากเพียงพอปฏิกริยาการเกิดในโอดีเซลจึงสามารถดำเนินต่อได้ และเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 120 นาที พบว่าทุกอัตราส่วนโดยไม่ลดของเมทานอลต่อน้ำมันสนับค่า จะให้ได้ผลิตผลของในโอดีเซลสูงขึ้นเป็น 95% จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มเวลามากขึ้นอัตราการเกิดปฏิกริยาของในโอดีเซลจะเกิดช้าลงอย่างมากเนื่องจากปฏิกริยาเกิดใกล้จุดสมดุล จำนวนไม่ลดของเมทิลเอสเทอร์ และกลีเซอเรนที่อยู่ในปฏิกริยาจะมีปริมาณมาก และเมื่อปฏิกริยาการผลิตเป็นปฏิกริยาที่ผันกลับได้ดังนั้นจำนวนผิ่งผลิตผลจึงอาจจะคันสมดุลปฏิกริยากลับไปทางสารตั้งต้นทำให้เมทิลเอสเทอร์สามารถเกิดได้สูงสุดประมาณ 95%



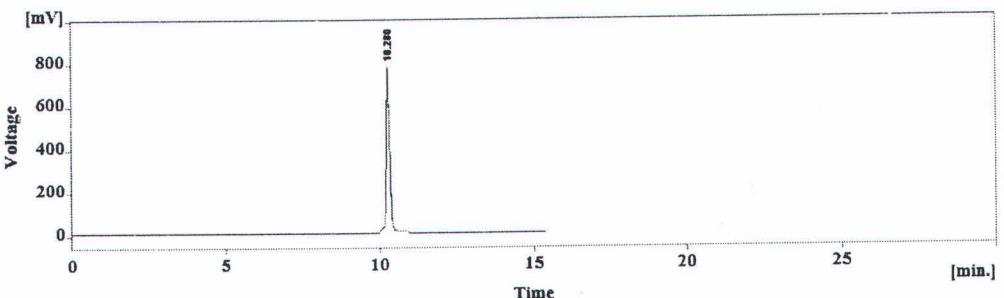
รูปที่ 4.7 การเกิดปฏิกริยาในโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกริยา

4.2.1.1 การวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของในโอดีเซลที่ได้จากการรีองผลิตในโอดีเซล

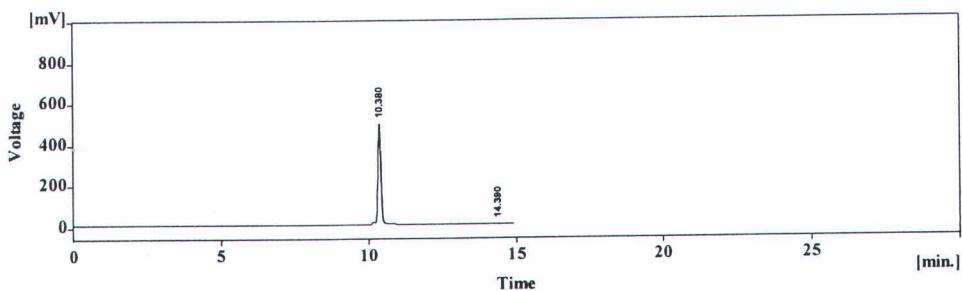
การวิเคราะห์หาค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ด้วยเทคนิควิเคราะห์ HPLC ซึ่งผลที่ได้แสดงดังโปรแกรม-ໂಡແກຣມในรูปที่ 4.8-4.20



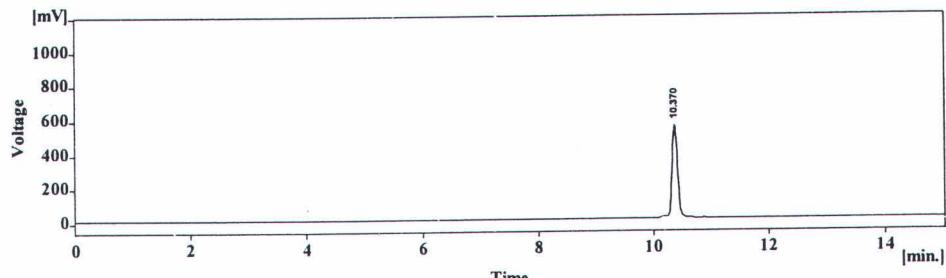
รูปที่ 4.8 โคมาโต้แกรมของเมทิลเอสเทอร์ในห้องปฏิบัติการโดยใช้สภาวะในการทดลองที่ molar ratio 30 : 1, T = 300°C, Reaction time = 30 min จากเครื่อง HPLC



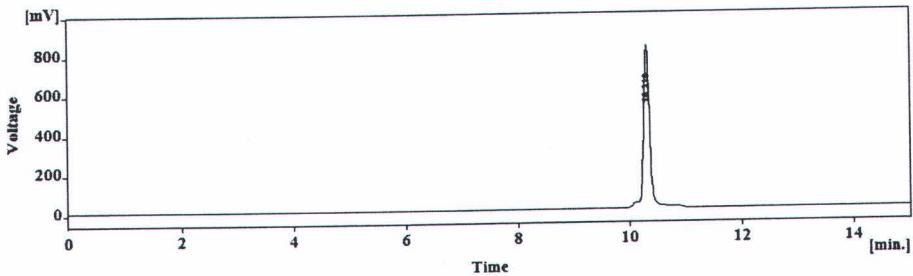
รูปที่ 4.9 โคมาโต้แกรมของเมทิลเอสเทอร์ในห้องปฏิบัติการโดยใช้สภาวะในการทดลองที่ molar ratio 30 : 1, T = 300°C, Reaction time = 60 min จากเครื่อง HPLC



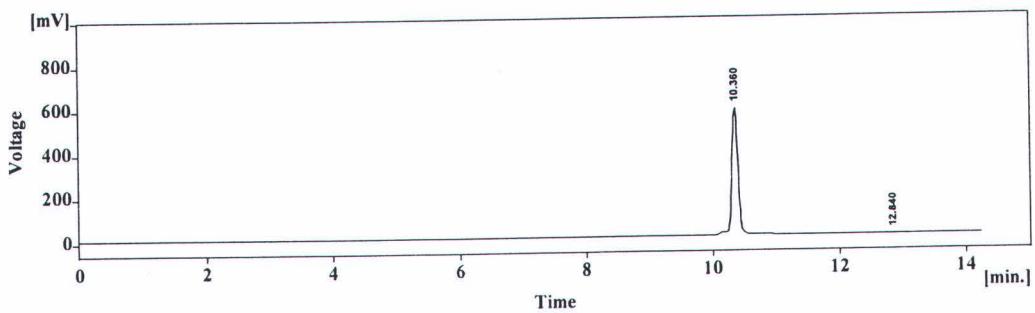
รูปที่ 4.10 โคมาโต้แกรมของเมทิลเอสเทอร์ในห้องปฏิบัติการโดยใช้สภาวะในการทดลองที่ molar ratio 30 : 1, T = 300°C, Reaction time = 120 min จากเครื่อง HPLC



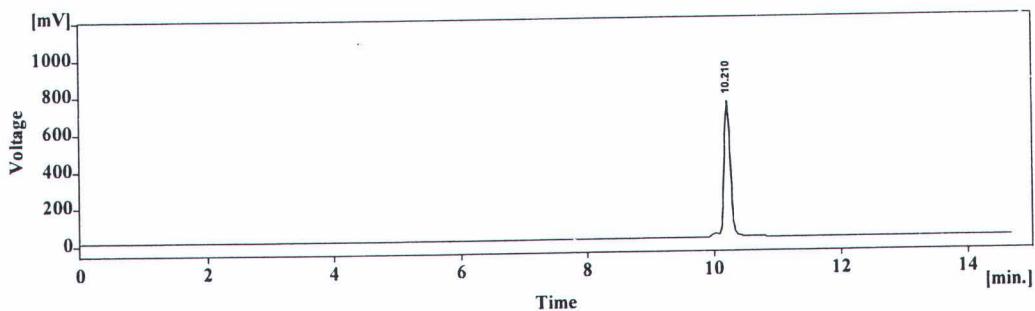
รูปที่ 4.11 โคมาโต้แกรมของเมทิลเอสเทอร์ในห้องปฏิบัติการโดยใช้สภาวะในการทดลองที่ molar ratio 40 : 1, T = 300°C, Reaction time = 30 min จากเครื่อง HPLC



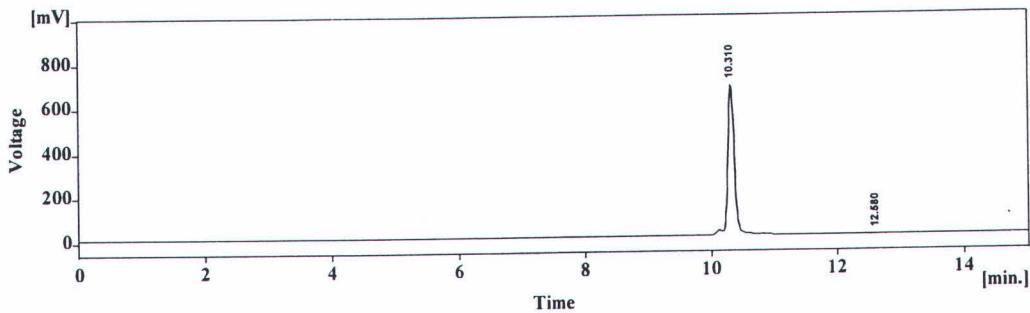
รูปที่ 4.12 โครโนโตแกรมของเมทิลเอสเทอร์ในห้องปฏิบัติการ โดยใช้สภาวะในการทดลองที่ molar ratio 40 : 1, T = 300°C, Reaction time = 60 min จากเครื่อง HPLC



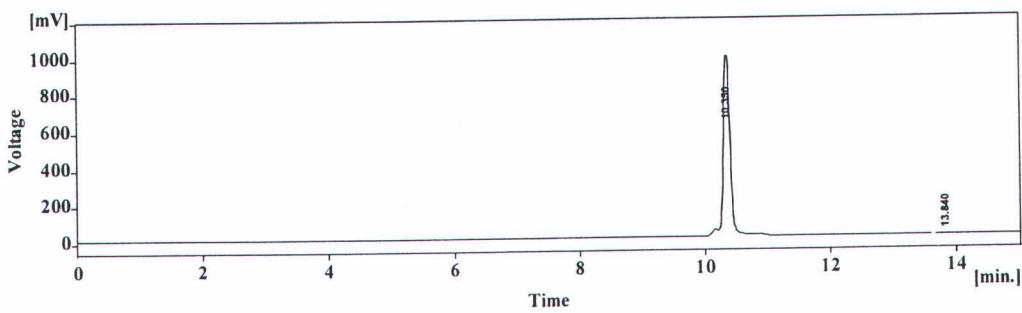
รูปที่ 4.13 โครโนโตแกรมของเมทิลเอสเทอร์ในห้องปฏิบัติการ โดยใช้สภาวะในการทดลองที่ molar ratio 40 : 1, T = 300°C, Reaction time = 120 min จากเครื่อง HPLC



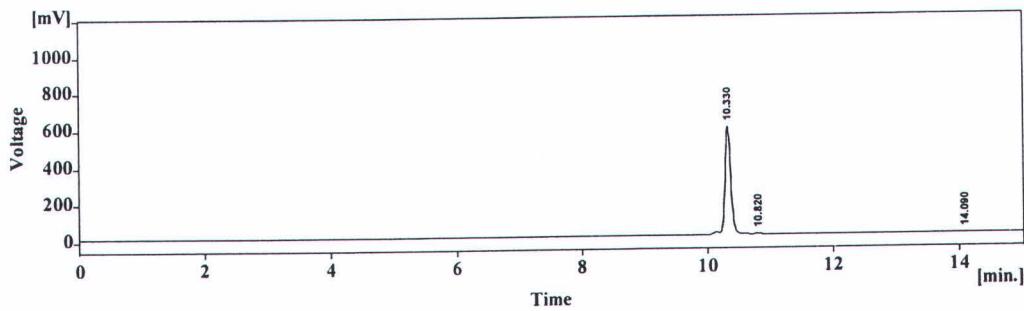
รูปที่ 4.14 โครโนโตแกรมของเมทิลเอสเทอร์ในห้องปฏิบัติการ โดยใช้สภาวะในการทดลองที่ molar ratio 50 : 1, T = 300°C, Reaction time = 30 min จากเครื่อง HPLC



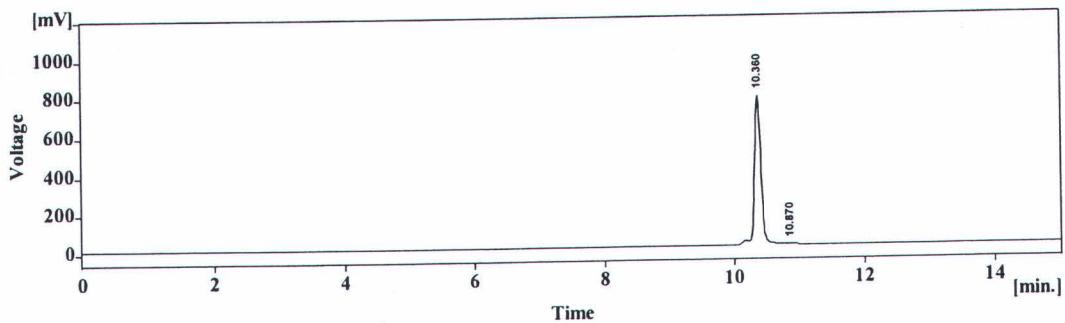
รูปที่ 4.15 โคมาโต้แกรมของเมทิลเอสเทอร์ในห้องปฏิบัติการโดยใช้สกawa ในการทดลองที่ molar ratio 50 : 1, T = 300°C, Reaction time = 60 min จากเครื่อง HPLC



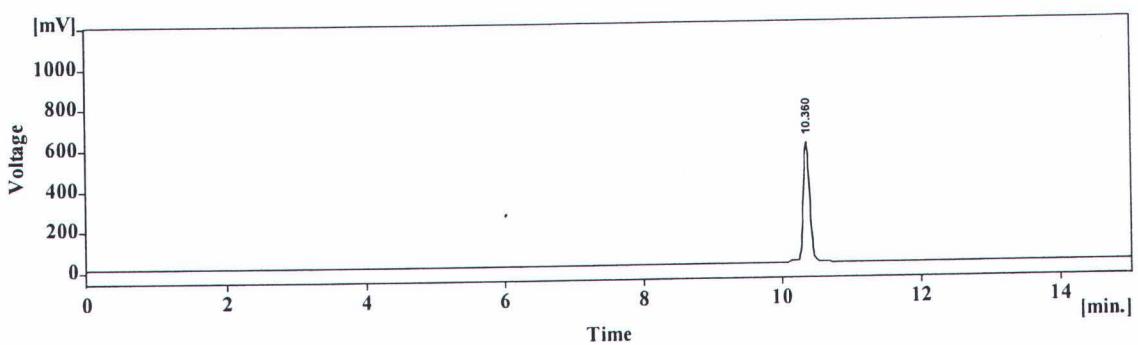
รูปที่ 4.16 โคมาโต้แกรมของเมทิลเอสเทอร์ในห้องปฏิบัติการโดยใช้สกawa ในการทดลองที่ molar ratio 50 : 1, T = 300°C, Reaction time = 120 min จากเครื่อง HPLC



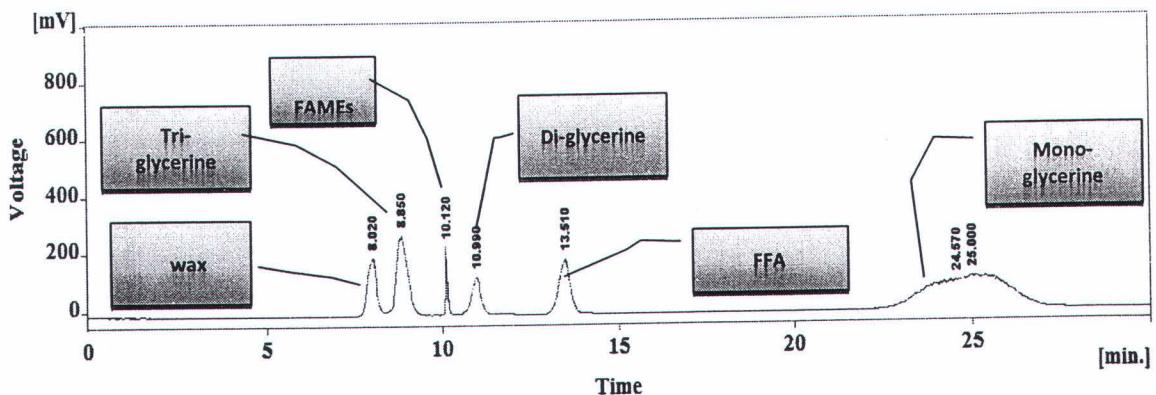
รูปที่ 4.17 โคมาโต้แกรมของเมทิลเอสเทอร์ในห้องปฏิบัติการโดยใช้สกawa ในการทดลองที่ molar ratio 60 : 1, T = 300°C, Reaction time = 30 min จากเครื่อง HPLC



รูปที่ 4.18 โครมาโตแกรมของเมทิลเอสเทอร์ในห้องปฏิบัติการ โดยใช้สกawaในการทดลองที่ molar ratio 60 : 1 ,T = 300°C ,Reaction time = 60 min จากเครื่อง HPLC



รูปที่ 4.19 โครมาโตแกรมของเมทิลเอสเทอร์ในห้องปฏิบัติการ โดยใช้สกawaในการทดลองที่ molar ratio 60 : 1 ,T = 300°C ,Reaction time = 120 min จากเครื่อง HPLC



รูปที่ 4.20 โครมาโตแกรมของ standard ที่ใช้เปรียบเทียบค่า peak ณ เวลาต่างๆ จากเครื่อง HPLC

จากรูปที่ 20 เป็นการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค HPLC ของสารมาตรฐานเพื่อใช้เปรียบเทียบโดยหลักการทำงานของ HPLC จะเตรียมสารละลายที่คาดว่าจะมีในใบโอดิเซลมาตรวัสดุน้ำมันเชื้อเพลิง จะมีตัว

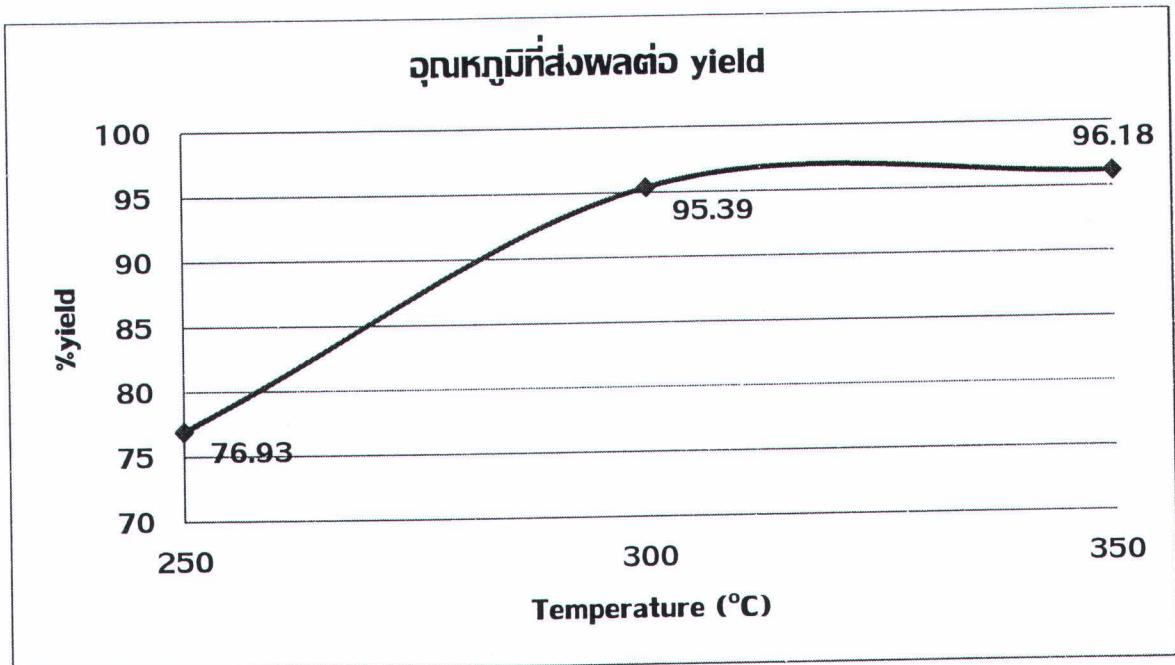
ชะ (Mobile phase) พาสารเข้าไปผ่านในคอลัมน์ ซึ่งตัวจะจะพาโมเลกุลขนาดใหญ่จะผ่านคอลัมน์ออกมายังไก่ก่อนทำให้ปราภูพีค ณ ตำแหน่งเวลาที่เร็วกว่า และโมเลกุลที่มีขนาดเล็กลงจะค่อยๆ ผ่านคอลัมน์ออกตามลำดับโดยสามารถเรียงลำดับได้ดังรูปที่ 20 และจากรูปที่ 4.8-4.19 แสดง peak จะปรากฏและเห็นได้ชัดบริเวณตำแหน่ง 10 นาที ซึ่งเป็นพิกของเมทิลเอสเทอร์ (FAMEs) และจะมีเพียงบางรูปในการวิเคราะห์ด้วย HPLC คือ รูปที่ 4.9 ,4.13, 4.15 4.17 และ 4.18 จะปราภูพีคเล็กๆ ที่เวลา 12 นาที และ 14 นาทีเมื่อเทียบกับรูปที่ 20 พิกอ้างอิงพบว่า คือ ไดกีเซอไรด์ และกรดไขมันอิสระ ดังนั้นเป็นไปได้ว่าในการตรวจด้วยวิธี HPLC ไม่สามารถยืนยันได้เนื่องจากว่าผลิตผลใบโอดีเซลที่ผลิตได้นั้นมีแต่เพียงเมทิลเอสเทอร์เพียงอย่างเดียว แต่อาจจะตรวจไม่พบในการวิเคราะห์ที่สภาวะในการตรวจตามหัวข้อที่ 3.4.2 คือ ใช้คอลัมน์ Phenogel บรรจุด้วยอนุภาคขนาด 5μ มีความพรุนขนาด 100A° ใช้ตัวชะ (mobile phase) 0.15% ของกรดอะซิกติก (Acetic) ในโทโลอีน (Toluene) 35% และไอโซออกเทน 65% (Isooctane) สามารถสรุปตามผลวิจัยด้วยเทคนิคนี้ได้ว่า น้ำมันใบโอดีเซลที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์สูงมากถึง 99-100% ดังนั้นเราสามารถเลือกวิธีการผลิตที่คุ้มค่าที่สุดโดยคัดเลือกจากผลิตผล (yield) ของการผลิตที่สภาวะต่างๆ ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมที่สุด คือ ที่อัตราส่วนแอกอซอลต่อน้ำมัน 30 : 1, อุณหภูมิ 300°C, เวลาในการทำปฏิกริยา 120 นาทีซึ่งให้ผลผลิตใบโอดีเซลสูงถึง 95% เนื่องจากการเลือกจำนวนโมลของเมทานอลที่น้อยกว่าในการผลิต จะเป็นการลดต้นทุนในการผลิต

4.2.2 ผลของอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลงไปต่อการเกิดปฏิกริยาใบโอดีเซล

ในการทดลองนี้จะเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 30:1 ทำปฏิกริยาเป็นเวลา 2 ชม. เนื่องจากการทดลองในขั้นตอนที่ 4.2.1 ปราภูว่าให้ผลิตผลดีที่สุด ดังนั้นจึงเลือกสภาวะนี้มาทดสอบการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิโดยทำการเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 250°C และ 350°C เพื่อดูผลที่เกิดขึ้นกับผลิตผลของเมทิลเอสเทอร์

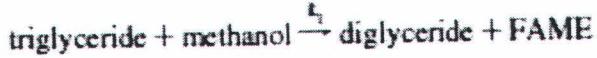
ตารางที่ 4.13 ปริมาณผลิตผลการผลิตไบโอดีเซล ณ อุณหภูมิ 250 300 และ 350°C โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลที่ 30 : 1 เป็นเวลา 120 นาทีความดัน 105-110 บาร์

อุณหภูมิ		ความดัน (bars)	ester yield (%)	SD
°C	K			
250	523	68-70	76.93	1.179
300	573	105-115	95.39	0.074
350	623	127-128	96.18	0.458



รูปที่ 4.21 ผลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่ออัตราการเกิดผลิตผลของไบโอดีเซล ณ 30:1 , time 120 นาทีที่ อุณหภูมิต่างๆ

จากรูปที่ 4.21 แสดงให้เห็นถึงผลการทดลองเมื่อทำการเพิ่มอุณหภูมิจะส่งผลให้ผลิตผลของไบโอดีเซลเพิ่มมากขึ้นเนื่องจากการเพิ่มอุณหภูมิหมายถึงการเพิ่มพลังงานในระบบให้สูงขึ้นพลังงานในระบบจะถูกใช้ไปเพื่อสลายพันธะไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ ให้กลายเป็นกรดไขมันอิสระและกลีเซอรีน ต่อจากนั้นกรดไขมันจะถูกทำปฏิกิริยา กับ เมทานอลกลาบรีฟ์ เมทิลเอสเทอร์ไดดังรูปที่ 4.22



รูปที่ 4.22 แสดงขั้นตอนการใช้พลังงานในการถลายพันธะเพื่อผลิตเมทิลเอสเทอร์

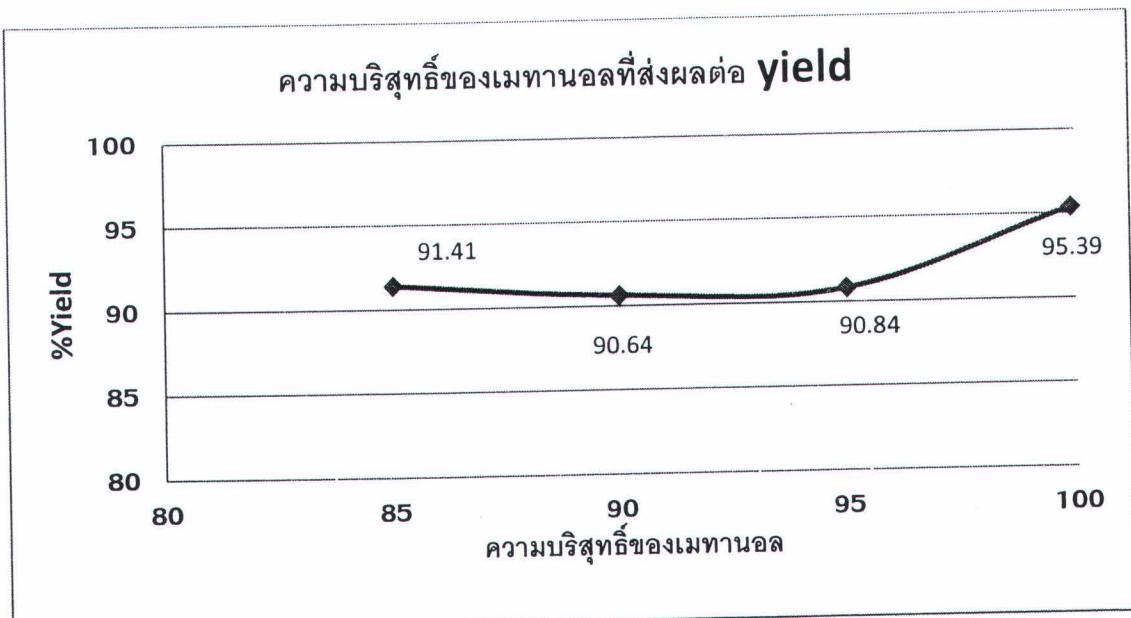
จากการวิจัยพบว่าเมื่อลดอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาลงเป็น 250°C จะทำให้พลังงานในระบบลดลง ส่งผลให้การเคลื่อนที่ของโมเลกุลของเมทานอลมีพลังงานจนน่ำลงด้วย ดังนั้นพลังงานในระบบจะถูกใช้ไปในการถลายพันธะ ไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโนโนกลีเซอไรด์ แต่โอกาสในการสร้างพันธะในระบบลดลง จึงเป็นเหตุให้ผลิตผลของไบโอดีเซลลดลงจาก 95% เหลือ 77% และเกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ตกลงมาเป็นไขมันดังรูปที่ 4.4 และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 350°C จะทำให้ พลังงานในระบบสูงขึ้นทำให้โมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และโนโนกลีเซอไรด์ สามารถถลายพันธะกลายเป็นกรดไขมันอิสระ ได้ดีขึ้น และพลังงานในระบบจะไปเพิ่มให้โมเลกุลของเมทานอลมีพลังงานจนน่ำลง โอกาสในการชนกับโมเลกุลของไขมันอิสระและสร้างพันธะขึ้นมาใหม่ ก็จะมีมากขึ้น จึงทำให้ผลิตผลของไบโอดีเซลเกิดมาก ในงานวิจัยไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นจาก 95% เป็น 96% ผลการทดลองที่ได้คัดลอกกับงานวิจัยของ Hawash, S., Kok, T.T และ Rathore, V. [12, 14, 64] คือการเพิ่มอุณหภูมิจะช่วยเพิ่มพลังงานในระบบและช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ขึ้น จึงได้ไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น แต่การเพิ่มอุณหภูมิเข้าไปในระบบจะต้องสื้นเปลืองพลังงานจากแหล่งกำเนิดมากขึ้นแต่เมื่อเทียบกับผลผลลัพธ์ที่ได้เพิ่มเพียง 1% จึงไม่คุ้มค่ากับการผลิต ดังนั้นสภาวะอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในงานวิจัย คือ 300°C

4.2.3 ผลของน้ำที่อยู่ในแอลกอฮอล์ต่อปฏิกิริยาเมื่อใช้เมทานอลที่ความบริสุทธิ์แตกต่างกัน

ในการทดลองนี้จะเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 30:1 ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชม. ที่อุณหภูมิ 300°C เนื่องจากผลการทดลองในขั้นตอนที่ 4.2.1 และ 4.2.2 ปรากฏว่าให้ผลิตผลที่คุ้มค่าที่สุด ดังนั้นจึงเลือกสภาวะดังกล่าวมาทดสอบการเปลี่ยนแปลงของความบริสุทธิ์ของเมทานอลโดยทำการเปลี่ยนความบริสุทธิ์ของเมทานอลเป็น 85% 90% และ 95% เพื่อคุณภาพที่เกิดขึ้นต่อผลิตผลและสมบัติของไบโอดีเซล ได้ผลดังตารางที่ 4.14

ตารางที่ 4.14 แสดงปริมาณผลิตผลการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลที่ 30 : 1 เป็นเวลา 120 นาทีที่ อุณหภูมิ 300°C โดยทำการเปลี่ยนแปลงความบริสุทธิ์ของเมทานอลเป็น 85 90 และ 95%

ความบริสุทธิ์ของเมทานอล (%v/v)	ความดัน (bars)	Ester yield (%)	SD
85	98-99	92.44	0.61
90	100-103	90.64	0.29
95	108-110	90.84	0.79



รูปที่ 4.23 ผลของความบริสุทธิ์ของเมทานอลที่ส่งผลต่ออัตราการเกิดผลผลิตของไบโอดีเซล ณ สัดส่วนโมล 30:1 , time 120 นาทีที่ อุณหภูมิ 300°C

จากรูปที่ 4.23 ผลการวิจัยโดยใช้เมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ต่ำกว่า 99% มาผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเห็นอิวิกฤต พบร่วางสามารถผลิตไบโอดีเซลได้ให้ผลิตผลสูงอยู่ในช่วง 90-91% โดยจุดประสงค์ของการใช้เมทานอลที่ความบริสุทธิ์ต่ำ เพราะในกระบวนการผลิตจริงเมทานอลที่เหลือจากกระบวนการใช้

ผลิตจะถูกนำกลับมาใช้ในกระบวนการเพื่อลดต้นทุน (Recovery) แต่เมทานอลที่นำกลับมาใช้นั้นจะมีความบริสุทธิ์ต่ำ เนื่องจากในกระบวนการผลิตทั่วไปน้ำมันพืชที่ใช้มักจะมีน้ำหรือความชื้นปนอยู่ด้วย ซึ่งเมทานอลสามารถละลายกับน้ำได้ดี เพราะเป็นสารที่มีสภาพความเป็นข้าวเหมือนกัน ดังนั้นจากผลการวิจัยพบว่าเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ต่ำสุดที่ใช้คือ 85% ยังสามารถผลิตใบโอดีเซลได้สูงที่สุด ถึง 91.41% ซึ่งจะสามารถทำให้ประหยัดต้นทุนในการผลิตลงได้ การที่ลดความบริสุทธิ์ของเมทานอลลงส่งผลให้ผลผลิตใบโอดีเซลลดลงด้วยนั้นอาจเกิดจากน้ำที่อยู่ในเมทานอลปริมาณมากนี้มีสภาวะวิกฤตที่สูงกว่าเมทานอลมาก ($P_{critical}$ น้ำ = 2200 bars) ดังนั้นการใช้อุณหภูมิเท่าเดิมจึงทำให้น้ำไม่สามารถอยู่ในสภาวะวิกฤตได้ไม่ลากูลของเมทานอลที่อยู่ในสภาวะเหล่านี้อุณหภูมิจะถูกขัดขวางด้วยไม่ลากูลของน้ำ โอกาสในการชนกันของไม่ลากูลของเมทานอลและกรดไฮมันจึงลดลง เป็นเหตุให้ผลิตผลลดลงด้วยเช่นกัน แต่อย่างไรก็ตามการผลิตใบโอดีเซลจากเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ต่ำนั้นสามารถลดค่าใช้จ่ายลงได้ซึ่งมีความเหมาะสมสมที่จะพัฒนาหาความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ต่อไป

4.3 สมบัติของน้ำมันใบโอดีเซลที่ผลิตได้

จากการวิจัยพบว่าสามารถผลิตน้ำมันใบโอดีเซลจากเมทานอลผสมกับน้ำมันสนับค่าดินที่มีค่าความเป็นกรดสูงมาก ($AV \approx 14$) ด้วยสภาวะเมทานอลเหนืออุณหภูมิที่สภาวะต่างๆ ตามการทดลองข้างต้น และได้เลือกสภาวะที่สามารถผลิตได้คุ้มค่าที่สุด คือ อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมัน 30 : 1 ที่อุณหภูมิ 300°C เวลา 120 นาที และอัตราส่วนของเมทานอล 85% ต่อน้ำมัน 30 : 1 ที่อุณหภูมิ 300°C เวลา 120 นาที นำมาตรวจสอบหาสมบัติตามมาตรฐานกรมธุรกิจพลังงานเชิงพาณิชย์ได้ดังตารางที่ 4.15

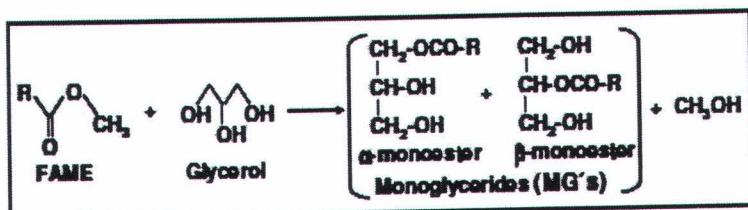
ตารางที่ 4.15 ตารางเปรียบเทียบมาตรฐานไบโอดีเซลที่ผลิตได้กับมาตรฐานเชิงพาณิชย์

คุณสมบัติ	วิธีทดสอบ	ข้อกำหนดมาตรฐานเชิงพาณิชย์	สภาวะ 30:1 300°C 2hr	สภาวะ 30:1 300°C 2hr เมทานอล 85% (v/v)
เมทธิเลอสเทอร์ (%wt)	EN 14103	มากกว่า 96.5	93.58	86.69
ความหนาแน่น (kg/m ³)	ASTM D 1298	860-900	887±5	887±5
ความหนืด(cSt)	ASTM D 445	3.5-5.0	4.7±0.2	4.7±0.2
จุดควบไฟ (°C)	ASTM D 93	มากกว่า 120	มากกว่า 150	มากกว่า 150
จำนวนซีเทน	ASTM D 613	มากกว่า 51	49.81	50.14
น้ำ	ASTM D 2709	น้อยกว่า 0.050	0.10	0.15
ความเป็นกรด	ASTM D 664	น้อยกว่า 0.05	0.01	0.01
ค่าไอโอดีน	EN 14111	น้อยกว่า 120	97.32	98.37
Mono-glyceride	EN 14105	0.80	3.6	3.18
Di- glyceride	EN 14105	0.20	0.37	0.30
Tri- glyceride	EN 14105	0.20	0	0
กลีเซอรินอิสระ	EN 14105	0.02	0	0.10
กลีเซอรีนทั้งหมด	EN 14105	0.25	0.975	0.85

ข้อมูลที่ได้จากการตรวจวัดมาตรฐานตามตารางที่ 4.12 แสดงให้เห็นว่าน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสนับค์ที่ผลิตได้จากการกระบวนการ supercritical alcohol น้ำมีมาตรฐานใกล้เคียงกับมาตรฐานเชิงพาณิชย์ เช่น ความหนืดเริ่มต้นของน้ำมันสนับค์ที่วัดได้ตอนแรก คือ 63.84 เซนติสโตก แต่หลังทำปฏิกิริยา ความหนืดของน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสนับค์อยู่ในช่วงของมาตรฐาน คือ 3.5-5.0 ซึ่งในงานวิจัยได้ผลเท่ากับ 4.7±0.2 ดังนั้นน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้ความหนืดจึงเหมาะสมอยู่ในช่วงของ การใช้งานกับเครื่องยนต์ นอกจากน้ำมันจุดควบไฟของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีค่าสูงกว่า 150°C ซึ่ง มาตรฐานกำหนดให้สูงกว่า 120°C น้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้จึงมีความปลอดภัยในการใช้งาน และ

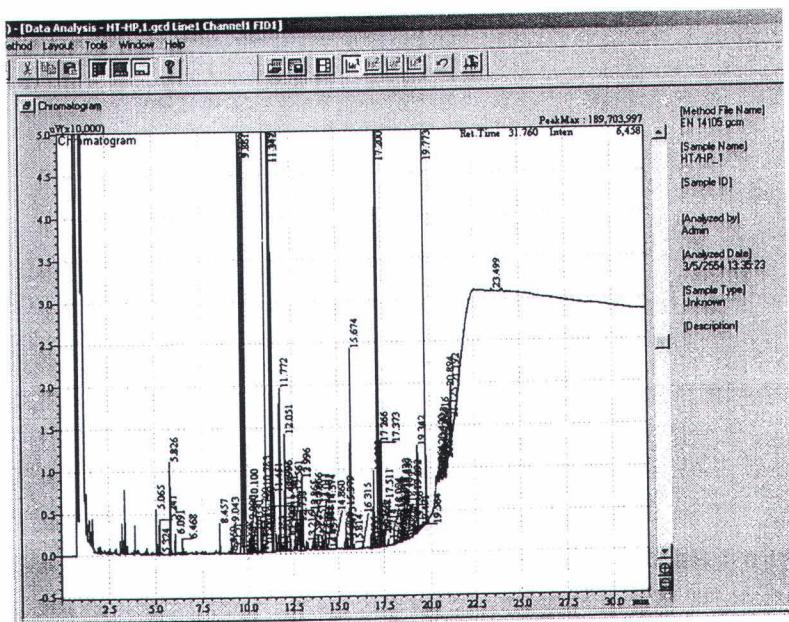
ขนส่งได้ในเชิงพาณิชย์ ส่วนค่าอื่นๆ ซึ่งไม่ผ่านมาตรฐานนั้น แต่มีค่าใกล้เคียงกับมาตรฐาน เช่น ค่า เมทิลเอสเทอร์ มาตรฐานกำหนดไว้ 96.5% แต่ในกระบวนการผลิต ด้วยสภาวะน้ำมันต่อมethanol 30:1 อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบร้าได้ %เมทิลเอสเทอร์สูงสุดเพียง 93.65% สาเหตุแรกอาจ มาจากการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูง อาจทำให้โมลอกูลของน้ำมันสนุ่วคำ เกิดการลายเป็นโนมเลกุลเล็ก (Cracking) โดยไม่คงสภาพอยู่ในรูปแบบของกรดไขมันอิสระสายโซ่ยาวก่อน เกิดปฏิกิริยาโดยสังเกตุได้จากรูปที่ 4.25 ยังพบว่ามีพีคของสารต่างๆ เกิดขึ้นมากนัยที่สูงเปรียบเทียบกับ การผลิตใบโอดิเซลด้วยวิธี transesterification โดยใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น มีพีคประกายน้อยกว่า รูปที่ 4.27 มาก สาเหตุที่สองอาจเกิดจากค่า Mono-glyceride ที่ตรวจพบ มีอยู่ปริมาณสูงมากแต่ Tri-glyceride และ Di-glyceride พบน้อยและใกล้เคียงกับค่ามาตรฐานที่ตรวจพบดังนั้นคาดว่า พลังงานในระบบที่เกิดจากการเพิ่มอุณหภูมิที่ 300°C นั้นจะต้องไปถลายนพันธะของ Tri-glyceride ให้เป็น Di-glyceride และ Mono-glyceride ตามลำดับจึงเหลือ Mono-glyceride ในระบบอยู่มาก กรดไขมันอิสระ ส่วนใหญ่สามารถเกิดปฏิกิริยากับเมทานอลในสภาวะเหนือจุดวิกฤต ได้ดี และเมื่อเมทานอลในระบบ ส่วนใหญ่ถูกใช้ในการทำปฏิกิริยาอัตราการเกิดปฏิกิริยาและโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาจะลดลงจึงทำ ให้เหลือ Mono-glyceride เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จึงเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ Mono-glyceride ถูกตรวจพบอยู่ เกินกว่าค่ามาตรฐาน

นอกจากนี้การทำปฏิกิริยาอาจจะเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือ ปฏิกิริยากลีเซอโรไลซิส (Glycerolysis) ดังรูปที่ 4.24 ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นหลังจากดำเนินการผลิตไปจนครบเวลาที่กำหนดแล้วจะเกิดเมทิล เอสเทอร์และกลีเซอรินขึ้นมาก อีกทั้งจำนวนของเมทานอลในระบบจะถูกใช้ไปจากปฏิกิริยาจำนวนมาก โมลของผลิตภัณฑ์จึงเริ่มมากกว่าสารตั้งต้นทำให้เกิดปฏิกิริยาข้อนกลับ ได้ร้ายขึ้น นอกจากนี้ปฏิกิริยานี้อาจจะเกิดขึ้นได้ในขณะที่อุณหภูมิของเตาปฏิกิริณ์ยังคงสูงอยู่เมื่อทำการ cooling ระบบหลังจากปิดเตาปฏิกิริณ์แล้วอุณหภูมิของเตาปฏิกิริณ์จะค่อยๆ ลดลงจาก 300 °C เข้าสู่อุณหภูมิห้อง ดังนั้นในขณะที่ อุณหภูมิค่อยๆ ลดต่ำลง จึงเป็นโอกาสที่ปฏิกิริยาอาจจะถูกผันกลับ และเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้นได้ ปฏิกิริยาข้างเคียงสามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 200°C ได้ผลิตภัณฑ์เป็น โนโนกลีเซอโรลและเมทา โนลจึงเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้โนโนกลีเซอโรลในระบบเพิ่มมากขึ้น [22, 23]

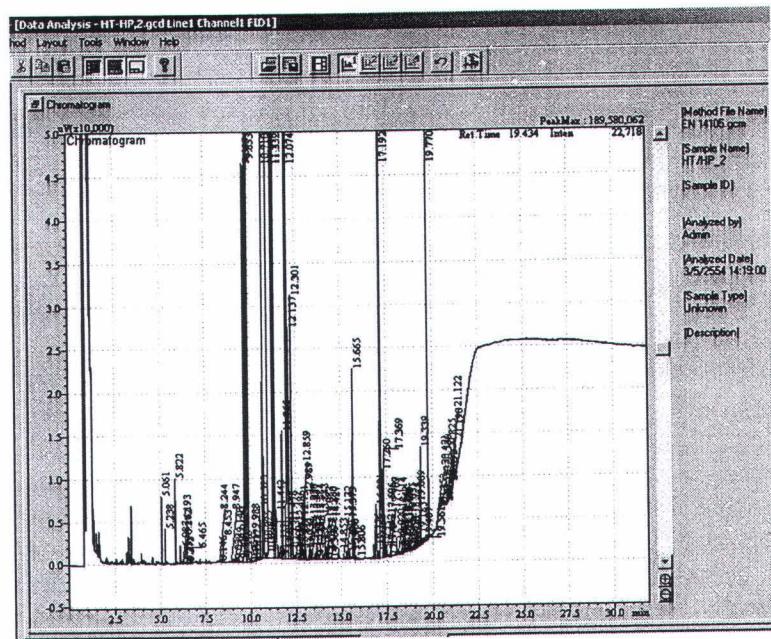


รูปที่ 4.24 ปฏิกิริยาแกลีเซอโรไลซิส (Glycerolysis)

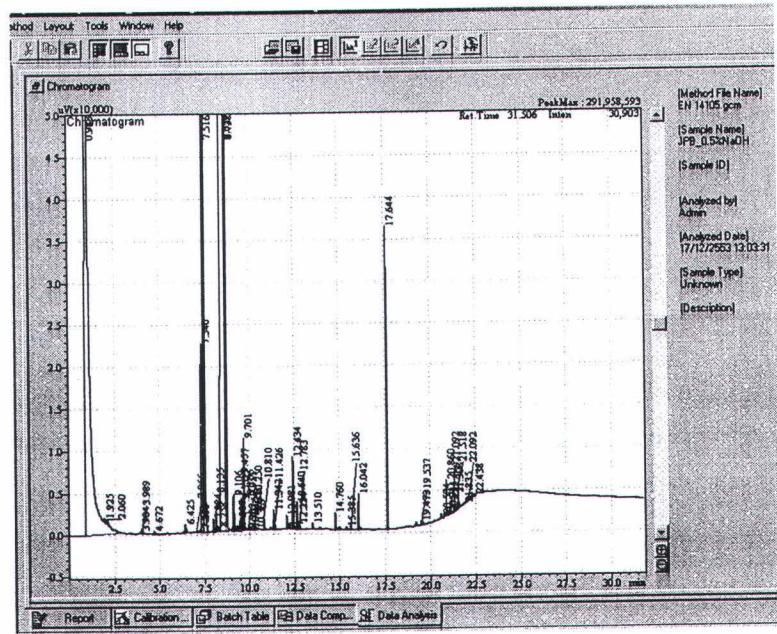
การใช้เมทานอล 85% ในการผลิตสามารถผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเหนืออุณหภูมิวิกฤตได้ เช่นเดียวกับเมทานอล 99% แต่ทำให้เมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลงเป็น 86.69% อาจเป็นเพราะการใช้เมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ตั้งน้ำ้มีน้ำเป็นส่วนประกอบซึ่งน้ำ้มีอุณหภูมิวิกฤตที่สูงกว่าเมทานอลมาก ($P_{\text{critical}} = 2200$ bars) ดังนั้นที่อุณหภูมิเท่าเดิมที่ 300°C ความดันของเตาปฏิกรณ์จะอยู่ที่ 100-110 bars จึงไม่สามารถทำให้น้ำอยู่ในสภาวะเหนืออุณหภูมิวิกฤตได้ โดยเล็กน้อยน้ำที่อยู่ในระบบจึงอาจไปรบกวนหรือขัดขวางโอกาสการเกิดปฏิกิริยาของเมทานอลกับกรดไขมัน จึงทำให้เกิดเมทิลเอสเทอร์น้อยลง



รูปที่ 4.25 ผลของการวิเคราะห์ Glyceride ด้วยเทคนิค Gas chromatography จากสภาวะเมทานอลต่อน้ำมัน 30:1 อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.26 ผลของการวิเคราะห์ Glyceride ด้วยเทคนิค Gas chromatography จากส่วนผสมของเมทานอล 85%(v/v) ต่อน้ำมัน 30:1 อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 4.27 ผลของการวิเคราะห์ Glyceride ด้วยเทคนิค Gas chromatography จากกระบวนการ transesterification โดยใช้ NaOH 0.5% เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา