การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันสบู่ดำด้วยวิธีtransesterification

Biodiesel from Physic nut oil by Transesterification

ศิลาวัลย์ ชลศรานนท์, วรรษา ปธานราษฎร์, ศิริวรรณ ตันอายุวรรณะ, และแคทลียา ปัทมพรหม*
ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์
อ.คลองหลวง ต.คลองหนึ่ง จ.ปทุมธานี 12120
โทรศัพท์ และโทรสาร 0-2564-3001-9 ต่อ 3125 Email: cattalee@engr.tu.ac.th

Silawan Chonsaranon, Wansa Pathanrart, Siriwan Tanayuwanna, and Cattaleeya Pattamaprom*
Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Thammasat University,
Klong-Luang, Klong-Neung, Pathumthani 12120
Tel. and Fax. : 0-2564-3001-9 Ext.3125 Email: cattalee@engr.tu.ac.th

บทคัดย่อ

น้ำมันดีเซลชีวภาพ (Biodiesel) คือน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ไบโอดีเซลที่ผลิตในประเทศไทยโดยวิธี tranesterification ด้วยแอลกอฮอล์ส่วนใหญ่ผลิตจากน้ำมันปาล์มหรือน้ำมันพืชใช้แล้ว ซึ่งในบางครั้งวัตถุดิบเหล่านี้อาจเกิดการขาดแคลน จึงต้องมีการศึกษาความเป็นไปได้ในการใช้วัตถุดิบอื่นในการผลิต ซึ่งสบู่ดำเป็นอีกวัตถุดิบหนึ่งที่น่าสนใจ เนื่องจากสามารถให้ผลผลิตได้ในปริมาณมากในระยะเวลาอันสั้น ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายเพื่อศึกษาการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันสบู่ดำ และศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ต่อกระบวนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยเราได้มีการปรับอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันอยู่ระหว่าง 6:1 ถึง 10:1 และพบว่าน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ผลิตได้มีคุณภาพตามมาตรฐาน และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่เหมาะสมที่สุดอยู่ที่ 8:1 โดยมีความบริสุทธิ์ของเมธิลเอสเตอร์อยู่ที่ 98.9 %

Abstract

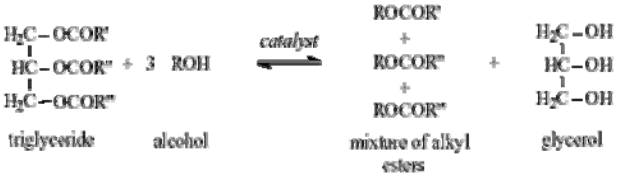
Biodiesel is an alternative renewable diesel fuel that is produced from vegetable oils and animal fats. **[3, 5]** Currently, biodiesel produced by transesterification with alcohols in Thailand is from palm oil and waste vegetable oil. The supplies of these raw materials are sometimes limited depending on the agricultural situation. Alternative raw materials should be investigated to prevent shortage of raw material. Physic nut oil is one of the interesting alternatives because it can generate large amount of oil in a short period. The objectives of this study are to study the production process of biodiesel from physic nut oil and to investigate parameters that affect the quality and quantity of the product. The experiments were carried out in batch-scale where the molar ratio of methanol to oil is between 6:1 and 10:1. We found that, from preliminary analysis, the quality of product meet the standard and best ratio of methanol per oil is 8: 1 with methyl ester concentration of 98.9 %.

Keywords: biodiesel, physic nut oil, transesterification

1. บทนำ

สบู่ดำเป็นไม้ยืนต้น ซึ่งให้ผลผลิตประมาณ 8 ถึง 10 เดือนหลังจากเพาะปลูก มีปริมาณน้ำมันอยู่ในเมล็ดประมาณร้อยละ 35 นิยมใช้ผสมน้ำมันสบู่ดำกับน้ำมันเบนซินในอัตราส่วนต่างๆ เพื่อใช้เติมเครื่องจักรทางการเกษตร

ปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพ คือ ปฏิกิริยา Transesterification ซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการนำน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอลล์ (alcohol) ได้แก่ เมทานอล (CH_3OH) หรือ เอทานอล (CH_3CH_2OH) โดยมีกรดหรือด่าง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ซึ่งก็คือน้ำมันดีเซลชีวภาพที่เราต้องการ และมีกลีเซอรอล (Glycerol) เป็นผลพลอยได้ โดยหากแอลกอฮอลล์ที่ใช้เป็นเมทานอล ผลิตภัณฑ์เอสเทอร์นั้นจะเรียกว่าเมทิลเอสเทอร์ (methyl ester) ปฏิกิริยาดังกล่าวแสดงได้ดังสมการข้างล่าง



รูปที่ 1 ปฏิกิริยา Transesterification

และปฏิกิริยา Transesterification ที่เป็นที่นิยมใช้ คือการทำปฏิกิริยา Transesterification โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเบส อาทิเช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) หรือโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH)

ในอดีตมีการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบต่างๆ มากมาย รวมถึง น้ำมันดอกทานตะวัน **[8]**, น้ำมันถั่วเหลือง **[4]**, น้ำมันปาล์มดิบ **[2]**, และน้ำมันพืชใช้แล้ว **[1, 9, และ 10]** โดยส่วนใหญ่พบว่า สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการทำปฏิกิริยาคือ 1 ชั่วโมง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1 ใช้อัตราส่วนคะตะลิสต์ต่อน้ำมันเท่ากับร้อยละ 0.6 ช่วงอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาอยู่ระหว่าง 60 ถึง 70 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 30 ถึง 60 นาที

สำหรับสบู่ดำ ที่ผ่านมายังไม่มีรายงานการศึกษาถึงการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันสบู่ดำด้วยปฏิกิริยา Transesterification ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาสภาวะการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันสบู่ดำด้วยปฏิกิริยานี้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส และทำการศึกษาถึงอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันและปริมาณคะตะลิสต์ที่เหมาะสม

2. การทดลอง

2.1 สารเคมี

วัตถุดิบที่ใช้ในการทดลองนี้คือ น้ำมันสบู่ดำ โดยสบู่ดำได้รับความอนุเคราะห์จากจังหวัดชัยนาท ส่วนสารเคมีได้แก่ เมทานอล โซเดียมไฮดรอกไซด์ ไอโซโพรพานอล โทลูอีน และเฮกเซน สั่งซื้อจากบริษัท Merck

2.2 ขั้นตอนการทดลอง

ขั้นตอนการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพประกอบด้วย 3 กระบวนการหลักคือ การปรับปรุงคุณภาพก่อนการทำปฏิกิริยา (Pre-treatment) ขั้นตอนการทำปฏิกิริยา และการปรับสภาพหลังจากทำปฏิกิริยาแล้ว (Post-treatment) **[6, 7]**

1) การปรับสภาพก่อนทำปฏิกิริยา (Physical Pre-treatment)

กระบวนการปรับสภาพก่อนการทำปฏิกิริยานั้นคือการนำน้ำมันวัตถุดิบไปกำจัดผงตะกอน และน้ำที่ปนเปื้อนให้หมดไปก่อน

2) ขั้นตอนการทำปฏิกิริยา (Transesterification)

ขั้นตอนการทำปฏิกิริยาเริ่มจากการนำน้ำมันสบู่ดำมาทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมธานอลที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ภายใต้การคนเป็นเวลา 30 นาที ก่อนทำปฏิกิริยา ต้องมีการตรวจสอบปริมาณ FFA ของวัตถุดิบก่อนโดยค่า FFA ที่เหมาะสมควรต่ำกว่าร้อยละ 0.5 หลังจากการทำปฏิกิริยา Transesterification สารละลายจะแยกเป็น 2 ชั้น หลังจากแยกชั้นของกลีเซอรอลออกไปแล้ว จะเหลือแต่ชั้นของเอสเทอร์หรือน้ำมันดีเซลชีวภาพที่เราต้องการ สำหรับการหาปริมาณ FFA สามารถทำได้โดยการไตเตรตสารละลายของน้ำมันในโทลูอีน และไอโซโพรพานอลด้วย โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ตามมาตรฐาน ASTM 664-01

3) การปรับสภาพหลังจากทำปฏิกิริยา (Post- treatment)

ประกอบด้วย 2 กระบวนการ คือ การล้างน้ำมันดีเซลชีวภาพ และการกำจัดน้ำ (Washing & Drying) โดยนำน้ำมันดีเซลชีวภาพไปปรับให้ ค่า pH เป็นกลาง และล้างด้วยน้ำกลั่นในสัดส่วน 1 ใน 3 ของปริมาณเอสเทอร์ และตั้งทิ้งไว้ให้แยกชั้น ทำขั้นตอนนี้ซ้ำไป จนกว่าจะได้ pH ของน้ำล้างและน้ำมันดีเซลชีวภาพจะมีค่าเป็นกลาง หลังจากนั้นทำการกำจัดน้ำ (Drying) โดยนำเมทิลเอสเทอร์ที่ผ่านการล้างแล้วมาต้มระเหยน้ำที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส (ประมาณ 120 องศาเซลเซียส)

2.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติ

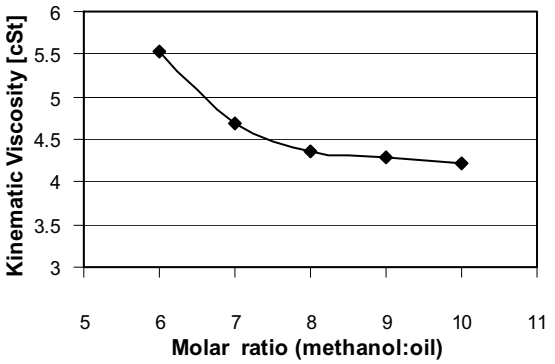
สมบัติเบื้องต้นที่ทำการวิเคราะห์ คือ ค่าFFA ร้อยละของผลได้ (%Yield) องค์ประกอบของน้ำมันดีเซลชีวภาพ ค่าความหนืด และ ค่า cloud point ซึ่งองค์ประกอบของน้ำมันดีเซลชีวภาพ หาโดยใช้เครื่อง Gas Chromatograph ยี่ห้อ FISON รุ่น HRGC 8000 SERIES ที่มีระบบ split/splitless injection และใช้ column แบบ FAMEWAX ที่มีขนาด 30 m x 0.32 mm, ค่าความหนืดวัดโดยใช้ Viscometer แบบ Calibrated Viscometer ยี่ห้อ Cannon - Fenske Routine size 75 ซึ่งมีค่า Viscometer constant ที่ 40 องศาเซลเซียส เป็น 0.007617 cSt/s ค่าโดยประมาณของ cloud point วัดโดยการลดอุณหภูมิของน้ำมันใน Cooling water bath จนน้ำมันเริ่มมีลักษณะขุ่น และหาปริมาณ Free glycerine และ Total glycerine พร้อมทั้งส่งตรวจสอบที่สถาบันวิจัย ปตท. ตามมาตรฐาน ASTM D6751-03a และ EN 14214

3. ผลการทดลองและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

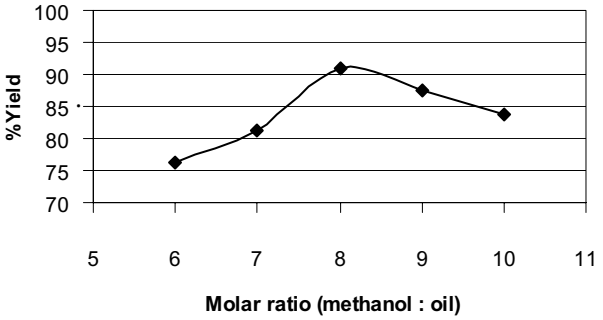
เมื่อนำน้ำมันสบู่ดำ มาผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพโดยปฏิกิริยา transesterification ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1, 7:1, 8:1, 9:1 และ 10:1 โดยใช้ปริมาณคะตะลิสต์โซเดียมไฮดรอกไซด์คงที่ที่ร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก (เมื่อคิดต่อปริมาณน้ำมันสบู่ดำ 100 ml) พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันให้มีค่ามากขึ้น ค่าความหนืดที่ได้มีค่าลดลงและใกล้เคียงค่ามาตรฐาน (2 ถึง 6 cSt) มากยิ่งขึ้นดังรูปที่ 2 แสดงถึงคุณภาพของน้ำมันที่ดีขึ้น ส่วนค่าร้อยละของผลได้ (%yield)ซึ่งนิยามว่าเป็นปริมาณโดยน้ำหนักของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้ต่อน้ำมันสบู่ดำ ดังรูปที่ 3 มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจนถึงค่าอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 8:1 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนมากขึ้นกว่านี้พบว่า ค่าร้อยละของผลได้ที่ได้กลับมีค่าลดลง

เมื่อทำการตรวจวัดค่า Acid value ของเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ พบว่า การเพิ่มปริมาณเมทานอลมีผลทำให้ค่า Acid value ลดลง เนื่องจากเมทานอลไปทำปฏิกิริยากับ FFA ได้มากขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 1

เมื่อทำการตรวจประเมินค่า cloud point ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่น้ำมันเริ่มเป็นไข พบว่า ค่า cloud point ของน้ำมันดีเซลชีวภาพซึ่งผลิตจากสบู่ดำที่วัดได้มีค่าเท่ากัน อยู่ที่ 5 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2 แสดงค่าความหนืด (Kinematic Viscosity) กับอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ปริมาณคะตะลิสต์โซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับร้อยละ 0.2 โดยน้ำหนัก และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส



รูปที่ 3 แสดงค่าร้อยละของผลได้ (% Yield) กับค่าอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน

ตารางที่ 1 แสดงค่า Acid value (mg KOH / g oil) ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากสบู่ดำที่สภาวะการทำปฏิกิริยาที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันค่าต่างๆ

Methanol:Oil	acid value (mg KOH / g oil)
unreacted oil	1.66
6:1	1.19
7:1	0.96
8:1	0.58
9:1	0.39
10:1	0.39

หมายเหตุ ค่ามาตรฐานของ Acid value อยู่ที่ 0.8 mg KOH / g oil

เมื่อนำตัวอย่างน้ำมันดีเซลชีวภาพชุดที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 8:1 ไปทดสอบเพิ่มเติมที่สถาบันวิจัยปตท. วังน้อย พบว่าความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพมีค่าสูงถึง 98.9 % และสามารถสรุปเปรียบเทียบสมบัติน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันสบู่ดำชุดนี้กับน้ำมันดีเซลชีวภาพจากปาล์มสเตียรีนที่ได้จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ **[11]** ได้ค่าสมบัติต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2 จากตารางจะพบว่าน้ำมันดีเซลชีวภาพจากสบู่ดำที่ได้มีค่าผ่านตามมาตรฐานเป็นส่วนใหญ่ แต่สิ่งที่ต้องปรับปรุงคือค่าtriglycerideที่มีค่าสูงกว่าที่กำหนดและ ค่า oxidation stabilityที่ต่ำกว่ากำหนด ทั้งนี้เนื่องจากใช้วิธีต้มระเหยในการแยกน้ำออกจากน้ำมันดีเซลชีวภาพในขั้นตอนสุดท้าย อย่างไรก็ดี ที่น่าสนใจคือค่าoxidation stabilityของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากสบู่ดำมีค่าที่ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลชีวภาพจากปาล์มสเตียรีนมาก อาจเนื่องจากปริมาณไขมันไม่อิ่มตัวในน้ำมันสบู่ดำที่มีค่ามากกว่า

ตารางที่ 2 คุณสมบัติของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ผลิตได้จากน้ำมันสบู่ดำเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันปาล์มสเตียรีน

Property	ASTM D6751-03a	Palm Stearin	Physic Nut Oil
Flash Point	130.0 °C min.	170.0 °C	
Kinematic Viscosity, 40 °C	1.9–6.0 cSt	5.07 cSt	4.4 cSt
Cloud Point	By Customer	18.0 °C	5.0 °C
Acid Number	0.80 mg KOH / g	0.70 mg KOH / g	0.58 mg KOH / g
Monoglyceride	0.80 wt.%	0.281 wt.%	0.366 wt.%
Diglycerides	0.20 wt.%	0.075 wt.%	0.262 wt.%
Triglycerides	0.20 wt.%	0.072 wt.%	> 0.4 wt.%
Free Glycerin	0.020 wt.%	< 0.005 wt.%	< 0.005 wt.%
Total Glycerin	0.250 wt.%	0.094 wt.%	0.207 wt.%
Oxidation Stability 110 °C	6.0 hr.	4.3 hr.	0.9 hr.

4. สรุปผลการทดลอง

การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันสบู่ดำโดยใช้ปฏิกิริยา Transesterification ทำให้ได้น้ำมันดีเซลชีวภาพซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ในเกณฑ์ตามมาตรฐานของน้ำมันดีเซลชีวภาพทั่วไป คือ มีค่าต่ำกว่าร้อยละ 0.40 ในทุกๆสภาวะการผลิตและพบว่าปริมาณเมทานอลที่ใช้ทำปฏิกิริยา จะส่งผลต่อค่า Kinematic Viscosity และ Acid value ของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้ โดยที่เมื่อเราเพิ่มปริมาณเมทานอลที่ใช้ทำปฏิกิริยา จะได้น้ำมันดีเซลชีวภาพที่มีคุณภาพดีขึ้น โดยคุณภาพของน้ำมันที่ผลิตได้เป็นไปตามมาตรฐานของน้ำมันดีเซลชีวภาพ และได้ค่าร้อยละผลได้ (% Yield) โดยเฉลี่ยที่สภาวะที่ดีที่สุดสูงกว่าร้อยละ 90 โดยน้ำหนัก และได้ความบริสุทธิ์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันสบู่ดำมีค่าสูงถึง98.9 % ทำให้สรุปได้ว่า สภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยา Transesterification ของน้ำมันสบู่ดำ คือ ใช้อัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันเท่ากับ 8:1 ใช้ปริมาณคะตะลิสต์โซเดียมไฮดรอกไซด์เท่ากับร้อยละ 0.20 ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิประมาณ 60 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาประมาณ 60 นาที

5. เอกสารอ้างอิง

1. Barnwal, B.K. and Sharma, M.P. (2005), “Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India”, Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol. 9, 363—378

2. Darnoko, D. and Cheryan, M. (2000), “Kinetics of Palm Oil Transesterification in a Batch Reactor”, JAOCS, Vol. 77, no. 12, 1263—1267

3. Felizardo, P., Corrieia, M.J.N., Raposo, I., Mendes, J.F., Berkemeier, R., and Bordado, J.M. (2006), “Production of biodiesel from waste frying oils”, Waste management, Vol. 26, 487—494

4. Freedman, B., Butterfield, R.O., and Pryde, E.H. (1986), “Transesterification Kinetics of Soybean Oil”, JAOCS, Vol. 63, Iss. 10, 1375—1380

5. Gerpen, J.V. (2005), “Biodiesel processing and production”, Fuel Processing Technology, Vol. 86, 1097—1107

6. Gerpen, J.V., Shanks, B., Pruszko, R., Clements, D., and Knothe, G. (2004), “Biodiesel Production Technology”, National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-36244.

7. Kinast, J.A. (2003), “Production of Biodiesels from Multiple Feedstocks and Properties of Biodiesel/Diesel Blends”, Gas Technology Institute, Des Plaines, Illinois, NREL/SR-510-31460.

8. Tomasevic, A.V. and Siler-Marinkovic, S.S. (2003), “Methanolysis of used frying oil”, Fuel Processing Technology, Vol. 81, 1—6

9. Zhang, Y., Dube, M.A., McLean, D.D., and Kates, M. (2003), “Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment”, Bioresource Technology, Vol. 89, 1—16.

10. Zheng, S., Kates, M., Dube, M.A., and McLean, D.D. (2006), “Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment”, Biomass and Bioenergy, Vol. 30, 267—272.

11. ศิลาวัลย์ ชลศรานนท์, วรรษา ปธานราษฎร์, ศิริวรรณ ตันอายุวรรณะ, และแคทลียา ปัทมพรหม (2006) "การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากไขปาล์มสเตียรีนสีขาว", การประชุมเชิงวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทยครั้งที่ 2, จังหวัดนครราชสีมา