

การศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไบโอดีเซลจากวัตถุดินต่าง ๆ

The Study of Physical and Chemical Properties of Biodiesel Prepared from Different Oils

สุภกร บุญยืน

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต
ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12121 โทรศัพท์ 02 5644440 E-mail:supakorn@tu.ac.th

อ้อยใจ ทองแฉօ

ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ 114 อุทยานวิทยาศาสตร์ประเทศไทย ถ.พหลโยธิน
ต.คลองหนึ่ง อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12121 โทรศัพท์ 02 5646500 E-mail:oychait@mtec.or.th

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ ได้เตรียมไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ และน้ำมันจากสัตว์ โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเมธanol แล้วศึกษาสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ พบว่า ได้ร้อยละ 87 และน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้อยู่ในช่วง 73-87 โดยน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดฝ้ายให้ผลผลิตสูงสุด คือร้อยละ 87 และน้ำมันใช้แล้วให้ผลผลิตดีสุด คือร้อยละ 73 การวิเคราะห์เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ (เปอร์เซ็นต์ค่อนวงจรชั้น) ทำโดยการคำนวณสัดส่วนพื้นที่ที่เพิคของหมู่เมธิลเอสเทอร์ และ เมธิลลีน proton จาก ^1H NMR พบว่า น้ำมันไบโอดีเซลจากปาล์มให้ค่าเปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงสุด อีกทั้งมีความเสถียรต่อการออกซิเดชันสูงสุด เมื่อวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Rancimat tester ในสภาวะอออกซิเจน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส

คำสำคัญ : ไบโอดีเซล เมธิลเอสเทอร์

Abstract

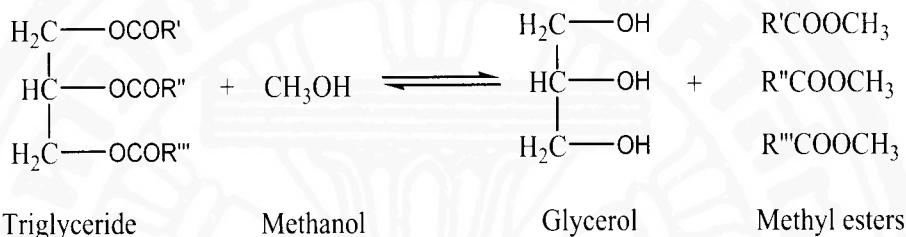
This work attempts to prepare the biodiesel from the vegetable oils and animal fats in methanol by using KOH (1%wt.) as a catalyst. The reactions give biodiesel in the range of 73-87%. The cottonseed oil provided the highest yield, whereas the used vegetable oil gave the lowest yield. The percent conversion of methyl ester has been studied by the ratio of peak areas of methyl ester, CH_3 and methylene proton, CH_2 from ^1H NMR spectroscopy. Biodiesel from palm oil gave the highest percent conversion of triglyceride with high oxidation stability when studied by Rancimat Tester at 110°C under oxygen atmosphere.

Keywords : Biodiesel, methyl ester

1. บทนำ

วิกฤตการทางด้านพลังงานของประเทศไทย ไม่ว่าจะเป็นราคาน้ำมันสูงขึ้น แหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิลมีปริมาณจำกัด และปริมาณการนำเข้าสูงอย่างมหาศาลของประเทศไทย ส่งผลให้เกิดแรงผลักดันในการศึกษาและวิจัยด้านพลังงานทดแทนอย่างแพร่หลาย และหนึ่งในทางเลือกนั้นคือ ใบโอดีเซล ซึ่งถูกกันพนโดยนักวิทยาศาสตร์ชาวเยอรมัน

ชื่อรูดอลฟ์ ดีเซล [1] ขบวนการแปรสภาพโดยผ่านขั้นตอนทางเคมีจากปฏิกิริยาระหว่างน้ำมัน (ไตรกรีเชอร์ไรต์) และแอลกอฮอล์โดยมีสารเร่งปฏิกิริยา เพื่อเกิดเป็นเมธิลเอสเทอร์ หรือ เอธิลเอสเทอร์ จะเป็นเอสเทอร์ ชนิดใดนั้นขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ที่นำมาใช้ ดังแสดงในแผนภาพที่ 1 การเกิดเมธิลเอสเทอร์



แผนภาพที่ 1 แสดงปฏิกิริยาการเกิดใบโอดีเซล โดยใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น

ในปัจจุบันมีงานวิจัยค้นคว้าเกี่ยวกับความเป็นไปได้และแนวทางการนำน้ำมันใบโอดีเซลที่ผ่านกระบวนการทางเคมีมาใช้งานในฐานะแหล่งพลังงานทดแทน [1,2] เพื่อสนับสนุนต่อความต้องการด้านการใช้น้ำมันที่มีแนวโน้มสูงขึ้นทั้งในประเทศไทยและยุโรป อเมริกา และในทวีปเอเชีย เช่นมีการศึกษาถึงชนิดของน้ำมันเริ่มน้ำมันที่นำมายผลิตรวมทั้งการทดลองใช้น้ำมันหรือใบมันที่ผ่านการใช้งานมาแล้วนับปีรุ่งสaphเพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานในเครื่องยนต์ดีเซลยังไประวานี้การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่ๆเพื่อนำมาใช้ในปฏิกิริยาดังกว่าก็มีการพัฒนาอย่างต่อเนื่องเช่นกัน

น้ำมันจากพืชและจากสัตว์ที่หลากหลายหรือน้ำมันใช้แล้ว [1,2] มีอยู่มากสำหรับประเทศไทยแต่ยังมีความหลากหลายของการผลิตใบโอดีเซลจากแหล่งที่มีความหลากหลายย้อมมีความแตกต่างกันทั้งในเชิงสภาวะของการผลิต และสมบัติของน้ำมันที่ได้

ในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาเบรริยานเทียนน้ำมันดินชนิดต่างๆทั้งจากน้ำมันพืช ไขมันสัตว์และน้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้ว เพื่อนำมาผลิตเป็นใบโอดีเซลชนิดเมธิลเอสเทอร์ โดยใช้กลีอิของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจานนี้แล้วน้ำมันที่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์แล้วจะถูกนำมาศึกษาเบรริยานเทียนสมบัติต่างๆทั้งทางกายภาพและทางเคมี

2. วิธีการทดลอง

ในการเตรียมใบโอดีเซลได้ทำภายในภาชนะ 250 มิลลิลิตรโดยผสมระหว่างน้ำมันจากพืชและไขมันสัตว์ชนิดต่างๆ ได้แก่ 1) ไขมันหมู 2) ไขมันไก่ 3) น้ำมันงา 4) น้ำมันเมล็ดฝ้าย 5) น้ำมัน koktanan ตะวัน 6) น้ำมันถั่วเหลือง 7) น้ำมันปาล์ม 8) น้ำมันปาล์มใช้แล้วร่วมกับเมทานอล (ในสัดส่วน 1 : 3)

โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH 3.0 %wt) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง หลังจากนั้นจึงตั้งทิ้งไว้ให้กลีเซอรอลแยกขั้นเป็นเวลา 15 ชั่วโมง ใบโอดีเซลที่ได้ถูกทำให้บริสุทธิ์ขึ้นโดยการถังด้วยน้ำก้อนจนมีสภาพเป็นกลาง และกำจัดน้ำที่เหลือด้วยผงแมกนีเซียมซัลเฟต ($MgSO_4$) ก่อนที่จะใช้วิธีควบแน่นที่ความดันสูง เพื่อสกัดเมทานอลที่เหลือออกจากปฏิกิริยา ตสุดท้ายจึงได้ใบโอดีเซลที่บริสุทธิ์ [3] และนำไปศึกษาสมบัติทั้งทางเคมีและกายภาพต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงสมบัติการวิเคราะห์และเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้

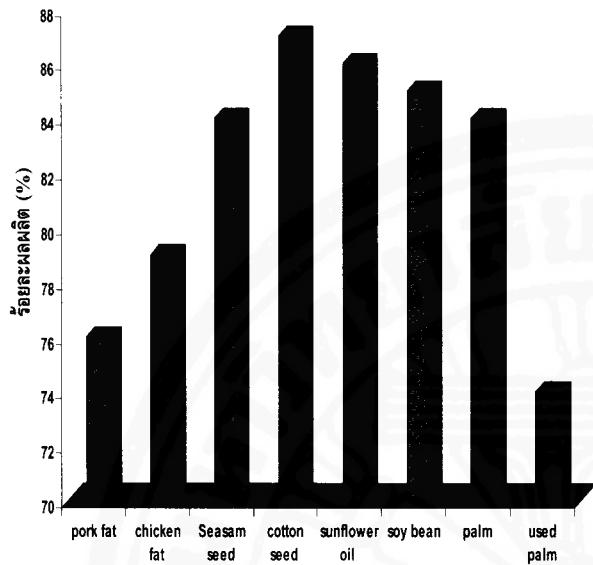
สมบัติที่ทดสอบ	เครื่องมือทดสอบ
สัดส่วนของต่อการเกิดออกซิเดชัน	Rancimat Tester (EN14112)
ความหนาแน่น	Digital Density Meter (ASTM D4052)
ความหนืด	Kinematic Viscometer (ASTM D445)
ร้อยละเมทิลออกไซด์ เทอร์	1H Nuclear Magnetic Resonance
ค่าความเป็นกรด	Potentiometric Titrator (ASTM D664)

3. ผลการทดลอง

น้ำมันใบโอดีเซลที่เตรียมได้จากวัตถุดิบต่างๆ ถูกนำมาวิเคราะห์สมบัติทางเคมีและกายภาพต่างๆ (ดังแสดงในตารางที่ 2) พบว่า ร้อยละการผลิตใบโอดีเซลอยู่ในช่วง 73-87 ดังแสดงในรูปที่ 1 โดยน้ำมันที่ได้จากสัตว์จะมีค่าต่ำกว่าใบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืช และน้ำมันที่ผลิตจากเมล็ดฝ้ายให้ร้อยละการผลิตสูงที่สุด (87.67 %) ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากการเกิดปฏิกิริยารานเอสเทอโรร์ฟิเกชันซึ่งจะขับยั้งการเกิดปฏิกิริยาทารานเอสเทอโรร์ฟิเกชัน

(Transesterification) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนไตรกลี-เชอไรด์เป็นมิลเลอสเทอร์ หรือใบโอดีเซล [4]

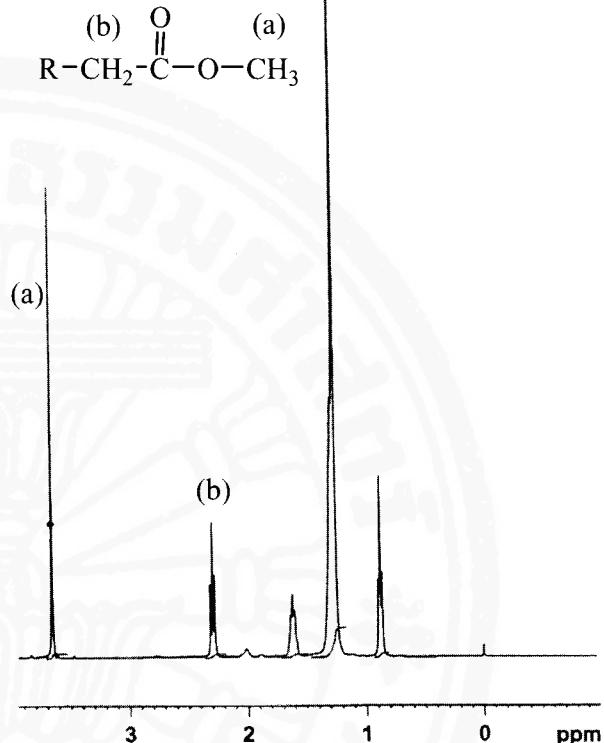
ชนิดน้ำมันต้นฉบับ	ร้อยละเมทิลออกไซด์ (%)	ร้อยละกรดฟอฟฟิค (%)	ค่าความหนาแน่น (g/cm^3)	ค่าความหนาแน่น (mg KOH/g)	คงทนเมื่อการทดสอบ (h)	Oxidation stability
1) น้ำมันหมู	76	87	0.8798	4.8315	0.17	0.79
2) ไขมันไก่	79	87	0.8789	4.5491	0.17	0.97
3) น้ำมันปาล์ม	84	89	0.8859	4.8151	0.17	4.84
4) น้ำมันเมล็ดฝ้าย	87	89	0.8833	4.6872	0.16	2.85
5) น้ำมันคราฟท์บล๊อก	86	89	0.8842	4.4455	0.19	1.55
6) น้ำมันถั่วเหลือง	85	95	0.8854	4.3811	0.17	4.38
7) น้ำมันปาล์มน้ำมัน	84	96	0.8788	4.3375	0.20	15.49
8) น้ำมันปาล์มน้ำมันไรซ์ Bran	74	89	0.8772	4.1169	0.15	2.07



รูปที่ 1 แสดงร้อยละผลผลิตของน้ำมันชนิดต่างๆ

ชิ่งไปกว่านั้น กรณีไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยา กับ ต่างที่เหลือเกิดเป็นสูญ ทำให้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ใช้ในปฏิกิริยามีค่าน้อยกว่าความเป็นจริง อย่างไรก็ตาม กรณีไขมันอิสระจะสามารถเปลี่ยนไปอยู่ในรูปเมธิล เอสเทอร์หรือในโอดีเซลได้ เช่นกัน แต่ต้องเป็นปฏิกิริยา ที่ใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเท่านั้น สำหรับในกรณีที่ใช้ ต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา องค์ประกอบของน้ำมันที่จะ สามารถเปลี่ยนเป็นในโอดีเซลได้ จะต้องเกิดจากกรณี ไขมันในรูปเอสเทอร์ ซึ่งได้แก่ กรณีไขมันไทร ได และ โโนโนกลีเซอโรไรด์

การวิเคราะห์ร้อยละเมทิโลสเทอร์ของตัวอย่าง น้ำมันในโอดีเซลที่เตรียมได้จากสารตั้งต้นต่างๆ นั้นทำได้ โดยเทคนิค nitrocellyr แมกนีติกเรโซนэнซ์ (^1H NMR) โดยพีคของโปรตอนของเมทิล (CH_3) จะเกิดขึ้น ณ ตำแหน่ง 2.3 ppm และพีคของโปรตอนเมทธิลีน (CH_2) ณ ตำแหน่ง 3.7 ppm [5] แสดงในรูปที่ 2

รูปที่ 2 แสดงตัวอย่าง ^1H NMR spectrum ของน้ำมันในโอดีเซล

ค่าร้อยละเมทิโลสเทอร์สามารถคำนวณจากสัดส่วนพื้นที่ ให้พีคของโปรตอนของเมทิล (CH_3 , 2.3 ppm) ต่อพื้นที่ให้ พีคของโปรตอนเมทธิลีน (CH_2 , 3.7 ppm) ตามสมการ

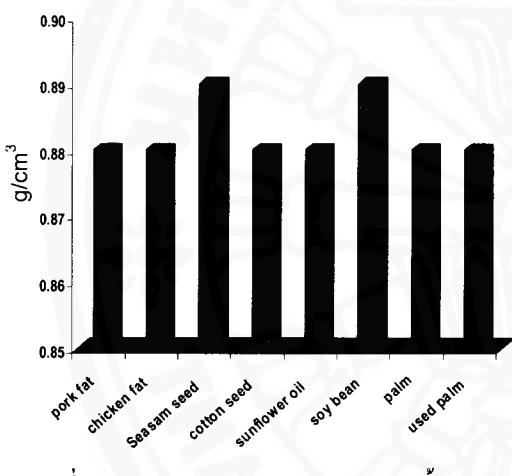
$$\% \text{ Coverstion} = 100 \times \left(\frac{2A_{\text{Me}}}{3A_{\text{CH}_2}} \right)$$

A_{Me} = พื้นที่ให้กราฟของโปรตอนตำแหน่งเมทิล methyl

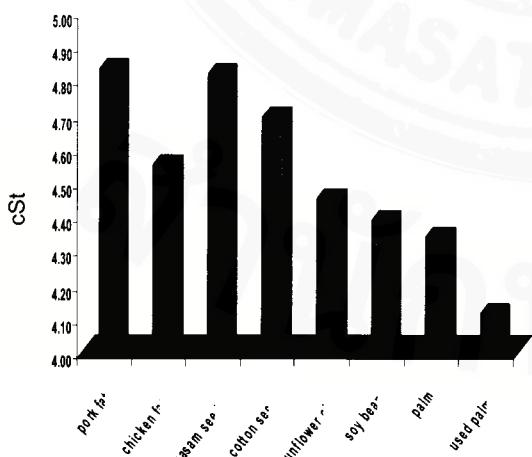
A_{CH_2} = พื้นที่ให้กราฟของโปรตอนตำแหน่งเมทธิลีน methylene

เมื่อแทนค่าที่ได้ลงในสมการดังกล่าวพบว่า น้ำมัน ปาล์มน้ำมันสูงที่สุด (96.25 %) ส่วนน้ำมันหมูและน้ำมันที่ ใช้แล้วมีค่าร้อยละการผลิตค่อนข้างต่ำ ผลการทดลอง ดังกล่าวสอดคล้องกับค่าร้อยละผลผลิต

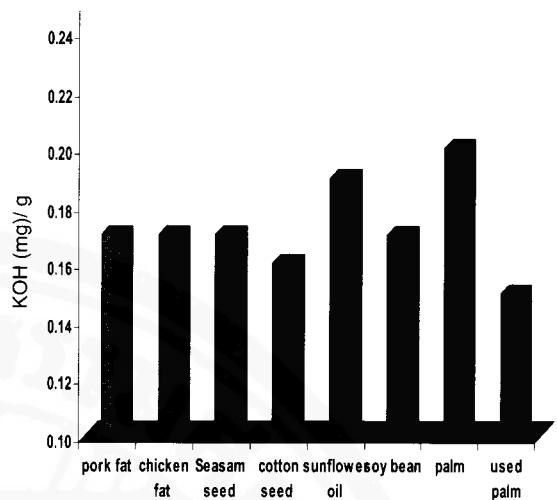
ค่าความหนาแน่นของไข่ไก่โอดีเซลที่เตรียมได้อยู่ในช่วง 0.8772-0.8854 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร แสดงในรูปที่ 3 ซึ่งอยู่ในช่วงค่ามาตรฐานไข่ไก่โอดีเซล (0.8600-0.9000 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร) ผลลัพธ์ดังกล่าวบ่งชี้ว่า ไข่ไก่โอดีเซลที่ได้จากการต้มไข่ไก่ด้วยวิธีการต้มไข่ไก่ในน้ำมันพืชตั้งต้น โดยมีค่าอยู่ในช่วง 4.11-4.83 เซนติสโตก (cSt) ดังในรูปที่ 4 โดยไข่ไก่จะจากน้ำมันหมูมีค่าความหนาแน่นสูงที่สุด อ่อนกว่าไข่ไก่ตามค่าที่ได้อัญญานช่วงมาตรฐานไข่ไก่โอดีเซล (3.50-5.00 cSt) เช่นกัน



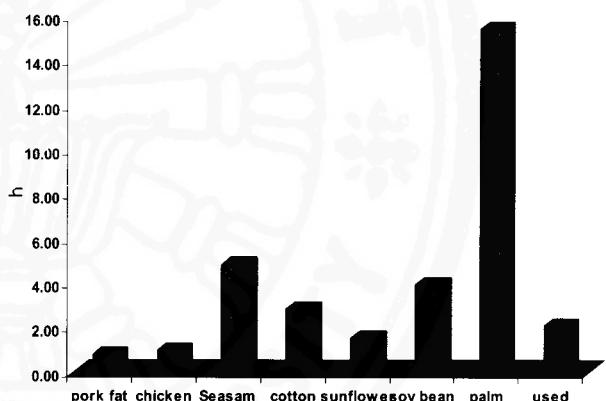
รูปที่ 3 กราฟแสดงค่าความหนาแน่น ของน้ำมันไข่ไก่โอดีเซลชนิดต่างๆ



รูปที่ 4 กราฟแสดงค่าความหนาแน่น ของน้ำมันไข่ไก่โอดีเซลชนิดต่างๆ



รูปที่ 5 กราฟแสดงค่าความเป็นกรด ของน้ำมันไข่ไก่โอดีเซลชนิดต่างๆ



รูปที่ 6 กราฟแสดงค่า Oxidation stability ของน้ำมันไข่ไก่โอดีเซลชนิดต่างๆ

รูปภาพที่ 5 และ 6 แสดงกราฟความสัมพันธ์ระหว่าง ค่าความเป็นกรด ค่าความเสถียรต่อออกซิเจน (Oxidation stability) เปรียบเทียบกับชนิดของน้ำมันไข่ไก่โอดีเซลทุกชนิด ได้ผ่านกระบวนการการล้างให้บริสุทธิ์แล้ว และปรับสภาพให้เป็นกลาง ดังนั้น ค่าความเป็นกรดจึงมีค่าต่ำโดยต่ำกว่า 0.17 มิลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ต่อกิโลกรัมของน้ำมัน (mg KOH/g) (ค่ามาตรฐานต้องต่ำกว่า 0.50 mg KOH/g) สำหรับกรณี เสถียรภาพต่อการเก็บออกซิเดชัน (Oxidation stability) ของไข่ไก่โอดีเซลที่เตรียมได้

มีค่าต่ำ ยกเว้นกรณีน้ำมันใบโอดีเซลที่เตรียมจากน้ำมันปาล์ม ทั้งนี้เนื่องจากในน้ำมันปาล์มดิบจะมีสารแอนต์ออกซิเดนซ์ อยู่จึงทำให้น้ำมันปาล์มใบโอดีเซลมีความสามารถในการทนต่อสภาวะอุกออกซิไซด์ได้ดี แต่มื่อน้ำมันปาล์มผ่านกระบวนการผลิตและการให้ความร้อนจากการหยอดอาหาร จะทำให้สารดังกล่าวสลายตัวแล้วจะส่งผลให้มีอนามาพลิตใบโอดีเซลจะไม่สามารถทนต่อสภาวะอุกออกซิไซด์ได้ รวมทั้งยังแสดงให้เห็นว่าใบโอดีเซลที่ได้ไม่สามารถเก็บได้นาน เพราะจะเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน สำหรับแนวทางแก้ไขน้ำมันใบโอดีเซลที่มีค่าเสถียรภาพต่ำออกซิเจนต่ำ สามารถทำได้โดยการเติมสารแอนต์ออกซิเดนซ์ [7] เพื่อให้สามารถเก็บได้นานขึ้น

5. สรุปผลการทดลอง

น้ำมันใบโอดีเซล (เมธิลเอสเทอร์) ที่เตรียมจากปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชชนิดต่างๆ และไขมันจากสัตว์กับเมทานอลโดยมีโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อวิเคราะห์สมบัติแล้วพบว่า ร้อยละผลผลิตของใบโอดีเซลที่ได้ออยู่ในช่วง 73-87 โดยน้ำมันใบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดฝ้ายให้ร้อยละผลผลิตสูงสุด และน้ำมันปาล์มใช้แล้วให้ร้อยละผลผลิตต่ำสุด เปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันใบโอดีเซลจากปาล์มให้ค่าปอร์เซ็นต์เมทิลเอสเทอร์สูงสุดและมีค่าเสถียรภาพต่อมากกว่าออกซิเดชันสูงที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันชนิดอื่นๆ ค่าความเสถียรต่อการออกซิเดชันค่อนข้างต่ำ ของน้ำมันที่ได้น้ำมันที่ได้น้ำมันที่ได้โดยการเติมสารแอนต์ออกซิเดนซ์น้ำมันใบโอดีเซลทุกชนิดมีค่าความหนาแน่นค่าความหนืด และค่าความเป็นกรดออยู่ในช่วงมาตรฐานจากข้อมูลเบื้องต้นเหล่านี้แสดงให้เห็นว่าน้ำมันทั้ง 8 ชนิดที่นำมาศึกษามีศักยภาพในการนำมามผลิตใบโอดีเซลที่ได้มาตรฐาน ตามสภาวะที่ใช้ในการศึกษา ขณะที่ น้ำมันปาล์มใบโอดีเซลจะให้ค่าร้อยละของการเกิดเมธิลเอสเทอร์ และค่าสภาวะการทนต่อออกซิเดชันสูง รวมทั้งมีค่าความหนืดต่ำจึงหมายว่าจะนำมาศึกษาพัฒนาต่อ

6. เอกสารอ้างอิง

- [1] Zandersons, J., Gravitis, J., Kokorevics, A., Zhurinsh, A., Bikovens, O., Tardenaka, A., and Spince, B., Studies of Brazilian Sugarcane Bagasse Carbonization Process and Products Properties, Biomass and Bioenergy, Vol. 17, pp. 209-219, 1999.
- [2] Imahara,H.,Minami,E.,andSaka,S., Thermodynamic and Study on Cloud Point of Biodiesel with Its Fatty Acid Composition, Fuel, Vol. 85, pp. 1666-1670, 2006.
- [3] Akers, S.M., Conkle, J.L., Thomas, W.S.N., and Rider, K.B., Determination of the Heat of Combustion of Biodiesel Using Bomb Calorimetry, J. Chem. Educ., Vol.83, pp. 260-262, 2006.
- [4] Meher,L.C., Vidya Sagar, D., Naik, S. N., Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification-a review, Renewable and Sustainable Energy Reviews. Vol. 10, pp. 248-268, 2006.
- [5] Meher, L.C., Dharmagadda, S.S., Naika, S.N., Optimization of Alkali-catalyzed Transesterification of Pongamia pinnata Oil for Production of Biodiesel, Vol. 97, pp. 1392-1397, 2006.
- [6] Fernando, S., Karra, P., Hernandez, R., Jha, S. K., Effect of Incompletely Convected Soybean Oil on Biodiesel Quality .. Energy, Vol.32, pp. 844-851, 2007.
- [7] Shibasaki-Kitkawa, N., Honda, H., Kurabayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., Yonemoto, T., Biodiesel Production Using Anionic Ion-exchange Resin as Heterogeneous Catalyst. Bioresource Technology, Vol. 98, pp. 416- 421, 2007.