

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง La/Ca

Production of Biodiesel from Crude Palm Oil using La/Ca Solid Catalysts

นายภาคภูมิ วันเปี่ยม นายศราวุธ คำแทน

ผศ.ดร.กานติส สุตสาคร

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี, คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

โทร. 02-9428555 ต่อ 1203 และ 1204 โทรสาร 02-5614621 E-mail: fengkds@ku.ac.th

บทคัดย่อ

การผลิตไบโอดีเซลเพื่อเป็นพลังงานทดแทนนั้นมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มผลผลิตและเปอร์เซ็นต์ Fatty acid methyl ester (FAME) โดยทั่วไปนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์เนื่องจากให้เปอร์เซ็นต์ FAME สูง แต่ประสบปัญหาในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ที่ได้และมีส่วนทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณลดลง ดังนั้นจึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์เพื่อใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ขึ้นมา โครงการนี้ศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ La/Ca และหาสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการฝังแลนทานัมบนแคลเซียมออกไซด์ โดยปริมาณแลนทานัมเท่ากับ 0, 3, 5, 7 และ 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาทำการสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยศึกษาเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่เวลา 1, 2, 3 และ 5 ชั่วโมง จากนั้นนำผลของเวลาที่ให้เปอร์เซ็นต์ FAME ที่เหมาะสมที่สุดมาทำการศึกษาหาปริมาณแลนทานัมบนแคลเซียมที่เหมาะสม ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 9 ของน้ำมัน อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 65 องศาเซลเซียส ปริมาณเมทานอลต่อน้ำมัน 38:1 ความเร็วรอบในการกวน 650 รอบต่อนาที จากผลการทดลองพบว่าที่เวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 2 ชั่วโมงให้เปอร์เซ็นต์ FAME ที่เหมาะสมที่สุดเท่ากับ 87.44% และพบว่าปริมาณแลนทานัมที่เพิ่มขึ้นจาก 0, 3, 5, 7, 9 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีค่าลดลงเท่ากับ 99.83%, 93.63%, 93.39%, 87.13%, 87.44% ตามลำดับ

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์, ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

Abstract

In biodiesel production for an alternative energy, catalyst is used to increase yield and FAME percentage. Homogeneous catalyst is generally used because its FAME percentage is higher. But the disadvantage is the problem in separation process and homogeneous catalyst could decrease the yield. Consequently, heterogeneous catalyst is developed to replace homogeneous catalyst. La/Ca heterogeneous catalyst was investigated in this project to find the optimum conditions in biodiesel production by preparing heterogeneous catalyst 0, 3, 5, 7 and 9 wt.% lanthanum of CaO catalyst by impregnation. Catalyst was calcinated at 1000 °C for 6 h, and biodiesel was synthesised by transesterification process. The optimum reaction time was investigated at 1, 2, 3 and 5 h as well as the optimum amount of lanthanum, using catalyst of 9 wt.% oil, reaction temperature of 65 °C, weight ratio of methanol to oil of 38:1 and stirring speed of 650 rpm. From the results, the reaction time is 2 h the optimum yield is 87.44%. When increasing the amounts of lanthanum 0, 3, 5, 7, 9 wt.%, the percentages of FAME decrease to 99.83%, 93.63%, 93.39%, 87.13%, 87.44% respectively.

Keywords: Heterogeneous catalyst, Biodiesel, Transesterification

1. บทนำ

ปัจจุบันความต้องการใช้พลังงานนั้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยเฉพาะอย่างยิ่งพลังงานในรูปแบบของน้ำมันเชื้อเพลิงและก๊าซธรรมชาติ อันเป็นผลมาจากการขยายตัวของอุตสาหกรรมต่างๆ

ต่อเนื่องซึ่งมีความต้องการเชื้อเพลิงในการขนส่งและการขับเคลื่อน อุตสาหกรรม แต่ในทางกลับกันนั้น เชื้อเพลิงที่ได้มาจากน้ำมันดิบและก๊าซธรรมชาติ นั้นมีปริมาณลดลงอย่างต่อเนื่องเช่นกัน จึงได้มีการแสวงหา พลังงานทดแทนกันอย่างแพร่หลาย ซึ่งพลังงานทดแทนที่ได้รับการกล่าวถึง มากที่สุดทางหนึ่งนั้นก็คือ **ไบโอดีเซล** นอกจากนี้ไบโอดีเซลจะเข้ามาช่วย ทดแทนในด้านพลังงานแล้ว ยังสามารถช่วยเพิ่มมูลค่าทางการเกษตรได้อีก ด้วย

ไบโอดีเซล (Biodiesel) คือเชื้อเพลิงที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วย กระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) ระหว่างน้ำมันจากพืชหรือสัตว์กับแอลกอฮอล์ โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งไบโอดีเซลที่ได้จะมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลที่กลั่นได้จาก ปิโตรเลียม สามารถใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้ดี โดยไม่ต้องทำการดัดแปลง เครื่องยนต์ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลนั้นแบ่ง ออกเป็น 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ (Homogeneous catalyst) ซึ่งการ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์นั้นให้ผลผลิตไบโอดีเซลที่ค่อนข้างสูง แต่ เนื่องจากเกิดปัญหาในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวออกจากไบโอดีเซลได้ ยากดังนั้นจึงทำให้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์เพื่อแก้ไขปัญหา ดังกล่าว ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ให้ข้อได้เปรียบกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา แบบเอกพันธุ์ นอกจากในเรื่องของการแยกเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซลแล้ว ยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาลับมาใช้ซ้ำได้อีกด้วย ซึ่งทำให้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์กันอย่างแพร่หลาย

ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) นั้นมีอยู่ หลายชนิด โดยทั่วไปนิยมใช้ในรูปของโลหะออกไซด์ เช่น แคลเซียม ออกไซด์ (CaO) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) สังกะสีออกไซด์ (ZnO) ซึ่ง โลหะออกไซด์มีคุณสมบัติความเป็นเบส (Basic strengths, H_b) ทำให้มีความสามารถในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลเท่าเทียมกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ เอกพันธุ์ ซึ่งถ้าโลหะออกไซด์มีความเป็นเบสสูงก็จะทำให้มีประสิทธิภาพ ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลสูง จึงมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ ไปในหลายรูปแบบเพื่อเพิ่มความสามารถในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล เช่น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับ (Supported catalyst) คือการนำโลหะ ออกไซด์ชนิดหนึ่งฝังลงใน โลหะอีกชนิดหนึ่ง เรียกวิธีนี้ว่า การฝัง (Impregnation) ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่เป็นโลหะผสมออกไซด์นั้นมี

การพัฒนาและศึกษาเป็นจำนวนมาก เช่น CaO/MgO (Singh and Fernando,2009) CaO/Al₂O₃ (Zabeti *et al.*,2009) CaO/ZnO (Ngam-charussrivichai *et al.*,2008) ZnO-La₂O₃ (Yan *et al.*, 2009) ซึ่งในแต่ละตัว นั้นจะเหมาะสมกับสภาวะ ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ แตกต่างกัน ซึ่งได้มีการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะผสมออกไซด์ต่าง ชนิดกันและสภาวะ ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ แตกต่างกัน ทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็น โลหะผสมออกไซด์นั้นมีความสามารถ ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สูงเทียบเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์

จากประโยชน์ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ในรูปแบบของ โลหะผสมออกไซด์นั้น ทางคณะผู้จัดทำโครงการนี้จึงมีความสนใจในการ พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ของโลหะผสมระหว่างแคลเซียมและ แลนทานัมด้วยวิธีการฝัง (Impregnation) ซึ่งเป็นวิธีที่ช่วยในเรื่องของการ ประหยัดสารเคมี จึงเป็นการดีที่จะมีการศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด นี้เพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบด้วย ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในระดับห้องปฏิบัติการเพื่อให้ได้ข้อมูลที่เป็น ประโยชน์แก่การขยายกำลังการผลิตในอนาคตต่อไป

2. วิธีการทดลอง

2.1 วิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

นำสารละลายแคลเซียมไนเตรทมาตกตะกอนกับสารละลาย โพแทสเซียมคาร์บอเนตจะได้ตะกอนแคลเซียมคาร์บอเนต จากนั้นนำไปอบ ที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จะได้ตัวรองรับหรือแคลเซียม ออกไซด์ นำสารละลายแลนทานัมไนเตรทมาทำการฝังลงบนแคลเซียม ออกไซด์ตามอัตราส่วนที่ต้องการ จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศา เซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปเผา จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแลนทานัม บนแคลเซียมตามอัตราส่วนที่ต้องการ

2.2 วิธีการสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

นำน้ำมันปาล์มดิบมาทำการลดขางเหนียวและกำจัดกรดไขมัน อิสระ จากนั้นนำมาผสมกับเมทานอลในอัตราส่วนที่ต้องการศึกษา และเติม ตัวเร่งปฏิกิริยาแลนทานัมบนแคลเซียม ทำปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แบบกะเป็น เวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยการเหวี่ยง และ นำไบโอดีเซลที่ได้มาทำการล้างด้วยน้ำร้อนที่มีอุณหภูมิ 60-70 องศา เซลเซียส จากนั้นนำมาเติมโซเดียมซัลเฟตเพื่อลดความชื้นแล้วนำมากรอง จะได้น้ำมันไบโอดีเซล

2.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์ความเป็นผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค x-ray diffraction (XRD) โดยวัดในช่วงมุม 2θ ระหว่างมุม 20 – 80 องศา ด้วยอัตรา 0.02 องศาต่อวินาที

การวิเคราะห์ขนาดของผลึกโดยสมการของ Scherrer equation ด้วยข้อมูลความสูงครึ่งพีคจากเทคนิค XRD ดังสมการข้างล่าง

$$\text{ขนาดของผลึก}(\text{\AA}) = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}$$

K คือ shape factor (0.9) λ คือ x-ray wave length β คือ ค่าความสูงครึ่งพีค

การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวสัมผัสด้วยเทคนิคการดูดซับด้วย

ไนโตรเจน ด้วยเครื่อง Autosorb-1

การวิเคราะห์หาปริมาณธาตุและสารประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา

ด้วยเทคนิค x-ray fluorescence (XRF)

การวิเคราะห์หาความแรงเบส (H_-) ด้วยวิธี Hammett Indicator

โดยวัดความแรงเบสในช่วง $9.8 < H_- < 15$ โดยใช้อินดิเคเตอร์คือ ฟีนอล์ฟทาลิน ($H_- = 9.8$) และ 2, 4 ไนโตรอะนีน ($H_- = 15$)

3. ผลการทดลองโครงการและการวิจารณ์ผล

ตารางที่ 1 ผลของเวลาในการแคลไซน์ตัวรองรับต่อ %FAME

ตัวรองรับ	อุณหภูมิในการแคลไซน์(°C)	เวลาในการแคลไซน์ (ชั่วโมง)	ตัวเร่งปฏิกิริยา	ลักษณะตัวเร่งภายหลังการแคลไซน์	%FAME
CaO	1000	4	5%La/Ca	ผงสีขาว	8.67
CaO	1000	6		ผงสีขาว	16.76

ตารางที่ 2 ผลของสภาวะในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่ต่างกันต่อ %FAME

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (wt.%,oil)	อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน	เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยา	%FAME
5%La/Ca	3	20:1	2	ผงสีขาว	16.76
5%La/Ca	9	38:1		ผงสีขาว	93.39

ตารางที่ 3 ผลของสารตั้งต้นในการเตรียมแคลเซียมออกไซด์ที่แตกต่างกัน ต่อ %FAME

Precursor	Calcinations Temperature	Calcinations Time (hr)	Reference	ลักษณะตัวเร่งภายหลัง Calcinations	%FAME
CaCO ₃ (เตรียมจากการตกตะกอน)	1000	6	โครงการวิศวกรรม1	ผงสีขาว	99.83
Ca(NO ₃) ₂ (Commercial RANKEN)	500	6	Umdu et al.,2009	ของแข็งสีขุ่น	26.93
Ca(NO ₃) ₂ (Commercial RANKEN)	1000	6	-	ของแข็งสีขาว	91.34

ตารางที่ 4 ผลของเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่อ %FAME

Time(hr)	%FAME
1	15.69
2	87.44
3	91.72
5	91.07

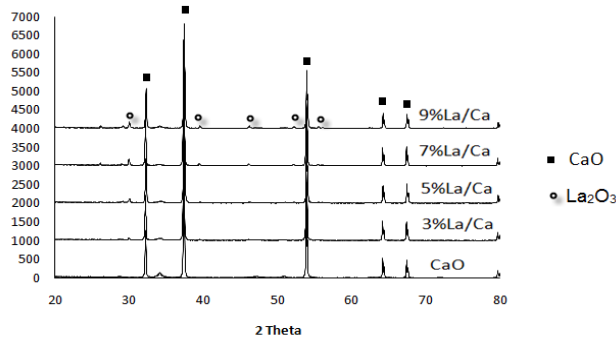
ตารางที่ 5 ผลของปริมาณแลนทานัมบนแคลเซียมออกไซด์ต่อ %FAME

ปริมาณ La/Ca (%)	%FAME
0	99.83
3	93.63
5	93.39
7	87.13
9	87.44

ตารางที่ 6 ผลของการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค

XRF (X-ray Fluorescence)

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ปริมาณธาตุและสารประกอบจากการคำนวณ (wt.%)				ปริมาณธาตุและสารประกอบจากXRF (wt.%)			
	Ca	La	CaO	La ₂ O ₃	Ca	La	CaO	La ₂ O ₃
0%La/Ca	71.47	-	100	-	70.71	-	98.93	-
5%La/Ca	67.89	2.07	95	4.86	69.74	1.40	97.58	1.60
7%La/Ca	66.47	2.90	93	6.81	68.40	2.80	95.71	3.20



รูปที่ 1 กราฟแสดงผลการทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD (X-ray Diffraction)

ตารางที่ 7 ผลของลักษณะเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ %FAME

ตัวเร่งปฏิกิริยา	Surface area(m ² /g)	ขนาดของผลึก(Å)		Basicity H ₊ (mmol/g)	%FAME
		CaO	La ₂ O ₃		
CaO	14.54	7.774	-	1.728	99.83
3%La/Ca	7.71	7.774	7.560	1.541	93.63
5%La/Ca	9.12	7.774	7.561	N.A.	93.39
7%La/Ca	7.88	7.774	6.840	1.469	87.13
9%La/Ca	4.18	7.774	6.841	N.A.	87.44

จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณแลนทานัมลงบนแคลเซียมได้ %FAME ลดลงซึ่งจากการวิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถอธิบายได้ดังนี้

การเพิ่มปริมาณแลนทานัมทำให้พื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ซึ่งเมื่อพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงทำให้โอกาสในการเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นลดลงไปด้วยจึงทำให้ %FAME ลดลงเมื่อปริมาณแลนทานัมเพิ่มขึ้น และจากการวิเคราะห์ขนาดของผลึกพบว่าเมื่อปริมาณของแลนทานัมเพิ่มขึ้นทำให้ผลึกมีขนาดลดลง โดยขนาดของผลึกแปรผันโดยตรงกับความแรงเบส ซึ่งเมื่อทำการวิเคราะห์ความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าความแรงเบสลดลงเมื่อแลนทานัมเพิ่มขึ้น โดยความแรงเบสมีผลโดยตรงต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นเมื่อแลนทานัมเพิ่มขึ้นส่งผลให้ขนาดของผลึกลดลง ความแรงเบสลดลงและประสิทธิภาพในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลลดลง

4. สรุปผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยาแลนทานัมบนแคลเซียม สามารถสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบได้ แต่มีความว่องไวที่ต่ำเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีแลนทานัม และสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแลนทานัมบนแคลเซียม คือ ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง เวลาในการเผาตัวรองรับ 6 ชั่วโมง ปริมาณแลนทานัมบนแคลเซียมเท่ากับ 0 เปอร์เซ็นต์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 9 wt.% ของน้ำมันปาล์มดิบ อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 38:1

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ สถาบันวิจัยและพัฒนาแห่ง มหาวิทยาลัย - เกษตรศาสตร์สำหรับเงินทุนในการทำโครงการในครั้งนี้

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัย - เกษตรศาสตร์ ที่เอื้อเฟื้อสถานที่และอุปกรณ์สำหรับในการทำโครงการในครั้งนี้

ขอขอบพระคุณคณาจารย์และบุคลากรภาควิชาวิศวกรรมเคมี ตลอดจนนิสิตปริญญาโททุกท่าน รวมไปถึงครอบครัวและเพื่อนๆ ที่คอยให้ความช่วยเหลือ คำปรึกษาและกำลังใจที่ติดตลอดระยะเวลาในการทำโครงการในครั้งนี้จนสำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี

6. เอกสารอ้างอิง

Ngamcharussrivichai, C. ; Nunthasanti, P. and Bunyakiat, K. 2010. Biodiesel production through transesterification over natural calciums. Fuel Processing Technology 91 (2010) 1409–1415.

Singh, A.K. and Fernando, S.D. 2009. Preparation and Reaction Kinetics Studies of Na-based Mixed Metal Oxide for Transesterification. Energy Fuels 2009, 23, 5160–5164.

Yan, S. ; Salley S.O. and Simon Ng, K.Y.S. 2009. Simultaneous transesterification and esterification of unrefined or waste oils over ZnO-La2O3 catalysts. Applied Catalysis A: General 353 (2009) 203–212.

Zabeti, M. ; Daud, W.M.A.W. and Aroua, M.K. 2009. Optimization of the activity of CaO/Al2O3 catalyst for biodiesel production using response surface methodology. Applied Catalysis A: General 366 (2009) 154–159