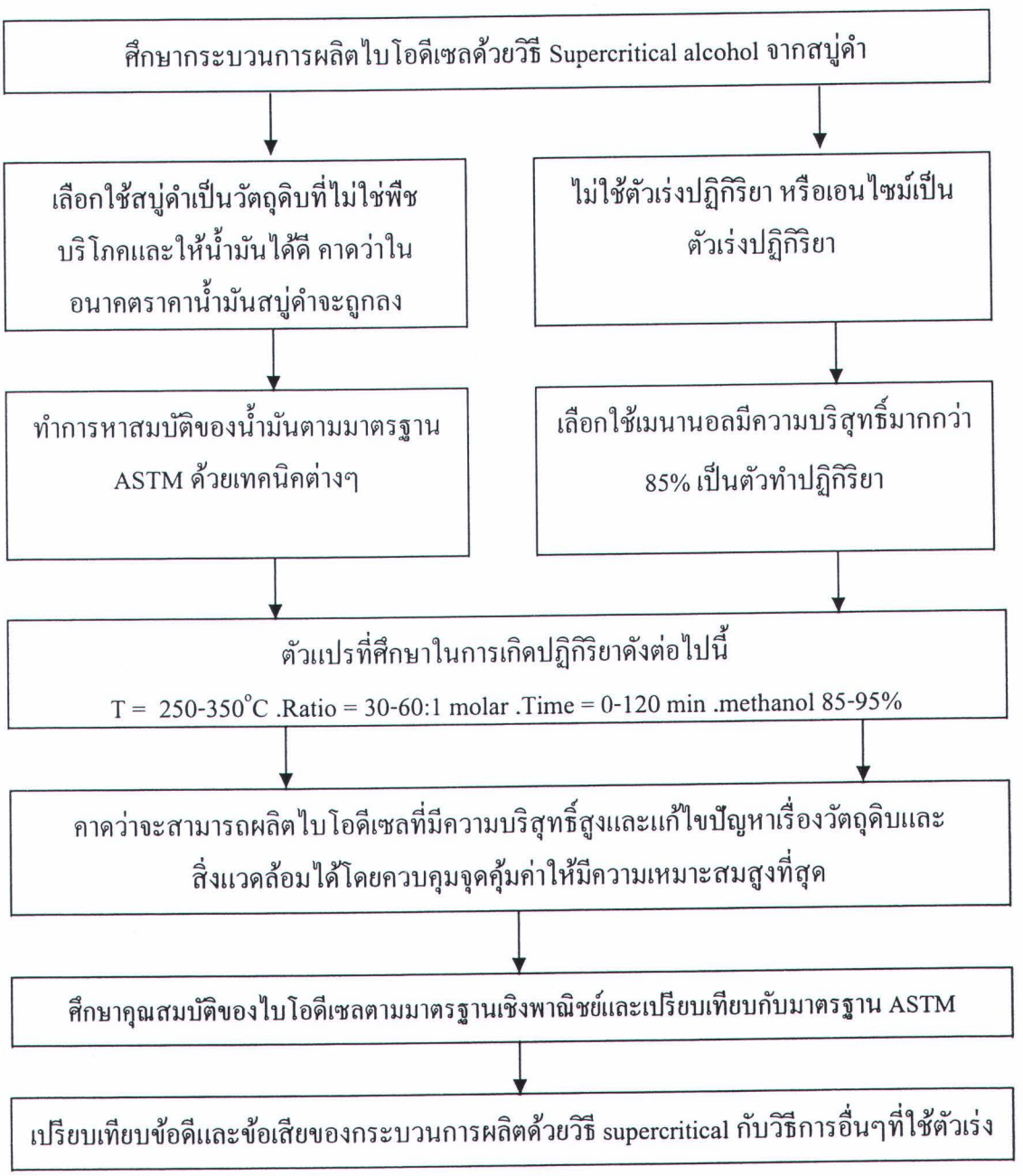
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย

งานวิจัยนี้เป็นการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันสบู่ดำภายใต้เอทานอลเหนือจุดวิกฤตที่สภาวะต่างๆ เช่นสัดส่วนโมลของน้ำมันต่อเมทานอลแตกต่างกัน และที่ช่วงอุณหภูมิในช่วงเหนือจุดวิกฤตของเมทานอลที่ 250 - 350 °C และทำปฏิกิริยาในความดันสูงถึง 8.0-15.0 MPa (1 Mpa = 10 Bars) ณ เวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆกันโดยมีขั้นตอนดังแผนภาพที่ 3.1



รูปที่ 3.1 ขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

3.1 วัสดุ

3.1.1 วัตถุดิบ

วัตถุดิบที่ใช้ในการทดลองคือ น้ำมันสบู่ดำที่ได้จากการหีบเมล็ดสบู่ดำจากสหกรณ์การค้ามาหีบน้ำมันสูบดำ (บริษัทน้ำมันสบู่ดำไทย จำกัด) จากนั้นนำมากรองกากและตะกอนออกและบรรจุเก็บไว้ในขวดพลาสติกขนาด 50 ลิตร เก็บรักษาไว้ที่อุณหภูมิห้องและในที่มืดเพื่อรักษาสมบัติของน้ำมันสบู่ดำไม่ให้มีค่าความเป็นกรดสูงขึ้น

3.1.2 สารเคมี

3.1.2.1 เมทานอลความบริสุทธิ์99% ของบริษัท LABSCAN จำกัด

หมายเหตุ: สารเคมีที่ใช้เป็นเกรดทางการค้า

3.1.3 อุปกรณ์

3.1.3.1 เครื่องบีบแบบไฮโดรลิก

3.1.3.2 เตาปฏิกรณ์ทนอุณหภูมิและความดันสูง ขนาด 250mlmodel 4848

3.1.3.3 เครื่องชั่งสารละเอียด2 ตำแหน่ง รุ่น PB602-5 ของบริษัท Mettler-Toledo จำกัด

3.1.3.4 เครื่องGas chromatography รุ่น GC2010 ของบริษัท BUCHI จำกัด

3.1.3.5 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณน้ำของบริษัทMethrom จำกัด

3.1.3.6 เครื่องวัดความหนืด

3.1.3.7 เครื่องระเหยและเครื่องทำน้ำเย็นของบริษัทBUCHI จำกัด

3.1.3.8 เครื่องวิเคราะห์เสถียรภาพการเกิดออกซิเดชั่น ของบริษัท Methrom จำกัด

3.1.3.9 เครื่องวัดความเป็นกรด ของบริษัท Mettler จำกัด

3.1.3.10 เครื่องHigh performance liquid chromatography (HPLC)

3.1.3.11 เครื่องแก้วและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองประกอบด้วย

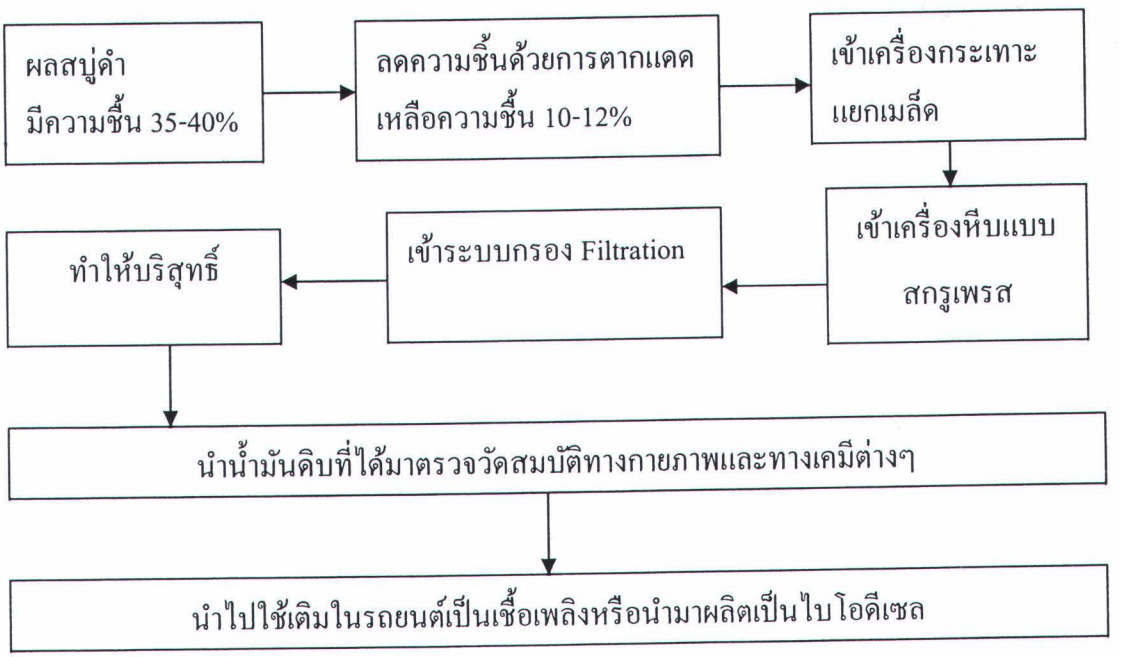
- กรวยแยก
- บีกเกอร์ (Beaker)
- ปิเปต (Pipet)
- กระบอกตวง (Measuring cylinder)

- กรวยแก้ว (Funnel)

- บิวเรต (Buret)

3.2 การสกัดน้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ

การสกัดน้ำมันสบู่ดำหลังจากเก็บเกี่ยวผลิตผลมาแล้วเมล็ดสบู่ดำจะมีความชื้นอยู่ 35-40% ซึ่งสามารถลดความชื้นได้ด้วยการตากแดดหรือนำไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 80 °C หลังลดความชื้นจะเหลือประมาณ 10-12% ก่อนที่จะนำไปเข้าเครื่องกระเทาะแยกเมล็ดเพื่อเอาไปหีบเอาน้ำมันออกมาทำได้ดังรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการสกัดน้ำมันจากสบู่ดำ

3.3 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

3.3.1 ตรวจสอบค่าความเป็นกรดของน้ำมันสบู่ดำดิบหลังจากหีบออกมาด้วยเครื่องวิเคราะห์ความเป็นกรด

อ้างอิงวิธีการทดสอบ EN 14104:2003 และ A.O.C.S Official Method d 3a-63

เตรียมน้ำมันพืชโดยชั่งน้ำหนักตามตารางที่ 3.1 จากนั้นเติมสารละลายโทลูอีนกับ 2-โพรพานอลความบริสุทธิ์ 99% ในอัตราส่วน 1:1 โดยปริมาตร 100 มิลลิลิตรจากนั้นใส่เข้าเครื่องจะทำการไตเตรดและคำนวณค่าความเป็นกรดตามสมการที่ 3.1

$$AV = \frac{56.1 \times c \times V}{m} \qquad (3.1)$$

Av = ค่าความเป็นกรด (mg.KOH/gน้ำมัน)

c = ความเข้มข้นของ (KOH mol/l)

V = ปริมาตรสารละลายมาตรฐานในการไตรเตรด (ml)

สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ห้องสมุดงานวิจัย

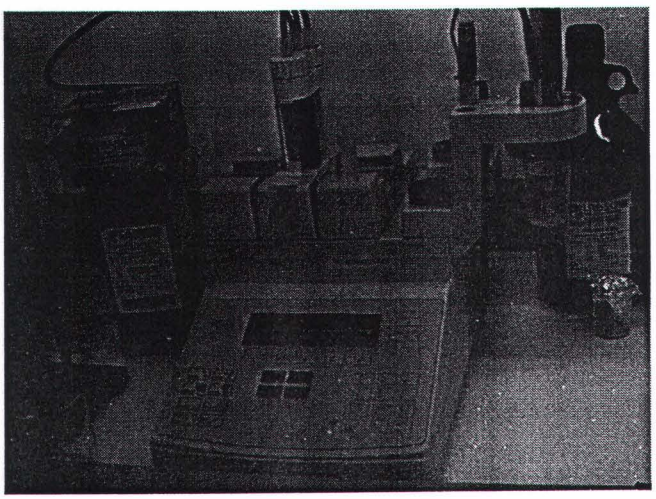
ตารางที่ 3.1 น้ำหนักของน้ำมันพืชเพื่อใช้ในการไตรเตรด

ค่าของกรด	น้ำหนักน้ำมันพืช (±10%) กรัม	ความละเอียดในการชั่ง±กรัม
0-1	20	0.05
1-4	10	0.02
4-15	2.5	0.01
15-75	0.5	0.001
มากกว่า 75	0.1	0.0002

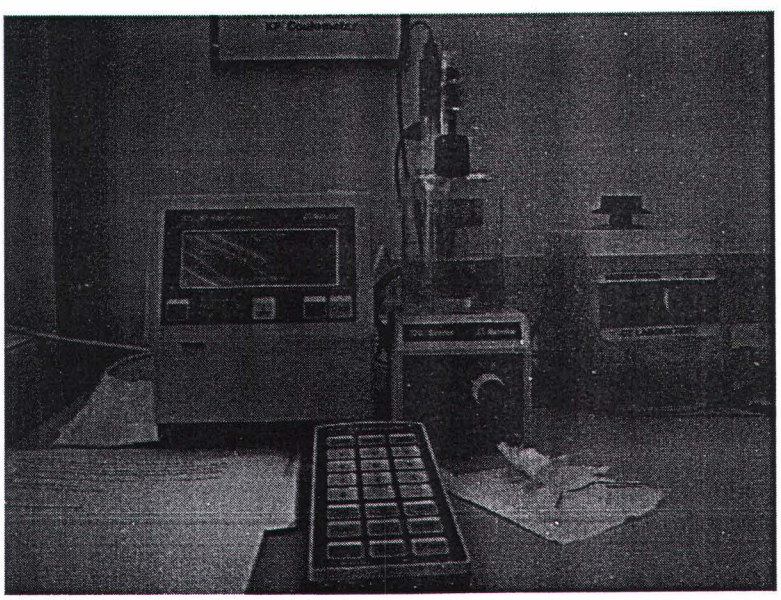
*รายงานผลค่าความเป็นกรดเป็นทศนิยม 2 ตำแหน่ง

3.3.2 การวัดปริมาณน้ำในน้ำมันสบู่ดำดิบ

อ้างอิงวิธีทดสอบด้วยมาตรฐาน EN ISO 12937 เปิดเครื่องวัดปริมาณน้ำและรอให้ค่า drift $\leq$20µg/min ตามรูปที่ 3.4 ชั่งน้ำหนักน้ำมัน ใช้หลอดฉีดยาขนาด 5 ml ดูดน้ำมันมาประมาณ 1 ml จากนั้นหงายหลอดฉีดยาขึ้นค่อยๆ ดันฟองอากาศให้น้ำมันเหลือแค่ 0.5 ml ชั่งน้ำหนักหลอดแล้ว tare เครื่องชั่งไว้ จากนั้นกด Start ที่แป้นพิมพ์แล้วฉีดสารเข้าไปในบีกเกอร์ของเครื่อง โดยพยายามไม่ให้น้ำมันโดนผนังและข้างขวด หลังจากฉีดหมดเอาหลอดฉีดยาไปชั่งน้ำหนัก จะได้น้ำหนักสารจากนั้นกรอกน้ำหนักที่เครื่อง ผลที่ได้จะปรากฏเป็น % wt กับ ppm



รูปที่ 3.3 เครื่องวิเคราะห์ความเป็นกรด



รูปที่ 3.4 เครื่องวิเคราะห์ปริมาณน้ำ KF Coulometer

3.3.3 การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยไม่มีตัวเร่งในปฏิกิริยาในสภาวะที่เมทานอลอยู่เหนือจุดวิกฤต

3.3.3.1 หาอัตราส่วนระหว่างแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันที่ส่งผลต่อปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล

1. เตรียมเมทานอลต่อน้ำมันสบู่ดำที่อัตราส่วน 30 โมลต่อ 1 โมล โดยวิธีการเตรียมให้คำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันสบู่ดำแล้วชั่งออกมาเป็นน้ำหนัก

2. ใส่สารที่เตรียมไว้ลงไปในเตาปฏิกรณ์โดยควบคุมอุณหภูมิของเตาไว้เหนือจุดวิกฤตของเมทานอล คือ ที่อุณหภูมิ 300 °C เป็นเวลา 30 60 และ 120 นาทีเพื่อดูผลของเวลาที่ทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์
3. นำไบโอดีเซลที่ผลิตออกมาได้ไปตรวจด้วย HPLC เพื่อตรวจดูค่า%เมทิลเอสเทอร์ในน้ำมันไบโอดีเซล (%FAMEs) ที่เกิดขึ้น
4. ทำซ้ำข้อ 1 - 3 โดยเปลี่ยนอัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 40:1, 50:1 และ 60:1
5. นำข้อมูลที่ได้มา plot กราฟเพื่อหาอัตราส่วนของน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ที่ดีที่สุดที่ทำให้เกิดไบโอดีเซลและ FAMEs ได้มากและคุ้มค่าที่สุด

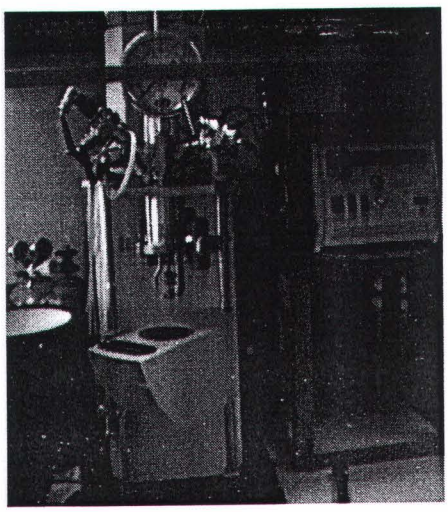
3.3.3.2 หาอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซล

1. เตรียมเมทานอลและน้ำมันที่อัตราส่วนที่ดีที่สุดที่หาได้จากการทดลองที่ 3.3.3.1
2. ใส่สารที่เตรียมไว้ลงไปในเตาปฏิกรณ์โดยควบคุมอุณหภูมิของเตาไว้เหนือจุดวิกฤตของเมทานอล คือ ที่อุณหภูมิ 250°C เป็นเวลา 60 นาที
3. นำไบโอดีเซลที่ผลิตออกมาได้ไปตรวจด้วย HPLC เพื่อตรวจดูค่า FAMEs ที่เกิดขึ้น
4. ทำซ้ำข้อ 1 - 3 โดยเปลี่ยนอุณหภูมิของเตาปฏิกิริยาให้เพิ่มขึ้นทีละ 50°C ตั้งแต่ 250°C จนถึง 350 °C
5. นำข้อมูลที่ได้มา Plot กราฟเพื่อหาอุณหภูมิที่ดีที่สุดที่ทำให้เกิดไบโอดีเซลได้คุ้มค่ามากที่สุด

3.3.3.3 หาผลของน้ำที่อยู่ในแอลกอฮอล์ต่อปฏิกิริยาเมื่อใช้เมทานอลที่ความบริสุทธิ์แตกต่างกัน

1. เตรียมเมทานอลและน้ำมันที่อัตราส่วนที่ดีที่สุดที่หาได้จากการทดลองที่ 3.3.3.1
2. ใส่สารที่เตรียมไว้ลงไปในเตาปฏิกรณ์โดยควบคุมอุณหภูมิของเตาไว้เหนือจุดวิกฤตของเมทานอลไว้ที่อุณหภูมิที่หาได้จากการทดลองที่ 3.3.3.2
3. นำไบโอดีเซลที่ผลิตออกมาได้ไปตรวจด้วย HPLC เพื่อตรวจดูค่า FAMEs ที่เกิดขึ้น
4. ทำซ้ำข้อ 1 - 3 โดยเปลี่ยนมาใช้เมทานอลที่ความบริสุทธิ์ 85% 90% และ 95%
5. นำข้อมูลที่ได้มา plot กราฟเพื่อศึกษาผลกระทบที่เกิดขึ้นต่อปฏิกิริยาเมื่อใช้เมทานอลที่ความบริสุทธิ์น้อยลง

หมายเหตุ เมทานอลที่ไม่บริสุทธิ์จะมีแต่ส่วนผสมของน้ำกลั่นกับแอลกอฮอล์เท่านั้น โดยทำการเตรียมจาก เมทานอลที่มีความบริสุทธิ์ 99.9% ผสมกับน้ำกลั่นอีก 15% จะได้เมทานอลความบริสุทธิ์ 85%v/v



รูปที่ 3.5 เตาปฏิกรณ์ขนาด 250 ml รุ่น 4848

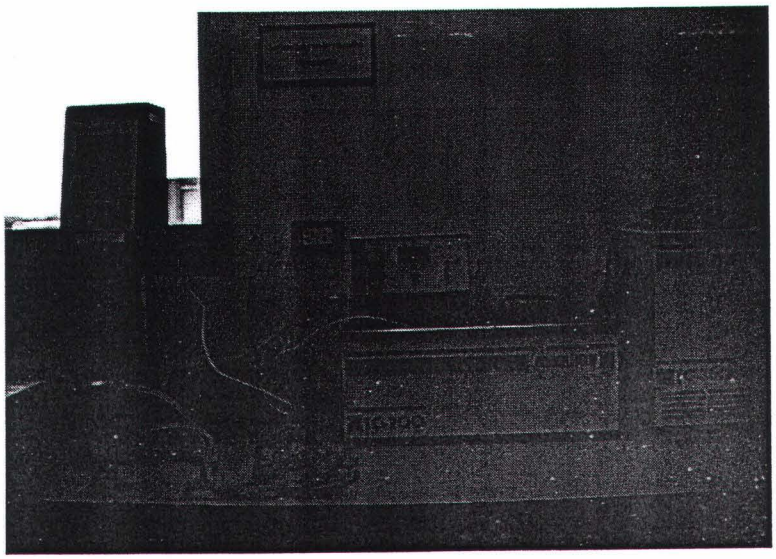
3.4 การตรวจสอบคุณสมบัติของน้ำมัน

3.4.1 การหาค่าความหนืดของไบโอดีเซล

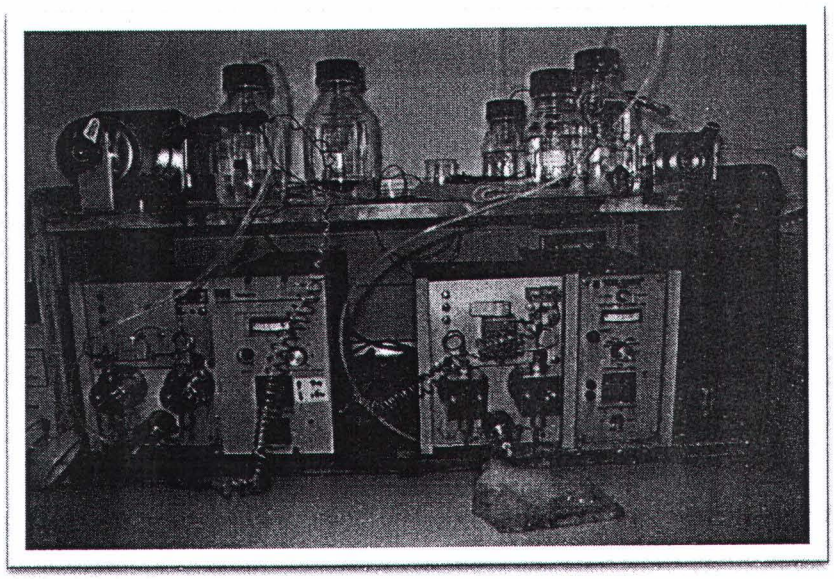
ความหนืดเป็นสมบัติที่สำคัญชนิดหนึ่งของไบโอดีเซลเนื่องจากว่าค่าความหนืดของน้ำมันนั้นมีผลต่อการฉีดพ่นเป็นฝอยของเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ หากน้ำมันมีความหนืดสูงจะทำให้การฉีดเป็นฝอยไม่ดี ละอองน้ำมันมีขนาดใหญ่น้ำมันจะพุ่งไปไกลและเป็นสายทำให้น้ำมันรวมกับอากาศได้ไม่ดี ทำให้การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ เครื่องกำลังตก น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีความหนืดต่ำไป จะทำให้น้ำมันที่พ่นออกมาเป็นฝอยละเอียดมากจึงไม่พุ่งไปไกลเท่าที่ควร การเผาไหม้จะไม่ดีและประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ตกเช่นกัน ซึ่งการหาค่าความหนืดนั้นสามารถวัดด้วยเครื่องมือที่เรียกว่า Viscometer ดังรูปที่ 3.6

3.4.2 การวิเคราะห์กรดไขมันและเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการผลิตไบโอดีเซล

การวิเคราะห์หา ความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลหรือเปอร์เซ็นเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากเครื่องผลิตไบโอ-ดีเซล โดยทำการวิเคราะห์ด้วย High performance liquid chromatography (HPLC) ซึ่งการวิเคราะห์ใช้คอลัมน์ Phenogel บรรจุด้วยอนุภาคขนาด 5μ มีความพรุนขนาด 100A° ใช้ตัวชะ (mobile phase) 0.15% ของกรดอะซิกติก (Acetic) ในโทโลอีน (Toluene) 35% และไอโซออกเทน 65% (Isooctane) จากนั้นเตรียมตัวอย่างที่จะตรวจวิเคราะห์ที่ความเข้มข้น 1000 ppm ในสารละลายโทลูอีนบริสุทธิ์



รูปที่ 3.6 เครื่องวัดความหนืดรุ่น TC-200



รูปที่ 3.7 เครื่อง High Performance Liquid Chromatography (HPLC)

3.4.3 การคำนวณค่าสปอนิฟิเคชัน (Saponification number; SN)

ค่าสปอนิฟิเคชัน (SN) หมายถึง มิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาพอดีกับน้ำมันหรือไขมัน 1 กรัม เป็นค่าชี้บอกขนาดโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันหรือไขมันค่าสปอนิฟิเคชัน สูงแสดงว่ากรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมากจึงมีจำนวนโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ต่อหน่วยน้ำหนักเป็นจำนวนมากดังนั้นจึงต้องใช้ด่างเป็นจำนวน

มากในการไฮโดรไลซิสทำนองเดียวกันถ้าค่า ค่าสปอนิฟิเคชันต่ำ แสดงว่ากรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์มีน้ำหนักโมเลกุลมาก จึงมีจำนวนโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ต่อหน่วยน้ำหนักเป็นจำนวนน้อย ทำให้ใช้ด่างน้อยในการทำปฏิกิริยา โดยค่าสปอนิฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.2 และ 3.3

$$SN(lipid) = \sum SN_x(\%X) \qquad (3.2)$$

โดย

$$SNx = \frac{56 \times (1000)}{MW} \qquad (3.3)$$

SN_x = ค่า SN ของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในลิปิด

MW = น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน

3.4.4 การคำนวณหาค่าไอโอดีน (Iodine value: IV)

ค่าไอโอดีนของไบโอดีเซล เป็นดัชนีที่ชี้ถึงปริมาณพันธะคู่ (Double bond) ที่มีอยู่ในโครงสร้างของน้ำมันชนิดนั้นๆ ไบโอดีเซลที่มีค่าไอโอดีนสูงหมายความว่าไบโอดีเซลชนิดนั้นมีปริมาณของกรดไขมันไม่อิ่มตัวเป็นองค์ประกอบมาก เมื่อนำมาใช้กับเครื่องยนต์จะส่งผลให้เกิดการสะสมในถังระบบส่งน้ำมันเชื้อเพลิงและไส้กรอง นอกจากนั้นค่าไอโอดีนสูงจะมีผลให้เกิดปัญหาเสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชันที่ทำให้ไบโอดีเซลมีอายุการเก็บรักษาสั้นเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซล โดยค่าไอโอดีนของเมทิลเอสเทอร์ควรมีค่าไม่เกิน 120 ซึ่งค่าไอโอดีนสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.5

$$\text{IV ของไบโอดีเซล} = \sum IV_x(\%X) \qquad (3.4)$$

โดย

$$IV_x = \frac{(126.9 \times 2) \times 100 \times \text{จำนวนพันธะคู่}}{MW_x} \qquad (3.5)$$

IV_x = ค่า IV ของเมทิลเอสเทอร์กรดไขมันไม่อิ่มตัวที่เป็นองค์ประกอบในลิปิด

MW_x = น้ำหนักโมเลกุล (Molecular weight) ของเมทิลเอสเทอร์กรดไขมัน

3.4.5 การคำนวณค่าดัชนีซีเทน (cetane index; CI)

ดัชนีซีเทนเป็นตัวบอกประสิทธิภาพการจุดระเบิดในเครื่องยนต์ดีเซลค่าดัชนีซีเทนของเมทิลเอสเทอร์สามารถคำนวนได้จากสมการที่ 3.6

$$CI = 43.3 + \frac{5458}{SN} - 0.225\ IV \qquad (3.6)$$

เมื่อ IV = ค่าไอโอดีนของเมทิลเอสเทอร์

SN = ค่าสปอนนิฟิเคชันของเมทิลเอสเทอร์

3.4.6 การคำนวณค่าความร้อนจากการเผาไหม้เมทิลเอสเทอร์ของน้ำมัน (Heat of Combustion of Fatty Acid Methylester; HF)

ค่าความร้อนจากการเผาไหม้ของเมทิลเอสเทอร์เป็นค่าที่บอกถึงศักยภาพของการเป็นเชื้อเพลิง โดยที่สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.7

$$HF = \left[\frac{618000}{SN} - 0.08\ IV - 430\right]\frac{SN}{56000} \quad \text{Mcal/kg} \qquad (3.7)$$

3.4.7 การหาค่าความร้อนจากการเผาไหม้ของน้ำมัน

ค่าความร้อนจากการเผาไหม้ของน้ำมันเป็นค่าที่บอกถึงศักยภาพของการเป็นเชื้อเพลิง โดยที่สามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.8

$$HO = \left[\frac{1896000}{SN} - 0.618IV - 1600\right]\frac{SN}{168000} \quad \text{Kcal/kg} \qquad (3.8)$$