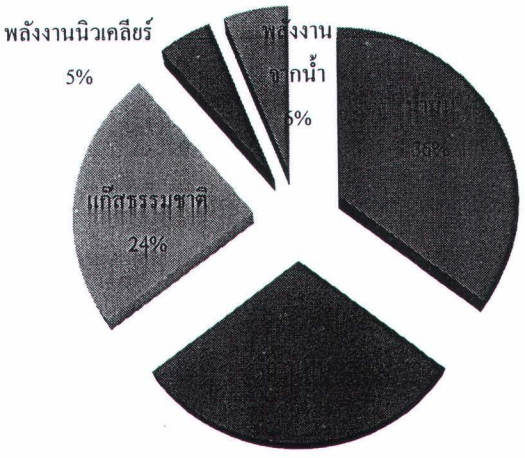
บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ในปี ค.ศ. 2008 ที่ผ่านมาทั้งโลกได้มีการใช้พลังงานไปประมาณ 11,295 ล้านตันน้ำมันดิบ ประกอบไปด้วยพลังงานจากเชื้อเพลิงฟอสซิลถึง 88% ซึ่งแบ่งเป็นน้ำมัน 35% ถ่านหิน 29% และแก๊สธรรมชาติ 24% ส่วนที่เหลืออยู่อีก 12% เป็นพลังงานจากนิวเคลียร์ 5% และพลังงานจากน้ำ 6% ดังรูปที่ 1.1



รูปที่ 1.1 ภาพรวมการใช้พลังงานของโลกในปี ค.ศ. 2008

ดังนั้นการใช้พลังงานส่วนใหญ่ที่ได้มาจากเชื้อเพลิงฟอสซิลนั้น ทำให้เกิดการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้นสู่ชั้นบรรยากาศมากขึ้น และจากสัดส่วนที่แสดงข้างต้นพบว่าน้ำมันได้ถูกใช้ไปในปริมาณมากที่สุดเมื่อวิกฤตน้ำมันของโลกมีมากขึ้นเป็นลำดับ ราคาน้ำมันดิบสูงมากเป็นประวัติการณ์และไม่มีทีท่าว่าจะลดลง เนื่องจากมีการคาดการณ์ว่าน้ำมันกำลังจะหมดลงในอนาคตอันใกล้นี้ และที่สำคัญคือปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมที่มีเพิ่มมากขึ้นส่งผลกระทบให้เกิดต่อภาวะโลกร้อน ปัญหาต่างๆ เหล่านี้ทำให้มีการมองหาพลังงานทางเลือก ซึ่งน้ำมันไบโอดีเซลเป็นน้ำมันทางเลือกใหม่ที่ผลิตจากพืชหรือไขมันสัตว์ โดยน้ำมันชนิดนี้เมื่อนำมาใช้กับเครื่องยนต์ พบว่ามีคุณสมบัติในการเผาไหม้ได้ดีไม่ต่างจากน้ำมันจากปิโตรเลียมนอกจากนั้นพบว่ามีข้อดีกว่าหลายอย่าง คือ มีการเผาไหม้ที่สะอาดกว่าไอเสียมีคุณภาพที่ดีกว่าเพราะออกซิเจนในไบโอดีเซลทำให้มีการสันดาปที่สมบูรณ์กว่า

น้ำมันดีเซลปกติจึงมีปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนน้อยกว่า และเนื่องจากไม่มีกำมะถันในไบโอดีเซล จึงไม่มีปัญหาสารซัลเฟตอีกทั้งยังมีเขม่าคาร์บอนน้อยไม่ทำให้เกิดการอุดตันของระบบไอเสียง่ายช่วยยืดอายุการใช้งานได้เป็นอย่างดีดังนั้นงานวิจัยนี้จึงต้องการจะลดปริมาณการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล โดยไม่สร้างปัญหาให้กับสิ่งแวดล้อมและเลือกใช้วัตถุดิบที่ไม่มีผลกระทบต่อพืชที่ใช้เป็นแหล่งบริโภคของมนุษย์ โดยเลือกใช้น้ำมันจากพืชที่ไม่สามารถนำมาบริโภคได้ซึ่งจะใช้ทดแทนในอุตสาหกรรมและการขนส่งได้เป็นอย่างมาก

การผลิตไบโอดีเซลมีอยู่หลายวิธีดังต่อไปนี้ เช่น Base-catalyzed Transesterification, Acid-catalyzed Esterification, Enzyme Catalyzed Transesterification และ Non-catalytic Transesterification ซึ่งในแต่ละกระบวนการจะมีข้อดีและข้อเสียแตกต่างกันออกไปดังแสดงในตารางที่ 1.1

ตารางที่ 1.1 ตารางเปรียบเทียบกระบวนการผลิตไบโอดีเซล [1]

กระบวนการผลิต	Homogeneous catalytic process	Heterogeneous catalytic process	Enzymatic process	SCM process
Catalyst	Alkali or acid	Metal oxide or carbonate	Immobilized lipase	None
Pressure (MPa)	0.1	0.1-5	0.1	> 8.09
Temperature (°C)	30-65	30-200	35-40	>239.4
Reaction time (Hr)	0.5-4	0.5-3	1-8	120-242 s
Yield	Normal to high	Normal	Low to high	High
Removal for purification	Methanol, catalyst, saponified product	Methanol , ethanol	Methanol or methyl acetate	Methanol
Waste	Waste water	None	None	None
Glycerin purity	Low	Low to normal	Normal or triacetylglycerol	High
Free fatty acid	Saponified product	Methyl esters	By product, methyl esters	Methyl esters

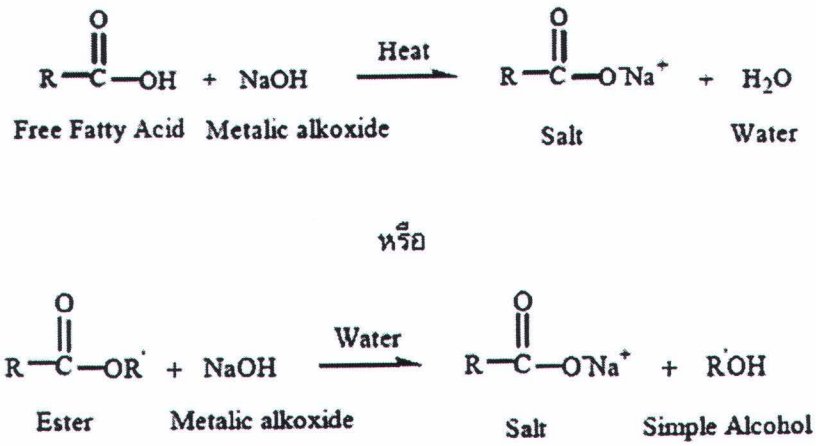
จากตารางจะเห็นได้ว่าวิธีการผลิตในแต่ละกระบวนการจะมีข้อดีและข้อเสียต่างกันซึ่งวิธีที่น่าสนใจและนำมาพัฒนาต่อในการผลิตเชิงพาณิชย์ คือ Supercritical methanol process (SCM) ซึ่งในกระบวนการจะทำปฏิกิริยา Transesterification ที่อุณหภูมิและความดันสูง พบว่าสามารถเกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็วและมีผลิตผลของไบโอดีเซลเกิดขึ้นสูงอีกทั้งยังไม่มีของเสียเช่น กลีเซอรีนและน้ำเสีย เหลือจากปฏิกิริยา ในปัจจุบันมีการศึกษาถึงพืชน้ำมันเพื่อนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซล (Biodiesel) ซึ่งเป็นน้ำมันที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลแต่ทำจากพืชหรือไขมันสัตว์ประเทศไทยสามารถปลูกพืชน้ำมันได้หลายชนิด เช่น ปาล์ม ถั่วเหลือง มะพร้าว ถั่วลิสงสบู่ดำ ละหุ่ง อย่างไรก็ตามในการผลิตระดับอุตสาหกรรมมักประสบปัญหาต่างๆ เช่นปัญหาราคาวัตถุดิบ ปัญหาการเลือกพืชน้ำมันใดมาผลิต ปัญหาความเพียงพอของวัตถุดิบ จึงต้องมีการศึกษาถึงความเหมาะสมของพืชน้ำมันชนิดต่างๆ โดยปัญหาหลักในการผลิตไบโอดีเซล คือ ราคาวัตถุดิบในประเทศไทยส่วนใหญ่ที่นำมาใช้ผลิตน้ำมันไบโอดีเซลนั้นมีราคาสูง ซึ่งราคาของต้นทุนวัตถุดิบเพียงอย่างเดียวมีผลต่อราคาของไบโอดีเซลถึง 60% ดังนั้นจึงต้องเลือกวัตถุดิบที่มีต้นทุนของราคาที่ต่ำลง จะทำให้ราคาของไบโอดีเซลสามารถแข่งขันกับราคาน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากปิโตรเลียมได้ นอกจากนั้นพืชน้ำมันส่วนใหญ่ในประเทศไทยในปัจจุบันยังเป็นพืชน้ำมันที่ใช้ในการบริโภคซึ่งในอนาคตเมื่ออุตสาหกรรมไบโอดีเซลขยายตัวอาจจะทำให้พืชที่ใช้ในการบริโภคขาดตลาดและมีราคาสูงขึ้นได้ ดังนั้นเมื่อมองในระยะยาวแล้วควรจะแก้ปัญหาด้วยการเลือกใช้พืชน้ำมันที่ไม่สามารถบริโภคได้มาเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล คณะวิจัยจึงได้สนใจสบู่ดำซึ่งเป็นพืชน้ำมันที่ไม่สามารถบริโภคได้ และในระยะยาวสบู่ดำอาจจะมีโอกาสถูกพัฒนาเป็นพืชน้ำมันเพื่อนำมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงซึ่งอาจจะมีโอกาสทำให้ต้นทุนของวัตถุดิบต่ำลงอีกด้วย

สบู่ดำเป็นไม้พุ่มยืนต้นขนาดกลาง ความสูง 2-7 เมตรอายุยืนไม่น้อยกว่า 20 ปี ลำต้นและยอดคล้ายละหุ่ง แต่ไม่มีขนลำต้นเกลี้ยงเกลาใช้มือหักได้ง่ายเพราะเนื้อไม้ไม่มีแก่นใบหยักคล้ายใบละหุ่งแต่หยักตื้นกว่า มี 4 หยักเมล็ดสบู่ดำเมื่อแก่แล้วจะมีสีดำขนาดเล็กกว่าเมล็ดละหุ่งพันธุ์ลายขาวดำเล็กน้อย สีตรงปลายเมล็ดมีจุดสีขาวเล็กๆ ติดอยู่ ความยาวประมาณ 1.7–1.9 เซนติเมตร หนาประมาณ 0.8–0.9 เซนติเมตร น้ำหนัก 100 เมล็ด ประมาณ 69.8 กรัมซึ่งการประมาณคร่าวๆ พบว่าสบู่ดำ 4 กิโลกรัมจะหีบน้ำมันสบู่ดำได้ 1 ลิตร คิดเป็น 25–30% ของเมล็ดสบู่ดำจึงเป็นพืชที่น่าให้ความสนใจเป็นอย่างยิ่งในสภาวะที่ราคาน้ำมันดีเซลมีราคาสูงอย่างในปัจจุบัน สมบัติของน้ำมันสบู่ดำที่หีบได้จะมีค่าดังตารางที่ 1.2

ตารางที่ 1.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสบู่ดำ และน้ำมันพืชชนิดอื่นๆ [2]

Type of oil	Density (g/cm^3)	Flash point (°C)	Kinematic viscosity (cst, at 40 °C)	Acid value (mg KOH/g)	Heating value (MJ/kg)
Jatropha	0.92	225	28.4	28	38.5
Soybean	0.91	254	32.9	0.2	39.6
Palm	0.90	271	22.72	3	39.8
Corn	0.91	277	34.9	-	39.5
Cooking oil	0.90	-	44.7	2.5	-

จากตารางจะเห็นได้ว่าค่าความเป็นกรด (Acid value) ของสบู่ดำนั้นมีค่า 20-28 ซึ่งเป็นค่าที่ค่อนข้างสูง อาจมีสาเหตุมาจากในเมล็ดสบู่ดำ มีเอนไซม์เฉพาะที่สามารถเปลี่ยนกลีเซอไรด์ให้กลายเป็นกรดอิสระได้รวดเร็วนอกจากนั้นไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันเจอกับความชื้นจึงเกิดปฏิกิริยา Hydrolysis กลายเป็นกรดไขมันอิสระ วิธีการแก้ปัญหาคือหลังจากหีบน้ำมันออกมาแล้วผ่านการทำให้สะอาดต้องนำมาทำปฏิกิริยาทันทีโดยพบว่าวิธีนี้ช่วยให้ FFA ของน้ำมันสบู่ดำมีค่าไม่เกิน 3% หรือถ้าสามารถหาวิธีการยับยั้งการทำงานของเอนไซม์ในน้ำมันได้ก็จะสามารถลดปัญหาเรื่องค่า Acid Value ที่สูงหลังจากหีบน้ำมันออกมาแต่ในกระบวนการอุตสาหกรรมกระบวนการนี้จะเป็นไปได้ยากเนื่องจากต้องผ่านขั้นตอนของการลำเลียงขนส่งจึงทำให้มีปัญหาค่าความเป็นกรดของน้ำมันดิบมีค่าสูง เมื่อนำไปผลิตด้วยวิธี Transesterification โดยใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงและเกิดสบู่ ($R_1 - COONa$) ขึ้นมาได้ดังปฏิกิริยาที่แสดงไว้ในรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 ปฏิกิริยาการเกิดสบู่จากกรดไขมัน

จากปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นทำให้เกิดของเสียที่ไม่สามารถนำมาใช้ประโยชน์ ไม่คุ้มค่าต่อการผลิต นอกจากนั้นยังมีวิธีการผลิตด้วยวิธีใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ในการเกิดปฏิกิริยานั้นต้องใช้เวลาในการผลิตนาน อีกทั้งยังมีของเสียออกมาจากปฏิกิริยามาก เช่น กลีเซอรีนที่ไม่มีความบริสุทธิ์สูงซึ่งนำไปกำจัดได้ยาก หรือถ้านำไปทำให้บริสุทธิ์อาจจะเป็นการเพิ่มค่าใช้จ่ายที่สูง นอกจากนั้นไบโอดีเซลที่ผลิตออกมาได้ยังต้องผ่านกระบวนการทำให้สะอาดด้วยการล้างน้ำเพื่อเอากรดและตัวเร่งปฏิกิริยาตกค้างออก ทำให้มีน้ำเสียเพิ่มขึ้นอีกมากและเป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม ด้วยปัญหาเหล่านี้จึงเป็นจุดเริ่มต้นในการศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยสภาวะเหนือจุดวิกฤต (Supercritical) โดยปราศจากตัวเร่งปฏิกิริยาทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงเหนือจุดวิกฤตของแอลกอฮอล์ที่อุณหภูมิมากกว่า 239.2 °C และที่ความดันมากกว่า 8.1 MPa จะได้ไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์สูง เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์ภายในเวลา 3-15 นาที และไม่ต้องใช้น้ำมาล้างหลังเกิดปฏิกิริยาทำให้ไม่มีน้ำเสียเกิดขึ้น อีกทั้งกลีเซอรีนที่ได้ยังมีความบริสุทธิ์มากกว่ากระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธีการอื่นๆ การผลิตไบโอดีเซลด้วย Supercritical นี้สามารถใช้สารได้หลายชนิด โดยแต่ละชนิดส่งผลต่ออุณหภูมิที่เริ่มใช้ในการเกิดปฏิกิริยาดังตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 อุณหภูมิและความดันเหนือจุดวิกฤตของแอลกอฮอล์แต่ละชนิด [3]

Alcohol	Critical temperature		Critical Pressure (MPa)	ราคา (บาท/ลิตร) (ปี 2553)
	K	°C		
Methanol	512.2	239.2	8.1	8-12
Ethanol	516.2	243.2	6.4	18-20

จากตารางจะเห็นได้ว่าเมทานอลมีราคาที่ต่ำจึงเป็นที่สารที่เหมาะสมที่สุดในการนำมาทำปฏิกิริยา นอกจากนั้นอาจเลือกเอทานอลมาเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยาได้อีกชนิดหนึ่งเนื่องจากเอทานอลมีความเป็นพิษต่ำกว่าเมทานอลมาก และในอนาคตคาดการณ์ว่าราคาของเอทานอลและเมทานอลไม่แตกต่างกันมากนัก

1.2 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำด้วยวิธี Supercritical alcohol
2. เพื่อศึกษาสภาวะเหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยา เช่น อัตราส่วนของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ อุณหภูมิ ความดันและเวลาในการเกิดปฏิกิริยา
3. เปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธี Supercritical alcohol และวิธี Transesterification ที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ใช้น้ำมันสบู่ดำดิบที่ได้จากการหีบเป็นวัตถุดิบในการทดลอง
2. วิเคราะห์หาองค์ประกอบของน้ำมันสบู่ดำด้วยเทคนิค gas chromatography และศึกษาสมบัติทางกายภาพอื่นๆ
3. ใช้เมทานอลที่มีความบริสุทธิ์มากกว่า 85% เป็นแอลกอฮอล์ในการทำปฏิกิริยา

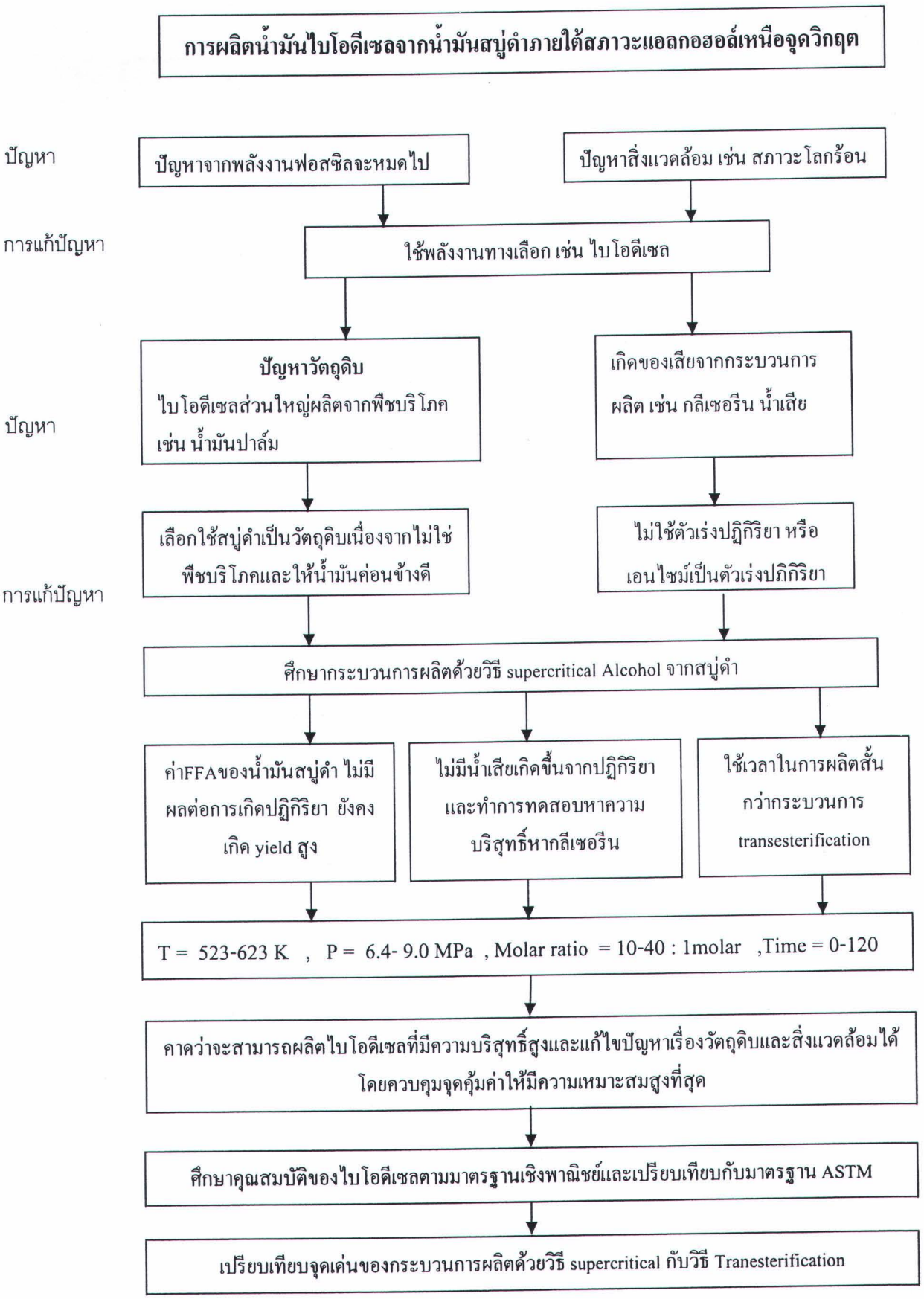
4. ผลิตไบโอดีเซลภายใต้สภาวะแอลกอฮอล์เหนือจุดวิกฤตโดยอุณหภูมิวิกฤตของแอลกอฮอล์อยู่ที่ 250 °C - 350°C (523K-623K) ความดันวิกฤตของแอลกอฮอล์อยู่ที่ 6-10 MPa ควบคุมเวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 0-2 ชั่วโมง และเปลี่ยนอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันสบู่ดำ ที่ 30-60 : 1 molar
5. เปรียบเทียบสมบัติน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้กับมาตรฐานไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์และมาตรฐาน ASTM

1.4 แนวทางดำเนินงานวิจัย

1. ศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับวิธีการสกัดน้ำมันจากพืช
2. ศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธี transerterification และ supercritical
3. ออกแบบและดำเนินงานวิจัยการผลิตไบโอดีเซลด้วยกระบวนการ supercritical alcohol
4. ดำเนินผลการทดลองและวิเคราะห์ผลการทดลองหาสภาวะและความคุ้มค่าที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาด้วยกระบวนการ supercritical method
5. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของไบโอดีเซลที่ผลิตได้จากวิธี supercritical
6. เปรียบเทียบข้อดีข้อเสียของกระบวนการผลิต supercritical alcohol กับวิธี transesterification ที่ใช้ด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
7. นำไบโอดีเซลที่ผลิตได้มาเปรียบเทียบกับมาตรฐานไบโอดีเซลเชิงพาณิชย์
8. สรุปและวิเคราะห์ผลการทดลอง

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถผลิตไบโอดีเซลด้วยวิธี supercritical alcohol โดยมี Yield สูงสุด และใช้เวลาน้อยลงโดยคาดว่าสามารถลดของเสียจากกระบวนการผลิตได้ เช่น น้ำเสียและกลีเซอรีน
2. สามารถผลิตไบโอดีเซลจากวัตถุดิบที่มี FFA สูงๆ ได้ (FFA มากกว่า 5%)
3. น้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้คาดว่าจะมีมาตรฐานใกล้เคียงกับมาตรฐานเชิงพาณิชย์



รูปที่ 1.3 แผนภูมิแสดงการออกแบบงานวิจัย