การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวด้วยกระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต

Production of Biodiesel from Rice bran oil by Catalyst and Non Catalyst Supercritical Methanol

สุกัญญา หงส์ทอง* และ สมใจ ขจรชีพพันธุ์งาม

สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น อ. เมือง จ. ขอนแก่น 40002

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวโดยกระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขั้นตอนเดียว ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน และไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต สำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน ตัวแปรที่ถูกเลือกมาศึกษาได้แก่ ปริมาณกรดซัลฟิวริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ ผลจากการทดลองพบว่าปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณกรดซัลฟิวริก ล้วนมีผลต่อร้อยละผลได้ (%yield) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้ ในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งแบบสองขั้นตอนที่อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอลเท่ากับ 1:5 และอุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส พบว่าปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์และปริมาณกรดซัลฟิวริก ที่เหมาะสมคือ 7% (w/v) และ 0.5% (v/v) ตามลำดับ โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยารวม 120 นาที ซึ่งได้ร้อยละผลได้ (%yield) สูงสุดเท่ากับ 99 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ (%wt) 96.2 สำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตได้เน้นศึกษาถึงอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อสมบัติของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ ตัวแปรที่เลือกเพื่อนำมาใช้ในการผลิตประกอบด้วย อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอลและเวลาในการทำปฏิกิริยา จากการวิจัยพบว่า สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลเพื่อให้ได้ร้อยละผลได้ (%yield) มากที่สุด 98.5 และร้อยละเมทิลเอสเทอร์ (%wt) มากที่สุด 97.4 คือ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 18 เมกะพาสคาล เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที และอัตราส่วนโดยโมลน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอล 1:42 โดยไบโอดีเซลที่ผลิตได้โดยวิธีใช้ตัวเร่งและไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงอยู่ในส่วนกำหนดของมาตรฐานไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลหมุนช้า นอกจากนี้ไบโอดีเซลที่ผลิตจากเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตใช้เวลาน้อยกว่ากระบวนการแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาก และกลีเซอรอลที่ได้มีความบริสุทธิ์สูง

คำสำคัญ : เมทิลเอสเทอร์ สภาวะเหนือวิกฤต ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

Abstract

This research work is a study of the production of bio-diesel from rice bran oil by three different processes, catalytic single step, catalytic two-step, and supercritical methanol. For the catalytic two-step process, the effects of the amounts of sodium hydroxide and sulfuric acid on the percent yield of bio-diesel production were investigated. It was found that both sodium hydroxide and sulfuric acid affected the percent yield. The optimum condition to obtain the highest percent yield of 99% and 96.2 percent (by weight) of methyl ester for the two-step process was at the molar ratio of 1:5 for rice bran oil to methanol, at a temperature of 60°C, 7% (w/v) sodium hydroxide, 0.5% (v/v) of sulfuric acid and with a reaction time of 120 minutes. Variables such as pressure, temperature, molar ratio of rice bran oil to methanol, and duration of reaction were studied to determine their effects on bio-diesel produced by the supercritical methanol process. It was found that the optimum conditions to obtain the highest percent yield (98.5%) and methyl ester (97.4%) was at 300°C, pressure of 18 MPa, reaction time of 60 seconds, and with molar ratio of rice bran oil to methanol of 1:42. The fuel property of the bio-diesel produced by this process met the requirements of standard bio-diesel and low speed

diesel fuel. In addition, it was shown that the supercritical methanol process took a shorter reaction time than the traditional catalytic process and the purity of glycerol was much higher.

Keywords : Methyl ester, Supercritical, Transesterification

1. บทนำ

ไบโอดีเซลทดแทนน้ำมันดีเซลเป็นทางเลือกที่มีความเป็นไปได้สูงโดยสามารถใช้ได้กับเครื่องยนต์ดีเซลทุกประเภท ไม่ต้องมีการปรับแต่งเครื่องยนต์ อีกทั้งยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าน้ำมันปิโตรเลียมดีเซล เนื่องจากไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาดมีองค์ประกอบของออกซิเจนประมาณ 10-11% และไม่มีปริมาณซัลเฟอร์ (Demirbas, 2005.) นอกจากนี้การนำไบโอดีเซลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงมีข้อได้เปรียบกว่าน้ำมันดีเซล เช่น มีค่าความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลเล็กน้อย มีค่าซีเทนและจุดวาบไฟสูงกว่าน้ำมันดีเซล (Kalam and Masjuki, 2002.)

ไบโอดีเซลเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการนำน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์มาเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีด้วยการทำปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification reaction) กับแอลกอฮอล์ ได้ผลิตภัณฑ์เป็นอัลคิลเอสเทอร์ (Alkyl ester) หรือไบโอดีเซลซึ่งมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลหมุนช้าและเกิดผลพลอยได้ (By product) เป็นกลีเซอรีน (Demirbas, 2007.) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสามารถเกิดขึ้นได้ที่ความดันบรรยากาศอุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงจุดเดือดของแอลกอฮอล์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย แต่วิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีข้อเสียหลายประการ เนื่องจากเมื่อปฏิกิริยาเสร็จสิ้นลงตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวจะยังรวมอยู่กับผลิตภัณฑ์ทำให้กระบวนการสุดท้ายของการผลิตไบโอดีเซล นอกจากจะต้องแยกกลีเซอรีนและระเหยแอลกอฮอล์ออกแล้ว ต้องเพิ่มขั้นตอนการล้างด้วยน้ำอีกเป็นจำนวนมากเพื่อชะล้างตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผสมอยู่ออกไป ทำให้เกิดน้ำเสียในระบบเป็นจำนวนมาก นอกจากนี้กระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสจะทำปฏิกิริยาสพอนิฟิเคชัน (Sponification reaction) กับกรดไขมันอิสระเกิดเป็นสบู่ ทำให้เกิดปัญหาไม่แยกชั้นกันหรือใช้เวลาในการแยกชั้นนาน (Nie, et.at, 2006; Noureddini, Goa and Phikana, 2005.) แนวทางหนึ่งในการแก้ปัญหาดังกล่าวคือการผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (239.4 องศาเซลเซียสและ 8.09 เมกะพาสคาล) โดยการผลิตไบโอดีเซลวิธีนี้ใช้หลักการเทอร์โมไดนามิกส์ร่วมด้วย กล่าวคือของ เหลวหรือก๊าซเมื่ออยู่ภายใต้อุณหภูมิและความดันเกินจุดวิกฤต (Supercritical point) คุณสมบัติของของไหลจะมีการเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ระยะห่างระหว่างโมเลกุลของสารจะลดลงเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันมากขึ้น (สมใจ ขจรชีพพันธุ์งาม และ อาทิตย์ รังสีสันติวานนท์, 2546.) ทำให้สารที่มีสภาพขั้วต่างกันเช่น น้ำมันพืชและเมทานอลทำปฏิกิริยาต่อกันได้ง่ายขึ้น

น้ำมันรำข้าวเป็นวัตถุดิบหนึ่งที่น่าสนใจในการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากประเทศไทยได้ชื่อว่าเป็นแหล่งผลิตข้าวที่สำคัญของโลกมาตั้งแต่อดีต ปัจจุบันพบว่าประเทศไทยเป็นผู้ผลิตข้าวอันดับ 6 ของโลก และในปี พ.ศ .2548 ถึง 2549 มีปริมาณผลผลิตข้าวสารรวม 17.9 ล้านตัน หรือประมาณร้อยละ 30 ของผลผลิตข้าวทั่วโลก (ชาญวิทย์ รัตนราศรี, 2550) โดยรำข้าวเป็นผลพลอยได้ของข้าวเปลือกคิดเป็นร้อยละ7 ของน้ำหนักทั้งหมด (วราพร พงศ์ธรกุลพานิช, 2543.) จะเห็นว่าเป็นปริมาณที่ไม่มากนักแต่เมื่อพิจารณาถึงผลผลิตข้าวโดยรวมของประเทศไทย จึงทำให้มีปริมาณรำข้าวที่เป็นผลพลอยได้จำนวนนับล้านตัน ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวโดยใช้กระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบขั้นตอนเดียว สองขั้นตอน และกระบวนการไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต เพื่อศึกษาเปรียบเทียบสภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิต รวมทั้งศึกษาปัจจัยที่มีต่อร้อยละผลได้ (% yield) ร้อยละโมทิลเอสเทอร์ (%wt) และสมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ได้จากทั้งสามกระบวนการ

3. อุปกรณ์และวิธีการ

3.1 วัตถุดิบและสารเคมี

น้ำมันรำข้าว (บริษัทอมรไชย จำกัด ประเทศไทย) โดยน้ำมันรำข้าวมีค่าความเป็นกรดเท่ากับ 0.2 mg of KOH/g of oil ค่าความหนาแน่น 0.92 g/cm^3 และค่าความหนืด 38.43 mm^2/s (สุกัญญา หงษ์ทอง และ สมใจ ขจรชีพพันธุ์งาม, 2551.) เมทานอล (99.9% analytical grade บริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี) โซเดียมไฮดรอกไซด์ (98% analytical grade บริษัท J.T.Baker ประเทศ

มาเลเซีย) กรดซัลฟิวริก (97.6% analytical grade บริษัท J.T.Baker ประเทศมาเลเซีย) N-heptane (95%บริษัท Labscan asia จำกัด ประเทศไทย) Standarad methyl ester ได้แก่ methyl palmitate, methyl oleate methyl linoleate และ methyl heptadecanoate (99.9% analytical grade บริษัท Fluka ประเทศสหรัฐอเมริกา)

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิจัย

เครื่องมือที่ใช้ในการทดลองผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตเป็นเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงแบบกะ (High pressure batch reactor) จากบริษัท Autoclave Engineer ประเทศสหรัฐอเมริกา รุ่น EZE-Seal Assembly ทำจากโลหะ stainless steel เส้นผ่านศูนย์กลางภายนอก 3 นิ้ว หนา 0.05 นิ้ว ทนความร้อนที่อุณหภูมิ 454 องศาเซลเซียส ความดัน 3300 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว (24.5 เมกะพาสคาล) มีปริมาตรรวม 500 มิลลิลิตร

3.3 การดำเนินการทดลอง

3.3.1 การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว (Single-step process)

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว (Single-step process) ได้อ้างอิงจากผลการทดลองที่มีผู้ทำการวิจัยไว้แล้ว โดยได้เลือกสภาวะที่ดีที่สุดคือ อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าวเท่ากับ 5:1 ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ 7% โดยน้ำหนักของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อปริมาตรเมทานอล เวลาในการทำปฏิกิริยาคือ 60 นาที อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 60 องศาเซลเซียส (วัฒนา ปิ่นเสม และคณะ, 2549.)

ขั้นตอนการทดลองนำน้ำมันรำข้าวมาให้ความร้อนจนกระทั่งอุณหภูมิคงที่ที่ 60 องศาเซลเซียส แล้วเติมสารละลายโซเดียมเมทอกซ์ไซด์ลงในน้ำมันรำข้าว ปั่นกวน 60 นาที ทิ้งให้เกิดการแยกชั้นอย่างสมบูรณ์ แยกสารชั้นล่างซึ่งเป็นกลีเซอรอลออก ล้างสารชั้นบนซึ่งเป็นไบโอดีเซลด้วยน้ำอุ่น 2-3 ครั้ง นำไบโอดีเซลที่ได้ไปให้ความร้อนเพื่อระเหยน้ำออก นำผลิตภัณฑ์ที่ให้ร้อยละผลได้สูงสุดมาวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงเพื่อเปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลหมุนช้าจากมาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงานกระทรวงพลังงาน

3.3.2 การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวโดยใช้ปฏิกิริยาสองขั้นตอน (Two-step process)

การศึกษาในการวิจัยขั้นตอนนี้ได้ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าวคงที่ที่ 5:1 ซึ่งอ้างอิงจากผลการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวโดยใช้กระบวนการขั้นตอนเดียว (Single-step process) อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาขั้นตอนนี้ได้ใช้ที่ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยาคือ 120 นาทีโดยจะทำการศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่เกี่ยวข้องคือ ปริมาณกรดซัลฟิวริก และปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์

ขั้นตอนการทดลองนำน้ำมันรำข้าวมาอุ่นโดยให้ความร้อนจนอุณหภูมิคงที่ที่ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นเติมเมทานอลและกรดซัลฟิวริกลงในน้ำมันรำข้าว ทำให้เกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน จากนั้นเติมสารละลายของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอลทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ทิ้งให้เกิดการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรีน แยกสารชั้นล่างซึ่งเป็นกลีเซอรอลออก นำสารชั้นบนซึ่งเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยามาล้างด้วยน้ำอุ่น 2-3 ครั้ง นำเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ไปให้ความร้อนเพื่อระเหยน้ำออก นำผลิตภัณฑ์ที่ให้ร้อยละผลได้สูงสุดมาวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงเพื่อเปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำมัน ไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลหมุนช้าจากมาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงานกระทรวงพลังงาน

3.3.3 การผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical process)

การศึกษาในการวิจัยขั้นตอนนี้จะเป็นการหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตด้วยกระบวนการแบบกะเพื่อให้ได้ร้อยละผลได้ (%yield) สูงสุดโดยจะทำการศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่เกี่ยวข้องต่าง ดังนี้ อุณหภูมิ 240, 260, 280 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 8, 12, 15 และ 18 เมกะพาสคาล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 30 60 120 150 วินาที อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอล 1:26, 1:42, 1:50 (Saka and Kusdiana, 2001)

การทดลองเริ่มจากผสมน้ำมันรำข้าวและเมทานอลในอัตราส่วนที่ต้องการแล้วเทลงในเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง แล้วทำการปรับตั้งอุณหภูมิและความดันตามต้องการ โดยดูจากแผงควบคุมอุณหภูมิและความดันรอจนอุณหภูมิและความดันคงที่ จากนั้นทำปฏิกิริยาที่เวลาต่างๆ ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาจนถึงเวลาที่กำหนด จากนั้นนำผลิตภัณฑ์มาระเหยเมทานอลด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนเวียน ตั้งทิ้งไว้ให้เกิดการแยกชั้น จะได้ส่วนบนคือไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเทอร์ และส่วนล่างคือกลีเซอรอล นำผลิตภัณฑ์ที่ให้ร้อย

ละผลได้สูงสุดมาวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงเพื่อเปรียบเทียบกับมาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลหมุนช้าจากมาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงานกระทรวงพลังงาน

3. ผลการทดลองและวิจารณ์

3.1 การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบบขั้นตอนเดียว (Single-Step Process)

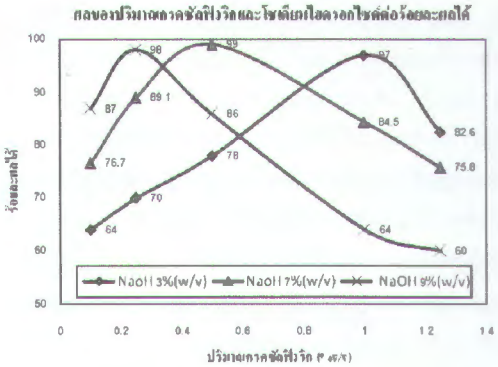
จากผลการทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวด้วยกระบวนการขั้นตอนเดียว อัตราส่วนน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอลเท่ากับ 1:5 ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอลเท่ากับ 7% (w/v) ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส ให้ร้อยละผลได้ (%yield) เท่ากับ 90 ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลองของ วัฒนา ปิ่นเสมและคณะ (สุกัญญา หงษ์ทอง และ สมใจ ขจรชีพพันธุ์งาม, 2551) และได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์โดยน้ำหนัก (%wt) เท่ากับ 96.4

3.2 ผลการทดลองการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวโดยใช้ปฏิกิริยาสองขั้นตอน (Two-step process)

3.2.1 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์

การศึกษาผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาสองขั้นตอน (Two-step process) โดยทดลองปริมาณกรดซัลฟิวริกที่ 0.1, 0.25, 0.5, 1 และ 1.25 % (v/v) ในแต่ละการทดลองใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าวคงที่ที่ 5:1 (กระบวนการผลิตแบบขั้นตอนเดียว 5:1 และกระบวนการสองขั้นตอน 5:1) อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยารวม 120 นาที (เวลาสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน 60 นาที และปฏิกิริยาทราส์เอสเทอริฟิเคชัน 60 นาที) และปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ทดลองที่ 3, 7 และ 9 % (w/v) โดยผลการทดลองที่ได้แสดงในภาพที่ 1

จากภาพที่ 1 เมื่อพิจารณาที่ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์คงที่ที่ 3%, 7% หรือ 9 % (w/v) จะให้ผลในทำนองเดียวกันคือ การเพิ่มปริมาณกรดซัลฟิวริก จะมีผลให้ร้อยละผลได้เพิ่มขึ้นถึงค่าสูงสุด แล้วหลังจากนั้นการเพิ่มปริมาณกรดซัลฟิวริกจะส่งผลให้ร้อยละผลได้ลดลง โดยร้อยละผลได้สูงสุดมีค่าเท่ากับ 99 และได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์โดยน้ำหนัก (%wt) เท่ากับ 96.2 ที่ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์



ภาพที่ 1 ผลของปริมาณกรดซัลฟิวริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่อร้อยละผลได้ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าวเท่ากับ 5:1 อุณหภูมิ 60°C เวลา 120 นาที

7% (w/v) และปริมาณกรดซัลฟิวริกเท่ากับ 0.5% (v/v) ซึ่งการเติมกรดซัลฟิวริกสามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระทำให้ปฏิกิริยาการเกิดสบู่น้อยลง ในทางตรงข้ามถ้าเติมกรดซัลฟิวริกในปริมาณที่มากเกินไปกรดจะทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์และด่างทำให้มีปริมาณน้ำในระบบสูงขึ้นส่งผลให้ร้อยละผลได้ลดลง นอกจากนี้การเติมกรดซัลฟิวริกมากเกินไปจะมีผลกระทบต่อเครื่องยนต์ เพราะกรดซัลฟิวริกเป็นกรดที่มีฤทธิ์ในการกัดกร่อนสูงอาจทำให้ชิ้นส่วนเครื่องยนต์เสียหายได้

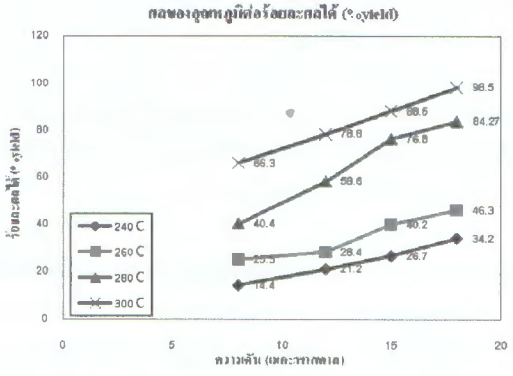
ในส่วนของผลกระทบที่เกิดจากปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ต่ำหรือสูงเกินกว่าค่าของกรดที่เหมาะสมจะทำให้ร้อยละผลได้มีค่าลดลง เนื่องจากปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่น้อยเกินไปจะทำให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเกิดไม่สมบูรณ์ แต่หากปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มากเกินไปจะทำให้เกิดอิมัลชันจนกระทั่งก่อตัวเป็นเจลและเกิดปัญหาในการแยกชั้นของ กลีเซอรอลออกจากชั้นเมทิลเอสเทอร์ เมื่อเปรียบเทียบกระบวนการนี้กับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมัน รำข้าวแบบขั้นตอนเดียว (Single-step process) พบว่าร้อยละผลได้ (%yield) สูงสุดเพิ่มจากร้อยละ 90 เมื่อใช้กระบวนการผลิตเป็นแบบขั้นตอนเดียว เป็นร้อยละ 99 เมื่อใช้การผลิตแบบสองขั้นตอน

3.3 การผลิตไบโอดีเซลโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เมทานอลภาวะเหนือวิกฤต (Supercritical process)

3.3.1 ผลของอุณหภูมิและความดัน

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อร้อยละผลได้ (%yield) โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 240,

260, 280 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 8, 12, 15 และ 18 เมกะพาสคาล ตามลำดับ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที และอัตราส่วนน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอล 1:42 พบว่าร้อยละผลได้ที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและความดันเพิ่มขึ้น แสดงดังภาพที่ 2 และพบว่าร้อยละผลได้มากที่สุดมีค่าเท่ากับ 98.5 เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 18 เมกะพาสคาล

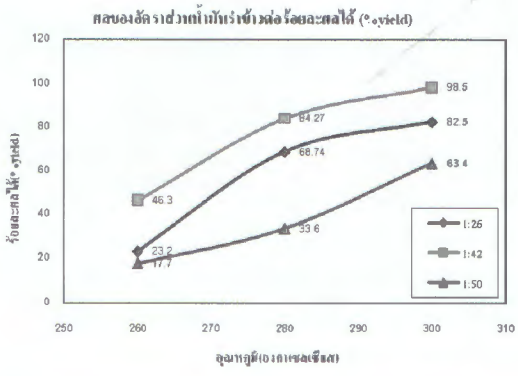


ภาพที่ 2 แสดงผลของอุณหภูมิและความดันต่อร้อยละผลได้ที่อัตราส่วนน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอล 1:42 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที

สามารถอธิบายการทดลองได้ว่า อุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้โมเลกุลสารในระบบมีพลังงานจลน์สูงขึ้นและเกิดการชนกันของโมเลกุลมากขึ้น ส่งผลให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และที่อุณหภูมิสูงกว่าอุณหภูมิเหนือวิกฤตของเมทานอล (239.4 องศาเซลเซียสและ 8.09 เมกะพาสคาล) เมทานอลมีคุณสมบัติเป็นของไหลวิกฤตเหนือวิกฤตทำให้สามารถแพร่ได้มากกว่าเมทานอลที่มีสถานะเป็นของเหลว มีความหนืด (Viscosity) และสัมประสิทธิ์การแพร่กระจาย (Diffusion coefficient) ที่ใกล้เคียงกับก๊าซ ทำให้สามารถแพร่หรือแทรกเข้าไปในโครงสร้างของสารนั้นๆ ได้ดียิ่งขึ้น แต่ในขณะเดียวกันการเพิ่มอุณหภูมิก็จะมีผลให้ความหนาแน่นของเมทานอลเหนือวิกฤตมีค่าลดลง ซึ่งจะส่งผลให้โมเลกุลของเมทานอลเหนือวิกฤตกับตัวถูกละลายอยู่ห่างกัน ทำให้ผลลัพธ์ของการละลายลดลง ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการเพิ่มความดันให้กับของไหลวิกฤติเหนือวิกฤต เพื่อทำให้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ทำให้คุณสมบัติของของไหลเหนือวิกฤต มีคุณสมบัติในการละลายได้ดียิ่งขึ้น จึงเป็นผลให้ที่อุณหภูมิและความดันสูงส่งผลให้ร้อยละผลได้มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

3.3.2 ผลของอัตราส่วนน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอล

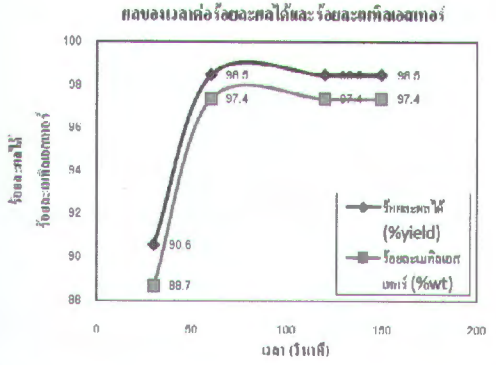
งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอลที่ 1:26 1:42 และ 1:50 ที่อุณหภูมิต่างๆ 260, 280 และ 300 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยาคงที่ที่ 60 วินาที พบว่าเมื่ออัตราส่วนของน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอลเพิ่มขึ้นมีผลทำให้ร้อยละผลได้สูงขึ้น ดังแสดงในภาพที่ 3 โดยอัตราส่วนโดยโมลน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอลที่เหมาะสมคือ 1:42 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 18 เมกะพาสคาลให้ร้อยละผลได้ (%yield) สูงสุด 98.5 ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่า ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าวที่สูงนั้น โมเลกุลของน้ำมันรำข้าวจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของเมทานอลวิกฤติยิ่งยวดมากกว่า และเกิดอันตรกิริยากัน (Interaction) ทำให้พลังงานหรือเอนทาลปี (Enthalpy) ลดลงจนเกิดการละลายได้ดี แต่เมื่ออัตราส่วนโดยโมลน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอลสูงขึ้นเกินค่าที่เหมาะสม เกิดเมทานอลที่มากเกินไป ซึ่งจะทำให้กลีเซอรีนแยกตัวจากชั้นเมทิลเอสเทอร์ได้ช้า เนื่องจากเมทานอลช่วยให้กลีเซอรีนละลายในเมทิลเอสเทอร์ได้ดีขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ร้อยละผลได้ลดลง



ภาพที่ 3 แสดงผลของอัตราส่วนน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอลต่อร้อยละผลได้ที่อุณหภูมิต่างๆ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที

3.3.3 ผลของเวลา

จากการศึกษาตัวแปรที่มีผลกระทบต่อการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตด้วยกระบวนการแบบกะที่เวลาต่างๆ คือ 30, 60, 120, 150 วินาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 18 เมกะพาสคาล อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอล 1:42 ได้ผลดังภาพที่



ภาพที่ 4 แสดงผลของเวลาต่อร้อยละผลได้และร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอล 1:42 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที

พบว่าเวลาไม่มีผลกระทบมากนักหรือมีผลกระทบน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ ความดัน และอัตราส่วนน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอล เนื่องจากเป็นการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างรวดเร็ว ตั้งแต่เวลาในการทำปฏิกิริยา ที่ 30 วินาที หลังจากนั้นปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สมดุลจึงดำเนินไปอย่างคงที่

3.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์

เมื่อนำผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล (เมทิลเอสเทอร์) ที่เตรียมได้ที่ภาวะการทดลองที่ดีที่สุดของแต่ละกระบวนการไปวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิง และเมื่อนำผลที่ได้เปรียบเทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลหมุน ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 1

ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมันรำข้าวทั้งสามแบบมีสมบัติทางเชื้อเพลิงใกล้เคียงกับเมทิลเอสเทอร์มาตรฐานมาก และเมื่อเปรียบเทียบค่าความหนืดของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้เหนือวิกฤตมีค่าต่ำกว่าเล็กน้อย และกลีเซอรอลที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงกว่ากระบวนการแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 1 แสดงผลการวิเคราะห์สมบัติเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์เทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซล และน้ำมันดีเซลหมุนช้า

คุณสมบัติน้ำมันเชื้อเพลิง	Method	unit	น้ำมันดีเซลหมุนช้า	มาตรฐานไบโอดีเซล	Single -step	Two-step	Supercritical methanol
Density@15°C	ASTM D 4092-96	kg/m^3	max 920	860-960	883.3	882.6	875.0
Kinematic Viscosity@40°C	ASTM D 445-06	mm^2/s	3.8	3.5-5.0	4.422	4.786	4.38
Flash Point	ASTM D93-02a	°C	45	min 120	> 120	> 120	>210
Copper Strip Corrosion	ASTM D130-94	mg	N.A.	max no1	1a	1a	1b
Total Acid Number	ASTM D 664-01	KOH/g	N.A.	max 0.5	0.16	0.13	0.1
Iodine Value	EN 14111	g I_2/100g	N.A.	max 120	79	78	90
Methyl Ester	EN 14103	% wt	N.A.	min 96.5	96.4	96.2	97.4
Methanol	EN 14110	% wt	N.A.	max 0.20	Nil	Nil	Nil
Glycerol*	มอก.337-2538	%wt	N.A.	N.A.	60	66	87

หมายเหตุ : N.A. = Not available

: 1a และ 1b เป็นค่าระดับการกัดกร่อนทองแดงค่าระดับ 1 ซึ่งมีการกัดกร่อนเล็กน้อย

: Glycerol* เป็นค่าปริมาณกลีเซอรอลซึ่งบ่งบอกถึงความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลของไบโอดีเซลแต่ละกระบวนการ

: การผลิตแบบขั้นตอนเดียวและสองขั้นตอนวิเคราะห์โดยบริษัท ปตท (มหาชน) จำกัด ส่วนการผลิตโดยกระบวนการเหนือวิกฤตได้ส่งทดสอบที่ ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) ค่าที่ส่งวิเคราะห์คือ ค่าจุดวาบไฟและค่าการกัดกร่อนทองแดง ส่วนคุณสมบัติอื่นๆ ผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์เอง

3. สรุปผล

การใช้ปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอนในการผลิตไบโอดีเซลให้ร้อยละผลได้ (%yield) สูงสุดของปฏิกิริยาแบบขั้นตอนเดียว (Single-step process) เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 90 เป็นร้อยละ 99

ภาวะที่เหมาะสมโดยให้ได้ร้อยละผลได้สูงสุด (99%) และร้อยละเมทิลเอสเทอร์ (96.2%wt) ในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน คือ อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอล 1:5 อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส ปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ 7% (w/v) ปริมาณกรดซัลฟิวริก 0.5% (v/v) และเวลาในการทำปฏิกิริยารวม 120 นาที

ภาวะที่เหมาะสม โดยได้ร้อยละผลได้สูงสุด (98.5%) และร้อยละเมทิลเอสเทอร์ (97.4%) สำหรับผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวในเมทานอลเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบกะ คือ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 18 เมกะพาสคาล อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันรำข้าวต่อเมทานอล 1:42 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที

สมบัติทางเชื้อเพลิงของเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ตรงตามมาตรฐานไบโอดีเซล และใกล้เคียงกับสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันดีเซลหมุนช้า โดยเมื่อเปรียบเทียบความบริสุทธิ์ของกลีเซอรอลที่ได้พบว่ามีความบริสุทธิ์กว่ากระบวนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตนี้สามารถทำได้ที่เวลาเพียง 1-3 นาที ซึ่งใช้เวลาน้อยกว่ากระบวนการแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาก อีกทั้งยังสามารถลดปัญหาการเกิดสบู่และปริมาณน้ำเสียที่เกิดจากขั้นตอนการล้างได้เป็นอย่างมาก

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากสถานอนุรักษ์และจัดการพลังงาน มหาวิทยาลัยขอนแก่น และจากทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อทำวิทยานิพนธ์สำหรับบัณฑิตศึกษาบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น

เอกสารอ้างอิง

Demirbas, A. 2005. "Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterifications methods". **Process Energy Combus Sci**. 31:466-87.

Kalam, M.A. Masjuki, H. H. 2002. "Biodiesel from palm oil-an analysis of its properties and potential". **Biomass Bioenergy**. 23:471-9.

Demirbas, A. 2007. "Comparison of transesterification methods for production of biodiesel fromvegetable oils fat". **Energy Conversion and Management**.

Nie, K.L. Xie, F. Wang, F. Tan, T.W. 2006. „Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: optimization of the biodiesel production". **J-Mol-Catal B:Enzym** .43:142-7.

Noureddini, H. Gao, X. Phikana, R.S. 2005. "Immobilized Pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil". **Biores Technol**. 96:769-77.

สมใจ ขจรชีพพันธุ์งาม และอาทิตย์ รังสีสันติวานนท์. 2546. "การสกัดสารด้วยของไหลวิกฤตยิ่งยวด". **วารสารศูนย์บริการวิชาการ**. 11 (2): 37-42.

ชาญวิทย์ รัตนราศรี. **2550.** "สถานการณ์ข้าวไทยในปัจจุบัน". นวัตกรรมข้าวไทย: **สำนักวัฒนกรรมแห่งชาติ.** สืบค้นข้อมูลจาก http://www.nia.or.th วันที่ 30 มิถุนายน 2550.

วราพร พงศ์ธรกุลพานิช. 2543. **การวิเคราะห์เอกลักษณ์และปริมาณโทโคฟีรอลและโอไรซานอลในกระบวนการผลิตน้ำมันรำข้าว**. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.

สุกัญญา หงษ์ทอง และสมใจ ขจรชีพพันธุ์งาม 2551. "การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวด้วยกระบวนการสองขั้นตอน". **การประชุมวิชาการเทคโนโลยี และนวัตกรรมสำหรับการพัฒนาอย่างยั่งยืน** 28-29 มกราคม.

วัฒนา ปิ่นเสมและคณะ . 2549. "เมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันพืชที่สกัดได้จากรำข้าว".**บทความคัดย่อประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย.** ครั้งที่ 28.

Saka S. and Kusdiana D. (2001). "Biodiesel fule from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol". **Fuel, 80,** 225-231.

สุกัญญา มากมี. 2545. **การทดลองผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤตโดยกระบวนการแบบต่อเนื่อง**. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต. กรุงเทพฯ: จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย.