การผลิตไบโอดีเซลโดยใช้อัลตราโซนิกในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจากน้ำมันถั่วเหลืองด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโปแทสเซียม/เมโซพอรัสซิลิกา

Biodiesel Production by Ultrasonic-assisted Transesterification of Soybean Oil Using Potassium/Mesoporous Silica Catalyst

กรรณิการ์ แก้วปราณีต และชนาธิป สามารถ*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต
ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

วัชระ เวียงแก้ว

ภาควิชาวิศวกรรมและเทคโนโลยีเคมีชีวภาพ สถาบันเทคโนโลยีนานาชาติสิรินธร
มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Kannikar Kaewpraneet and Chanatip Samart*

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,
Rangsit Centre, Klong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

Wachara Weangkaew

School of Bio-chemical Engineering and Technology, Sirindhorn International Institute of Technology,
Thammasat University, Rangsit Centre, Klong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาผลของการผสมโดยใช้อัลตราโซนิก (37 kHz) ต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบวิวิธพันธ์คือเมโซพอรัสซิลิกาเป็นตัวรองรับโปแทสเซียม โดยตัวรองรับสังเคราะห์ได้จากเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต ด้วยการทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นเติมโลหะลงบนตัวรองรับที่เตรียมได้โดยวิธีจุ่มชุ่มด้วยสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ ความเข้มข้น 15 % โดยน้ำหนัก การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้ด้วยการศึกษาการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และการศึกษาความแรงของเบสด้วยเทคนิค Hammett indicator การทดลองนี้ได้ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (2.5, 5.0 และ 7.5 %โดยน้ำหนักของน้ำมัน) อุณหภูมิ (50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส) และเวลาในการทำปฏิกิริยา (6, 7 และ 8 ชั่วโมง) ต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน พบว่าสภาวะที่

***ผู้รับผิดชอบบทความ :** chanatip@tu.ac.th

เหมาะสมคือปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง จะได้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์สูงสุด คือ 90.7 % และเวลาการทำปฏิกิริยาลดเหลือ 7 ชั่วโมง จะได้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 89.3 % ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับการปั่นกวนเชิงกลที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ต้องใช้เวลา 8 ชั่วโมง หรือลดลงประมาณ 13 % จึงสรุปได้ว่าการใช้เครื่องอัลตราโซนิกสามารถลดเวลาในการเกิดปฏิกิริยาลงได้

คำสำคัญ : ไบโอดีเซล, น้ำมันถั่วเหลือง, ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบวิวิธพันธ์, อัลตราโซนิก, โซโนเคมี

Abstract

In this study, the effect of ultrasonic mixing (37 kHz) on transesterification of soybean oil and methanol for biodiesel production has been investigated. Mesoporous silica loaded with potassium was used as a heterogeneous catalyst in the transesterification. The mesoporous silica, as a supported catalyst, was prepared from tetraethyl orthosilicate via hydrothermal method at 100 ºC for 6 h, and then calcined at 600 ºC for 3 h. The metal was added onto the supporter by impregnation with a solution of 15 wt % KI. The synthetic catalyst was characterized on crystal structure by X-ray diffraction and on basic strength by Hammett indicator technique. The effect of amount of catalyst (2.5, 5.0 and 7.5 % by weight of oil), reaction temperatures (50, 60 and 70 ^{o}C) and reaction time (6, 7 and 8 h) were concerned. This study presented that the optimum condition was 5.0 % catalyst, reaction temperature of 70 ^{o}C and a reaction time of 8 h which yielded 90.7 % of the soybean oil conversion. While reaction time of 7 h was giving 89.3 % of the soybean oil conversion, the result was not in difference from 8 hours of using mechanical stirring. The reaction time can be reduced by 13 %, therefore, ultrasonication can reduce the reaction time.

Key words: biodiesel, soybean oil, heterogeneous catalyst, ultrasonic, sonochemical

1. บทนำ

ไบโอดีเซล (biodiesel) เป็นน้ำมันที่ได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ โดยน้ำมันชนิดนี้เมื่อนำมาใช้กับเครื่องยนต์แล้วพบว่ามีสมบัติในการเผาไหม้ที่ดีไม่ต่างจากน้ำมันปิโตรเลียม ในปัจจุบันน้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบที่นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซล เพราะปาล์มเป็นพืชที่ปลูกกันมาก อนึ่งน้ำมันปาล์มมีทั้งกรดไขมันที่อิ่มตัวและไม่อิ่มตัวเป็นองค์ประกอบหลัก การที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวมากจะช่วยให้ไบโอดีเซลที่ผลิตได้เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดอัลคิลเอสเทอร์ไม่อิ่มตัว ซึ่งเป็นไบโอดีเซลที่มีคุณภาพดี มีความหนืดไม่สูงเกินมาตรฐานสากล [1] น้ำมันสบู่ดำเป็นน้ำมันพืชอีกชนิดหนึ่งที่มีการส่งเสริมให้นำมาใช้ผลิตเป็นไบโอดีเซล เนื่องจากในเมล็ดของสบู่ดำ มีปริมาณน้ำมันสูง และในน้ำมันสบู่ดำมีปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวในปริมาณสูง ซึ่งส่งผลให้ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีความหนืดที่เหมาะสมและมีคุณภาพดี [2] อย่างไรก็ตาม

การเลือกใช้วัตถุดิบเพื่อนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซลโดยมากมักขึ้นอยู่กับความยากง่ายในการหาวัตถุดิบ และราคาของวัตถุดิบเป็นสำคัญ อีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญคือกระบวนการผลิต

ไบโอดีเซลสามารถผลิตได้หลายวิธี ได้แก่ ไมโครอิมัลชัน กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน การทำปฏิกิริยากับเมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤต และกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [3-7] ไบโอดีเซลที่ผลิตในเชิงพาณิชย์ใช้กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) ซึ่งเป็นการทำปฏิกิริยาเคมีระหว่างน้ำมันหรือไขมันกับแอลกอฮอล์ในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์และกลีเซอรอล ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยทั่วไปจะนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จะอยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง และไม่มีปัญหาเกี่ยวกับการแพร่ของสารตั้งต้นไปหาตัวเร่งปฏิกิริยา แต่มีข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกมาจากผลิตภัณฑ์นั้นได้ยาก ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความบริสุทธิ์ต่ำ จึงมีการศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) [5] ซึ่งมีข้อดีคือสามารถแยกสารตั้งต้นกับผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย และใช้ได้ในสภาวะที่มีอุณหภูมิหรือความดันที่สูงได้ มีอายุการใช้งานยาวนาน แต่ปัญหาที่ยังพบคือต้องใช้เวลานานในการผลิตไบโอดีเซล ทำให้เกิดการสิ้นเปลืองพลังงานในการผลิต อัลตร้าโซนิกเป็นคลื่นเสียงความถี่สูง มีพลังงานสูง และสามารถควบคุมเป้าหมายได้ และทำให้เกิดการสั่นเกิดขึ้น เมื่อนำมาใช้ในการผสมสารนั้นจะทำให้สารมีการผสมกันได้ดีขึ้น ส่งผลทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดี

จากงานวิจัยที่ผ่านมา ได้มีการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเรฟซีดกับเมทานอล โดยเปรียบเทียบผลการกวนผสมเชิงกลและโดยใช้อัลตราโซนิก (ultrasonic) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบหลังให้ปริมาณไบโอดีเซลสูงกว่า และการใช้อัลตราโซนิกจะช่วยให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น [8] ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสวิวิธพันธ์ที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสของแข็ง และตัวเร่งปฏิกิริยาเบสบนตัวรองรับของแข็ง ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเบสของแข็งที่นิยมนำมาใช้เป็นกลุ่มโลหะออกไซด์ [9,10] สำหรับน้ำมันถั่วเหลืองที่ใช้โพแทสเซียมบนตัวรองรับอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่ให้ผลิตภัณฑ์สูงสุดที่ 87 % คืออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 15:1 เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 7 ชั่วโมง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 6.5 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน [11] ไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นโปแทสเซียมบนตัวรองรับเมโสพอรัสซิลิกา พบว่าสภาวะที่เหมาะสมให้เมทิลเอสเทอร์ 90.1 % ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 8 ชั่วโมง และตัวเร่งปฏิกิริยา 5.0 % โดยน้ำหนักน้ำมัน [12] ดังนั้นพบว่าปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันคือปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาและอุณหภูมิการทำปฏิกิริยา

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ได้ประยุกต์ใช้อัลตราโซนิกในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง เพื่อลดเวลาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เพราะน้ำมันหรือไขมันที่นำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลนั้นไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับแอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นจึงต้องมีการ

ผสมให้เนื้อสารสัมผัสกัน ปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจึงจะเกิดได้ดีขึ้น โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแบบวิวิธพันธ์คือ เมโซพอรัสซิลิกาเป็นตัวรองรับโปแทสเซียม แล้วศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เวลาและอุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์

2. อุปกรณ์และวิธีการ

2.1 การสังเคราะห์ตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกา

ละลายสารลดแรงตึงผิว พลูโรนิค พี123 (pluronic P123) (Sigma-Aldrich, ประเทศสหรัฐอเมริกา) ในกรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาตร 72 มิลลิลิตร ปั่นกวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นค่อย ๆ เติมสารผสมระหว่าง P123 ปริมาณ 4 กรัม กับเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต (Fluka, ประเทศเยอรมัน) ปริมาณ 12 กรัม (อัตราส่วน 3:1) ปั่นกวนต่อเป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปทำไฮโดรเทอร์มอลที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง กรองและนำตัวรองรับที่กรองได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (15 % KI/Mesoporous silica)

การเตรียมโลหะลงบนตัวรองรับเมโสพอรัสซิลิกา สามารถทำได้โดยวิธีจุ่มชุ่ม (impregnation) โดยนำตัวรองรับที่เตรียมได้ มาแช่ในสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ ความเข้มข้น 15 % โดยน้ำหนัก ตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2.3 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

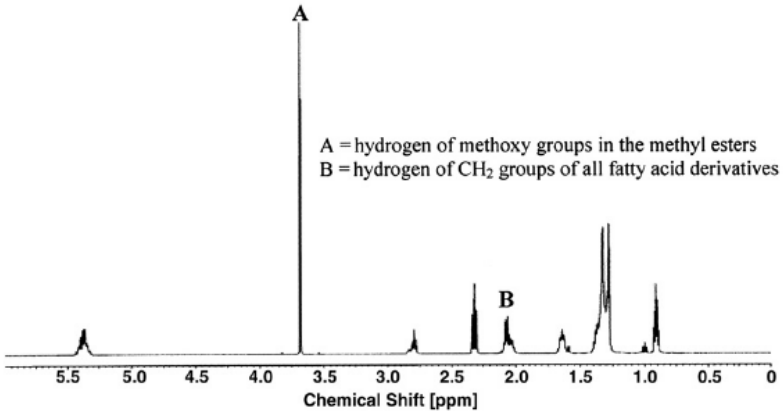
นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มาวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray diffractometry, XRD) โดยวัดที่มุม 2θ เท่ากับ 10-70 องศา เพื่อวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา และการวิเคราะห์ความแรงของเบสโดยเทคนิค Hammett indicator โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ 2 มิลิกรัม แช่ในอินดิเคเตอร์ 5 มิลลิลิตร โดยอินดิเคเตอร์ที่ใช้ คือ นิวทอลเรด โบรโมไทมอลบลู ฟีนอฟทาลีน และ 4-ไนโตรแอนาลีน จากนั้นนำไปเขย่าเป็นเวลา 3 ชั่วโมง สังเกตสีที่เปลี่ยนไป

2.4 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง

ชั่งเมทานอลกับน้ำมันถั่วเหลือง (บริษัทธรากรผลิตภัณฑ์น้ำมันพืช จำกัด, ประเทศไทย) ในอัตราส่วน 16:1 และเติมตัวเร่งปฏิกิริยา (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาคือ 2.5, 5.0 และ 7.5 % โดยน้ำหนัก) ใส่ในขวดก้นกลม แล้วผสมโดยใช้อัลตราโซนิก (37 kHz) โดยขวดก้นกลมต่อกับเครื่องควบแน่นควบคุมอุณหภูมิที่ 5 องศาเซลเซียส อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 50, 60 และ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6, 7 และ 8 ชั่วโมง ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะถูกนำไปกรองและระเหยเพื่อกำจัดตัวทำละลายที่เหลืออยู่ แล้วนำมาสกัดด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์อิ่มตัว 3 ครั้ง และกำจัดน้ำด้วยโซเดียมซัลเฟตปราศจากน้ำ (anhydrous Na_2SO_4) กรองเพื่อแยกโซเดียมซัลเฟตออกจากผลิตภัณฑ์ จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาละลายในดิวทิเรียมคลอโรฟอร์ม ($CDCl_3$) และวิเคราะห์ด้วยเทคนิคโปรตรอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตสโคปี (H-NMR) [13]โดยจะพิจารณาจากอัตราส่วนของสัญญาณของหมู่เมทอกซี

ในเมทิลเอสเทอร์ที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 3.68 ppm (A) และสัญญาณของแอลฟาคาร์บอนของหมู่เมทิลีนที่มีค่า chemical shift เท่ากับ 2.30 ppm (B) ดังแสดงในรูปที่ 1 และสามารถหาค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ (conversion of methyl esters) ตามสมการที่ 1

$$\text{The conversion to methyl esters} = \frac{A/3}{B/2} \quad (1)$$



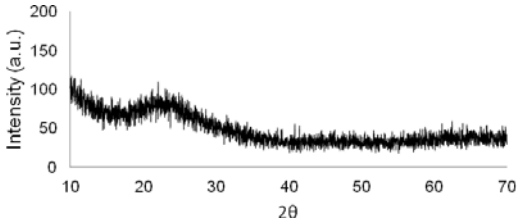
รูปที่ 1 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของไตรกลีเซอไรด์และเมทิลเอสเทอร์ โดย A คือ สัญญาณของหมู่เมทอกซีในเมทิลเอสเทอร์ และ B คือ สัญญาณของแอลฟาคาร์บอนของหมู่เมทิลีน

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

3.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.1.1 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกนำไปวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ให้ผลแสดงดังรูปที่ 2 ซึ่งพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมมีลักษณะไม่เป็นผลึก ตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกาจะเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุม 2θ ต่ำกว่า 5 อันเกิดจากการเรียงตัวของรูพรุนที่เป็นระเบียบ แต่ไม่เกิดการเลี้ยวเบนจากผลึกทำให้ไม่ปรากฏพีกของการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ในขณะที่ KI ที่บรรจุลงไปบนตัวรองรับนั้นมีปริมาณที่น้อยมากเมื่อเทียบกับปริมาณของซิลิกา ทำให้ไม่พบพีกการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์อันเนื่องมากจาก KI



รูปที่ 2 การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15 % KI/Mesoporous silica

3.1.2 การวิเคราะห์ความแรงของเบส

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกนำไปหาค่าความแรงของเบสด้วยเทคนิค Hammett indicator โดยอินดิเคเตอร์ที่ใช้มีทั้งหมด 4 ชนิด คือ นิวทอลเรด (H = 6.8) โบรโมไทมอลบลู (H = 6.0) ฟีนอฟทาลีน (H = 8.3) และ 4-ไนโตรแอนาลีน (H =

18.4) ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 1 โดยจะเห็นว่านิวทอลเรดให้ผลเป็นสีเหลืองซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความแรงของเบสมากกว่า 8.9 โบรโมไทมอลบลูให้ผลเป็นสีฟ้าซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความแรงของเบสมากกว่า 7.6 ฟีนอฟทาลีนให้ผลเป็นสีชมพูซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความแรงของเบสมากกว่า 10.0 และ 4-ไนโตรแอนาลีนให้ผลเป็นสีเหลืองซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีความแรงของเบสน้อยกว่า 18.4 จากผลการศึกษาพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความแรงของเบสมากกว่า 10.0 แต่น้อยกว่า 18.4

ตารางที่ 1 ผลการวิเคราะห์ความแรงของเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา

Indicator	Color	Basic strength (H)	Results
Neutral red	Red-Yellow	6.8	Yellow
Bromothymol blue	Yellow-Blue	6.0	Blue
Phenolphthalein	Colorless-Fuchsia	8.3	Fuchsia
4-nitroaniline	yellow	18.4	Yellow

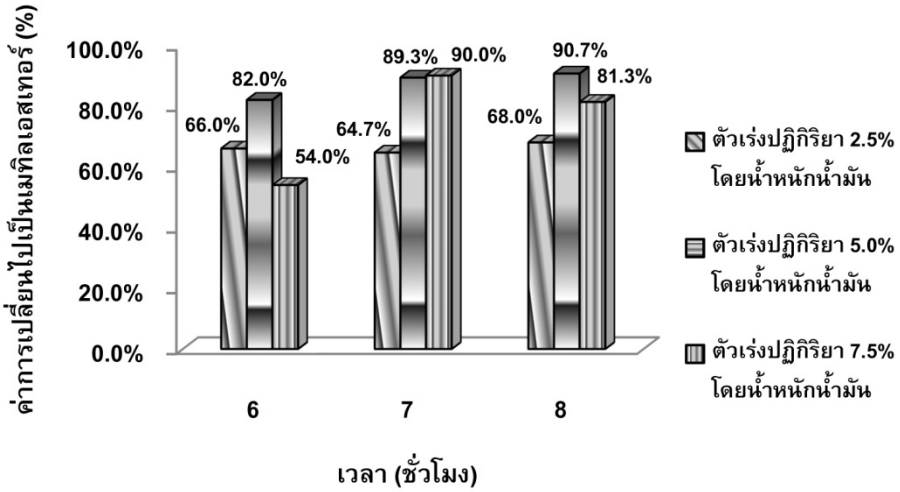
3.2 การวิเคราะห์ผลของสภาวะต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

3.2.1 การศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

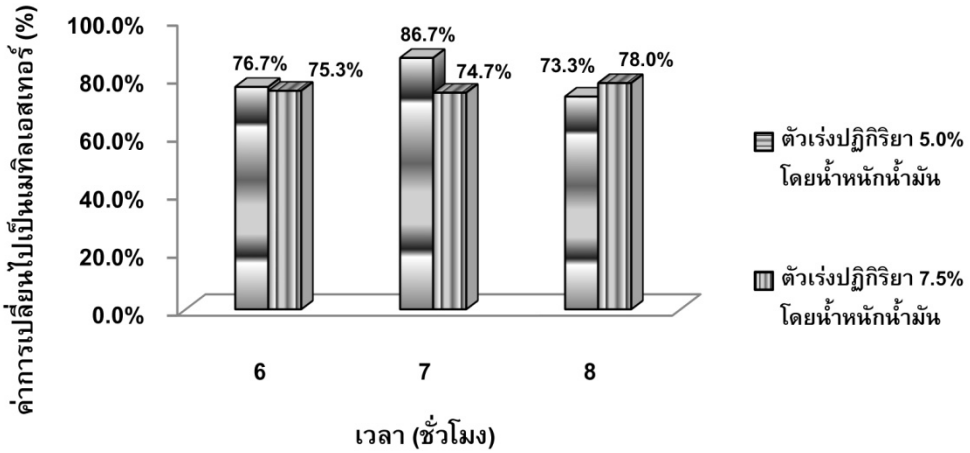
รูปที่ 3 แสดงถึงการศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยศึกษาที่เวลา 6, 7 และ 8 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5 % พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองมีค่าใกล้เคียงกันในทุกช่วงเวลา ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากว่ามีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยเกินไปทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ตั้งแต่ที่เวลา 6 ชั่วโมง ดังนั้นเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจึงไม่ทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5.0 % โดยเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 6 เป็น 7 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองลดลง เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 7 เป็น 8 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 7.5 % โดยเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 6 เป็น 7 และ 8 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองเพิ่มสูงขึ้นเนื่องจากเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น

รูปที่ 4 แสดงถึงการศึกษาผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส โดยศึกษาที่เวลา 6, 7 และ 8 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5 % เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 6 เป็น 7 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองลดลง แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 7 ไปเป็น 8 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองที่ได้นั้นมีค่าใกล้เคียงกัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีปริมาณที่น้อยทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ตั้งแต่ที่เวลา 7 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5.0 % โดยเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 7 เป็น 8 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมัน

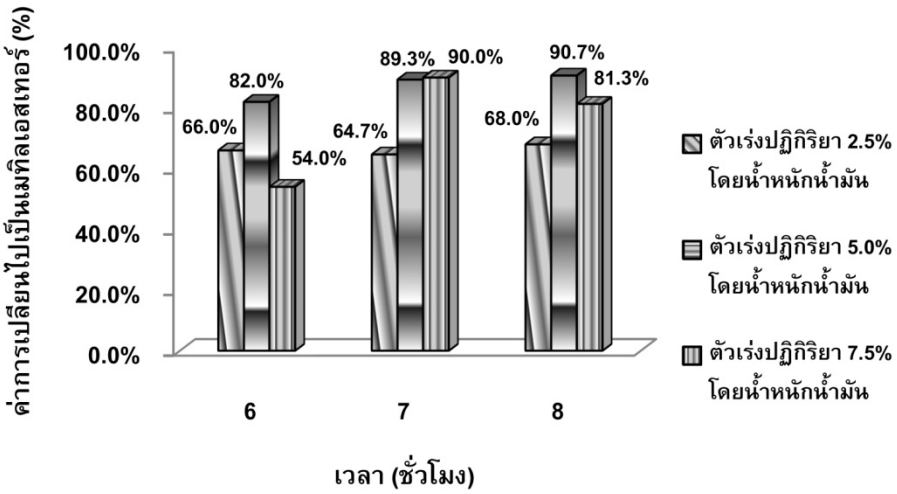
ถั่วเหลืองลดลง เนื่องจากเมทานอลอาจหายไปในระหว่างการทำปฏิกิริยาทำให้อัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันเปลี่ยนไป เมื่อพิจารณาที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 7.5 % เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 6 เป็น 7 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองลดลงเล็กน้อย ซึ่งอาจเกิดจากการละเหยไปของเมทานอลทำให้อัตราส่วนระหว่างเมทานอลเปลี่ยนไป และเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 7 ไปเป็น 8 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองเพิ่มขึ้นเนื่องจากเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น



รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยากับค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ต่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่าง ๆ

รูปที่ 5 แสดงถึงการศึกษาอิทธิผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส โดยศึกษาที่เวลา 6, 7 และ 8 ชั่วโมง เมื่อพิจารณาที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 2.5 % พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองมีค่าใกล้เคียงกันในทุกช่วงเวลา ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากว่ามีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยเกินไปทำให้ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์ตั้งแต่ที่เวลา 6 ชั่วโมง ดังนั้นเมื่อทำการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจึงไม่ทำให้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5.0 % โดยเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 6 ถึง 8 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยา และเมื่อพิจารณาที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 7.5 % จากการเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาจาก 6 เป็น 7 ชั่วโมง จะพบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองนั้นเพิ่มขึ้น แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็น 8 ชั่วโมง พบว่าเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองนั้นลดลง ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปจะส่งผลรบกวนต่อการผสมกันระหว่าน้ำมันกับเมทานอล รวมทั้งเมื่อเวลาเวลาที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ปริมาณของสารตั้งต้นนั้นลดลงส่งผลให้การผสมกันของปฏิกิริยาเกิดได้ยากขึ้น ดังนั้นเวลาที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือ 7 ชั่วโมง

จากการศึกษาถึงอิทธิพลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา พบสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาโดยพิจารณาจากทั้งปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้ การประหยัดพลังงานและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5.0 % ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยา 7 ชั่วโมง

3.2.2 การศึกษาผลของการใช้อัลตร้าโซนิกในการผสม

เมื่อเปรียบเทียบวิธีในการผสมระหว่างการผสมเชิงกลจากงานวิจัยที่ผ่านมา [13] กับการผสมโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก โดยกำหนดสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาคือ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5.0 % และให้ได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลือง 90.1 % การผสมเชิงกลจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 8 ชั่วโมง ส่วนการผสมโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 7 ชั่วโมง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า การผสมโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิกสามารถลดเวลาในการทำปฏิกิริยาลงได้ ดังแสดงในตาราง 2

ตารางที่ 2 การเปรียบเทียบวิธีการผสมระหว่างการผสมเชิงกลกับการผสมโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก สภาวะในการทำปฏิกิริยาคือ ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5.0 %

วิธีการผสม	เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ (%)
การผสมเชิงกล [12]	8	90.1
การผสมโดยใช้อัลตราโซนิก	7	89.3

4. สรุป

การศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ซึ่งมีข้อดีคือสามารถแยกออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่าย รวมทั้งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ขณะเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมีการผสมโดยใช้เครื่องอัลตราโซนิก (37 kHz) เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์หาโครงสร้างผลึกโดยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีลักษณะไม่เป็นผลึก และผลจากการศึกษาความแรงของเบสด้วยเทคนิค Hammett indicator พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความแรงของเบสอยู่ในช่วง 10 ถึง 18.4 จากการศึกษาสภาวะที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5.0 % โดยน้ำหนักน้ำมัน อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 70 องศาเซลเซียส และ เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 7 ชั่วโมง ได้ค่าการเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 89.3 % ซึ่งพบว่าการใช้คลื่นอัลตราโซนิกแทนการผสมเชิงกล สามารถลดเวลาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอล

นอกเหนือจากผลการทดลองในงานวิจัยนี้ สามารถศึกษาเพิ่มเติมได้ เช่น การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ โดยในอนาคตควรทำการทดลองเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนและหลังจากการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน นอกจากนั้นควรมีการศึกษาถึงสมบัติของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ว่ามีสมบัติทางเชื้อเพลิงตามมาตรฐานหรือไม่ และควรมีการพัฒนากระบวนการผลิตให้ใช้เวลาที่สั้นลง ซึ่งอาจทำได้โดยการจัดตั้งอุปกรณ์ในการใช้เครื่องอัลตราโซนิกที่เหมาะสม หรือการใช้คลื่นความถี่ที่ความถี่ต่าง ๆ ที่มีผลต่อกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการผลิตไบโอดีเซล

5. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากงบประมาณแผ่นดินประจำปี 2555 ของมหาวิทยาลัย ธรรมศาสตร์

6. เอกสารอ้างอิง

[1] Demirbas, A., 2002, Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol, Energy Convers. Manag. 43: 2349-2356.

[2] Kandpal, J.B. and Madan, M., 1994, Jatropha curcus: a renewable source of energy for meeting future energy needs, Tech. Note 6: 159-160.

[3] Ma, F., Clements, L.D. and Hanna, M.A., 1999, The effect of mixing on transesterification of beef tallow, Biores. Technol. 69: 289-293.

[4] Fukuda, H., Kondo, A. and Noda, H., 2001, Review biodiesel fuel production by transesterification of oils, J. Biores. Bioeng. 92: 405-416.

[5] Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L. and Jenvanitpanjakul, P., 2006, Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts, Chem. Eng. J. 116: 61-66.

[6] Meher, L.C., Sagar, D. and Naik, S.N., 2004, Technical aspects of biodiesel production by transesterification: A review, Renew. Sustain. Energy Rev. 10: 1-21.

[7] Marchetti, J.M., Miguel, V.U. and Errazu, A.F., 2007, Possible methods for biodiesel production, Renew. Sustain. Energy Rev. 11: 1300-1311.

[8] Georgogianni, K.G., Katsoulidis, A.K., Pomonis, P.J., Manos, G. and Kontominas, M.G., 2006, Transesterification of rapseed oil for the production of biodiesel using homogeneous and heterogeneous catalysis, Fuel Process. Technol. 90: 1016-1022.

[9] Kawashima, A., Marsubara, K. and Honda, K., 2009, Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, Biores. Technol. 100: 696-700.

[10] Ngamcharussrivichai, C., Totarat, P. and Bunyakiat, K., 2008, Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil, Appl. Catalysis A: Gen. 341: 77-85.

[11] Xie, W., Peng, H. and Chen, L., 2005, Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium, Appl. Catalysis A: Gen. 300: 67-74.

[12] Samart, C., Sreetongkittikul, P. and Sookman, C., 2009, Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI/mesoporous silica, Fuel Process. Technol. 90: 922-925.

[13] Gelbard, G., Bres, R.M., Vargas, F. and Schuchardt, U.F.,1995, ^{1}H nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesesteritlcation of rapeseed oil with methanol, J. Amer. Oil Chem. Soc. 72: 1239-1241.