



การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤต สุกัญญา หงษ์ทอง^a และ สมใจ ขจรชีพพันธุ์งาม^{b*}

Production of Biodiesel from Rice bran oil by Supercritical Methanol

Sukanya Hongthong^a and Somjai Kajorncheppun-ngam^{b*}

^aหลักสูตรวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

^bภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น

^aMaster of Engineering, Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University.

^bDepartment of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Khon Kaen University.

*Corresponding Author. E-mail address: ksomja@kku.ac.th

Received 14 December 2010; accepted 21 March 2011

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวในเมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤต โดยเน้นศึกษาอิทธิพลของตัวแปรที่มีผลต่อสมบัติของไบโอดีเซลที่ผลิตได้โดยตัวแปรที่ศึกษาได้แก่ อุณหภูมิ ความดัน อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าวและเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยมีขอบเขตของแต่ละตัวแปรดังนี้ ช่วงอุณหภูมิ 200–350 องศาเซลเซียส ความดัน 8–18 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว 26–50 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 30–180 วินาที จากการวิจัยพบว่า ภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลเพื่อให้ได้ร้อยละผลได้สูงสุด (98.5 %) และร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด (97.4 %) คือ ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 18 เมกะพาสคัล เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าวเท่ากับ 42 โดย ไบโอดีเซลที่ได้มีสมบัติทางเชื้อเพลิงอยู่ในส่วนกำหนดของมาตรฐานไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลหมุนช้า

คำสำคัญ: เมทิลเอสเทอร์ ภาวะเหนือวิกฤต ทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน ไบโอดีเซล น้ำมันรำข้าว

Abstract

This research work is a study of biodiesel production from rice bran oil in supercritical methanol. The effects of the parameters on biodiesel properties were focused. These parameters were temperature, pressure, molar ratio of methanol to rice bran oil and reaction time. The temperature range of this study was 200–350 °C. The pressure range was 8 – 18 MPa. The molar ratio of methanol to rice bran oil was in the range of 26–50 and the reaction time range was 30–180 sec. The results showed that the optimal conditions for obtaining the highest yield (98.5%) and highest methyl ester (97.4%) were at temperature of 300 °C, pressure of 18 MPa, reaction time of 180 sec and a molar ratio of methanol to rice bran oil 42. The properties of biodiesel product met the requirements of both biodiesel and low speed diesel fuel standards.

Keywords: Methyl ester, Supercritical, Transesterification, Biodiesel, Rice bran oil

บทนำ

ปัจจุบันประเทศไทยมีการใช้น้ำมันปิโตรเลียมดีเซลที่มากและสูงขึ้นทุกปี ในขณะที่ความต้องการประสพกับภาชนะน้ำมันปิโตรเลียมดีเซลที่เหลือน้อยและนับวันก็ยิ่งราคาสูงขึ้น ไบโอดีเซลจึงเป็นอีกทางเลือกที่จะนำมาทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมโดยมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกับน้ำมันปิโตรเลียมดีเซล อีกทั้งยังส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าน้ำมันปิโตรเลียมดีเซล เนื่องจากไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่สะอาด มีองค์ประกอบของออกซิเจนประมาณ 10–11% และไม่มีปริมาณซัลเฟอร์ (Demirbas, 2005) นอกจากนี้การนำไบโอดีเซลมาใช้เป็นเชื้อเพลิงมีข้อได้เปรียบกว่าน้ำมันดีเซล เช่น มีค่าสีเทนและจุดวาบไฟสูงกว่าน้ำมันดีเซล (Kalam & Majuki, 2002)

ไบโอดีเซลเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้จากการนำน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์มาเปลี่ยนโครงสร้างทางเคมีด้วยการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน (Transesterification

reaction) กับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล ได้ผลิตภัณฑ์เป็นแอลคิลเอสเทอร์ (Alkyl ester) ซึ่งมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลหมุนช้าที่ใช้อยู่ในปัจจุบันและผลพลอยได้เป็น กลีเซอรอล (Demirbas, 2007) ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันสามารถเกิดขึ้นได้ด้วยความดันบรรยากาศ อุณหภูมิตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึงจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่ใช้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าช่วย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้โดยทั่วไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) ซึ่งแบ่งออกเป็นสองชนิด คือ กรดและเบส โดยการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสมากกว่า เนื่องจากเบสสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่า ใช้ปริมาณเมทานอลน้อยกว่า และใช้ระยะเวลาสั้นกว่าโดยใช้เวลาประมาณ 5 นาทีจนถึงประมาณ 1 ชั่วโมง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดจะใช้เวลามากถึง 3–50 ชั่วโมง (Ulf et al., 1998) แต่วิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสสามารถเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นสบู่ ทำให้เกิดปัญหาไม่แยกชั้นกันหรือใช้เวลานานในการแยกชั้นของผลิตภัณฑ์ที่ได้

ส่งผลให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์และร้อยละผลได้ลดลง (Noureddini et al., 2005 ; Nie et al., 2006) ในขณะที่ Canakci and Van Gerpen (Canakci & Van Gerpen, 2003) ได้เสนอวิธีการผลิตไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอน จากวัตถุดิบที่มีกรดไขมันอิสระสูง โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดกรดเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็นเอสเทอร์ในขั้นตอน แรกและนำไปทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันโดยใช้เบส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นตอนที่สอง ซึ่งการผลิตไบโอดีเซล แบบสองขั้นตอนนี้ใช้เวลาในการผลิตนาน ทำให้ต้นทุนใน การผลิตสูง นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อปฏิกิริยาเสร็จสิ้นแล้ว กระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภท กรดหรือเบสจะละลายเป็นวัฏภาคเดียวกันกับไบโอดีเซล ที่ได้ ทำให้ต้องใช้ปริมาณมากในการล้างเพื่อแยกตัวเร่ง ปฏิกิริยาออก ไบโอดีเซลที่ได้จึงจะมีความบริสุทธิ์และมี สมบัติเหมาะสมในการใช้งาน ซึ่งการใช้น้ำเพื่อล้างตัวเร่ง ปฏิกิริยาดังกล่าวก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมาก รวมทั้งเวลา ในการรอให้เกิดการแยกชั้นในกระบวนการล้างในแต่ละครั้ง ซึ่งจะส่งผลให้ใช้เวลาในการผลิตไบโอดีเซลนานขึ้น จาก ปัญหาดังกล่าวนี้จึงเกิดแนวคิดที่จะทำการทดลองผลิตไบโ อดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะเหนือวิกฤต โดยการ ผลิตไบโอดีเซลวิธีนี้ใช้หลักการเทอร์โมไดนามิกส์ร่วมด้วย กล่าวคือของเหลวหรือแก๊สเมื่ออยู่ภายใต้อุณหภูมิและความ ดันเกินจุดวิกฤต (Supercritical point) สมบัติของของไหล จะมีกาเปลี่ยนแปลงไปจากเดิม ระยะห่างระหว่างโมเลกุล ของสารจะลดลงเกิดแรงดึงดูดระหว่างกันมากขึ้น (สมใจ และอาทิตย์, 2546) ทำให้สารที่มีสภาพขั้วต่างกัน เช่น น้ำมันพืชและเมทานอลทำปฏิกิริยาต่อกันได้ง่ายขึ้น ในขั้น เริ่มต้นปฏิกิริยาจะต้องให้น้ำมันพืชและแอลกอฮอล์ที่ ภาวะเหนือวิกฤตได้ทำปฏิกิริยากันอย่างทั่วถึง ส่วนขั้นตอน การทำผลิตภัณฑ์ให้บริสุทธิ์ทำได้โดยการระเหยแอลกอฮอล์ ที่เหลือจากปฏิกิริยา จากนั้นปล่อยให้ไบโอดีเซลและ กลีเซอรอลแยกชั้นกัน

สำหรับไบโอดีเซลที่ผลิตในประเทศไทยส่วนใหญ่ผลิต จากน้ำมันปาล์ม และน้ำมันพืชใช้แล้ว ซึ่งในบางครั้งวัตถุดิบ เหล่านี้อาจเกิดภาวะขาดแคลน จึงต้องมีการศึกษาความ เป็นไปได้ในการใช้วัตถุดิบอื่นทดแทนในการผลิต น้ำมันร ้าข้าวเป็นวัตถุดิบหนึ่งที่ที่น่าสนใจเนื่องจากประเทศไทยได้ชื่อว่า เป็นแหล่งผลิตข้าวที่สำคัญของโลกมาตั้งแต่อดีต ปัจจุบัน พบว่าประเทศไทยเป็นผู้ผลิตข้าวอันดับ 6 ของโลก และ ในปี พ.ศ. 2548 ถึง 2549 มีปริมาณผลผลิตข้าวสารรวม 17.9 ล้านตัน หรือประมาณร้อยละ 30 ของผลผลิตข้าว ทั่วโลก (ชาญวิทย์, 2550) โดยข้าวเป็นผลพลอยได้ของ ข้าวเปลือกคิดเป็นร้อยละ 7 ของน้ำหนักทั้งหมด (วรารพ, 2543) จะเห็นว่าเป็นปริมาณที่ไม่มากนักแต่เมื่อพิจารณา ถึงผลผลิตข้าวโดยรวมของประเทศไทย จึงทำให้มีปริมาณ ข้าวที่เป็นผลพลอยได้จำนวนนับล้านตัน ดังนั้นงานวิจัยนี้ จึงสนใจกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา จากน้ำมันข้าวโดยทำปฏิกิริยากับเมทานอลภาวะเหนือ วิกฤต เพื่อศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิต รวมทั้ง ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละผลได้ (% yield) ร้อยละเมทิล

เอสเทอร์และสมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลที่ผลิตได้

วิธีการวิจัย

2.1 วัตถุดิบและสารเคมี

น้ำมันรำข้าว 100% (บริษัทอมรไชย จำกัด ประเทศ ไทย) เมทานอล 99.9% (analytical grade บริษัท Carlo Erba ประเทศอิตาลี) N-heptane 95% (บริษัท Labscan asia จำกัด ประเทศไทย) Standard methyl ester 99.9% ได้แก่ methyl palmitate, methyl oleate, methyl linoleate และ methyl heptadecanoate (analytical grade บริษัท Fluka ประเทศสหรัฐอเมริกา)

2.2 อุปกรณ์

เครื่องปฏิกรณ์ที่ใช้ในการทดลองนี้ เป็นเครื่องปฏิกรณ์ ความดันสูงแบบกะ (High pressure batch reactor) จาก บริษัท Autoclave Engineer ประเทศสหรัฐอเมริกา รุ่น EZE-Seal Assembly ทำจากโลหะ stainless steel เส้นผ่าน ศูนย์กลางภายนอก 3 นิ้ว หนา 0.05 นิ้ว ทนความร้อนที่ อุณหภูมิ 454 องศาเซลเซียส ความดัน 3300 ปอนด์ต่อ ตารางนิ้ว (22.5 เมกะพาสคัล) มีปริมาตรรวม 500 มิลลิลิตร

2.3 การทดลอง

ในการวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของอุณหภูมิ ความดัน อัตรา ส่วนเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว และเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่มีต่อร้อยละผลได้ (%yield) ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ และ สมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ การผลิต ไบโอดีเซลได้ใช้ชุดเครื่องปฏิกรณ์ความดันสูงแบบกะ โดย ความดันของระบบ (เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง) ขึ้นอยู่กับ อุณหภูมิ หมายความว่า การปรับตั้งอุณหภูมิให้สูงขึ้นจะมี ผลทำให้ความดันของระบบเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิ ดังนั้น ในการทดลองที่อุณหภูมิต่ำแต่ความดันสูง จึงได้ป้อนแก๊ส ไนโตรเจนเข้ามาในระบบเพื่อช่วยเพิ่มความดัน โดยแก๊ส ไนโตรเจนเป็นสารเฉื่อยต่อปฏิกิริยาจึงไม่ทำปฏิกิริยากับ เมทานอลและน้ำมันรำข้าวที่ภาวะเหนือวิกฤต โดยทำการ ศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่เกี่ยวข้อง ดังนี้ อุณหภูมิ 200, 240, 260, 280, 300 และ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 8, 12, 15 และ 18 เมกะพาสคัล เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 30, 60, 120 และ 180 วินาที และอัตราส่วนโดยโมลของ เมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว 26, 42 และ 50

ขั้นตอนการทดลองเริ่มจากผสมน้ำมันรำข้าวและ เมทานอลในอัตราส่วนที่ต้องการ (อัตราส่วนโดยโมล เมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว 26, 42 และ 50) แล้วเทลงใน เครื่องปฏิกรณ์ความดันสูง แล้วทำการปรับตั้งอุณหภูมิและ ความดันตามต้องการโดยดูจากแผงควบคุมอุณหภูมิและ ความดัน รอจนอุณหภูมิและความดันคงที่ จากนั้นเริ่มจับ เวลาที่ให้เมทานอลที่ภาวะเหนือวิกฤตทำปฏิกิริยาที่เวลา ต่างๆ ตามต้องการ โดยใช้ความเร็วในการปั่นกว่วนเท่ากับ 200 รอบต่อนาที ทำการหยุดปฏิกิริยา โดยลดความดัน ของระบบจนถึงระดับบรรยากาศ อุณหภูมิประมาณ 50- 60 องศาเซลเซียส จากนั้นนำผลิตภัณฑ์มาซึ่งน้ำหนัก ก่อน

นำไปประเหยเมทานอลด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนเวียนที่อุณหภูมิ 80–100 องศาเซลเซียส (จุดเดือดเมทานอลเท่ากับ 64.7 องศาเซลเซียส) จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ใส่กรวยแยกเพื่อให้เกิดการแยกชั้นกัน จะได้ส่วนบนคือไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเตอร์ และส่วนล่างคือกลีเซอรอล จากนั้นนำไปโอดีเซลหรือเมทิลเอสเตอร์ไปคำนวณร้อยละผลได้ วิเคราะห์ร้อยละเมทิลเอสเตอร์และสมบัติทางเชื้อเพลิง

2.4 การวิเคราะห์สมบัติของผลิตภัณฑ์

การคำนวณร้อยละผลได้ (% yield) สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 1

$$\text{ร้อยละผลได้} = \frac{\text{น้ำหนักผลิตภัณฑ์ที่ได้} \times 100}{\text{น้ำหนักสารตั้งต้น}} \quad (1)$$

2.5 การวิเคราะห์หรร้อยละเมทิลเอสเตอร์

ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ร้อยละเมทิลเอสเตอร์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (บริษัท Shimadzu จำกัด รุ่น GC- 2010) คอลัมน์ชนิด Capillary (รุ่น Inert Cap WAX) Stationary phase คือ Polyethylene glycol คอลัมน์มีความยาว 30

ตารางที่ 1 การวิเคราะห์สมบัติเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ (เมทิลเอสเตอร์)

สมบัติน้ำมันเชื้อเพลิง	Method
Total Acid Number(mg KOH/g)	ASTM D 664-01
Density@15°C (kg/m ³)	ASTM D 4092-96
Flash Point (°C)	ASTM D93-02a
Kinematic Viscosity@40°C(mm ² /s)	ASTM D 445-06
Iodine Value(g I ₂ /100g)	EN 14111
Methyl Ester(% wt)	EN 14103
Methanol (% wt)	EN 14103
Copper Strip Corrosion	ASTM D130
Pour point (°C)	ASTM D97
Cloud point(°C)	ASTM D2500
Heating Value (MJ/kg)	ASTM D2500

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

3.1 ผลของอุณหภูมิและความดัน

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอุณหภูมิและความดันที่มีต่อร้อยละผลได้ และร้อยละเมทิลเอสเตอร์ โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 200, 240, 260, 280 300 และ 350 องศาเซลเซียส ความดัน 8, 12, 15 และ 18 เมกะพาสคัล ตามลำดับ เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที และอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว 42 พบว่า ทั้งร้อยละผลได้และปริมาณเมทิลเอสเตอร์ที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิและความดันเพิ่มขึ้น (ภาพที่ 1–2) ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นทำให้โมเลกุลสารในระบบมีพลังงานจลน์สูงขึ้นและเกิดการชนกันของโมเลกุลมากขึ้น ส่งผลให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นไปตามกฎของ สมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation) (Fogler, 1999) ที่กล่าวว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาแปรผันตามอุณหภูมิดังแสดงในสมการที่ 2

$$K_A = A e^{-E_a/RT} \quad (2)$$

เมตร เส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.53 มิลลิเมตร หนา 1 ไมโครเมตร ดีเทคเตอร์เป็นชนิด เฟลมไอออนไนเซชัน โดยมีการปรับตั้งค่าต่าง ๆ ของเครื่องดังนี้ อุณหภูมิเริ่มต้นที่ 150 องศาเซลเซียส (ทิ้งไว้ 5 นาที) ramp 1 ที่ 3 องศาต่อนาที ถึง 190 องศาเซลเซียส (ทิ้งไว้ 5 นาที) ramp 2 ที่ 3 องศาต่อนาที ถึง 220 องศาเซลเซียส (ทิ้งไว้ 5 นาที) อุณหภูมิสุดท้าย 250 องศาเซลเซียส (ทิ้งไว้ 5 นาที) ในการวิเคราะห์จะทำการฉีดตัวอย่าง 0.1 ไมโครลิตร เข้าไปในคอลัมน์ แล้วนำผลที่ได้ไปวิเคราะห์หรร้อยละเมทิลเอสเตอร์

2.6 การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิง

การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์นั้นจะวิเคราะห์เฉพาะผลิตภัณฑ์ที่ได้จากภาวะที่เหมาะสมเท่านั้น โดยภาวะที่เหมาะสมคือ ภาวะที่ให้ร้อยละเมทิลเอสเตอร์สูงสุด แล้วนำผลการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงที่ได้ไปเปรียบเทียบกับสมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลมาตรฐานและน้ำมันดีเซลหมุนช้า สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำมาวิเคราะห์ตามมาตรฐานที่ปรากฏในตารางที่ 1

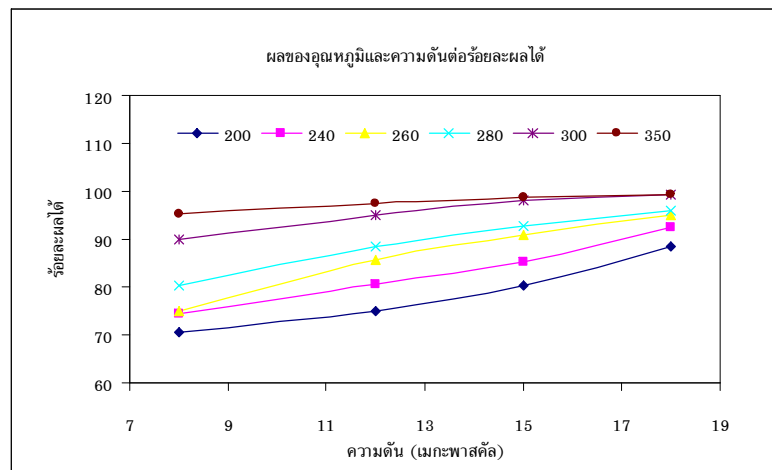
เมื่อ K_A = ค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา
 A = แฟกเตอร์ความถี่ ซึ่งมีค่าคงที่ในช่วงอุณหภูมิที่กว้างพอสมควรสำหรับแต่ละปฏิกิริยา
 E_a = พลังงานก่อกัมมันต์ของปฏิกิริยา (kJ/mol)
 R = ค่าคงที่ของแก๊ส (8.314 J/kmol)
 T = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (หน่วย K)

และที่อุณหภูมิและความดันสูงสารมีสมบัติเป็นของไหล ภาวะเหนือวิกฤตทำให้สารมีสมบัติต่างๆ คล้ายตัวทำละลายอินทรีย์ แต่สามารถแพร่ได้มากกว่า มีความหนืด (Viscosity) และสัมประสิทธิ์การแพร่ (Diffusion coefficient) ที่ใกล้เคียงกับแก๊ส ทำให้สามารถแพร่ในของผสมได้ดียิ่งขึ้น แต่ในขณะเดียวกันการเพิ่มอุณหภูมิก็จะมีผลให้ความหนาแน่นของของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีค่าลดลง ซึ่งจะส่งผลให้โมเลกุลของของไหลภาวะเหนือวิกฤตกับ

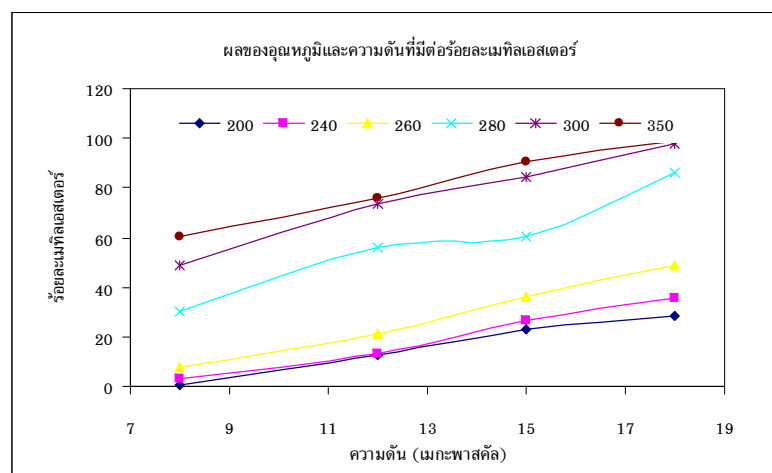
ตัวถูกละลายอยู่ต่างกัน ทำให้ผลลัพธ์ของการละลายลดลง ซึ่งสามารถแก้ไขได้ โดยการเพิ่มความดันให้กับของไหล ภาวะเหนือวิกฤต เพื่อทำให้มีความหนาแน่นเพิ่มขึ้น ทำให้สมบัติของของไหลภาวะเหนือวิกฤตมีสมบัติในการละลายได้ดียิ่งขึ้น จึงเป็นผลให้ที่อุณหภูมิและความดันสูงส่งผลให้ ร้อยละผลได้และร้อยละเมทิลเอสเตอร์ที่ผลิตได้มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ส่วนที่อุณหภูมิในช่วง 200–260 องศาเซลเซียส ความดัน 8–12 เมกะพาสคัล การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเตอร์ค่อนข้างต่ำ (ภาพที่ 2) เนื่องจากภาวะนี้เป็นภาวะวิกฤตที่ไม่เสถียรเพราะอุณหภูมิและความดันอยู่ใกล้จุดวิกฤตของเมทานอล(239.6 องศาเซลเซียส,8.09 เมกะพาสคัล)

ทำให้ภาวะนี้ไม่เป็นของไหลเหนือวิกฤตอย่างแท้จริง

ผลจากการทดลองพบว่า ทั้งอุณหภูมิและความดันมีผลต่อร้อยละผลได้และร้อยละเมทิลเอสเตอร์ กล่าวคือ ถ้าใช้ อุณหภูมิและความดันในการผลิตสูงจะทำให้ได้ร้อยละผลได้และร้อยละเมทิลเอสเตอร์สูงซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Saka S. and Kusdiana D. (Saka & Kusdiana, 2001)ซึ่งพบว่าร้อยละเมทิลเอสเตอร์ มีค่าสูงขึ้นที่อุณหภูมิและความดันที่สูงขึ้น โดยงานวิจัยนี้พบว่ามีการร้อยละผลได้และร้อยละเมทิลเอสเตอร์มากที่สุดที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 18 เมกะพาสคัล เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาทีและอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว 42



ภาพที่ 1 แสดงผลของอุณหภูมิและความดันต่อร้อยละผลได้ (%yield) ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว 42 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที



ภาพที่ 2 แสดงผลของอุณหภูมิและความดันต่อร้อยละเมทิลเอสเตอร์ ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว 42 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที

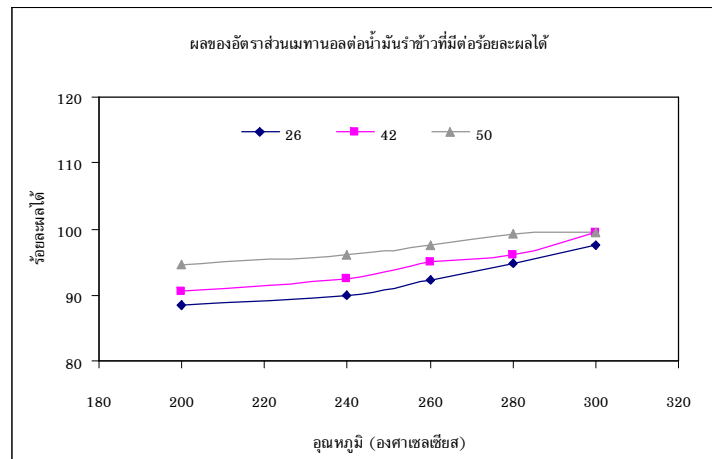
3.2 ผลของอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว ที่ 26, 42 และ 50 อุณหภูมิ 200, 240, 260, 280 และ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 18 เมกะพาสคัล เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที (ภาพที่ 3–4) พบว่าภายใต้ภาวะที่อุณหภูมิคงที่ที่อุณหภูมิหนึ่ง อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว จาก 26 ถึง 42 จะมีผลทำให้ร้อยละผลได้และร้อยละเมทิลเอสเตอร์เพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว ให้สูงขึ้น

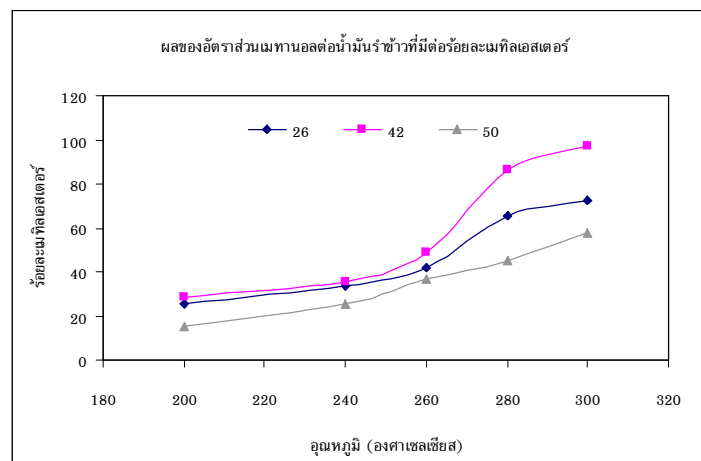
เป็น 50 พบว่าที่อุณหภูมิคงที่หนึ่งๆ ร้อยละผลได้เพิ่มขึ้น แต่ร้อยละเมทิลเอสเตอร์จะลดลง ซึ่งสามารถอธิบายได้ว่าที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าวที่สูงขึ้นโมเลกุลของน้ำมันรำข้าวจะถูกล้อมรอบด้วยโมเลกุลของเมทานอลเหนือวิกฤตได้มากกว่า และเกิดอันตรกิริยากัน (Interaction) ทำให้พลังงานหรือเอนทัลปี (Enthalpy) ลดลงจนเกิดการละลายได้ดี โดยที่เมทานอลเหนือวิกฤตจะมีความหนืดต่ำ และมีค่าสัมประสิทธิ์การแพร่สูง ทำให้สามารถกระจายตัวได้อย่างทั่วถึง มีอัตราการถ่ายเทมวลสูง จึงส่งผลให้ร้อยละ

ผลได้และร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้น แต่เมื่ออัตราส่วนเมทานอลสูงเกินค่าที่เหมาะสม จะมีเมทานอลที่มากเกินไปซึ่งเมทานอลที่มากเกินไปจะเข้าไปละลายอยู่ทั้งในชั้นของไบโอดีเซลและกลีเซอรอล ทำให้มีสารตั้งต้นที่จะใช้ทำปฏิกิริยาน้อยลง ทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลงและการมีเมทานอลส่วนเกินหลงเหลืออยู่ในผลิตภัณฑ์จะทำให้ขัดขวางการแยกชั้นระหว่างกลีเซอรอลกับไบโอดีเซล ส่งผลให้การแยกกลีเซอรอลไม่สมบูรณ์ ซึ่งกลีเซอรอลที่ปนอยู่ในชั้นของไบโอดีเซล จะทำให้ความหนืดของเมทิลเอสเทอร์ที่

ผลิตได้มีค่าสูง ซึ่งความหนืดจะมีผลต่อการอุดตันที่หัวฉีดและระบบลำเลียงน้ำมัน นอกจากนี้ยังพบว่าในขั้นตอนการระเหยเมทานอลที่อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าวสูงจะใช้เวลา นานกว่าที่อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าวที่ต่ำกว่า จากการทดลองพบว่าอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว ที่เหมาะสมคือ 42 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 18 เมกะพาสคัล ให้ร้อยละผลได้สูงสุดเท่ากับ 98.5 และร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 97.4



ภาพที่ 3 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว ที่มีต่อร้อยละผลได้ที่ความดัน 18 เมกะพาสคัล เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที



ภาพที่ 4 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว ที่มีต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ความดัน 18 เมกะพาสคัล เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที

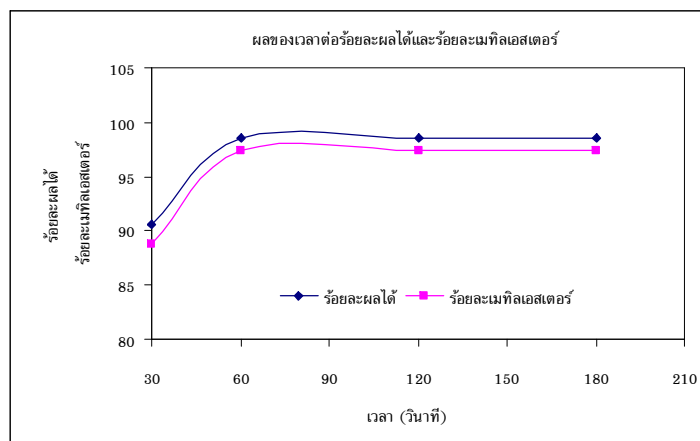
3.3 ผลของเวลา

จากการศึกษาตัวแปรเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีผลกระทบต่อการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตที่เวลาต่างๆ คือ 30, 60, 120 และ 180 วินาที อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 18 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว 42 ได้ผลดังแสดงในภาพที่ 5 พบว่า เวลาไม่มีผลกระทบมากนักหรือมีผลกระทบน้อยมากเมื่อเปรียบเทียบกับอุณหภูมิ ความดันและอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว เนื่องจากเป็นการทำงานปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันสูงทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างรวดเร็ว ตั้งแต่เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 30 วินาที

แรก หลังจากนั้นปฏิกิริยาเริ่มเข้าสู่สมดุลตั้งแต่เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 60 วินาที ปฏิกิริยาจึงดำเนินไปอย่างคงที่โดยได้ร้อยละผลได้และร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 98.5 และ 97.4 ที่เวลา 60 วินาที ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับผลการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสและตัวเร่งปฏิกิริยาสองขั้นตอน (โดยใช้กรดและเบส) (สุกัญญา และ สมใจ, 2551) จะพบว่าการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตนี้ใช้เวลาน้อยกว่าแบบที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเบสและแบบมีตัวเร่งปฏิกิริยาสองขั้นตอน

3.4 ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์
เมื่อนำผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล (เมทิลเอสเทอร์) ที่เตรียมได้ที่เหมาะสมที่สุดคือที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 18 เมกะพาสคัล อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว

ข้าว 42 และเวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที ไปวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิง และเมื่อนำผลการวิเคราะห์ที่ได้เปรียบเทียบกับสมบัติทางเชื้อเพลิงของมาตรฐานไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลหมุนช้า ได้ผลดังแสดงในตารางที่ 2



ภาพที่ 5 แสดงผลของเวลาต่อร้อยละผลได้ และ ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว 42:1 อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 18 เมกะพาสคัล

ตารางที่ 2 แสดงผลการวิเคราะห์สมบัติเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่เตรียมได้เทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลหมุนช้า

สมบัติน้ำมันเชื้อเพลิง	Method	น้ำมันดีเซลหมุนช้า	มาตรฐานไบโอดีเซล	ไบโอดีเซลที่เตรียมได้
Total Acid Number (mg KOH/g)	ASTM D 664-01	N.A.	max 0.5	0.1
Density@15°C (kg/m ³)	ASTM D 4092-96	max 920	860-960	875.0
Flash Point (°C)	ASTM D93-02a	45	min 120	210
Kinematic Viscosity@40°C (mm ² /s)	ASTM D 445-06	3.8	3.5-5.0	4.38
Iodine Value (g I ₂ /100g)	EN 14111	N.A.	max 120	90
Methyl Ester (% wt)	EN 14103	N.A.	min 96.5	97.4
Methanol (% wt)	EN 14103/ASTM D130	N.A.	max 12.0	Nil
Copper Strip Corrosion	ASTM D97	N.A.	max no.1	1b
Pour point (°C)	ASTM D2500	N.A.	-	2.0
Cloud point (°C)	ASTM D2500	N.A.	2-10	8.0
Heating Value (MJ/kg)		46.0	N.A	34.6

หมายเหตุ : N.A. Not available

: 1b ค่าระดับ 1 (1a-1b) คือผิวทองแดงหมองหรือเปลี่ยนสีเล็กน้อย = slight tarnish

(เมื่อเทียบกับระดับ 4 เป็นระดับที่เกิดการกัดกร่อน = corrosion) ซึ่งมาตรฐานของไบโอดีเซลของไทย กำหนดให้ค่าการกัดกร่อนทองแดงของไบโอดีเซลต้องไม่เกิน 1

การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของผลิตภัณฑ์ ทำให้ทราบถึงขอบเขตและการนำไปใช้งานในอนาคตของไบโอดีเซลที่เตรียมได้ ตัวอย่างเช่นค่าของกรด (Total Acid Number) แสดงความเป็นกรดในน้ำมันไบโอดีเซล เป็นผลมาจากปริมาณกรดไขมันอิสระในวัตถุดิบน้ำมันพืชและปริมาณกรดที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งมีผลต่อการกัดกร่อนในเครื่องยนต์ ทำให้อายุการใช้งานของปั๊มและไส้กรองน้ำมันลดลง จุดวาบไฟ (Flash Point) เป็นค่าอุณหภูมิต่ำสุดเมื่อเปลวไฟผ่านเหนือไอของน้ำมันแล้วทำให้น้ำมันติดไฟ ซึ่งไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีจุดวาบไฟสูงกว่าน้ำมันดีเซลทำให้

มีความปลอดภัยในการขนส่งและเก็บรักษา สำหรับความหนืด (Kinematic Viscosity) เกี่ยวข้องกับการไหล การฉีดเป็นฝอยในห้องฉีดในห้องเผาไหม้ ค่าความหนืดต่ำจะทำให้ให้น้ำมันถูกฉีดเป็นฝอยขนาดเล็กทำให้การเผาไหม้สมบูรณ์ ค่าไอโอดีน (Iodine Value) แสดงพันธะคู่ในน้ำมัน ซึ่งเป็นสมบัติเฉพาะของน้ำมันพืชที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล ค่าไอโอดีนต่ำแสดงถึงการมีสัดส่วนกรดไขมันอิ่มตัวในโครงสร้างไบโอดีเซลสูง ทำให้ไม่มีความไวในการเกิดออกซิเดชัน ส่วนค่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (Methyl Ester) แสดงถึงความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซล และการเกิด

ปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลที่สมบูรณ์ มาตรฐานกำหนดให้มีปริมาณมากกว่าร้อยละ 96.5 โดยน้ำหนัก เป็นต้น

เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์ที่แสดงในตารางที่ 2 จะเห็นว่าผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีสมบัติทางเชื้อเพลิงเทียบเท่ามาตรฐานไบโอดีเซล จึงสามารถกล่าวได้ว่าไบโอดีเซลที่ผลิตได้ด้วยเทคนิคภาวะเหนือวิกฤต นอกจากจะได้น้ำมันไบโอดีเซลที่มีคุณภาพยังมีข้อได้เปรียบเหนือวิธีการผลิตไบโอดีเซลแบบที่ใช้กรดหรือเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น สามารถลดเวลาในการทำปฏิกิริยาและเวลาในการแยกชั้นระหว่างไบโอดีเซลและกลีเซอรอล อีกทั้งยังสามารถลดปัญหาการเกิดสบู่และปริมาณน้ำเสียที่เกิดจากขั้นตอนการล้างได้เป็นอย่างมาก

สรุปผลการวิจัย

ภาวะที่เหมาะสมสำหรับผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวในเมทานอลภาวะเหนือวิกฤต คือ อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ความดัน 18 เมกะพาสคัล อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันรำข้าว 42 เวลาในการทำปฏิกิริยา 60 วินาที

สมบัติทางเชื้อเพลิงของไบโอดีเซลที่ได้อยู่ในเกณฑ์ตามมาตรฐานไบโอดีเซล และใกล้เคียงกับสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันดีเซลหมุนช้า แต่ไบโอดีเซลที่เตรียมได้มีสมบัติที่ดีกว่าน้ำมันดีเซลคือ การมีจุดวาบไฟที่สูงกว่า (น้ำมันดีเซล จุดวาบไฟ 45 องศาเซลเซียส) ทำให้ความปลอดภัยในการขนส่งและเก็บรักษาสูง

การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้เมทานอลภาวะเหนือวิกฤตนี้ใช้เวลาไม่น้อยกว่ากระบวนการแบบใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามาก อีกทั้งยังสามารถลดปัญหาการเกิดสบู่และปริมาณน้ำเสียที่เกิดจากขั้นตอนการล้างได้เป็นอย่างมาก

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากสถานจัดการและอนุรักษ์พลังงาน คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่นและจากทุนอุดหนุนการวิจัยเพื่อทำวิทยานิพนธ์สำหรับบัณฑิตศึกษามหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

เอกสารอ้างอิง

ชาญวิทย์ รัตนาศรี. (2550). สถานการณ์ข้าวไทยในปัจจุบัน. นวัตกรรมข้าวไทย: สำนักพัฒนากรรมแห่งชาติ. ค้นเมื่อวันที่ 30 มิถุนายน 2550. จาก <http://www.nia.or.th/innolinks/200605/innovambassador.htm>.

วราพร พงศ์ธฤตพานิช.(2543). การวิเคราะห์เอกลักษณ์และปริมาณโทโคฟีรอลและโอโรซานอลในกระบวนการผลิตน้ำมันรำข้าว. วิทยานิพนธ์ปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.

สมใจ ขจรชีพพันธุ์งามและอาทิตย์ รังสีสันติวานนท์. (2546). การสกัดสารด้วยของไหลวิกฤตยิ่งยวด. วารสารศูนย์บริการวิชาการ. 11 (2): 37-42.

สุกัญญา หงษ์ทองและสมใจ ขจรชีพพันธุ์งาม. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันรำข้าวด้วยกระบวนการสองขั้นตอน. การประชุมวิชาการเทคโนโลยี และนวัตกรรมสำหรับการพัฒนาอย่างยั่งยืน ณ โรงแรมโซฟิเทล ราชาออร์คิด. ขอนแก่น. วันที่ 28-29 มกราคม 2551 : 284-289.

Canakci, M., & Van Gerpen, J.H. (2003). A pilot plant to produce biodiesel from high free fatty acid feed stocks. Transaction of ASAE, 46, no. 4, 945-954.

Demirbas, A. (2005). Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterifications methods. Process Energy Combust Sci, 31, 466-487.

Demirbas, A. (2007). Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils fat. Energy Conversion and Management, 49, 123-130.

Fogler, H.S. (1999). Elements of Chemical Reaction Engineering (3rd ed.). NJ: Prentice Hall.

Kalam, M.A., & Majuki, H. H. (2002). Biodiesel from palm oil: an analysis of its properties and potential. Biomass Bioenergy, 23, 471-479.

Noureddini, H., Gao, X., & Phikana, R.S. (2005). Immobilized Pseudomonas cepacia lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. Biores Technol, 96, 769-777.

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, 142-147.

Saka, S., & Kusdiana, D. (2001). Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical methanol. Fuel, 80, 225-231.

Ulf, S., Sercheli, R., & Vargas, R. M. (1998). Transesterification of Vegetable Oils. A review Journal of Brazilian Chemical Society, 9, 199-210.