

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันถั่วเหลืองด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ของโลหะโพแทสเซียม บนตัวรองรับซิลิกาอลูมินา

Biodiesel Production from Soybean oil by Heterogeneous Catalyst Potassium Metal Supported on Silica Alumina

จินยารักษ์ แซ่โค้ว ชนาธิป สามารถ*

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12121

โทร: 0-2564-4440 ต่อ 2401 แฟกซ์: 0-2564-4483 E-mail: chanatip@tu.ac.th

ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ

ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เขตปทุมวัน กรุงเทพฯ

ไชยยันต์ ไชยยะ

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

Chinyarak Sae Col Chanatip Samart

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thammasart University

Klong Luang, Pathumthani 12121 Thailand

Klong Luang, Pathumthani 12121 Thailand Tel: 0-2564-4440 ext 2401 Fax: 0-2564-4483 E-mail: chanatip@tu.ac.th

Prasert Reubroycharoen

Department of Chemical technique, Faculty of Science, Chulalongkorn University

Pathumwan, Bangkok 10330 Thailand

Chaiyan Chaiya

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,

Rajamangala University of Technology Krungthep, Sathorn, Bangkok 10120 Thailand

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษากระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอลโดยใช้โลหะโพแทสเซียมบนตัวรองรับซิลิกาอลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาถูกเตรียมโดยวิธีจุ่มซุ่มของสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ที่มีความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันได้ศึกษาผลของสภาวะในการทดลองได้แก่อุณหภูมิ เวลา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ที่มีผลต่อความสามารถในการเปลี่ยนน้ำมันถั่วเหลืองเป็นไบโอดีเซล พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน 70 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง และเปอร์เซ็นต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

คำสำคัญ: ไบโอดีเซล ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

Abstract

This research was studied the transesterification process of soybean oil and methanol by potassium metal support on silica alumina as heterogeneous catalyst. The catalyst was prepared by impregnation technique of 15 wt% potassium iodide solution. The catalyst was tested the catalytic activity in transesterification reaction which study effect of reaction conditions such as temperature, time and amount of catalyst on the conversion of soybean oil to biodiesel. The result can provided the suitable condition as reaction temperature 70°C, reaction time 10 h and the percentage of catalyst amount 10 wt% of oil weight.

Keywords: Biodiesel, Transesterification, Heterogeneous catalyst

1. บทนำ

จากวิกฤตการณ์พลังงานในปี และปัญหาเศรษฐกิจที่ก่อตัวขึ้นทั่วโลก ในปีพ.ศ. 2516 และ พ.ศ. 2545 ทำให้ประเทศไทยซึ่งเป็นประเทศที่มีแหล่งปิโตรเลียมอย่างจำกัด ได้รับผลกระทบจากวิกฤตพลังงานนั้น ส่งผลทำให้ราคาน้ำมันเชื้อเพลิงต่อหน่วยมีราคาสูงขึ้น และปริมาณน้ำมันเชื้อเพลิงไม่เพียงพอต่อความต้องการของภาคประชาชน แต่เพื่อเป็นการช่วยบรรเทา และลดภาระค่าน้ำมันเชื้อเพลิง พลังงานทดแทนหรือพลังงานทางเลือก เช่น ไบโอดีเซล เอทานอล แก๊สโซฮอล์ ถูกนำมาใช้แทนพลังงานปิโตรเลียม นอกจากนี้ปัญหาเกี่ยวกับภาวะเรือนกระจกหรือภาวะโลกร้อนก็เป็นอีกสาเหตุหนึ่งในการแสวงหาพลังงานทดแทนหรือพลังงานทางเลือกมาใช้ เพื่อลดการใช้ใช้น้ำมันจากปิโตรเลียมที่ก่อให้เกิดปัญหาดังกล่าว

ในการปรับปรุงคุณภาพโครงสร้างของน้ำมันพืชด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน มีการศึกษาอย่างกว้างขวาง โดยการใช้กรดเป็นตัวเร่ง (Edgar และคณะ, 2005) การใช้เมทานอลในภาวะเหนือวิกฤต (Demirbas, 2006) การใช้เอนไซม์ (Shimada และคณะ, 2002; Nie และคณะ, 2006; Akoh และคณะ, 2007) รวมถึงการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่เป็นทั้งกรด และเบส ข้อดีของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด คือเหมาะสำหรับการทำปฏิกิริยากับกลีเซอไรด์ที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระมาก (Hou และคณะ, 2007) และมีน้ำมัน เช่น rapeseed oil (Kawashima และคณะ, 2008; Kawashima และคณะ, 2009) ข้อเสียของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรดคืออัตราการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดได้ช้ากว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบส (Fukuda และคณะ, 2001) การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แบบกรด ได้แก่ การใช้ซัลเฟตออกไซด์ (Furuta และคณะ, 2004; Jitputti และคณะ, 2006) sulfonated amorphous carbon (Toda และคณะ, 2005) และ acid ion exchange resin (Lopez และคณะ, 2007; Kiss และคณะ, 2006) นอกจากนี้การทำปฏิกิริยาแบบกรดมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำ การเร่งปฏิกิริยาแบบกรดต้องใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสูง และใช้เวลานาน ในขณะที่การเร่งปฏิกิริยาแบบเบสมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง มีการศึกษา และพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้อย่างกว้างขวางเช่น การใช้โลหะออกไซด์ (Hak-Joo และคณะ, 2004; Xie และคณะ, 2006; Yang และคณะ, 2007; Veljkovic และคณะ, 2009) ซีโอไลต์ (Suppes และคณะ, 2004) hydrotalcites (Cantrell และคณะ, 2005) และ anion exchange resins (Shibasaki-Kitakawa และคณะ, 2007)

นอกจากเพื่อการปรับปรุงโครงสร้างของน้ำมันแล้ว การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์เป็นกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่สะดวกขึ้นและทำให้ได้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์มากขึ้น นอกจากนี้ยังเป็นการลดปริมาณน้ำเสียในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบปกติ และลดขนาดอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการได้ด้วย ซึ่งมีผลต่อการลดปริมาณมลพิษในสิ่งแวดล้อม และลดค่าใช้จ่ายในการปรับปรุงคุณภาพของสิ่งแวดล้อมตามไปด้วย ในงานวิจัยนี้เป็นการประยุกต์นำตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์โดยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาสองชนิดคือกรดและเบสอันได้แก่ ซิลิกาอะลูมินา และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ตามลำดับ ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง

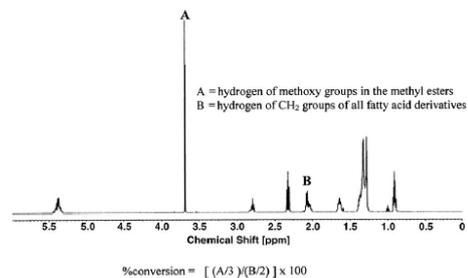
2. การทดลอง

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา KI/silica alumina ถูกเตรียมโดยวิธีการจุ่มลงในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 15% โดยน้ำหนัก โดยละลาย โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ในน้ำกลั่น หลังจากนั้นเติมตัวรองรับเมโซพอร์ซิซิลิกาที่เตรียมได้ลงในสารละลายดังกล่าวทิ้งไว้เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อครบเวลาที่กำหนดนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และวิเคราะห์ความแรงของเบสโดยวิธี Hammett Indicator

2.2 การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง และเมทานอล

นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ ผสมกับน้ำมันถั่วเหลือง และเมทานอล ใส่ลงในขวดกักกลขนาด 250 มิลลิลิตร ต่อกับเครื่องควบแน่น และทำการให้ความร้อน หลังจากเสร็จสิ้นปฏิกิริยานำผลิตภัณฑ์ที่ได้มากรองตัวเร่งปฏิกิริยาออก หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาล้างด้วยโซเดียมคลอไรด์ และทำให้แห้งด้วยการเติมโซเดียมซัลเฟตที่ปราศจากน้ำ ค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์คำนวณจากผลของเครื่องโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์

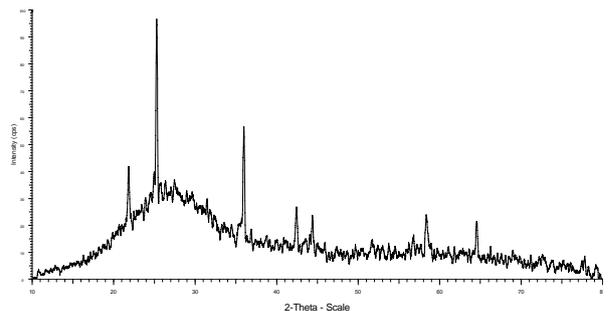


รูปที่ 1 สเปกตรัมนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ของน้ำมันไบโอดีเซล

3. ผลการทดลอง

3.1 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ถูกนำมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกโดยการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์แสดงดังรูปที่ 2 พบว่ากราฟแสดงพีคหลักที่ตำแหน่ง 2-theta เท่ากับ 25.5° และ 36° ซึ่งแสดงโครงสร้างแบบคิวบิกของผลึกโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จากผลการทดลองนี้แสดงว่าโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ไม่เปลี่ยนไปเป็นโพแทสเซียมออกไซด์ขณะทำการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2 การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 15wt%



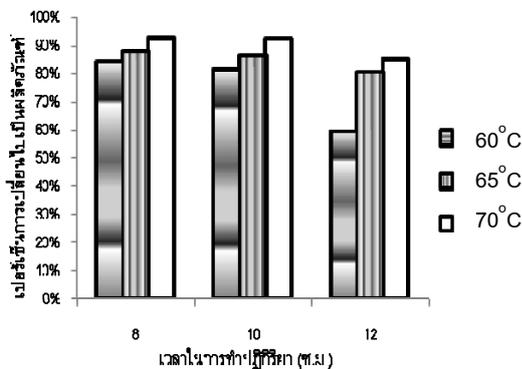
ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติความแรงของเบสโดยวิธี Hammett Indicator แสดงผลดังตารางที่ 1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงการเปลี่ยนสีอินดิเคเตอร์ทั้งหมดโดยเฉพาะฟีนอล์ฟทาลีนซึ่งมีช่วงการเปลี่ยนแปลง pH เท่ากับ 8.3-10 ซึ่งแสดงถึงตัวเร่งปฏิกิริยามีความแรงของเบสสูง ($pK_a > 9.7$)

ตารางที่ 1 ความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา 15wt% $KI/SiO_2Al_2O_3$ โดยวิธี Hammett Indicator

อินดิเคเตอร์	ช่วงpH	สีของอินดิเคเตอร์
เมทิลเรด (แดง-เหลือง)	4.4-6.2	เหลือง
บรอมไทมอลบลู (เหลือง-น้ำเงิน)	6.0-7.6	น้ำเงิน
ไทมอลบลู (เหลือง-น้ำเงิน)	8.0-9.6	น้ำเงิน
ฟีนอล์ฟทาลีน (ไม่มีสี-สีชมพู)	8.3-10	ชมพู

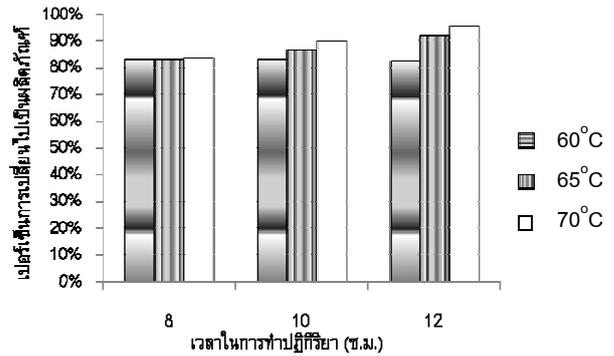
3.2 การศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ถูกนำมาศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา และเวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กันแสดงดังรูปที่ 3 และ 4 พบว่าอุณหภูมิมีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาโดยเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของน้ำมันถั่วเหลืองเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณากราฟรูปที่ 3 ซึ่งแสดงประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักพบว่าเมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยานานขึ้นเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของน้ำมันถั่วเหลืองลดลง เพราะปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ทำให้ที่ระยะเวลาเกิดการย้อนกลับของสมดุล



รูปที่ 3 ค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของน้ำมันถั่วเหลืองที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5% โดยน้ำหนักของน้ำมัน

แต่เมื่อพิจารณากราฟรูปที่ 4 แสดงประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนัก พบว่าในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นทำให้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้นส่งผลทำให้ปฏิกิริยายังไม่เข้าสู่สมดุลส่งผลทำให้เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยานานขึ้นเปอร์เซ็นต์ของการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น จากงานวิจัยนี้สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ได้สูงถึง 95% ที่สภาวะในการทดลอง ณ อุณหภูมิ 70°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 12 ชั่วโมง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของน้ำมันถั่วเหลือง



รูปที่ 4 ค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ของน้ำมันถั่วเหลืองที่เวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของน้ำมัน

4. สรุปผลการทดลอง

กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอลโดยใช้โลหะโพแทสเซียมบนตัวรองรับซิลิกาอะลูมินาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ $KI/SiO_2Al_2O_3$ ความเข้มข้น 15% โดยน้ำหนักพบว่าสภาวะในการทดลองได้แก่อุณหภูมิ เวลา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา มีผลต่อความสามารถในการเปลี่ยนน้ำมันถั่วเหลืองเป็นไบโอดีเซล พบว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน 70 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง และเปอร์เซ็นต์ของตัวเร่งปฏิกิริยา 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักโดยให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์สูงถึง 95%

6. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ และกองทุนวิจัยมหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

เอกสารอ้างอิง

- Akoh, C. C., Chang, S. W., Lee, G. C. and Shaw, J.F., "Enzymatic approach to biodiesel production," Journal of Agricultural and Food Chemistry, Vol. 55, pp. 8995-9005, 2007.
- Cantrell, D. G., Gillie, L. J., Lee, A. F. and Wilson, K., "Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis," Applied Catalysis A: General, Vol. 287, pp. 183-190, 2005.
- Demirbas, A., "Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics," Energy

- Conversion and Management, Vol. 47, pp. 2271-2282, 2006.
4. Edgar, L., Liu, Y., Lopez, D. E., Kaewta, S., Bruce, D. A. and Goodwin, J. G., "Synthesis of biodiesel via acid catalysis," *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 44, pp. 5353-5363, 2005.
 5. Fukuda H., Kondo A. and Noda H., "Review Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils" *Journal of Bioscience and Bioengineering*, Vol. 92, pp. 405-416, 2001.
 6. Furuta, S., Matsuhashi, H. and Arata, K., "Biodiesel fuel production with solid superacid catalysis in fixed bed reactor under atmospheric pressure," *Catalysis Communications*, Vol. 5, pp. 721- 723, 2004.
 7. Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakiat, K., Attanatho, L. and Jenvanitpanjakul, P., "Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts," *Chemical Engineering Journal*, Vol. 116, pp. 61-66, 2006.
 8. Hak-Joo Kim, Bo-Seung Kang, Min-Ju Kim, Young Moo Park, Deog-Keun Kim, Jin-Suk Lee, and Kwan-Young Lee. "Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst," *Catalysis Today*, Vol. 93-95, pp. 315-320, 2004.
 9. Hou X., Qi Y., Qiao X., Wang G., Qin Z. and Wang J., "Lewis acid-catalyzed transesterification and esterification of high free fatty acid oil in subcritical methanol," *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 24(2), pp. 311-313, 2007.
 10. Kawashima, A., Matsubara, K. and Honda, K., Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. *Bioresource Technology*, Vol. 99, pp. 3439-3443, 2008.
 11. Kawashima, A., Matsubara, K. and Honda, K., "Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production," *Bioresource Technology*, Vol. 100, pp. 696-700, 2009.
 12. Kiss, A. A., Dimian, A. C. and Rothenberg, G., "Solid acid catalysts for biodiesel production-towards sustainable energy," *Advanced Synthesis and Catalysis*, Vol. 348, pp. 75-81, 2006.
 13. Lopez, D. E., Goodwin Jr., J. G. and Bruce, D. A., Transesterification of triacetin with methanol on Nafion acid Resins," *Journal of Catalysis*, Vol. 245, pp. 381-391, 2007.
 14. Ngamcharussrivichai, C., Totarat, P. and Bunyakiat, K., "Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 341, pp. 77-85, 2008.
 15. Nie, K., Xie, F., Wang, F. and Tan, T., "Lipase catalyzed methanolysis to produce biodiesel: Optimization of the biodiesel production," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, Vol. 43, pp.142-147, 2006.
 16. Shibasaki-kitakawa, N., Honda, H., Kurabayashi, H., Toda, T., Fukumura, T. and Yonemoto, T., "Biodiesel production using anionic ion-exchange resin as heterogeneous catalyst" *Bioresource Technology*, Vol. 98, pp. 416-421, 2007.
 17. Shimada, Y., Watanabe, Y., Sugihara, A. and Tominaga, Y., "Enzymatic alcoholysis for biodiesel fuel production and application of the reaction to oil processing," *Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic*, Vol. 17, pp. 133-142, 2002.
 18. Suppes, G. J., Dasari, M. A., Dorskocil, E. J., Mankidy, P. J. and Goff, M. J., "Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 257, pp. 213-223, 2004.
 19. Toda, M., Takagaki, A., Okamura, M., Kondo, J. N., Hayashi, S., Domen, K. and Hara, M., "Green Chemistry Biodiesel made with sugar catalyst," *Nature*, Vol. 438, pp.178, 2005.
 20. Veljkovic V. B., Stamenkovic O. S., Todorovic Z. B., Lazic M. L., Skala D. U. "Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide," *Fuel* (in press).
 21. Xie W., Peng H. and Chen L., "Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst," *Applied Catalysis A: General*, Vol. 300, pp. 67-74, 2006.
 22. Yang Z. and Xie W., "Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals," *Fuel Processing Technology*, Vol. 88, pp. 631-638, 2007.