รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

ประสิทธิภาพของขบวนการการผลิตไบโอดีเซลจากพืชน้ำมันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดแบบหลากหลายจากเยื่อไม้

Efficient production of biodiesel process from natural oil using various solid acid catalyst from Natural Wood Pulp

อนุสรณ์ วรสิงห์ และคณะ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

มกราคม 2556

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยชิ้นนี้สำเร็จได้ จะต้องขอขอบคุณเป็นอย่างยิ่งต่อ รศ.ดร.ทวีชัย อมรศักดิ์ชัยและ ดร.จตุรงค์ สุภาพพร้อม ที่กรุณาให้คำปรึกษา ข้อเสนอแนะ และให้ความช่วยเหลือในการคิด และแก้ปัญหาต่างๆที่เกิดขึ้น จนโครงการนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

ขอขอบคุณคณะกรรมการพิจารณาทุนของกองทุนเครือข่ายวิจัยภาคเหนือตอนล่าง มหาวิทยาลัยนเรศวรที่กรุณาพิจารณาให้โครงการนี้ได้รับทุนในการศึกษาวิจัย

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร ที่กรุณาให้ใช้เครื่องมือของภาควิชาในการศึกษา และให้การช่วยเหลือเป็นอย่างดี

และในที่สุดขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดาและภรรยาที่รักยิ่งเป็นอย่างมาก ที่เป็นกำลังใจและให้การสนับสนุนตลอดจนโครงการนี้สำเร็จไปได้ด้วยดี

อนุสรณ์ วรสิงห์

มกราคม 2556

บทคัดย่อ

ไบโอเอสเทอร์เป็นสารอินทรีย์สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน และทรานเอส-เทอริฟิเคชัน โดยการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ หรือกรดไขมันอิสระ ในน้ำมันหรือไขมัน

ในงานวิจัยครั้งนี้ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน จากใยนุ่นซึ่งเป็นเส้นใยจากธรรมชาติ โดยนำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานี้จากปฏิกิริยาโอ-ซัลโฟเนชัน (O-Sulfonation) ด้วยกรดซัลฟูริกบนเส้นใยเซลลูโลสของใยนุ่น จะพบว่ากรดซัลฟูริกจะไปทำให้หมู่ -OH ถูกเปลี่ยนไปเป็นหมู่ -O-SO_3H และนำไปใช้เป็นตัวเร่งสำหรับปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน และเอสเทอริฟิเค-ชันของน้ำมันถั่วเหลือง จากการทดลองพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดไม่เป็นเนื้อเดียวกัน มีความเข้มข้นกรด เท่ากับ 4.26×10^{-3} mol/g และมีความหนาแน่นเท่ากับ 8.22×10^{-3} g/cm^3

สำหรับการทดลองทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันของโอเลอินไตรกลีเซอไรด์ กับเมทานอล ที่อัตราส่วน 1 ต่อ 30 ที่ความเข้มข้นกรด 1.0 เปอร์เซ็นต์ต่อน้ำหนักของไตรกลีเซอไรด์ ที่อุณหภูมิ 80.0 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกสเป็กโตรสโคปี จะพบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์โดยได้เปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์เท่ากับ 66.67 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก

Abstract

Bioesters refer to a organic material from non-petroleum-base fuel consisting of long chain alkyl esters made by transesterification and esterification reaction of plant oil.

This research was studied heterogeneous catalyst from cotton prepared by the sulfonation reaction with sulfuric acid. The precursor of the composite catalyst change -OH to $-SO_3H$ group. In addition to the use in the transesterification and esterification reaction, heterogeneous acid catalysts for bioester synthetic. The result showed the heterogeneous catalyst concentration is 4.26×10^{-3} mol/g H_2SO_4 and density is 8.22×10^{-3} g/cm^3

For heterogeneous catalyst of the ratio of olein triglyceride with methanol (1:30) via 1 %wt heterogeneous catalyst, the reaction under 80.0°C in 24 h gave a high percent yield conversion of methyl ester in 66.67 %. The methyl ester conversion product was determine by using ^{1}H NMR and FTIR Spectroscopy.

สารบัญ

หน้า

กิตติกรรมประกาศ..... ก.

บทคัดย่อ..... ข.

Abstract..... ค.

สารบัญ ..... ง.

รายการตารางประกอบ..... จ.

รายการรูปประกอบ..... ช.

รายการอักษรย่อ..... ซ.

1. บทนำ..... 1

1.1 ความหมายของไบโอดีเซล (Biodiesel) 1

1.2 ชนิดของไบโอดีเซล..... 1

1.2.1 ไบโอดีเซลสายตรง (Straight Vegetable)..... 1

1.2.2 ไบโอดีเซลลูกผสม (Veggie/Kero Mix)..... 2

1.2.3 ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ (Bioester)..... 2

1.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล..... 3

1.3.1 เอนไซม์ไลเปส (Lipase Enzyme Catalysis)..... 3

1.3.2 เบส (Alkali Catalysis)..... 3

1.3.3 กรด (Acid Catalysis)..... 3

1.3.4 สภาวะยิ่งยวดของแอลกอฮอล์ (Supercritical Alcohol)..... 3

1.3.5 ตัวเร่งกรดวัฏภาคของแข็ง (Solid Acid Catalysis)..... 4

1.4 การผลิตไบโอดีเซล..... 4

1.4.1 วัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล..... 4

1.4.2 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล..... 4

1.5 ความสำคัญ และที่มาของการศึกษา..... 6

1.6 วัตถุประสงค์..... 9

1.7 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ..... 9

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

2. งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง..... 11

อิบบราฮิม และคณะ 11

เปรมวิทย์ และสิทธิกร..... 11

ชวลิต และคณะ..... 12

ศิตา เบ็ญจพรกุลพงศ์ (2548:บทคัดย่อ)..... 12

ทิตธิพงศ์ และคณะ (2550:429 - 436)..... 12

เอคคีย์ (Eckey. 1956:575 - 579)..... 12

ชูชาร์ด และคณะ (Schuchardt; et al. 1998:199 - 210)..... 13

กลีเกลวิชซ์ (Gryglewicz. 1999:249 - 253)..... 13

จิตพุดติ และคนอื่นๆ (Jitputti; et al. 2006:61 - 66)..... 13

เอ็ดวาร์ด ที ลู และสแตนเลย์ จี เลิฟ (NATURE|Vol 438|10 November 2005)..... 14

3. วิธีการทดลอง..... 15

3.1 เครื่องมือ และอุปกรณ์..... 15

3.2 วัตถุดิบ และสารเคมี..... 15

3.3 การทำเพิ่มหมู่โอ-ซัลโฟน(-O-SO_3H) บนใยนุ่น (Sulfonation reaction)..... 15

3.4 การวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่นของอนุภาค (Particle Density)..... 16

3.5 การไตเตรทหาความเข้มข้นกรด..... 17

3.6 การทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด ชนิดที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (Heterogeneous)..... 18

3.7 การทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification) โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบกรด ชนิดที่เป็นเนื้อเดียวกันกับผลิตภัณฑ์ (Homogeneous)..... 19

3.8 การวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบ 20

3.8.1 Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy..... 20

3.8.2 Nuclear Magnatic Rasonance (NMR) Spectroscopy..... 20

3.8.3 Scanning Electron Microscope (SEM)..... 22

4. ผลการทดลอง..... 23

4.1 การวิเคราะห์หาค่าความหนาแน่นของอนุภาค (Particle Density)..... 23

4.2 การไตเตรทหาความเข้มข้นกรด..... 23

สารบัญ(ต่อ)

หน้า

4.3 การวิเคราะห์การทำปฏิกิริยาโอ-ซัลโฟเนชันบนตัวเร่งปฏิกิริยา
ที่ทำจากนุ่น ด้วยเทคนิค FT-IR Spectroscopy..... 24
4.4 การศึกษาการเปลี่ยนแปลง (%Conversion) ของเมทิลเอสเทอร์
จากน้ำมันถั่วเหลือง..... 25
4.5 การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำจากใยนุ่น ด้วยการสแกนด้วย
อนุภาคอิเลคตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM)..... 27
5. สรุป และวิจารณ์ผลการทดลอง..... 29
บรรณานุกรม..... 30
ภาคผนวก..... 32
ภาคผนวก ก การคำนวณการหาค่าความหนาแน่นของอนุภาค (Particle Density).... 32
ภาคผนวก ข การคำนวณการไตเตรทหาความเข้มข้นกรด..... 34
ภาคผนวก ค ตัวอย่างการคำนวณหาจำนวนตัวเร่งปฏิกิริยา
จำนวนน้ำมันถั่วเหลือง และจำนวนแอลกอฮอล์ที่ต้องใช้..... 35
ภาคผนวก ง ตัวอย่างการคำนวณการหาเปอร์เซ็นต์การเปลี่ยนแปลง
(Conversion) ของเมทิลเอสเทอร์ ในน้ำมันถั่วเหลือง..... 37
ภาคผนวก จ ปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน (Esterification) ทรานเอสเทอริฟิเคชัน
(Transesterification) และโอ-ซัลโฟเนชัน (O-Sulfonation)..... 38
ภาคผนวก ฉ เอกสารเผยแพร่งานวิจัย..... 41
โปสเตอร์เผยแพร่งานวิจัย
บทความเผยแพร่งานวิจัย
ภาคผนวก ช ประวัติผู้วิจัย..... 47

รายการตารางประกอบ

ตาราง หน้า

1.1 แสดงตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล 3

4.1 แสดงค่าความหนาแน่นที่ได้จากการคำนวณ และการหาค่าเฉลี่ย..... 23

4.2 แสดงผลความเข้มข้นของกรดบนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำจากนุ่น..... 23

4.3 แสดงสัญญาณของโปรตอนที่วัดได้บางค่าที่เกิดขึ้นในการวิเคราะห์น้ำมันถั่วเหลือง..... 25

6.1 ค่าความหนาแน่นของอนุภาค (Particle Density)..... 32

6.2 หาค่าเฉลี่ยของค่าความหนาแน่นที่ได้จากการทดลองทั้งสองครั้ง..... 32

6.3 การคำนวณการไตเตรทหาความเข้มข้นกรดในใยนุ่นที่ผ่านการทำปฏิกิริยาโอ-ซัลโฟเนชัน ด้วย NaOH 0.0186 mol..... 34

รายการรูปประกอบ

รูป หน้า

1. แสดงการหมุนเวียนของคาร์บอนไดออกไซด์ ในวัฏจักร CO_2-ZERO..... 8
2. เปรียบเทียบน้ำมันไบโอดีเซล กับน้ำมันไบโอเอสเทอร์..... 8
3. เป็นการเปรียบเทียบพีคของฟรุคโตส และกลูโคส ด้วยเทคนิค FT-IR spectra..... 11
4. แสดงการเกิดปฏิกิริยาโอ-ซัลโฟเนชันบนน้ำตาลที่ผ่านการทำให้เป็นถ่านแล้ว..... 14
5. การตั้งปฏิกิริยาแบบกะ (Batch reaction1)..... 18
6. การตั้งปฏิกิริยาแบบกะ (Batch reaction2)..... 19
7. ตัวอย่างสเปกตรัมของ ^{1}H NMR ของน้ำมันที่ผ่านกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมาแล้ว..... 21
8. การวิเคราะห์การทำปฏิกิริยาโอ-ซัลโฟเนชันบนนุ่น ด้วยเทคนิค FT-IR Spectroscopy..... 24
9. แสดง ^{1}H NMR สเปกตรัมของน้ำมันถั่วเหลืองบริสุทธิ์..... 25
10. แสดงสัญญาณของน้ำมันถั่วเหลืองที่ผ่านขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลแล้ว (100%)..... 26
11. แสดงการเปลี่ยนแปลงของเมทิลเอสเทอร์ ด้วยเทคนิค ^{1}H NMR..... 26
12. แสดงภาพที่ถ่ายด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 100 X..... 27
13. แสดงภาพที่ถ่ายด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 1.00 K X..... 27
14. แสดงภาพที่ถ่ายด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 5.00 K X..... 28
15. แสดงภาพที่ถ่ายด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 10.00 K X..... 28
16. แสดงการคำนวณการเกิดเมทิลเอสเทอร์ขึ้น 100% เมื่อผ่านการผลิตไบโอดีเซลแล้ว..... 37
17. ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน..... 38
18. ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชัน..... 39
19. โครงสร้างของเซลลูโลส ซึ่งประกอบไปด้วยเบต้า-กลูโคส..... 40
20. การเปิดปฏิกิริยาโอ-ซัลโฟเนชัน..... 40

รายการอักษรย่อ

mol	=	โมล
mol/g	=	โมลต่อกรัม
$^{\circ}C$	=	องศาเซลเซียส
g	=	กรัม
%	=	เปอร์เซ็นต์
g / cm^3	=	กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร
µm	=	ไมโครเมตร
hrs.	=	ชั่วโมง
ml	=	มิลลิลิตร
mm	=	มิลลิเมตร