

การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำโดยใช้สภาวะแอลกอฮอล์

เหนือจุดวิกฤติ

จิรภัทร บุรพุกุศลศรี^{a*} รัตนชัย ไพรินทร์^b ชนกานต์ อาษาสุจริต^c และ แก้วกัญญา สุตประเสริฐ^a

Biodiesel Production from Jatropha Oil by Supercritical Alcohol

Jeerapat Burapakusolsri^{a*}, Ratarachai Pairintra^b, Chanakarn Arsasudjarid^c

and Kaokanya Sudaprasert^a

^aสาขาวิชาเทคโนโลยีพลังงาน คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

^bคณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

^cสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์แห่งชาติ

^aDepartment of Energy Technology, School of Energy Environmental and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi.

^bSchool of Bioresources and Technology, King Mongkut's University of Technology Thonburi.

^cThailand Institute of Scientific and Technological Research, Bangmod, Toongkru, Bangkok 10140.

*Corresponding Author. E-mail address: bu_jeerapat@gmail.com

บทคัดย่อ

น้ำมันไบโอดีเซลจัดเป็นพลังงานหมุนเวียนเพราะสามารถผลิตได้จากพืชที่พบเห็นได้ทั่วไปในท้องถิ่น เช่น ปาล์ม ถั่วเหลือง มะพร้าว หรือแม้แต่เมล็ดสบู่ดำซึ่งเป็นพืชน้ำมันที่สามารถปลูกได้ทั้งในสภาพที่แห้งแล้งหรือฝนตกชุก อีกทั้งยังเป็นพืชที่มีอายุยาวนานถึง 20 ปี และให้ผลผลิตค่อนข้างคงที่ นอกจากนี้ ยังไม่ส่งผลกระทบต่อพืชบริโภคหรือพืชเศรษฐกิจอื่น ๆ เพราะไม่สามารถนำมาใช้บริโภคได้ โดยในงานวิจัยนี้ได้นำเมล็ดสบู่ดำมาผลิตไบโอดีเซลที่สภาวะเหนือวิกฤติโดยเน้นการศึกษาถึงอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อร้อยละของผลผลิต (%yield) ร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ (%FAMES) และสมบัติของไบโอดีเซลที่ได้ โดยตัวแปรที่เลือกมาพิจารณาในการผลิตประกอบด้วย 4 ตัวแปร คือ อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำ อุณหภูมิ เวลาในการทำปฏิกิริยา และความบริสุทธิ์ของแอลกอฮอล์โดยมีขอบเขตของตัวแปร ดังนี้ อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันอยู่ที่ 30 ถึง 60 ต่อ 1, อุณหภูมิในเตาปฏิกรณ์ 250 ถึง 350 °C ระยะเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 30 ถึง 120 นาที และความบริสุทธิ์ของแอลกอฮอล์ร้อยละ 85 ถึง 99 จากนั้นนำน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้มาตรวจสอบความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลด้วย High Performance Liquid Chromatography (HPLC) ผลการทดลองพบว่า การเพิ่มอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันสามารถเพิ่มผลผลิตของน้ำมันไบโอดีเซลให้มากขึ้นได้ เนื่องจากปฏิกิริยาสมดุลเลื่อนไปข้างหน้า นอกจากนี้ ทั้งการเพิ่มอุณหภูมิที่ช่วยเพิ่มพลังงานในระบบทำให้เกิดโอกาสการสร้างพันธะ รวมถึงการเพิ่มเวลาจะทำให้ปฏิกิริยาของไบโอดีเซลเกิดสมบูรณ์ยิ่งขึ้นและทำให้ได้ผลผลิตไบโอดีเซลเพิ่มมากขึ้นด้วย โดยในกระบวนการผลิตได้ใช้สภาวะที่เหมาะสมที่สุด คือ อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน 30:1, อุณหภูมิที่ใช้ในเตาปฏิกรณ์ 300 °C และใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที สามารถผลิตไบโอดีเซลได้มากที่สุดถึงร้อยละ 95 และมีความบริสุทธิ์ร้อยละ 99 ถึง 100 นอกจากนี้ ยังศึกษาผลของความบริสุทธิ์ของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพบว่าในแอลกอฮอล์ที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 85 ถึง 95

สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ผลิตผลสูงถึงร้อยละ 90 นอกจากนี้เมื่อตรวจสอบสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้พบว่ามีมาตรฐานใกล้เคียงกับน้ำมันไบโอดีเซลมาตรฐานชุมชนตามกรมธุรกิจพลังงาน จึงสามารถแก้ปัญหาในด้านวัตถุดิบ และกระบวนการผลิตได้ นอกจากนี้ น้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้ยังสามารถนำไปใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลหรือผสมกับน้ำมันดีเซลเพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทนได้เป็นอย่างดี

คำสำคัญ: น้ำมันสบู่ดำ, ไม่ใช่แคทาลิส, เมทานอล, ความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซล, สภาวะเหนือวิกฤติ

Abstract

Biodiesel is renewable energy because it can be made from plants, widely found in the local, such as palm, soy, coconut and even *Jatropha curcas* seed, which is oily plant that can be planted in both arid and rainy condition. *Jatropha curcas* seed exists for long term about 20 years and constantly yields. Moreover it also will not affect the consumption of plants or other crops according from being inedible plants. In this study use *Jatropha curcas* seeds as producing biodiesel by the supercritical conditions, emphasis of variables that affect the percent of yield (%yield), the percent of Methyl Ester's (%FAMES) and properties of biodiesel. Four variables, selected for consideration in the production, are the mole ratio of methanol to *Jatropha* oil, temperature, the reaction time and purity of the alcohol with the scope of the following variables. Molar ratio of alcohol to oil was 30 to 60 to 1, the temperature in the reactor 250 °C to 350 °C, which takes in the reaction of 30 to 120 minutes, and purity of the alcohol 85 to 99 percent. Then biodiesel production is checked the purity of biodiesel by high performance liquid chromatography (HPLC). It was found that increasing the molar ratio of alcohol to oil will increase more biodiesel production due to the fact that Reaction equilibrium move forward. Besides, raising temperature also increases the energy of system that contributes to chances of forming bond and adding time will make biodiesel's reaction be more complete. All of that makes biodiesel yield be productive. The proper conditions are molar ratio 30:1, 300 °C of temperature and 120 minute of reaction time. It was found that biodiesel production maximum is 95% and the purity of FAMES is 99 to 100%. In addition, to study the result of alcohol, used in 85 to 95% of purity, shows that the maximum of biodiesel yield is 90%. Furthermore, to check properties of produced biodiesel yield was found that the standard is close to community standard biodiesel so this reduces a problem about material and production process. Moreover, Produced biodiesel can be used as the alternative energy by replacing or mixing diesel readily.

Keywords: jatropha oil, non-catalyst, methanol, purity of biodiesle, supercritical alcohol

บทนำ

การใช้พลังงานส่วนใหญ่ที่ได้มาจากเชื้อเพลิงฟอสซิลนั้นทำให้เกิดการปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นสู่ชั้นบรรยากาศมากขึ้น และพบว่าสัดส่วนของน้ำมันได้ถูกใช้ไปในปริมาณมากที่สุด เมื่อวิกฤติน้ำมันของโลกมีมากขึ้นตามลำดับ ราคาของน้ำมันดิบจึงสูงมากขึ้นเป็นประวัติการณ์และไม่มีแนวโน้มว่าจะลดลงเนื่องจากการคาดการณ์ว่าทรัพยากรน้ำมันกำลังจะหมดลงในอนาคตอันใกล้นี้ และสิ่งสำคัญคือปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่มีเพิ่มมากขึ้น อันส่งผลกระทบที่ก่อให้เกิดต่อภาวะโลกร้อน ปัญหาต่างๆ เหล่านี้ทำให้มีการสรรหาลงทุนทางเลือก ซึ่งน้ำมันไบโอดีเซลเป็นน้ำมันทางเลือกใหม่ที่ผลิตจากพืช หรือไขมันสัตว์ โดยน้ำมันชนิดนี้เมื่อนำมาใช้กับเครื่องยนต์แล้วพบว่ามีคุณสมบัติในการเผาไหม้ได้ดีไม่ต่างกับน้ำมันจาก

ปิโตรเลียม นอกจากนั้นยังพบว่า มีข้อดีมากกว่าหลายประการ กล่าวคือ มีการเผาไหม้ที่สะอาดกว่าและโอเลียมมีคุณภาพดีกว่า เพราะออกซิเจนในไบโอดีเซลทำให้เกิดการสันดาปที่สมบูรณ์กว่าน้ำมันดีเซลปกติ จึงมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้อยกว่า และเนื่องจากไม่มีกำมะถันในไบโอดีเซล จึงไม่ก่อให้เกิดปัญหาสภาพแวดล้อมทางอากาศ เช่น ฝนกรด อีกทั้งยังมีเขม่าคาร์บอนน้อย การอุดตันของระบบไอเสียจึงเกิดขึ้นยาก ช่วยยืดอายุการใช้งานได้เป็นอย่างดี ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงมีความต้องการที่จะลดปริมาณการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล โดยไม่ก่อให้เกิดปัญหาล้างแวดล้อมและเลือกใช้วัตถุดิบที่ไม่มีผลกระทบต่อพืชอันเป็นแหล่งบริโภคหลักของมนุษย์ ทั้งนี้โดยเลือกใช้น้ำมันจากพืชที่ไม่สามารถนำมาบริโภคได้ จึงใช้ทดแทนในอุตสาหกรรมและการขนส่งได้เป็นอย่างดี

ในปัจจุบันมีการศึกษาพืชน้ำมันเพื่อนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซล ซึ่งเป็นน้ำมันที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลแต่ทำจากพืชหรือไขมันสัตว์ ในประเทศไทยสามารถปลูกพืชน้ำมันได้หลายชนิด เช่น ปาล์ม ถั่วเหลือง มะพร้าว ถั่วลิสง สบู่ดำ ละหุ่ง เป็นต้น อย่างไรก็ตามในการผลิตระดับอุตสาหกรรมมักประสบปัญหาต่างๆ เช่น ปัญหาราคาวัตถุดิบ ปัญหาการเลือกพืชน้ำมันมาผลิตและปัญหาความเพียงพอของวัตถุดิบ เป็นต้น ดังนั้น จึงจำเป็นต้องมีการศึกษาความเหมาะสมของพืชน้ำมันชนิดต่างๆ ซึ่งปัญหาหลักในการผลิตไบโอดีเซล คือ ราคาวัตถุดิบในประเทศไทยส่วนใหญ่ที่นำมาใช้ผลิตไบโอดีเซลนั้นมีราคาสูงซึ่งราคาของต้นทุนวัตถุดิบเพียงประการเดียวมีผลต่อราคาของไบโอดีเซลถึง 60% ดังนั้น จึงต้องเลือกวัตถุดิบที่มีราคาต้นทุนต่ำลง จึงจะทำให้ราคาของไบโอดีเซลสามารถแข่งขันกับราคาดีเซลที่ผลิตจากปิโตรเลียมได้ นอกจากนั้นพืชน้ำมันส่วนใหญ่ในประเทศไทยในปัจจุบันยังเป็นพืชน้ำมันที่ใช้ในการบริโภคซึ่งในอนาคตเมื่ออุตสาหกรรมไบโอดีเซลขยายตัวอาจส่งผลให้พืชที่ใช้ในการบริโภคขาดตลาดและมีราคาสูงขึ้นได้ ดังนั้น เมื่อมองในระยะยาวแล้วควรจะต้องแก้ปัญหาด้วยการเลือกใช้พืชน้ำมันที่ไม่สามารถบริโภคได้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเป็นไบโอดีเซล ดังนั้น คณะวิจัยจึงสนใจสบู่ดำ ซึ่งเป็นพืชน้ำมันที่ไม่สามารถบริโภคได้ สามารถปลูกได้ทั้งสภาพขาดน้ำและฝนตกชุก อีกทั้งเป็นพืชที่มีอายุจนถึง 20 ปี และให้ผลผลิตค่อนข้างคงที่ แม้ปัจจุบันเมล็ดสบู่ดำยังมีราคาแพงแต่ในระยะยาวสบู่ดำอาจมีโอกาสดูถูกพัฒนาเป็นพืชน้ำมันเพื่อนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงซึ่งอาจส่งผลให้ต้นทุนของวัตถุดิบต่ำลงอีกด้วย

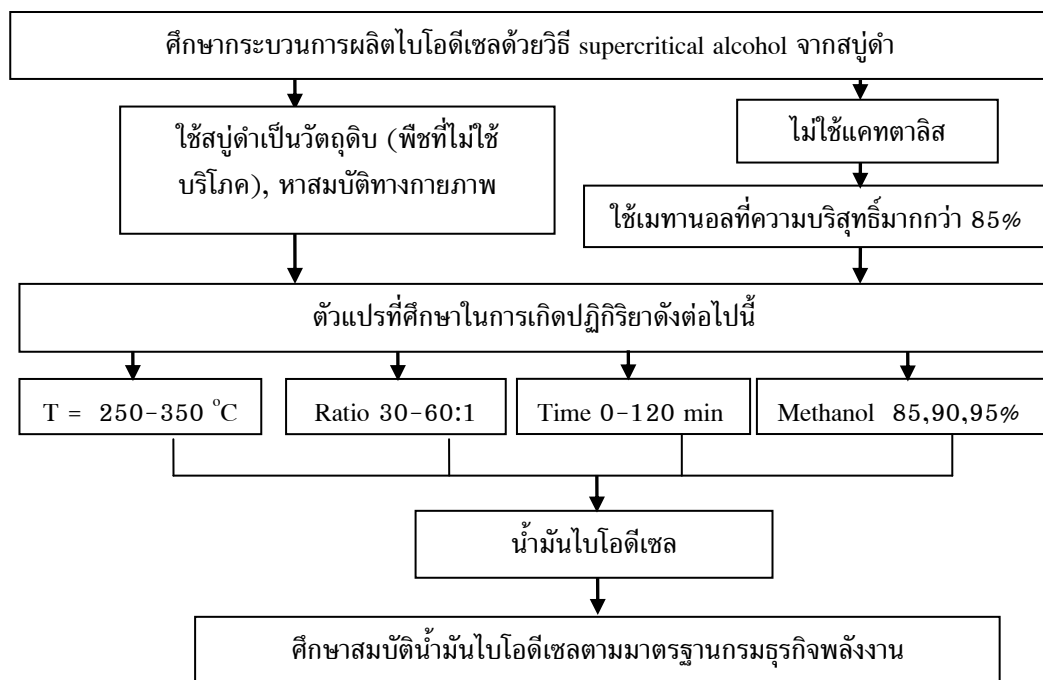
กระบวนการผลิตไบโอดีเซลสามารถทำได้หลายวิธีซึ่งวิธีที่นิยมใช้ในปัจจุบันมักเป็นกระบวนการทางเคมี (ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน, Transesterification) โดยการเติมแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอลหรือเอทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันที่เป็นไตรกลีเซอไรด์ให้เกิดเป็นเอสเทอร์ เรียกว่า ไบโอดีเซล และในขณะเดียวกัน จะได้ผลพลอยได้ คือ กลีเซอริน ออกมาด้วย ซึ่งในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนั้น กลีเซอรินที่ได้ออกมานั้นเป็นปัญหาในการกำจัดอย่างมากเนื่องจากมีความบริสุทธิ์ต่ำและยังเกิดน้ำเสียมากในกระบวนการ อีกทั้งหากน้ำมันตั้งต้นมีค่าความเป็นกรดสูง ($\text{FFA} > 3\%$) จะไม่สามารถทำปฏิกิริยาได้เนื่องจากจะทำให้เกิดปฏิกิริยาซาปอนิฟิเคชัน (Saponification) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียงที่ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสบู่ทำให้ผลผลิตของไบโอดีเซลลดลง และไบโอดีเซลที่ผลิตได้ต้องนำมาล้างน้ำปริมาณมากเพื่อทำให้

น้ำมันไบโอดีเซลสะอาดพอที่จะนำไปใช้งานต่อได้ซึ่งจะก่อให้เกิดน้ำเสียขึ้นในกระบวนการ นอกจากนั้นยังเกิดกลีเซอรินซึ่งมีความบริสุทธิ์ต่ำ (น้อยกว่า 40%) และในปัจจุบันยังหาวิธีกำจัดไม่ได้ ปัญหาที่เกิดขึ้นข้างต้นนี้สามารถแก้ด้วยการเปลี่ยนมาใช้กระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้สภาวะเหนือจุดวิกฤติโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

การผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเหนือจุดวิกฤติโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูง น้ำมันสบู่น้ำดิบจะถูกเมทานอลซึ่งอยู่ในสภาวะเหนือวิกฤติที่มีพลังงานสูงสามารถเข้าแทรกระหว่างโมเลกุลของน้ำมันจึงเกิดปฏิกิริยาได้ทำให้มีข้อดีหลายประการ เช่น ในกระบวนการผลิตที่น้ำมันพืชที่มีค่าความเป็นกรดและปริมาณน้ำ (Water content) สูง หากใช้วิธีทางเคมีในการผลิตไบโอดีเซลมักจะพบปัญหาจากปฏิกิริยาข้างเคียงได้ ดังนั้น การผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีสภาวะเหนือจุดวิกฤติโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูงจึงสามารถแก้ปัญหาด้านคุณภาพของวัตถุดิบได้อีกด้วย นอกจากนั้นของเสียจากกระบวนการดังกล่าว เช่น กลีเซอรินยังมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง นอกจากนั้นทางคณะวิจัยได้สนใจการผลิตไบโอดีเซลด้วยเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์น้อยกว่า 99% ซึ่งพบว่าน้ำมันมีส่วนช่วยให้เกิดไบโอดีเซลได้ดีขึ้น (Kusdiana, D. & Saka, S., 2547) ดังนั้น ปัญหาเรื่องวัตถุดิบที่มีความชื้นสูงและค่าความเป็นกรดสูงจะไม่ส่งผลเสียต่อการเกิดปฏิกิริยาด้วยกระบวนการผลิตนี้ งานวิจัยนี้จึงออกแบบกระบวนการการทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูงโดยอุณหภูมิที่ใช้จะต้องสูงกว่าจุดเหนือวิกฤติของเมทานอล คือ มากกว่า 250 °C และความดันต้องมากกว่า 80 บาร์ โดยทางคณะวิจัยต้องการหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา โดยทำการเปลี่ยนแปลงค่าต่างๆ ในการทดลอง เช่น อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน อุณหภูมิ เวลา และผลของความบริสุทธิ์ของเมทานอล โดยคาดหวังว่าน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะมีคุณภาพใกล้เคียงกับมาตรฐานเชิงพาณิชย์

วัตถุดิบ อุปกรณ์และวิธีการทดลอง

งานวิจัยนี้เป็นการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่น้ำดิบได้เมทานอลเหนือจุดวิกฤติที่สภาวะต่างๆ เช่น ที่สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันแตกต่างกัน และที่ช่วงอุณหภูมิในช่วงเหนือจุดวิกฤติของแอลกอฮอล์ที่ 250 °C ถึง 350 °C และทำปฏิกิริยาในความดันสูงถึง 8.0-20.0 MPa (1 Mpa = 10 Bars) ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กันโดยมีขั้นตอนดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 แผนภาพขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

1. วัตถุดิบและอุปกรณ์

การสกัดน้ำมันจากเมล็ดสับู่ดำมีอยู่ด้วยกันหลายวิธี คือ 1. การสกัดทางเคมี 2. การสกัดทางกล ในการสกัดด้วยวิธีการใช้สารเคมี (hexane) จะได้ปริมาณน้ำมันดิบมากกว่าแต่จะมีราคาแพง ดังนั้น จึงเลือกวิธีหีบเมล็ดน้ำมันสับู่ดำ จากนั้นกรองเอากากและตะกอนออกและบรรจุเก็บไว้ในถังพลาสติกขนาด 50 ลิตรซึ่งมีราคาถูกกว่าวิธีใช้สารเคมีสกัดจากนั้นนำน้ำมันมาเก็บรักษาไว้ที่อุณหภูมิห้องและในที่มืดเพื่อป้องกันน้ำมันเปลี่ยนสภาพจากนั้นนำน้ำมันสับู่ดำมาวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโตกราฟีได้ผลการทดสอบดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงองค์ประกอบไขมันอิสระในน้ำมันสับู่ดำดิบ

องค์ประกอบของกรดไขมัน	ร้อยละผลทดสอบ
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
Stearic acid (C 18:0)	6.32
Cis-9, Octadecenoic acid (C 18:1 n-9)	41.53

ตารางที่ 1 ต่อ

องค์ประกอบของกรดไขมัน	ร้อยละผลทดสอบ
Cis-9, 12-Octadecadienoic acid (C 18:2 n-6)	35.27
Arachidic acid (C 20:1 n-9)	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

จากตารางที่ 1 สามารถคำนวณค่ามวลโมเลกุลของน้ำมันสบู่ดำได้ประมาณ 867 กรัมต่อโมล และสามารถหาความความเป็นกรด (Acid Value) โดยการไทเทรตกับ 0.1 N KOH ดังสมการที่ 1 ได้เท่ากับ 14

$$Av = \frac{56.1 \times c \times V}{m} \quad \text{-----} \quad (1)$$

Av = ค่าความเป็นกรด (mg.KOH/g น้ำมัน)

c = ความเข้มข้นของ (KOH mol/l)

V = ปริมาตรสารละลายมาตรฐานในการไทเทรต (ml)

ในกระบวนการเกิดปฏิกิริยาต้องใช้เตาปฏิกรณ์ทนความดันและอุณหภูมิสูง (Pmax = 300 bars, Tmax = 500 °C) โดยเตาปฏิกรณ์มีความจุ 250 มิลลิลิตร ทำด้วยสแตนเลสกล้า ประกอบกับชุดควบคุมที่สามารถปรับความเร็วรอบของใบพัดและชุดควบคุมอุณหภูมิ ดังรูปที่ 2



รูปที่ 2 เตาปฏิกรณ์ทนความดันและอุณหภูมิ
สูงขนาด 250 ml รุ่น model 4848

2.2.1 อัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล

หาอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาโดยควบคุมอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ที่ 300 °C ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที และทำการเปลี่ยนค่าอัตราส่วน โดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1, 40:1, 50:1 และ 60:1 เพื่อสังเกตผลของอัตราส่วนโดยโมลที่เกิดขึ้นต่อปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล

2.2.2 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล

กำหนดอัตราส่วนโดยโมลตามขั้นตอนที่ 2.2.1 โดยทำการเปลี่ยนเวลาในการทำปฏิกิริยา เป็น 30, 60 และ 120 นาที เพื่อดูผลที่เกิดขึ้นต่อปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล

2.2.3 อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล

หาอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาโดยควบคุมอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันจากขั้นตอนที่ 2.2.1 ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 นาที โดยเปลี่ยนอุณหภูมิของเตาปฏิกรณ์ เป็น 250 300 และ 350 °C เพื่อดูผลของอุณหภูมิที่เกิดขึ้นต่อปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล

2.2.4 เมทานอลที่ความบริสุทธิ์แตกต่างกัน

เลือกใช้เมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ 85 90 และ 95% ตามลำดับ เพื่อหาผลที่เกิดขึ้นต่อผลิตผลของไบโอดีเซลโดยควบคุมอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันจากขั้นตอนที่ 2.2.1 และควบคุมอุณหภูมิในขั้นตอนที่ 2.2.2 ใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 120 นาที

หมายเหตุ เมทานอลที่ความบริสุทธิ์ 85% จะมีเพียงส่วนผสมของน้ำกับแอลกอฮอล์เท่านั้นทำการเตรียมในห้องทดลองโดยใช้เมทานอลที่ความบริสุทธิ์ 99%v ผสมกับน้ำ 15%v จะได้เมทานอลความบริสุทธิ์ 85%

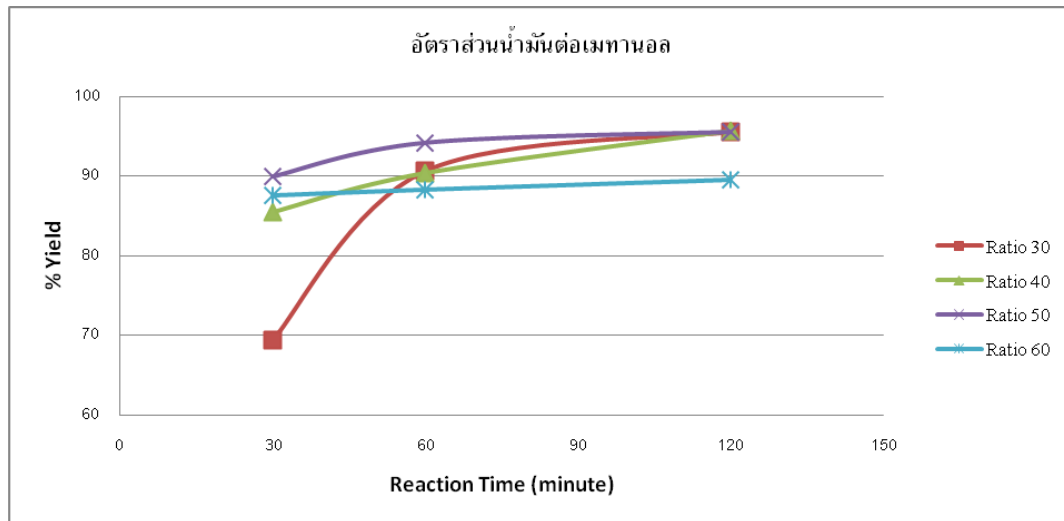
2.3 การวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซล

การวิเคราะห์หรรยาละของเมทิลเอสเทอร์หรือความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลที่ได้จากเครื่องผลิตไบโอดีเซลโดยทำการวิเคราะห์ด้วย High performance liquid chromatography (HPLC) ซึ่งการวิเคราะห์ใช้คอลัมน์ Phenogel ขนาด 7.8x300 มิลลิเมตร ขนาดอนุภาค 5 μ ความพรุน 100 Å โดยใช้ 0.10% ของกรดอะซิติกในโทลูอีนเป็นวัฏภาคเคลื่อนที่ ที่อัตราการไหล 1 มิลลิเมตรต่อนาที ตรวจวัดโดยเครื่องตรวจวัดชนิด ELSD

ผลการทดลอง

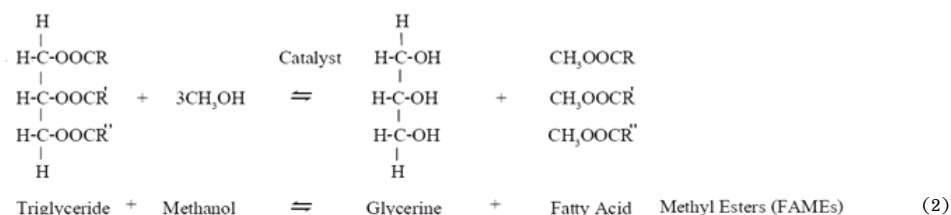
1. ผลของอัตราส่วนโดยโมลและเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล

ในปฏิกิริยาจะควบคุมไว้ที่อุณหภูมิ 300 °C และวัดความดันจากเตาปฏิกรณ์ได้ประมาณ 100 ถึง 120 บาร์โดยทำการเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน จาก 30:1 ไปจนถึง 60:1 พบว่าเมื่ออัตราส่วนโดยโมลในการทำปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นจะทำให้เกิดไบโอดีเซลได้มากขึ้นและปฏิกิริยามีความสมบูรณ์สูงขึ้นดังรูปที่ 3



รูปที่ 3 แสดงผลกระทบต่อการเกิดไบโอดีเซลเมื่อเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมล

จากรูปที่ 3 จะเห็นว่าเมื่อเพิ่มอัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน เพิ่มมากขึ้นจาก 30 เป็น 50 ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ การเพิ่มจำนวนโมลของแอลกอฮอล์จะทำให้สมดุลของปฏิกิริยาเคมีเลื่อนไปข้างหน้าดังสมการที่ 2 ทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้น



แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลเพิ่มขึ้นจาก 50:1 เป็น 60:1 ส่งผลให้เกิดไบโอดีเซลได้น้อยลง เนื่องจากการใช้แอลกอฮอล์มากเกินไป การใช้แอลกอฮอล์ที่สัดส่วน 50:1 จึงเป็นจุดสูงสุดของการเพิ่มอัตราการผลิตปฏิกิริยา ดังนั้น การเพิ่มจำนวนที่มากขึ้นของโมลของแอลกอฮอล์สามารถเพิ่มผลผลิตในการเกิดไบโอดีเซลได้ แต่ในทางกลับกัน อาจยังไปลดโอกาสการเกิดทำให้ผลผลิตของไบโอดีเซลลดลงอีกด้วย

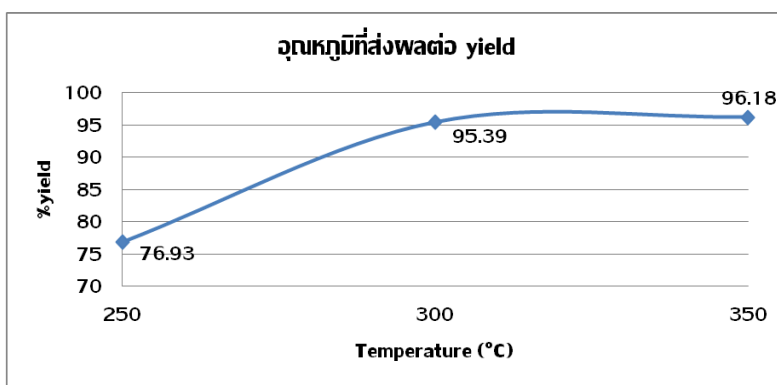
3.2 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล

จากรูปที่ 3 จะเห็นว่า ทุกอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันจะมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกัน กล่าวคือ เมื่อเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 30 นาที เป็น 120 นาทีจะทำให้ความสมบูรณ์

ของการเกิดปฏิกิริยามากขึ้น เนื่องจากการทำปฏิกิริยาโดยไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ต้องการพลังงานสูงในการสลายพันธะและจัดเรียงพันธะใหม่ ทำให้โอกาสในการเกิดไบโอดีเซลนั้นน้อยกว่าปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยามาก แต่ด้วยสภาวะที่ใช้อุณหภูมิและความดันสูงทำให้พลังงานในระบบสูงมากขึ้นจนแต่ละโมเลกุลมีพลังงานสูงและเพิ่มโอกาสการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้น เมื่อใช้เวลาเพิ่มขึ้นโอกาสการเกิดปฏิกิริยาก็จะเพิ่มขึ้นด้วยทำให้ได้ผลผลิตของไบโอดีเซลเพิ่มขึ้นตามผลการทดลอง และเมื่อเปรียบเทียบความคุ้มค่าของอัตราส่วนโดยโมลแล้วจะเห็นได้ว่าควรเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลอยู่ที่ 30:1 และใช้ระยะเวลาในการผลิต 120 นาทีเพื่อที่จะนำไปทดสอบผลของอุณหภูมิต่อไป

3.3 ผลของอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล

ในการทดลองนี้จะเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 30:1 ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 120 นาที เนื่องจากผลการทดลองในขั้นตอนที่ 2.2.1 ปรากฏว่าให้ผลผลิตที่ดีที่สุด ดังนั้น จึงเลือกสภาวะนี้มาทดสอบการเปลี่ยนแปลงของอุณหภูมิ โดยทำการเปลี่ยนอุณหภูมิเป็น 250 °C และ 350 °C เพื่อดูผลที่เกิดขึ้นกับ yield ของไบโอดีเซล ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4

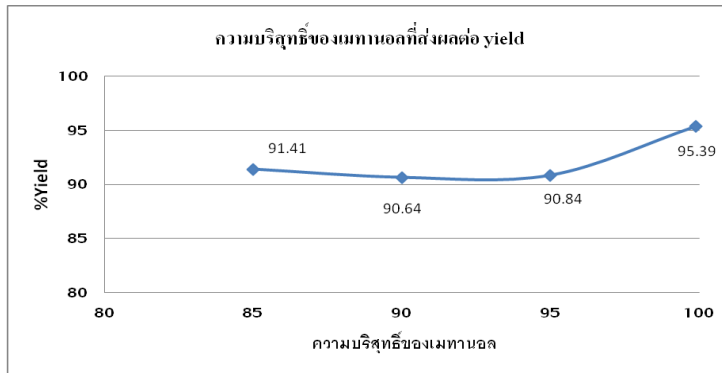


รูปที่ 4 ผลของอุณหภูมิที่ส่งผลต่ออัตราการเกิดผลผลิตของไบโอดีเซล ณ 30:1, time 120 นาที

จากรูปที่ 4 จะเห็นได้ว่าการเพิ่มอุณหภูมิในระบบจะช่วยให้พลังงานในระบบสูงขึ้น ดังนั้น จึงช่วยเพิ่มโอกาสในการเกิดปฏิกิริยาไบโอดีเซลมากขึ้นด้วย จากผลการทดลองสามารถเพิ่มผลผลิต 95% เป็น 96% และเมื่อลดอุณหภูมิลงมาเป็น 250 °C จะทำให้ผลผลิตของไบโอดีเซลลดลงเป็นอย่างมากจาก 95% เหลือ 78% โดยมีสาเหตุมาจากการลดอุณหภูมิลงซึ่งทำให้พลังงานในระบบลดลงด้วย ดังนั้น พลังงานที่จะนำไปใช้ในการสลายพันธะและโอกาสการสร้างพันธะใหม่ก็จะลดลงด้วยทำให้ผลผลิตของไบโอดีเซลลดลง

3.4 ผลของเมทานอลที่ความบริสุทธิ์แตกต่างกัน

ในการทดลองนี้จะเลือกใช้อัตราส่วนโดยโมลที่ 30:1 ทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 2 ชม. ที่อุณหภูมิ 300 °C เนื่องจากให้ผลิตภัณฑ์ที่สุด ดังนั้น จึงเลือกสภาวะนี้มาทดสอบการเปลี่ยนความบริสุทธิ์ของเมทานอลเป็น 85 90 และ 95% ตามลำดับ เพื่อดูผลที่เกิดขึ้นกับ yield ของไบโอดีเซล ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 5

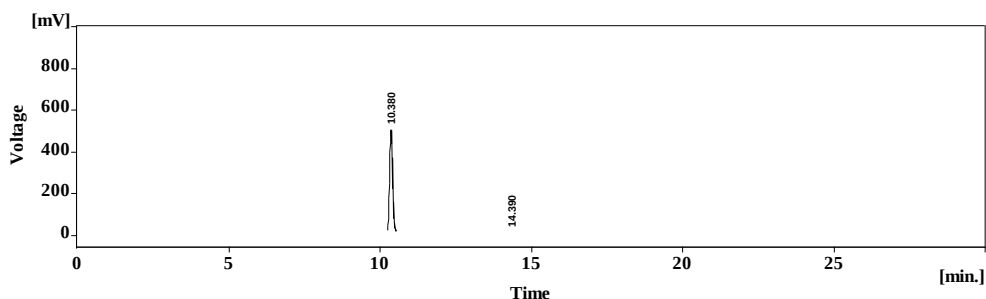


รูปที่ 5 ผลของความบริสุทธิ์ของเมทานอลที่ส่งผลต่ออัตราการเกิดผลิตผลของไบโอดีเซล ณ 30:1, time 120 นาที

จากรูปที่ 5 จะเห็นได้ว่าการผลิตไบโอดีเซลด้วยเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ 85 90 และ 95% ตามลำดับ สามารถที่จะเกิดไบโอดีเซลได้แต่ผลิตผลจะลดลงจาก 95% เหลือ 90% ซึ่งอาจเกิดจากโมเลกุลของน้ำมีสภาวะวิกฤติที่สูงกว่าเมทานอลมาก (Pcritical น้ำ = 2200 bars) ดังนั้น การใช้อุณหภูมิเท่าเดิมจึงทำให้น้ำไม่สามารถอยู่ในสภาวะวิกฤติได้จึงอาจจะมีการขัดขวางโอกาสการเกิดปฏิกิริยาจากเดิมที่มีอยู่ แต่อย่างไรก็ตามการผลิตไบโอดีเซลจากเมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ต่ำนั้นสามารถลดค่าใช้จ่ายลงได้ ซึ่งมีความเหมาะสมที่จะพัฒนาหาความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ต่อไป

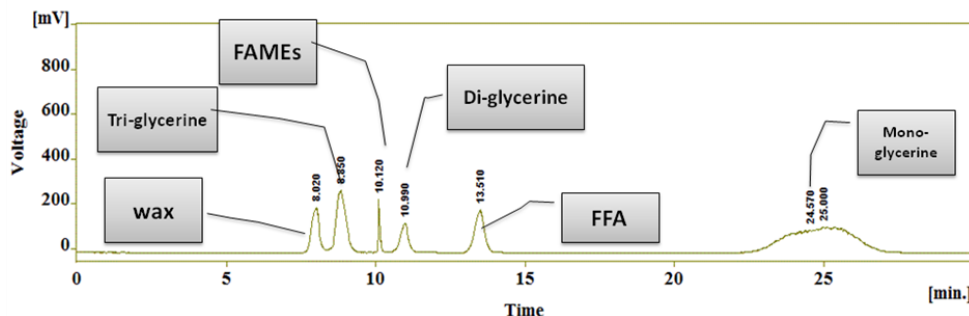
3.5 ความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซล

เมื่อนำไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากสภาวะที่เหมาะสมที่สุด คือ อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำ 30:1, อุณหภูมิ 300 °C, เวลา 120 นาที ซึ่งได้ค่าผลิตผลไบโอดีเซลมากที่สุด คือ 95% จึงนำมาวิเคราะห์หาความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ด้วยเทคนิค HPLC ได้ผลดังรูปที่ 6



รูปที่ 6 ผลการวิเคราะห์ความบริสุทธิ์ของน้ำมันไบโอดีเซลด้วยเทคนิค HPLC

จากรูปที่ 6 จะเห็นได้ว่ามีพีคปรากฏ ณ ตำแหน่ง 10 นาทีและ 15 นาที ซึ่งสามารถนำไปวิเคราะห์ตามพีคมาตรฐานได้ตามรูปที่ 7 คือ พีคของ เมทิลเอสเทอร์ (FAMES) และกรดไขมันอิสระ (FFA) ดังนั้นความบริสุทธิ์ของน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง คือ 99.9 ถึง 100%



รูปที่ 7 standard peak จากการวิเคราะห์ทางเทคนิคด้วย HPLC

3.6 มาตรฐานไบโอดีเซลตามมาตรฐานกรมธุรกิจพลังงาน

ตารางเปรียบเทียบมาตรฐานไบโอดีเซลที่ผลิตได้กับมาตรฐานชุมชนและเชิงพาณิชย์

รายการ	วิธีทดสอบ	ชุมชน	เชิงพาณิชย์	ผลที่ได้
เมทิลเอสเทอร์ (%wt)	EN 14103	-	มากกว่า 96.5	93.58
ความหนาแน่น(kg/m ³)	ASTM D 1298	860-900	860-900	887±5
ความหนืด (cSt)	ASTM D 445	3.5-5.0	3.5-5.0	4.7±0.2
จุดวาบไฟ (°C)	ASTM D 93	มากกว่า 120	มากกว่า 120	มากกว่า 150
จำนวนซีเทน	ASTM D 613	มากกว่า 51	มากกว่า 51	49.39
น้ำ	ASTM D 2709	น้อยกว่า 0.2	น้อยกว่า 0.050	0.10
ความเป็นกรด	ASTM D 664	น้อยกว่า 0.8	น้อยกว่า 0.05	0.01
ค่าไอโอดีน	EN 14111	น้อยกว่า 120	น้อยกว่า 120	97.32
Mono-glyceride	EN 14105	-	0.80	3.6
Di- glyceride	EN 14105	-	0.20	0.30
Tri- glyceride	EN 14105	-	0.20	0
กลีเซอรินอิสระ	EN 14105	0.02	0.02	0.10
กลีเซอรินทั้งหมด	EN 14105	1.5	0.25	0.85

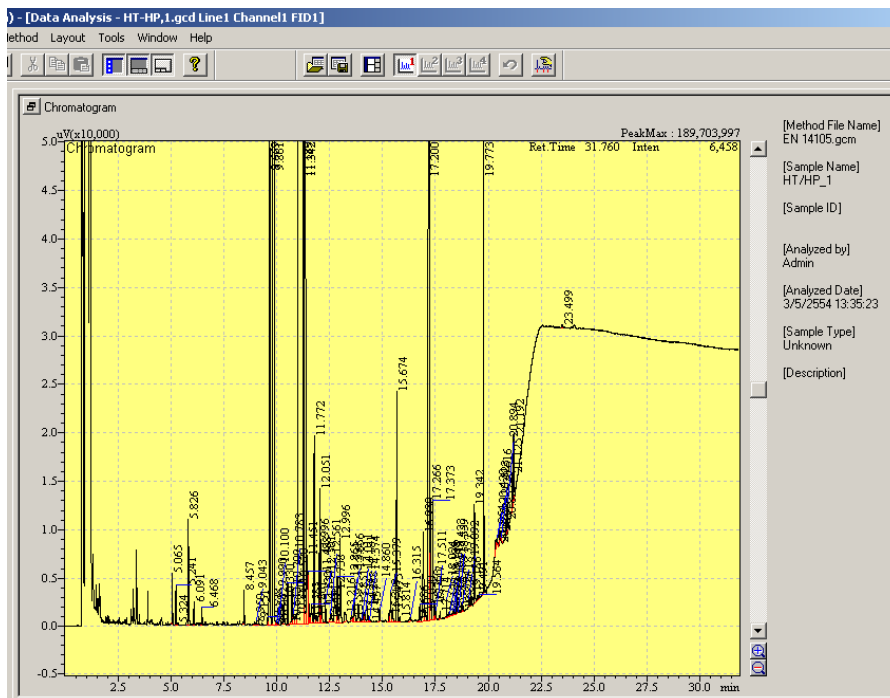
จากตารางพบว่าการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเหนือจุดวิกฤติโดยใช้น้ำมันสบู่ดำดิบเป็นวัตถุดิบนั้นสามารถทำการผลิตไบโอดีเซลได้ผ่านมาตรฐานกรมธุรกิจพลังงานชุมชนแต่คุณภาพส่วนใหญ่ยังไม่ผ่านตามมาตรฐานกรมธุรกิจพลังงานเชิงพาณิชย์ แต่มีค่าใกล้เคียงกับมาตรฐานที่ตั้งไว้ เช่น เมทิลเอสเทอร์ทำการทดสอบด้วยวิธี EN 14103 ต้องได้ค่ามากกว่า 96.5 แต่ในกระบวนการผลิตด้วยสภาวะน้ำมันต่อเมทานอล

30:1 อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าได้เมทิลเอสเทอร์สูงสุดเพียง 93.65% สาเหตุหลักอาจเกิดจาก 3 กรณีดังนี้ คือ

1. จากการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีที่ไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ต้องใช้พลังงานสูงในการสลายพันธะของไตรกลีเซอไรด์ มาเป็นไดกลีเซอไรด์ และจึงค่อยเป็นโมโนกลีเซอไรด์ตามลำดับ ดังนั้น จากผลการทดลองที่เกิดขึ้นอุณหภูมิ 300 °C อาจจะไม่เหลือเพียงพอที่จะสลายพันธะโมโนกลีเซอไรด์ไปเป็นกลีเซอริน จึงทำให้ยังมีโมโนกลีเซอไรด์เหลืออยู่ในระบบมาก ซึ่งแก้ไขได้โดยการเพิ่มอุณหภูมิและความดันของระบบ เพื่อเพิ่มพลังงานในระบบในการเกิดปฏิกิริยาให้สมบูรณ์ยิ่งขึ้น

2. ในตอนเริ่มต้นปฏิกิริยาจำนวนโมลของเมทานอลยังมีอยู่มาก ดังนั้น อัตราการเกิดปฏิกิริยาของเมทิลเอสเทอร์นั้นจะเกิดขึ้นมาก แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป เมทานอลในระบบจะเหลือปริมาณน้อยลง เนื่องจากถูกใช้ไปเกิดปฏิกิริยาขึ้นบางส่วนจึงทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียง คือ กลีเซอรอลไลซิส (Glycerolysis) ซึ่งปฏิกิริยานี้จะเกิดขึ้นจาก เมทิลเอสเทอร์ + กลีเซอรินทำปฏิกิริยา ณ อุณหภูมิสูง ได้ผลิตภัณฑ์เป็นโมโนกลีเซอไรด์และเมทานอล จึงเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้โมโนกลีเซอไรด์ในระบบเพิ่มมากขึ้น

3. พลังงานในระบบบางส่วนถูกใช้ไปในกระบวนการสลายโมเลกุล (Cracking) ซึ่งจากรูปที่ 8 เป็นผลของการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC พบว่ามีโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนขนาดเล็กของสารที่ไม่ทราบชนิดเกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก พลังงานในระบบจึงสูญเสียไปกับกระบวนการนี้ด้วยเช่นกัน



รูปที่ 8 ผลของการวิเคราะห์ Glyceride ด้วยเทคนิค Gaschromatography จากสภาวะเมทานอลต่อน้ำมัน 30:1 อุณหภูมิ 300°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

สรุปผลการศึกษา

จากผลการทดลองสามารถสรุปผลได้ว่า

- อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่สูงขึ้นจะทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ของไบโอดีเซลสูงขึ้นโดยอัตราส่วนที่ดีที่สุดที่สามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์สูงสุด 90% คือ 50:1 โดยใช้เวลาน้อยที่สุด คือ 30 นาที
- การเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาทำให้ผลิตภัณฑ์ของไบโอดีเซลสูงขึ้นโดยเวลาที่เหมาะสมที่สุด คือ 120 นาทีซึ่งทำให้ได้ไบโอดีเซลสูงที่สุดถึง 95%
- การเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาทำให้ผลิตภัณฑ์ของไบโอดีเซลสูงขึ้นโดยอุณหภูมิที่สูงที่สุด คือ 350 °C สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ถึง 95%
- สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซล คือ อัตราส่วนแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน 30:1 อุณหภูมิ 300 °C ระยะเวลา 120 นาที เพราะให้ผลิตภัณฑ์สูงถึง 95% โดยใช้อัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมัน และอุณหภูมิน้อยที่สุดจึงน่าจะมีความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ที่สุด
- เมื่อใช้เมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ 85, 90, 95% ตามลำดับ ยังสามารถผลิตไบโอดีเซลให้มีผลิตภัณฑ์สูงได้ถึง 90%

ข้อเสนอแนะ

- เนื่องจากการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเหนือจุดวิกฤติทำให้อุณหภูมิสูงและความดันสูงทำให้เกิดกระบวนการสลายโมเลกุลใหญ่เป็นโมเลกุลเล็กของโมเลกุลน้ำมัน (Cracking) เป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ดังนั้น จะได้ผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เป็นไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลสั้นอยู่บ้าง ดังนั้น ควรหาวิธีการผลิตโดยลดอุณหภูมิระหว่างปฏิกิริยา เช่น ใช้ CO₂ หรือ แคตาลิส มาช่วยในการทำปฏิกิริยา
- เนื่องจากสภาวะเหนือวิกฤติของเมทานอลมีความจำเป็นต้องใช้ปริมาณของเมทานอลมากเกินไปมากกว่าระบบทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้น เพื่อให้ปฏิกิริยาสมบูรณ์ขึ้นจึงอาจเพิ่มจำนวนอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันสูงขึ้นไปอีก
- เนื่องจากในปฏิกิริยาไม่มีการใช้แคตาลิสมาทำในปฏิกิริยาจึงควรเพื่ออุณหภูมิ และความดันเพื่อเพิ่มพลังงานให้กับระบบทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ขึ้นผลิตภัณฑ์ของไบโอดีเซลก็จะสูงขึ้นอีกทั้งค่าความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอร์ก็จะสูงขึ้นอีกด้วย

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณบิดา มารดาและสมาชิกในครอบครัวทุกท่านที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นที่กำลังใจในการศึกษาตลอดมา วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี ด้วยความกรุณาและการช่วยเหลือให้คำแนะนำอย่างดีจากอาจารย์ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.รัตนชัย ไพรินทร์ ประธานกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ดร.ชนากานต์ อาษาสุจริต กรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์จากสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย และ ดร.แก้วกันยา สุตประเสริฐ กรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ อีกทั้งคณะกรรมการสอบ คือ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ศิรินุช จินดารักษ์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ผู้ทรงคุณวุฒิภายนอกจากมหาวิทยาลัยนเรศวร รองศาสตราจารย์ ดร.ศิริชัย เทพา กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ และผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.กมลกันก อายุสุข คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่ได้ให้คำแนะนำเพิ่มเติมจนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้นผู้วิจัยจักขอบพระคุณไว้เป็นอย่างสูง ณ โอกาสนี้

ขอบพระคุณสถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์แห่งชาติ (วว.) ภาคพลังงาน และคณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่ให้การอนุเคราะห์เครื่องมือและสถานที่ทำการทดลอง

ขอบพระคุณหน่วยงานลงทะเบียน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ที่เอื้อเฟื้อและให้ข้อมูลนักศึกษา ประโยชน์อันใดที่เกิดจากคู่มือการเขียนและพิมพ์วิทยานิพนธ์ระดับบัณฑิตศึกษานี้ ย่อมเป็นผลมาจากความกรุณาของท่านดังกล่าวข้างต้นขอขอบพระคุณมา ณ โอกาสนี้

เอกสารอ้างอิง

พรชัย เหลืองอากาศพงศ์. (2549). *สบู่ดำเพื่อไบโอดีเซล*. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์มติชน, หน้า 7-42.

ภัทชาณากร รัตโรไชยดำรง และ จุฑาทิพย์ เสนียังวงศ์ ณ อยุธยา. (2548). *สบู่ดำพืชพลังงานทดแทน*.

กรุงเทพฯ: สำนักงานการปฏิรูปที่ดินเพื่อเกษตรกรรม, หน้า 16-36.

รักษ์ พลฤกษ์ชาติ. (2549). การปลูกและการพัฒนาสบู่ดำเพื่อทดแทนน้ำมันดีเซล. กรุงเทพฯ: สำนักพิมพ์ นีออน บุ๊ค มีเดีย. หน้า 15-23.

Ayhan Demirbas. (2009). Biodiesel from Waste Cooking Oil Via Base-Catalytic and Supercritical Methanol Transesterification. *Energy Conversion and Management*, 50(2), pp. 923-927.

Chung, K.H. (2010). Transesterification of Camellia Japonica and Vernicia Fordii Seed Oils on Alkali Catalysts for Biodiesel Production. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16(4), pp. 508-509.

Demirbas, A. (2005). Biodiesel Production from Vegetable Oils Via-catalytic and Non-catalytic Supercritical Methanol Transesterification Methods. *Journal of Applied Phycology*, 31(5-6), pp. 466-487.

Demirbas, A. (2009). Production of Biodiesel Fuels from Linseed Oil using Methanol and Ethanol in non-Catalytic SCF Conditions. *Biomass and Bioenergy*, 33(1), pp. 113-118.

Dennis, Y.C., Wu, X. & Leung, M.K.H. (2010). A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification. *Applied Energy*, 87(4), pp. 1083-109.

Hawash, S., Kamal, N., Diwani G., Zaher F. & Kenaw, O. (2009). Biodiesel fuel from Jatropha Oil Via Non-catalytic Supercritical Methanol Transesterification. *Biomass and Bioenergy*, 88(3), pp. 113-118.

- Kim, H.J., Kang. (2004). Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel Using Heterogeneous Base Catalyst. *Catalyst Today*, 93-95(1), pp. 315-320.
- Kiwjaroun, C., Tubtimdee, C. & Piumsomboon, P. (2009). LCA Studies Comparing Biodiesel Synthesized by Conventional and Supercritical Methanol Methods. *Journal of Cleaner Product*, 17(2), pp. 143-153.
- Kok, T.T., Keat, T.L. & Abdul, R.M. (2009). Production of FAME by Palm Oil Transesterification Via Supercritical Methanol Technology. *Biomass and Bioenergy*, 33(8), pp. 1096-1099.
- Kok, T.T., Keat, T.L. & Abdul, R.M. (2010). A Glycerol-free Process to Produce Biodiesel by Supercritical Methyl Acetate Technology, An Optimiztion Study Via Response Surface Methodology. *Bioresorce Technology*, 101(3), pp. 965-969.
- Kok, T.T., Meei, M.G. & Keat, T.L. (2010). An Optimized Study of Methanol and Ethanol in Supercritical Alcohol Technology for Biodiesel Production. *The Journal of Supercritical Fluids*, 53(1-3), pp. 82-87.
- Kusdiana, D. & Saka, S. (2004). Effect of Water on Biodiesel Fuel Production by Supercritical Methanol Treatment. *Bioresorce Technology*, 91(3), pp. 289-295.
- Kusdiana, D. & Saka, S. (2001). Kinetics of Transesterification in Rapeseed Oil to Biodiesel Fuel as treated in Supercritical Methanol. *Fuel*, 80(5), pp. 693-698.
- Lui X., He, H., Wang, Y., Zhu, S. & Piao, X. (2008). Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel using CaO as a Solid Base Catalyst. *Fuel*, 87(2), pp. 216-221.
- Patil, P., Deng, S., Rhodes, I.J. & Lammers, J.P. (2001). Conversion of Waste Cooking Oil to Biodiesel Using Ferric Sulfate and Supercritical Methanol Processes. *Fuel*, 89(2), pp. 360-364.
- Prueksakorn, K., Gheewala, S.H., Mlakul, P. & Bonnet, S. (2010). Energy Analysis of Jatropha Plantation Systems for Biodiesel Production in Thailand. *Energy for Sustainable Development*, 14(1), pp. 1-5.
- Tan, K, T., Teong K, L. & Rahman, A. M. (2008). Effects of Free Fatty Acids, Water Content and Co-Solvent on Biodiesel Production by Supercritical Methanol Reaction. *The Journal of Supercritical Fluids*, 53(1-3), pp. 88-91
- Vyas, A.P., Subrahmanyam, N. & Patel P.A. (2009). Production of Biodiesel through Transesterification of Jatropha Oil Using KNO₃/Al₂O₃. *Fuel*, 88(4), pp. 625-628.