



การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำโดยใช้เมทานอลสถานะเหนือจุดวิกฤต

Biodiesel production from Jatropha oil by supercritical methanol

อมรรัตน์ สำเนียง และ สมใจ ขจรชีพพันธุ์งาม*

Amonrat Samniang, Somjai Kajorncheappan-ngarm*

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น จังหวัดขอนแก่น 40002

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University, Khon Kaen, Thailand, 40002.

Received January 2013

Accepted June 2013

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำโดยใช้เมทานอลสถานะเหนือจุดวิกฤต โดยเน้นศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน (20:1-50:1) อุณหภูมิ (250-350 องศาเซลเซียส) ความดัน (8-17 เมกะปาสคาล) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (5-15 นาที) ที่มีอิทธิพลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน พบว่าไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 84.6 เมื่อทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดัน 17 เมกะปาสคาล ใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 40:1 ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 5 นาที ไบโอดีเซลที่ได้มีคุณสมบัติต่างๆดีขึ้นเมื่อเทียบกับน้ำมันดิบเริ่มต้น ซึ่งคุณสมบัติส่วนใหญ่ของไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำ เช่น ค่าความเป็นกรด ค่าไอโอดีน ค่าความหนืด และ ค่าความร้อนที่ได้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซล

คำสำคัญ : ไบโอดีเซล ของไหลเหนือวิกฤต เมทานอลเหนือวิกฤต น้ำมันสบู่ดำ

Abstract

The objective of this research was to study the biodiesel production from crude Jatropha oil by using supercritical methanol. The study was focused on the effect of the molar ratio of methanol to oil (20:1-50:1), temperature (250-350°C), pressure (8-17 MPa) and reaction time (5-15 min) on methyl ester yield from transesterification reaction. It was found that the highest methyl ester yield of 84.6 was obtained at the condition of temperature 320°C, pressure 17 MPa, a molar ratio of methanol to oil 40:1 and reaction time 5 min. All the properties of biodiesel from Jatropha oil were improved comparing to those of starting crude oils. Most of the properties such as acid value, iodine value, viscosity and heating value of the biodiesel from Jatropha oil meet the biodiesel standard.

Keywords : Biodiesel, Supercritical fluid, Supercritical methanol, Jatropha oil

*Corresponding author. Tel.: +66-8-9422-0455

Email address: ksomja@kku.ac.th

1. บทนำ

ไบโอดีเซล คือ Fatty acid methyl ester (FAME) ผลิตได้จากการนำไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาทำปฏิกิริยาร่วมกับแอลกอฮอล์ เรียกปฏิกิริยาดังกล่าวว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (Transesterification) ไบโอดีเซลเป็นพลังงานทางเลือกใหม่ที่กำลังได้รับความสนใจในการนำมาใช้ทดแทนการใช้ น้ำมันดีเซลจากปิโตรเลียมในปัจจุบัน [1-3] เนื่องจากไบโอดีเซลมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล และยังมีค่าซีเทนและจุดวาบไฟที่สูง [4] สามารถนำมาใช้กับเครื่องยนต์โดยไม่จำเป็นต้องมีการดัดแปลงเครื่องยนต์แต่อย่างใด [5]

ในการผลิตไบโอดีเซลนั้นสามารถทำได้หลายวิธี ทั้งแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแบ่งออกได้เป็น 3 วิธีคือ การใช้กรดเบส และเอนไซม์ไลเปส การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นขึ้นอยู่กับคุณสมบัติของวัตถุดิบน้ำมันที่จะใช้ในการผลิต โดยทั่วไปการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะนิยมกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาไม่นาน สภาวะที่ใช้ทำปฏิกิริยาไม่รุนแรง แต่มีข้อเสียคือจะมีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยา (Selectivity) ที่ต่ำ [6-7] สำหรับการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดนั้นจะไม่มีสบู่ออกขึ้นแต่ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นช้ากว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสมาก [8-9] ส่วนการเลือกใช้เอนไซม์นั้น ถึงแม้จะมีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาสูง แต่ราคาค่อนข้างแพงไม่เหมาะสำหรับการผลิตในระดับอุตสาหกรรม [10-11]

นอกจากการผลิตไบโอดีเซลโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังมีการผลิตไบโอดีเซลทางเลือกใหม่ คือ การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยไม่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา คือการใช้แอลกอฮอล์ในสภาวะเหนือวิกฤต (supercritical alcohol) ซึ่งเป็นวิธีที่รวดเร็วและยังเป็น

มิตรต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย [12] เมื่อเปรียบเทียบกับกระบวนการที่ต้องอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าการใช้เมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤตสามารถเกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ ภายในระยะเวลาอันสั้นและผลิตภัณฑ์ที่ได้ยังมีความบริสุทธิ์สูงกว่ากระบวนการที่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาแบบไม่อาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา (non-catalytic supercritical) จะเกิดขึ้นโดยเมทานอลและน้ำมันวัตถุดิบจะผสมกันจนเป็นเนื้อเดียวกัน (single homogeneous phase) แล้วจึงเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันภายใต้อุณหภูมิและความดันสูง วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลมีหลายชนิด ทั้งน้ำมันพืช ไขมันสัตว์ หรือแม้กระทั่งน้ำมันที่เหลือทิ้งจากการประกอบอาหาร น้ำมันพืชที่นิยม ได้แก่ น้ำมันปาล์ม น้ำมันมะพร้าว น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันดอกทานตะวัน ฯลฯ การใช้ น้ำมันพืชที่บริโภคได้ (edible oils) มาผลิตไบโอดีเซล อาจทำให้เกิดภาวะการณ์ขาดแคลนน้ำมันสำหรับการบริโภคได้ เกิดการแข่งขันด้านการตลาดและส่งผลให้น้ำมันจากพืชเหล่านี้มีราคาสูงขึ้นและราคาไบโอดีเซลจะสูงขึ้นตามไปด้วย ดังนั้นการเลือกใช้พืชน้ำมันที่ไม่ใช่พืชอาหาร (Non-edible oils) มาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เช่น น้ำมันสบู่ดำ และน้ำมันเมล็ดเรพ เป็นต้น สบู่ดำสามารถปลูกได้ทุกภูมิภาคในประเทศไทยให้ปริมาณเมล็ดและน้ำมันสูง สบู่ดำสามารถเจริญได้แม้ในพื้นที่แห้งแล้งมีต้นทุนในการเพาะปลูกต่ำ เมล็ดสบู่ดำมีน้ำมันเป็นองค์ประกอบร้อยละ 35 ของเนื้อในเมล็ด ทำให้น้ำมันจากสบู่ดำเป็นอีกหนึ่งพืชทางเลือกที่น่าสนใจในการนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล มีผู้ศึกษานำน้ำมันจากสบู่ดำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้วิธีการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันแบบสองและสามขั้นตอน โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์และกรดซัลฟิวริก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าได้ผลได้ของ FAME มากกว่าร้อยละ 93 และไบโอดีเซลที่ผลิตได้ยัง

ปลดปล่อยไอเสียน้อยกว่าน้ำมันดีเซลหมุนเร็วจากปีโตรเลียม [13-16]

โดยทั่วไปปริมาณน้ำและกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) ที่มีในน้ำมันที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบจะไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบใช้แอลกอฮอล์ที่สภาวะเหนือวิกฤต ซึ่งในกระบวนการนี้ปฏิกิริยาไตรกลีเซอไรด์ไฮโดรไลซิส (Triglyceride hydrolysis) และอัลคิลเอสเทอร์ฟิเคชัน (Alkyl esterification) จะเกิดขึ้นพร้อมกัน โดยปฏิกิริยาอัลคิลเอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิดได้เร็วกว่าปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน นอกจากนี้ยังสามารถเปลี่ยนกรดไขมันอิสระไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้อย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามการผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการใช้เมทานอลสภาวะเหนือวิกฤตแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้น้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำเป็นวัตถุดิบนั้น มีผู้สนใจศึกษาไม่มากนักเมื่อเทียบกับพืชน้ำมันชนิดอื่นเช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันเมล็ดเรพ และน้ำมันเมล็ดทานตะวัน เป็นต้น [12,17-22] ทำให้น้ำมันสบู่ดำเป็นพืชน้ำมันที่น่าสนใจที่จะนำมาใช้ศึกษาเพื่อเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล

ปัจจุบันงานวิจัยด้านเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลด้วยของไหลสภาวะเหนือวิกฤต ยังเป็นงานวิจัยที่ยังค่อนข้างใหม่และมีข้อมูลการวิจัยไม่มากนัก โดยเฉพาะอย่างยิ่งในประเทศไทย งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำด้วยกระบวนการที่ใช้เมทานอลที่สภาวะเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบกะ โดยเน้นศึกษาตัวแปรที่มีอิทธิพลต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์และคุณสมบัติของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ ได้แก่ คุณสมบัติในการทำปฏิกิริยาที่ 250-350 องศาเซลเซียส ความดัน 8-17 เมกะปาสคาล และสัดส่วนเมทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำ 20:1-50:1 ไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะถูกนำไปวิเคราะห์สมบัติต่างๆ เช่น ความหนืด ค่าความร้อน และค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพื่อนำไปเปรียบเทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซลของยุโรป (EN 14214)

2. สารเคมีและวิธีการทำวิจัย

2.1 วัตถุดิบและสารเคมี

น้ำมันสบู่ดำ (crude Jatropha oil) เมทานอล (ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98 ซีนีธไซเอนซ์ จำกัด ประเทศไทย) สารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์ (Standard methyl ester) (AR grade, Sigma Aldrich USA) 2-โพรพานอล (AR grade, QReC New Zealand) นอร์มอลเฮปเทน (ความบริสุทธิ์ ร้อยละ 95, HPLC grade) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97, AR grade) โพแทสเซียม ไฮดรอกไซด์ (ความบริสุทธิ์ร้อยละ 97, AR grade) กรดซัลฟิวริกเข้มข้น (ความบริสุทธิ์ร้อยละ 98, AR grade) และกรดอะซิติก (AR grade) จากบริษัท Labscan Asia Thailand

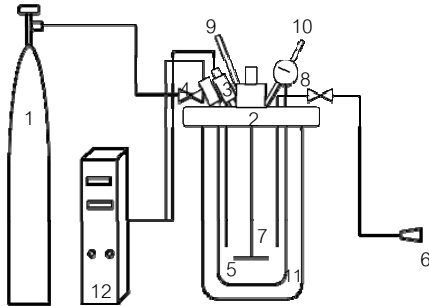
2.2 ถึงปฏิกิริยาคความดันสูงและตัวแปรที่ศึกษา

ในการผลิตไบโอดีเซลจะใช้ถึงปฏิกิริยาคความดันสูง (High pressure reactor) แสดงดังรูปที่ 1 ถึงปฏิกิริยาคความดันสูงมีปริมาตร 800 มิลลิลิตร ผลิตจากสแตนเลสสามารถทนอุณหภูมิและความดันสูงสุดเท่ากับ 350 องศาเซลเซียสและ 20 เมกะปาสคาล ตามลำดับ การผลิตไบโอดีเซลจะทำการศึกษาอิทธิพลต่างๆ ได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา ที่มีผลต่อร้อยละ เมทิลเอสเทอร์ของไบโอดีเซลที่ผลิตได้

2.3 การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำโดยใช้เมทานอลสภาวะเหนือวิกฤต

เตรียมสารตั้งต้นเมทานอลและน้ำมันสบู่ดำ (น้ำหนักโมเลกุลน้ำมันสบู่ดำเท่ากับ 869.56 กรัมต่อโมล) [23] ในอัตราส่วนโดยโมลตามที่ต้องการ (20:1, 40:1 และ 50:1) แล้วเทลงในถึงปฏิกิริยาคความดันสูง จากนั้นทำการแปรผันอุณหภูมิ (250, 280, 320 และ 350 องศาเซลเซียส) และความดัน (8, 12, 15 และ 17 เมกะปาสคาล) ตามที่

ต้องการ กวนผสมด้วยความเร็วรอบคงที่ 200 รอบต่อนาที เมื่ออุณหภูมิและความดันของระบบถึงค่าที่ต้องการแล้ว ปล่อยให้สารทำปฏิกิริยาเป็นเวลานาน 5 นาที เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาปล่อยให้เย็นและทำการลดความดันภายในระบบ นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปกำจัดเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาออกด้วยเครื่องระเหยความดันต่ำ (Rotary evaporator) แล้วเทผลิตภัณฑ์ลงในกรวยแยกจะได้ไบโอดีเซลแยกชั้นอยู่ด้านบน ส่วนชั้นล่างจะเป็นชั้นของกลีเซอรอล นำไบโอดีเซลที่ได้ไปวิเคราะห์หาร้อยละเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่อง GC-MS (Gas chromatography-mass spectrometer) ส่วนการศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยานั้นจะใช้สภาวะที่เหมาะสมจากการศึกษาข้างต้น มาทำการทดลอง โดยแปรผันเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 5, 10 และ 15 นาที ไบโอดีเซลที่ผลิตได้ที่เวลาต่างๆ จะถูกนำไปวิเคราะห์หาร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่อไป



- | | |
|---------------------------|-----------------------------------|
| (1) ถังแก๊สไนโตรเจน | (2) ถังปฏิกรณ์ |
| (3) เครื่องตรวจวัดความดัน | (4) เทอร์โมคัพเบิล |
| (5) ท่อแก๊สเข้า | (6) ท่อแก๊สออก |
| (7) ใบกวน | (8) มาตรวัดความดันเกจ |
| (9) ทางเข้าน้ำหล่อเย็น | (10) ทางออกน้ำหล่อเย็น |
| (11) เครื่องให้ความร้อน | (12) เครื่องควบคุมสภาวะถังปฏิกรณ์ |

รูปที่ 1 ถังปฏิกรณ์ความดันสูงและส่วนประกอบ

2.4 การวิเคราะห์สมบัติของวัตถุดิบน้ำมันสุญุดำและไบโอดีเซล

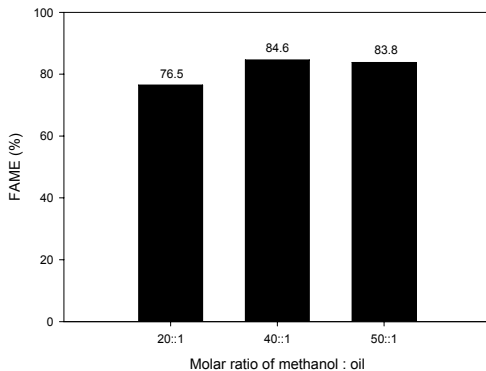
วัตถุดิบน้ำมันสุญุดำและไบโอดีเซลจะถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติต่างๆ เช่น ค่าความเป็น กรด (Acid value) ตามมาตรฐาน ASTM D664 ค่าไอโอดีน (Iodine value) ตามมาตรฐาน EN 14111 หรือ Hanus method ค่าความร้อน (Heating value) ตามมาตรฐาน ASTM D240 และความหนืด (Viscosity) ตามมาตรฐาน ASTM D445

3. ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

3.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันที่มีต่อ ร้อยละเมทิลเอสเทอร์

จากการทำการแปรผันอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 20:1, 40:1 และ 50:1 ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียสและความดันคงที่ 17 เมกะปาสคาล เป็นเวลา 5 นาที ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 2 พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเพิ่มขึ้นจาก 20:1 เป็น 40:1 ค่าร้อยละเมทิล-เอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 76.5 เป็น 84.6 และเมื่ออัตราส่วนโดยโมลเพิ่มขึ้นเป็น 50:1 ร้อยละเมทิล-เอสเทอร์มีค่าลดลงเล็กน้อยเหลือร้อยละ 83.8 ทั้งนี้เพราะการเพิ่มอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันจะทำให้มีเมทานอลอยู่ในระบบมากขึ้นจึงทำให้ความหนาแน่นภายในระบบสูงขึ้น ซึ่งจะช่วยลดช่องว่างระหว่างโมเลกุลของเมทานอลและน้ำมัน ช่วยให้ เมทานอลและน้ำมันเกิดการสัมผัสกันมากขึ้นทำให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยานั้นสูงขึ้น ซึ่งเป็นผลทำให้ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีค่าเพิ่มขึ้น [21] แต่เมื่ออัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเพิ่มเป็น 50:1 ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์กลับมีค่าลดลง ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณเมทานอลสูงเกินค่าที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาจะทำให้มีปริมาณเมทานอลส่วนที่มากเกินไปจะเข้าไปละลายอยู่ทั้งในชั้นของไบโอดีเซลและชั้นของกลีเซอรอลทำให้ขัดขวางการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซลกับกลีเซอรอล การแยกชั้นจึงไม่

สมบูรณ์ โดยกลีเซอรอลบางส่วนจะเจือปนในชั้นของไบโอดีเซล จึงทำให้ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีค่าลดลง [24] ซึ่งผลนี้สอดคล้องกับผลงานวิจัยอื่นที่ใช้น้ำมันพืชชนิดอื่น พบว่าการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชสูงถึงประมาณ 40:1 จะได้ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงที่สุดเช่นกัน [21, 25-27]



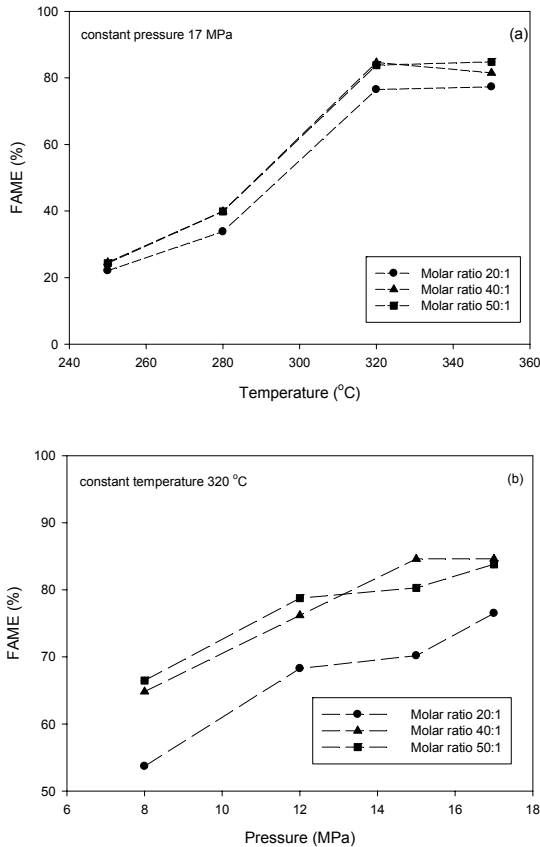
รูปที่ 2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันสบูดำที่มีต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์

3.2 ผลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์

การศึกษาผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ โดยทำการแปรผันอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาในช่วง 250-350 องศาเซลเซียส โดยให้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันสบูดำคงที่ให้ความดันในการทำปฏิกิริยาคงที่ 17 เมกะปาสคาล และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3a พบว่าไม่ว่าเริ่มต้นด้วยอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันสบูดำที่คงที่ที่ค่าใดๆก็ตาม การเพิ่มอุณหภูมิจาก 280 องศาเซลเซียสเป็น 320 องศาเซลเซียส จะส่งผลทำให้ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จากนั้นเมื่ออุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเพิ่มจาก 320 เป็น 350 องศาเซลเซียส ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าเข้าสู่ค่าคงที่ เนื่องจากปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สภาวะสมดุล ส่วนการศึกษาอิทธิพลของความดันในการ

ทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ได้ทำการแปรผันความดัน 4 ระดับคือ 8, 12, 15 และ 17 เมกะปาสคาล ภายใต้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาคงที่ 320 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที ได้ผลการทดลองดังแสดงในรูปที่ 3b พบว่าการเพิ่มความดันในการทำปฏิกิริยาจาก 8 เมกะปาสคาล เป็น 17 เมกะปาสคาล แนวโน้มของค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่องในทุกอัตราส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันสบูดำ โดยค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าสูงสุดที่ความดัน 17 เมกะปาสคาล ทั้งนี้เพราะที่อุณหภูมิและความดันสูงๆเมทานอลจะมีสมบัติเป็นของไหลเหนือวิกฤต [17] ทำให้ความสามารถในการแพร่และการทำละลายของเมทานอลต่อน้ำมันและการรวมเป็นเนื้อเดียวกันดียิ่งขึ้น [20] อีกทั้งในสภาวะที่อุณหภูมิสูงทำให้โมเลกุลของสารในระบบมีพลังงานจลน์สูงขึ้นและเกิดการชนกันของโมเลกุลมากขึ้นส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิที่สูงเกินไป (350 องศาเซลเซียส) จะส่งผลให้ไบโอดีเซลเกิดการสลายตัว [28] สังเกตได้จากการที่ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีกลิ่นไหม้และมีสีน้ำตาลเข้ม แต่ที่ความดันต่ำร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของสภาวะที่ใช้อัตราส่วน 50:1 จะดีกว่า 40:1 เพราะที่ความดันต่ำระบบยังไม่เข้าสู่สมดุล ทำให้สภาวะที่ใช้อัตราส่วน 50:1 จะมีเมทานอลอยู่ในระบบมากกว่า จึงทำให้ความหนาแน่นภายในระบบสูงกว่าที่อัตราส่วน 40:1 เมื่อระบบมีความหนาแน่นสูงขึ้นจะช่วยลดช่องว่างระหว่างโมเลกุลของเมทานอลและน้ำมัน ช่วยให้เมทานอลและน้ำมันเกิดการสัมผัสกันมากขึ้นทำให้โอกาสในการเกิดปฏิกิริยานั้นสูงขึ้นเป็นผลทำให้เมื่อระบบอยู่ในสภาวะที่ความดันต่ำๆจึงพบว่า ที่อัตราส่วน 50:1 ให้ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงกว่าที่อัตราส่วน 40:1 ผลจากการทดลองสรุปได้ว่าไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ สูงสุดเท่ากับ 84.6 ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดัน

17 เมกะปาสคาล เมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันสนุ่นดำเท่ากับ 40:1

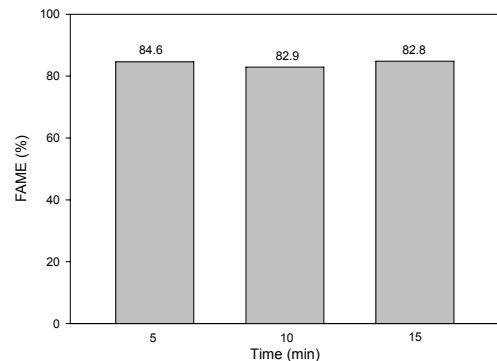


รูปที่ 3 ผลของอุณหภูมิ (a) และความดัน (b) ที่มีต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์

3.3 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์

การศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ จะใช้สภาวะที่เหมาะสม ที่ให้ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด (84.6) โดยสภาวะที่เหมาะสมคือ ใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันสนุ่นดำเท่ากับ 40:1 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดัน 17 เมกะปาสคาล เมื่ออุณหภูมิและความดันถึงสภาวะที่กำหนดแล้วปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปอีกเป็นเวลา 5, 10 และ 15 นาที ผลการทดลองแสดงดังรูป ที่ 4 พบว่าค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่

ได้จากการทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆมีค่าใกล้เคียงกันมาก โดยมีค่าค่อนข้างคงที่ เนื่องจากเมทานอลเมื่ออยู่ที่สภาวะเหนือจุดวิกฤตจะมีคุณสมบัติในการทำปฏิกิริยาสูง เกิดการทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิและความดันของเมทานอลเข้าสู่สภาวะเหนือจุดวิกฤตแล้วเวลาในการเกิดปฏิกิริยาจึงไม่ค่อยมีผลกระทบต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งไบโอดีเซลที่ได้มีค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 84.6 ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 5 นาที ผลการทดลองนี้มีแนวโน้มเดียวกับผลงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่ทำการทดลองโดยใช้น้ำมันถั่วเหลืองและน้ำมันจากเมล็ดในปาล์ม (palm kernel oil) ซึ่งพบว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์เริ่มเข้าสู่ค่าคงที่ที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที เมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 300 องศาเซลเซียสขึ้นไป และเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาให้นานมากขึ้นก็ยังคงให้ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกับที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 10 นาที [25, 29-30]



รูปที่ 4 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์

3.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติของสารตั้งต้นน้ำมันสนุ่นดำและไบโอดีเซลจากน้ำมันสนุ่นดำ

สารตั้งต้นน้ำมันสนุ่นดำและไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากสภาวะที่ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด จะถูกนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติต่างๆแล้วนำไปเปรียบเทียบกับ

มาตรฐานไบโอดีเซล ดังแสดงในตารางที่ 1 พบว่าสารตั้งต้นน้ำมันสบู่ดามีสมบัติเปลี่ยนไปเมื่อถูกเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลโดยเฉพาะค่าความเป็นกรด (Acid value) และค่าความหนืดที่ลดลงค่อนข้างมาก ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีสมบัติใกล้เคียงกับมาตรฐาน ไบโอดีเซล ส่วนค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้นั้นมีค่าต่ำกว่ามาตรฐาน ทั้งนี้อาจเป็นผลเนื่องมาจากความบริสุทธิ์เริ่มต้นของวัตถุดิบที่ใช้ เพราะวัตถุดิบที่ใช้เป็นน้ำมันดิบที่ได้มาจากการบีบแบบบีบอัด ผ่านเพียงการกรองเพื่อแยกกากของแข็งออกเท่านั้น ไม่ได้ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ก่อนนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งผลงานวิจัยส่วนใหญ่ที่ใช้ไขมันพืชหลากหลายชนิดในการผลิตไบโอดีเซล เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันเมล็ดทานตะวัน น้ำมันถั่วลิสง จะใช้ไขมันพืชที่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ก่อนนำมาผลิตไบโอดีเซลด้วยเมทานอลสภาวะเหนือจุดวิกฤต ซึ่งจะมีผลทำให้ได้ไบโอดีเซลที่มีค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงกว่าร้อยละ 96 [17, 20, 25, 29-31] นอกจากนี้ยังพบว่าไบโอดีเซลที่ได้จากงานวิจัยนี้มีปริมาณน้ำสูงกว่าวัตถุดิบ น้ำมันสบู่ด่าและมาตรฐานของไบโอดีเซลเล็กน้อย ทั้งนี้เนื่องจากกรดไขมันอิสระที่อยู่ในวัตถุดิบน้ำมันสบู่ด่าทำปฏิกิริยากับเมทานอลภายใต้สภาวะเหนือจุดวิกฤตโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานอกจากจะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นเมทิลเอสเทอร์แล้วจะมีน้ำเกิดขึ้นด้วย [32] แต่การผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีนี้ยังสามารถปรับปรุงและพัฒนากระบวนการผลิตเพื่อให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีคุณภาพเป็นไปตามมาตรฐานไบโอดีเซลได้ เช่น การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลสภาวะเหนือจุดวิกฤต (Supercritical methanol) ร่วมกับตัวทำละลายร่วม (Co-solvent) เช่น คาร์บอนไดออกไซด์ ซึ่งสารนี้จะทำหน้าที่เป็นตัวกลางในการทำให้เมทานอลและน้ำมันรวมตัวกันได้ดียิ่งขึ้น ทำให้สารตั้งต้นอยู่ในสภาพที่เป็นเนื้อเดียวกัน (Single homogeneous phase) มากขึ้น จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดียิ่งขึ้นส่งผลให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มากขึ้น

นอกจากนี้การใช้ตัวทำละลายร่วมยังส่งผลทำให้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาลดลงอีกด้วย [18, 25]

ตารางที่ 1 เปรียบเทียบสมบัติต่างๆของสารตั้งต้นน้ำมันสบู่ด่า ไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ด่าและมาตรฐานไบโอดีเซล

สมบัติ	หน่วย	น้ำมันดิบสบู่ด่า	ไบโอดีเซลจากสบู่ด่า	มาตรฐานไบโอดีเซล EN 14214
Acid value	mgKOH/g	7.00	1.03	< 0.5
Iodine number	mgI ₂ /100 g	84.23	88.83	< 120
Viscosity@ 40°C	cSt	33.55	4.15	3.0-5.0
Heating value	J/g	38,500	38,900	> 36,550
Water content	%wt	0.13	0.20	< 0.05
FAME content	%wt	-	84.6	96.50

4. สรุปผลการทดลอง

สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ด่าโดยใช้เมทานอลสภาวะเหนือจุดวิกฤตเกิดขึ้นเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 40:1 ที่อุณหภูมิ 320 องศาเซลเซียส ความดัน 17 เมกะปาสคาลและระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา 5 นาที ได้ค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 84.6 เมื่อระบบอยู่ในสภาวะเหนือจุดวิกฤตแล้ว ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามีผลน้อยมากต่อการเพิ่มขึ้นของค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ และคุณสมบัติส่วนใหญ่ของไบโอดีเซลที่ได้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซล

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยในครั้งนี้ได้รับการสนับสนุนจากโครงการมหาวิทยาลัยวิจัยแห่งชาติ มหาวิทยาลัยขอนแก่น ประจำปีงบประมาณ 2553

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Marchetti JM, Miguel VU, Errazu AF. Possible methods for biodiesel production. *Renewable & sustainable energy reviews*. 2007; 11: 1300-11.
- [2] Royon D, Daz M, Ellenrieder G, Locatelli S. Biodiesel production using a membrane reactor. *Bioresource Technology*. 2007; 98: 648-53.
- [3] Canakci M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*. 2007; 98: 183-90.
- [4] Kalam MA, Masjuki HH. Biodiesel from palm oil-an analysis of its properties and potential. *Biomass Bioenergy*. 2002; 23: 471-9.
- [5] Ahmad AL, Mat Yasin, Derek CJC, Lim JK. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2011; 15(1): 584-93.
- [6] Nouredini H, Gao X, Philkana RS. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. *Bioresource Technology*. 2005; 96: 769-77.
- [7] Nie KL, Xie F, Wang F, Tan TW. Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: optimization of the biodiesel production. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2006; 43: 142-7.
- [8] Canakci M, Van Gerpen J. Biodiesel production via acid catalysis. *Transactions of the American Society of Agricultural Engineers*. 1999; 42: 1203-10.
- [9] Srivastava A, Prasad R. Triglycerides-based diesel fuels. *Renewable & sustainable energy reviews*. 2000; 4: 111-33.
- [10] Mamoru I, Chen BX, Masashi E, Takashi K, Surekha S. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2001; 16: 53-8.
- [11] Orcaire O, Buisson P, Pierre AC. Application of silica aerogel encapsulated lipases in the synthesis of biodiesel by transesterification reactions. *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*. 2006; 42: 106-13.
- [12] Saka S, Kusdiana D. Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. *Fuel*. 2001; 80: 225-31.
- [13] Sahoo PK, Das LM. Combustion analysis of *Jatropha*, *Karanja* and *Polanga* based biodiesel as fuel in a diesel engine. *Fuel*. 2009; 88: 994-9.
- [14] Sahoo PK, Das LM. Process optimization for biodiesel production from *Jatropha*, *Karanja* and *Polanga* oils. *Fuel*. 2009; 88: 1588-94.
- [15] Deng X, Fang Z, Liu YH. Ultrasonic transesterification of *Jatropha curcas* L. oil to biodiesel by a two-step process. *Energy Conversion and Management*. 2010; 51: 2802-7.
- [16] Berchmans HJ, Hirata S. Biodiesel production from crude *Jatropha curcas* L. seed oil with a high content of free fatty acids. *Bioresource Technology*. 2008; 99: 1716-21.

- [17] Rathore V, Madras G. Synthesis of biodiesel from edible and non-edible oils in supercritical alcohols and enzymatic synthesis in supercritical carbon dioxide. *Fuel*. 2007; 86: 2650-9.
- [18] Han H, Cao W, Zhang J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and CO₂ as co-solvent. *Process Biochemistry*. 2005; 40: 3148-51.
- [19] Cao W, Han H, Zhang J. Preparation of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol and co-solvent. *Fuel*. 2005; 84: 347-51.
- [20] Madras G, Kolluru C, Kumar R. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids. *Fuel*. 2004; 83: 2029-33.
- [21] Kusdiana D, Saka S. Kinetics of transesterification in rapeseed oil to biodiesel fuel as treated in supercritical methanol. *Fuel*. 2001; 80: 693-8.
- [22] Diasakou M, Louloudi A, Papayannakos N. Kinetics of the non-catalytic transesterification of soybean oil. *Fuel*. 1998; 77: 1297-02.
- [23] Thamvijit T. Statistical optimization for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil using two-step catalyzed process [thesis]. Bangkok : Kasetsart University; 2008. (In Thai).
- [24] Demirbas A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. *Energy Conversion and Management*. 2003; 44: 2093-109.
- [25] Yin JZ, Xiao M, Song JB. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. *Energy Conversion and Management*. 2008; 49: 908-12.
- [26] Varma MN, Madras G. Synthesis of biodiesel from castor oil and linseed oil in supercritical fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2007; 46: 1-8.
- [27] Demirbas A. Biodiesel from vegetable oil via transesterification in supercritical methanol. *Energy Conversion and Management*. 2002; 43: 2349-56.
- [28] Imahara H, Minami E, Hari S, Saka S. Thermal stability of biodiesel in supercritical methanol. *Fuel*. 2008; 87: 1-6.
- [29] Carrillo PO, Medina JQ. Synthesis of biodiesel from soybean oil using supercritical methanol in a one-step catalyst-free process in batch reactor. *Journal of Supercritical Fluids*. 2011; 58: 378-84.
- [30] Bunyakiat K, Makmee S, Sawangkeaw R, Ngamprasertsith S. Continuous production of biodiesel via transesterification from vegetable oils in supercritical methanol. *Energy Fuels* 2006; 20: 812-7.
- [31] Manuale DL, Mazzieri VM, Torres G, Vera CR, Yori JC. Non-catalytic biodiesel process with adsorption-based refining. *Fuel*. 2010; (article in press)
- [32] Minami Ei, Saka S. Kinetics of hydrolysis and methyl esterification for biodiesel production in two-step supercritical methanol process. *Fuel*. 2006; 85: 2479-83.