

บทความวิจัย
บทคัดย่อการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันทอดใช้แล้วโดยกระบวนการ
สองขั้นตอน ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

Biodiesel Production from Waste Frying Oil by Two-Step Heterogeneous
Catalyzed Process

เพียงพิศ กลิ่นหรั่ง และ ธงชัย กลิ่นหรั่ง

Peangpit Glinrun and Thongchai Glinrun

สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering,

Pathumwan Institute of Technology.

วันที่รับบทความ 20 สิงหาคม พ.ศ. 2557

วันที่ตอบรับตีพิมพ์ 28 มกราคม พ.ศ. 2558

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ที่มีคุณสมบัติเป็นกรด มาใช้เร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันของกรดไขมันอิสระในน้ำมันทอดใช้แล้ว พร้อมทั้งศึกษาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยตัวเร่งที่สังเคราะห์ขึ้นมาใช้ในการทดลองนี้คือ ทั้งสแตนเซอร์โคเนีย (WZ) ผลการศึกษาพบว่า การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณเมทานอล และเวลาในการทำปฏิกิริยา ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพเพิ่มขึ้น และจะเริ่มมีค่าคงที่ที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา เมทานอล และเวลาค่าหนึ่ง โดยสภาวะที่เหมาะสมคือ เวลาในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน 4 ชั่วโมงร้อยละ 5 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนีย และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว 16 ต่อ 1 ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมนี้ น้ำมันทอดใช้แล้วซึ่งมีปริมาณกรดไขมันอิสระ 4.28 มิลลิกรัม/กรัม สามารถเปลี่ยนเป็นปริมาณเมทิลเอสเทอร์โดยกระบวนการสองขั้นตอนที่ร้อยละ 87.42 โดยปราศจากการทำให้บริสุทธิ์อื่นๆ

คำสำคัญ : ไบโอดีเซล น้ำมันทอดใช้แล้ว การเร่งปฏิกิริยากรด-เบส ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

*Corresponding author. E-mail: peangpit@pit.ac.th, peangpit@gmail.com

Abstract

This research therefore aimed to synthesis acid heterogeneous catalyst for esterification of FFA in waste cooking oil. Optimum conditions for esterification reaction were evaluated. The synthesized heterogeneous catalyst in this research was tungstated zirconia (WZ). The experimental results showed that an increase in amount of catalyst, amount of methanol and reaction time initially raised the methyl ester content and then leveled off. The optimum condition for acid esterification were 4 h of reaction time, 5 wt. % of WZ amount, a 16:1 methanol to WFO mole ratio, respectively. Under the optimum conditions, waste cooking oil with 4.28 mg KOH/g of acid value was converted into crude biodiesel by a two-step process with methyl ester content reaching 87.42 % without any further post-purification.

Keywords: biodiesel, waste frying oil, acid-base catalysis, heterogeneous catalyst

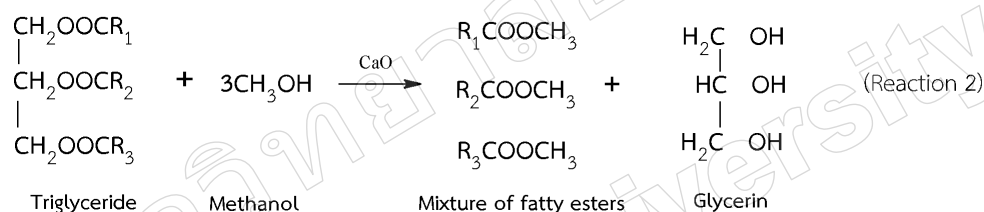
บทนำ

โลกในปัจจุบันกำลังประสบปัญหาแหล่งน้ำมันที่ลดลงจนใกล้จะหมดลงทุกขณะราคาน้ำมันที่มีแนวโน้มสูงขึ้นจึงมีการส่งเสริมงานสำรวจและวิจัยเพื่อค้นหาแหล่งพลังงานทดแทนอย่างกว้างขวางหลายประเทศทั่วโลก กำลังมุ่งศึกษาวิจัยหาเทคโนโลยีใหม่เพื่อการผลิตพลังงานจากมวลชีวภาพที่มีอยู่ในธรรมชาติข้อควรคำนึงในการตัดสินใจเลือกพลังงานทางเลือกใหม่ที่สำคัญ คือผลกระทบต่อสภาพแวดล้อมและสุขภาพของมนุษย์เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้ น้ำมันจากฟอสซิลและสามารถควบคุมแหล่งพลังงานใหม่นี้ให้ผลิตได้อย่างต่อเนื่องและไม่มีความขัดแย้ง

น้ำมันดีเซลชีวภาพ หรือไบโอดีเซลนับเป็นพลังงานทดแทนทางเลือกหนึ่งที่มีผู้สนใจศึกษากันอย่างมาก ในปัจจุบันเนื่องจากเป็นเชื้อเพลิงที่ได้มาจากพลังงานหมุนเวียน มีแหล่งทรัพยากรการผลิตในประเทศ ช่วยลดการนำเข้าเชื้อเพลิงปิโตรเลียม เป็นเชื้อเพลิงย่อยสลายได้ทางชีวภาพและไม่เป็นมลพิษ เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลพบว่าไบโอดีเซลสามารถลดมลพิษในอากาศอันเนื่องมาจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์สมบูรณ์รถที่ใช้ น้ำมันไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสามารถลดควันดำแก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์นอกจากนี้การใช้ไบโอดีเซลทดแทนน้ำมันดีเซลนั้นสามารถลดวงจรชีวิต (life-cycle) ของแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ได้ซึ่งเป็นผลให้ลดภาวะโลกร้อน (Korbitz, 1999; Agarwal & Das, 2001; สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน, 2550)

การผลิตน้ำมันไบโอดีเซลยังคงประสบปัญหาเรื่องราคา ซึ่งพบว่าราคาของน้ำมันไบโอดีเซลสูงกว่าราคาของน้ำมันดีเซลมาก เนื่องจากมาจากราคาของวัตถุดิบและค่าใช้จ่ายในการผลิต สำหรับเรื่องราคาของวัตถุดิบสามารถแก้ไขได้โดยการนำน้ำมันผ่านการบริโภคมาใช้ ซึ่งราคาถูกกว่าน้ำมันพืชที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ซึ่งจะช่วยลดค่าใช้จ่ายในการผลิตลดลงกว่าครึ่ง (Escobar *et al.*, 2009) แต่ในการใช้น้ำมันที่ผ่านการบริโภคจะมีความแตกต่างในด้านของความปลอดภัย เนื่องจากสิ่งเจือปนต่าง ๆ โดยเฉพาะกรดไขมันอิสระสูง น้ำมันถั่วเหลืองบริสุทธิ์ที่มีกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 0.04 เป็น 1.15 หลังจากถูกนำมาใช้ทอดที่อุณหภูมิ 190 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 70 ชั่วโมง (Berrios *et al.*, 2010) ทำให้ร้อยละการเกิดเอสเทอร์ต่ำ Cvengros ได้ศึกษาการผลิตเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมัน rapeseed โดยใช้โซดาไฟเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิต และสรุปได้ว่าน้ำมันที่ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ไม่ควรมีกรดไขมันอิสระ (FFA) สูงกว่า 2 mg KOH/g (Cvengros *et al.*, 1996) จึงได้มีการศึกษากระบวนการสองขั้นตอน (two-step process) ที่ใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันร่วมกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยมีกลไกการเกิดปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 1 เพื่อลดปริมาณกรดไขมันอิสระโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันทำให้ได้เอสเทอร์ ส่งผลให้เกิดสารประกอบเมทิลเอสเทอร์หลัง

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพิ่มขึ้น การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ที่นิยมใช้มักประสบปัญหาในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากน้ำมันไบโอดีเซลที่เตรียมได้ซึ่งมีความยุ่งยากและมีผลทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีปริมาณลดลง การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ สามารถแก้ปัญหการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์สำหรับการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้ (ณัฐมณเฑียร, 2549) ด้วยมูลเหตุของปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันทอดใช้แล้ว และปัญหาในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาผู้วิจัยจึงได้มีการศึกษาการผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันทอดใช้แล้วโดยกระบวนการสองขั้นตอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน และใช้ทั้งสแตนเซอร์โคเนีย (WZ) ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรดสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยการสังเคราะห์ตัวรองรับเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ด้วยวิธีโซลโวลเทอรัมอลจากสารละลายไกลคอลเพื่อเตรียมตัวเร่ง WZ สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน และศึกษาปัจจัยในด้านอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่มีผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ได้



ภาพที่ 1 การสังเคราะห์ดีเซลชีวภาพโดยกระบวนการเอสเทอร์ริฟิเคชันกรดไขมันอิสระด้วยทั้งสแตนเซอร์โคเนีย (Reaction 1) และทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันไตรกลีเซอไรด์ด้วยแคลเซียมออกไซด์ (Reaction 2)

วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย

1. วัสดุอุปกรณ์

น้ำมันทอดใช้แล้ว (waste frying oil) จากการทำทอดปลาของไก่ ในตลาดใกล้สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน ผ่านการบำบัดด้วยการกรองผ่านแมกนีเซียมซัลเฟต ด้วยเครื่องกรองระบบสูญญากาศ และระเหยน้ำที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง และนำมาทดสอบวัดคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี แสดงดังตารางที่ 1 และภาพที่ 2

สารเคมีสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนีย (WZ) และสำหรับทดสอบปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน เป็นสารเคมีเกรดงานวิเคราะห์ ประกอบด้วย เซอร์โคเนียมอนอมอลบิวทอกไซด์ ร้อยละ 80 โดยน้ำหนักในบิวทานอล ($C_{16}H_{36}O_4Zr$, ยี่ห้อ Aldrich) สารละลาย 1-4 บิวเทนไดออล ($HO(CH_2)_4OH$, 99% ยี่ห้อ Sigma-Aldrich) ทั้งสแตนคลอไรด์ (WCl_6 , 99.9 % ยี่ห้อ Aldrich) เมทานอล (CH_3OH , 99.9% ยี่ห้อ Merck) เตตระไฮโดรฟลูออเรน (C_4H_8O ยี่ห้อ Merck)

2. การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

สังเคราะห์ตัวรองรับเซอร์โคเนีย, ZrO_2 ด้วยวิธีโซลโวลเทอรัมอลของเซอร์โคเนียมอนอมอลบิวทอกไซด์กับสารละลาย 1-4 บิวเทนไดออลที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันของสารละลาย 1-4 บิวเทนไดออล

เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์เออร์โคเนีย (WZ) ด้วยวิธีเคลือบฝังแบบเปียกโดยใช้สารละลายทั้งสแตนด์เออร์โคเนียร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก เผาให้ความร้อนในบรรยากาศของอากาศที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนด์เออร์โคเนียสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า (CaO, Sigma-Aldrich) สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกระตุ้นด้วยการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง (Granados *et al.*, 2007)

3. การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

ศึกษาคุณลักษณะโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการกระเจิงรังสีเอ็กซ์ (X-Ray diffraction, XRD) หาพื้นที่ผิวจากการดูดซับทางกายภาพด้วยไนโตรเจนโดยเทคนิค BET และตรวจสอบลักษณะพื้นผิวด้วยกล้องอิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscope, SEM)

4. การวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมัน

ซึ่งตัวอย่างน้ำมันให้น้ำหนักที่แน่นอน 7 กรัมลงในขวดรูปชมพู่เติมไอโซโพรพานอลที่มีสภาพเป็นกลาง (เติมฟีนอล์ฟทาลีน 5 หยด) 50 มิลลิลิตร ลงไปในตัวอย่างน้ำมันที่เตรียมไว้และเขย่าให้เข้ากันทำการไทเทรตด้วย 0.1 N NaOH จนได้สารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพูถาวรคำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระ

5. การสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

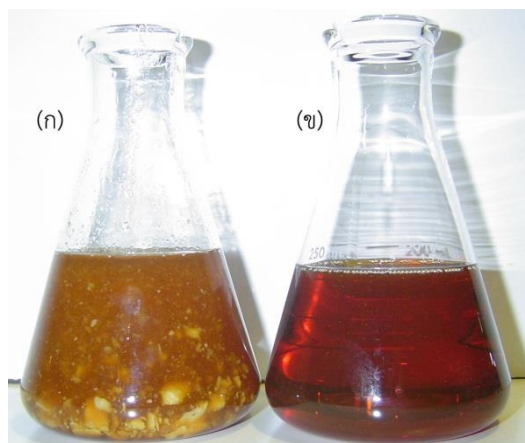
สังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อัตราส่วนของเมทานอล 12 โมลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว 1 โมล โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันใช้แล้วที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียสความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที เวลาในการทำปฏิกิริยา 90 นาทีการติดตั้งอุปกรณ์แสดงดังภาพที่ 3

6. การสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

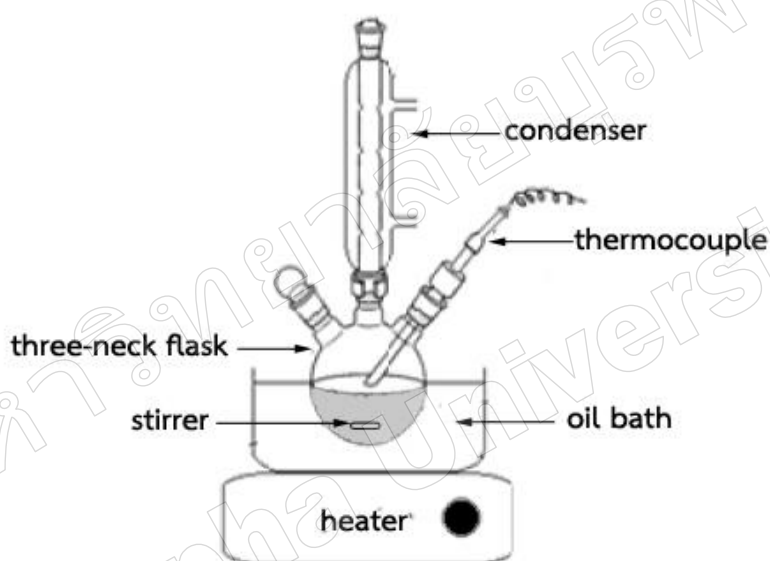
ผสมน้ำมันทอดใช้แล้วกับเมทานอลที่เกินพอ และตัวเร่งปฏิกิริยา WZ กวนส่วนผสมที่อุณหภูมิ 95 องศาเซลเซียส นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแยกเมทานอลที่เกินพอออกด้วยการเครื่องระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศ (Rotary Vacuum Evaporator) ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ตั้งให้แยกชั้นอย่างสมบูรณ์ผลิตภัณฑ์แยกเป็นสองชั้น ชั้นบนประกอบด้วยเมทิลเอสเทอร์และส่วนของไตรกลีเซอไรด์ที่ยังไม่เกิดปฏิกิริยา ส่วนชั้นล่างเป็นน้ำและตัวเร่งปฏิกิริยานำผลิตภัณฑ์ชั้นบนมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CaO และสภาวะการทดลองตามการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (ข้อ 5)

7. การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์

นำผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน แยกเมทานอลที่เกินพอออกด้วยการเครื่องระเหยแบบหมุนภายใต้สุญญากาศ (Rotary Vacuum Evaporator) ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ตั้งให้แยกชั้นอย่างสมบูรณ์ นำผลิตภัณฑ์ชั้นบนมาล้างด้วยน้ำ รอกการแยกชั้น ระเหยน้ำที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมงนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบของผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโตกราฟี Shimadzu รุ่น GC-2010 โดยใช้คอลัมน์ DB-Wax (Agilent) ความยาว 30 เมตรเส้นผ่านศูนย์กลางภายใน 0.32 มิลลิเมตร และใช้ดีเทคเตอร์แบบ Flame Ionization (FID)



ภาพที่ 2 แสดงลักษณะทางกายภาพของน้ำมันใช้แล้ว (ก)ก่อนบ่าบด (ข)หลังบ่าบด



ภาพที่ 3 แสดงการติดตั้งอุปกรณ์ในการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพ

ตารางที่ 1 แสดงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของน้ำมันทอดใช้แล้ว

| | | |
|--|--|-------|
| คุณลักษณะ | | |
| ความหนาแน่น (25°C, g/cm ³) | | 0.91 |
| ค่ากรดไขมันอิสระ (mg KOH/g oil) | | 4.28 |
| ค่าความหนืด (mm ² /s) | | 78.52 |
| ปริมาณกรดไขมัน (wt%) | | |
| กรดลอริก (Lauric acid, C12:0) | | 1.21 |
| กรดไมริสติก (Myristic acid, C14:0) | | 1.39 |
| กรดปาล์มมิติก (Palmitic acid, C16:0) | | 47.23 |
| กรดสเตียริก (Stearic acid, C18:0) | | 2.00 |
| กรดโอเลอิก (Oleic acid, C18:1) | | 38.12 |
| กรดลิโนเลอิก (Linoleic acid, C18:2) | | 10.05 |

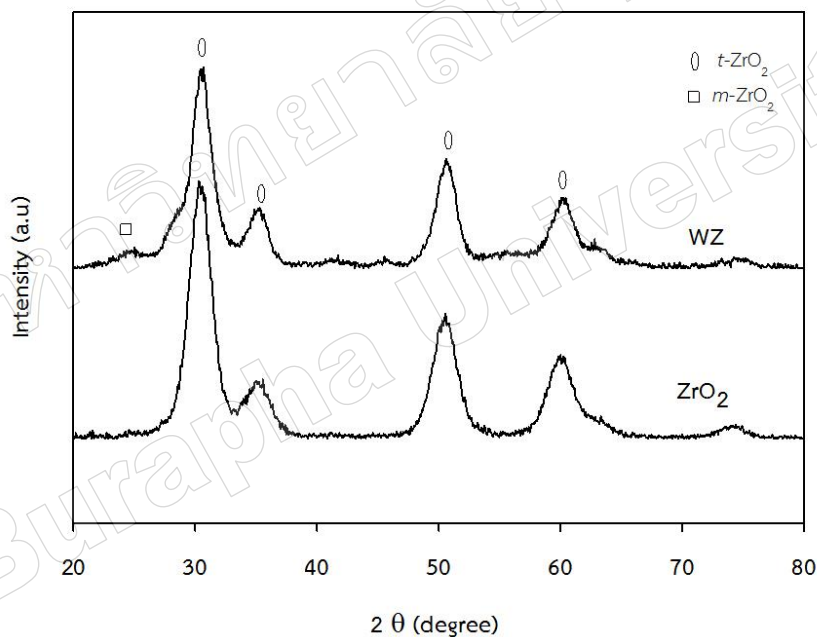
ผลการวิจัยและวิจารณ์ผล

1. คุณลักษณะของตัวรองรับเซอร์โคเนียและตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนีย

ตัวรองรับเซอร์โคเนีย (ZrO_2) ที่ได้จากการเตรียมด้วยวิธีไฮโดลเทอร์มอล ได้เฟสบริสุทธิ์ของเตตระโกนอลของเซอร์โคเนีย ($t-ZrO_2$) มีขนาดผลึก 3.8 นาโนเมตร พื้นที่ผิว 187 ตารางเมตรต่อกรัม แสดงดังตารางที่ 2 และเมื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนีย (WZ) พบว่าพื้นที่ผิวของเซอร์โคเนียลดลง และเกิดเฟสของโมโนคลินิคเซอร์โคเนีย ($m-ZrO_2$) เกิดขึ้นที่ตำแหน่ง 2θ ที่ 24.3° (Srdic *et al.*, 2003) แสดงดังรูปที่ 4 การลดลงของพื้นที่ผิวและการเกิด $m-ZrO_2$ อาจเป็นผลมาจากทั้งสแตนที่เติมลงไปและการถูกเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น

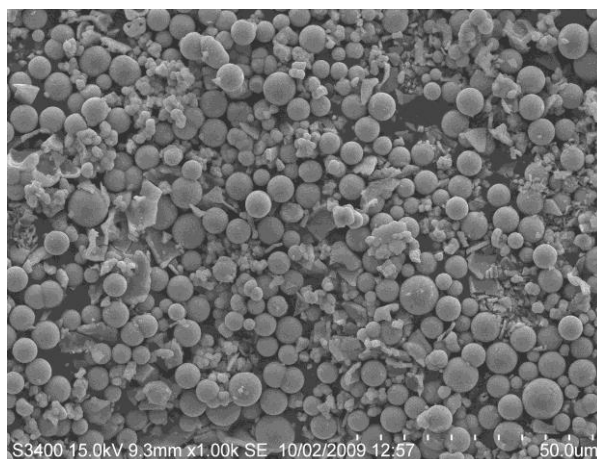
ตารางที่ 2 แสดงขนาดผลึกและพื้นที่ผิวของตัวรองรับ ZrO_2 และตัวเร่งปฏิกิริยา WZ

| ตัวอย่าง | ขนาดผลึก (nm) | พื้นที่ผิว (m^2/g) | เฟส |
|----------|---------------|------------------------|-----------------------|
| ZrO_2 | 3.8 | 187 | $t-ZrO_2$ |
| WZ | 4.6 | 135 | $t-ZrO_2$, $m-ZrO_2$ |



ภาพที่ 4 รูปแบบ XRD ของตัวรองรับ ZrO_2 และตัวเร่งปฏิกิริยา WZ

การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเครื่อง SEM ของตัวรองรับ ZrO_2 แสดงดังรูปที่ 5 จะเห็นว่าตัวรองรับ ZrO_2 ที่เตรียมโดยวิธีไฮโดลเทอร์มอล ผลึกที่ได้เป็นผลึกเดี่ยว (single crystal) ของ ZrO_2 รวมตัวกันเป็นผลึกใหญ่ขึ้น (secondary particles) ที่มีลักษณะทรงกลมซึ่งเป็นผลมาจากการเตรียมโดยวิธีไฮโดลเทอร์มอลนั้นสารตั้งต้นจะละลายได้สมบูรณ์ในตัวทำละลายไกลคอลตั้งแต่เริ่มทำปฏิกิริยาจึงเกิดการฟอร์มตัวเป็นผลึกขนาดนาโนเมตร (Kongwudthiti *et al.*, 2003; Wongmaneevil *et al.*, 2010)



ภาพที่ 5 SEM ตัวรองรับ ZrO_2

2. น้ำมันดีเซลชีวภาพจากการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันด้วย CaO

การสังเคราะห์น้ำมันดีเซลชีวภาพโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ของน้ำมันทอดใช้แล้ว (WFO) ที่สภาวะอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันทอดใช้แล้วที่ 12:1 ปริมาณ CaO ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำมันทอดใช้แล้ว ที่อุณหภูมิ $65^{\circ}C$ เป็นเวลา 90 นาที ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 68.35 และมีลักษณะทางกายภาพแสดงดังภาพที่ 6 (ข)



(ก)

(ข)

(ค)

ภาพที่ 6 แสดงลักษณะทางกายภาพของน้ำมันดีเซลชีวภาพ

(ก) น้ำมันทอดใช้แล้ว (ข) น้ำมันดีเซลชีวภาพจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันด้วย CaO

(ค) น้ำมันดีเซลชีวภาพจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันและปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

3. น้ำมันดีเซลชีวภาพจากการสังเคราะห์โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

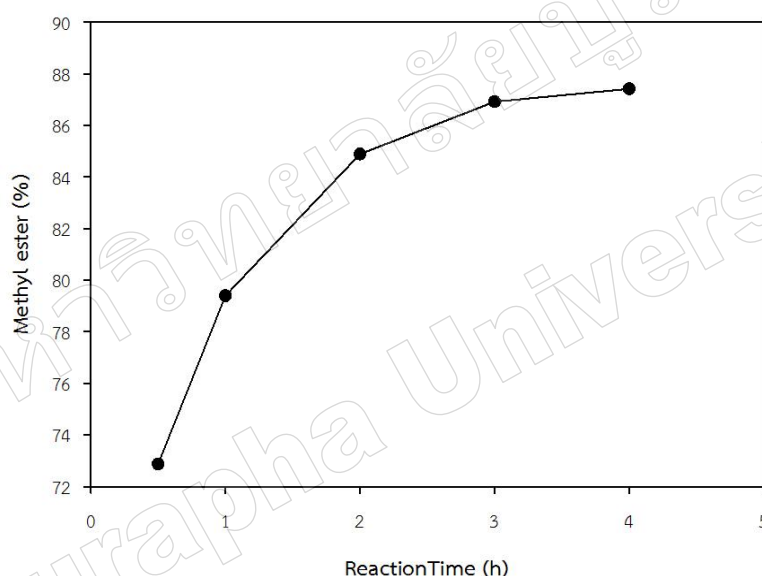
จากการศึกษาสภาวะต่างๆ ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันที่มีผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในน้ำมันดีเซลชีวภาพที่สังเคราะห์ได้ โดยทำการสังเคราะห์ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา WZ ในสภาวะต่างๆ และตามด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่อัตราส่วนของเมทานอล 12 โมลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว

1 โมล โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ร้อยละ 2 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันใช้แล้วที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียสความเร็วรอบในการกวน 400 รอบต่อนาที เวลาในการทำปฏิกิริยา 90 นาที ให้ผลดังนี้

3.1 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน

ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน ที่เวลา 0.5, 1, 2, 3 และ 4 ชั่วโมง โดยใช้ร้อยละ 5.0 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา WZ ต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว 16 อุณหภูมิ 95°C ส่งผลต่อปริมาณร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันร่วมปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันให้ดังภาพที่ 7

จากภาพที่ 7 แสดงให้เห็นว่าปริมาณร้อยละของเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 72.87 เป็น 84.89 เมื่อเวลาเพิ่มจาก 0.5 เป็น 2 ชั่วโมง แสดงว่าในช่วงแรกเกิดปริมาณเมทานอลที่เกินพอสามารถทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระ (FFA) ได้อย่างรวดเร็ว และอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมทาโนไลซิส จะเริ่มลดลงเมื่อเวลาผ่านไป โดยจะเริ่มคงที่ 3 ชั่วโมงผ่านไป



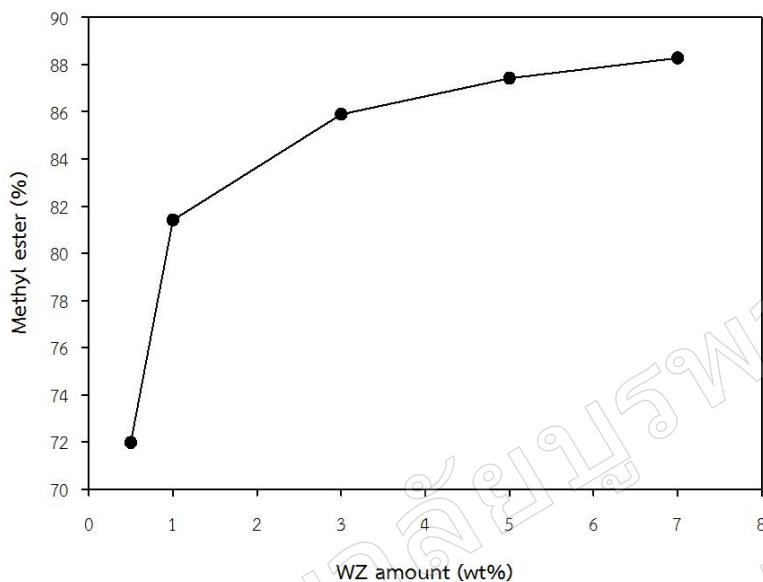
ภาพที่ 7 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันต่อปริมาณร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

3.2 ผลของร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนีย

ผลของน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนีย ที่ ร้อยละ 0.5, 1, 3, 5 และ 7 โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว 16 อุณหภูมิ 95°C ส่งผลต่อปริมาณร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันร่วมปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันให้ดังภาพที่ 8

ภาพที่ 8 แสดงผลของร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียต่อน้ำมันทอดใช้แล้วต่อปริมาณร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WZ ร้อยละ 0.5 ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันปริมาณเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเพียงอย่างเดียวจากร้อยละ 68.35 เป็น 71.97 และเพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 87.42 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา WZ ร้อยละ 5 อันเนื่องจากการเพิ่มตำแหน่งที่ว่างไว (Active sites) ในการเกิดปฏิกิริยาบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเพิ่มขึ้นน้อยมากเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเกินกว่าร้อยละ 5 ทั้งนี้อาจ

เนื่องจากในระบบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์นั้นมีข้อจำกัดในเรื่องของการถ่ายเทมวลซึ่งปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นจะส่งผลให้ความหนืดของของผสมเพิ่มขึ้นทำให้ลดการถ่ายเทมวล (Kim *et al.*, 2004)

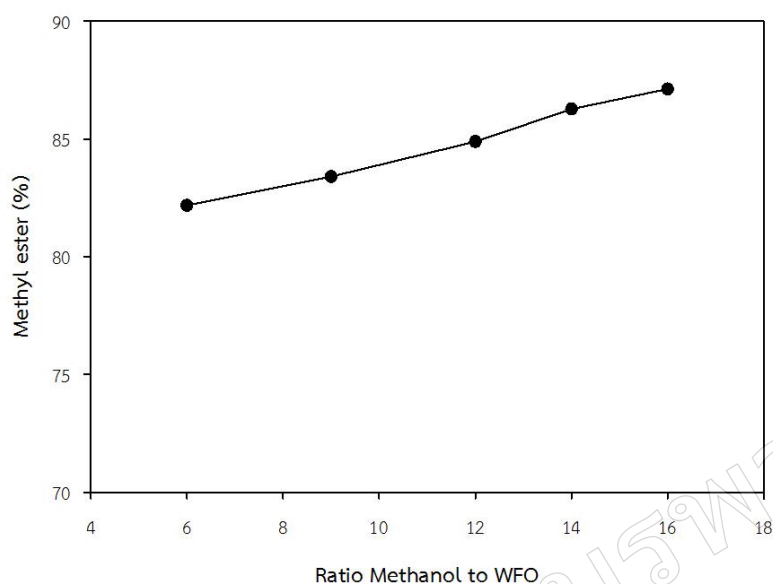


ภาพที่ 8 ผลของร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว ต่อปริมาณร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

3.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว

ผลจากการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว ที่อัตราส่วน 6, 9, 12, 14 และ 16 ในปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชัน ร้อยละ 5.0 โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา WZ ต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว ที่อุณหภูมิ 95°C เวลาในการทำปฏิกิริยา 4 ชั่วโมง ส่งผลต่อปริมาณร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่ได้จากปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันร่วมปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันให้ดังภาพที่ 9

ปริมาณเมทานอลที่เกินพอเป็นสิ่งจำเป็นสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างของ FFA กับเมทานอลเนื่องจากการเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาเมทาโนไลซิส จากภาพที่ 9 ปริมาณเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 82.18 เป็น 86.27 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอล จาก 6 เป็น 12 และจะเพิ่มขึ้นอย่างช้าๆ เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว สูงกว่า 12 ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อปริมาณเมทานอลสูงเกินค่าที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาจะทำให้มีปริมาณเมทานอลส่วนที่มากเกินไปเข้าไปละลายอยู่ทั้งในชั้นของน้ำมันดีเซลชีวภาพและชั้นของกลีเซอรอลทำให้ขัดขวางการแยกชั้นระหว่างน้ำมันดีเซลชีวภาพกับกลีเซอรอล การแยกชั้นจึงไม่สมบูรณ์ โดยกลีเซอรอลบางส่วนจะเจือปนในชั้นของน้ำมันดีเซลชีวภาพ (Worapun *et al.*, 2010)



ภาพที่ 9 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว ต่อปริมาณร้อยละของเมทิลเอสเทอร์

จากการวิเคราะห์ปัจจัยต่างๆในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่กล่าวมาได้เลือกสภาวะการสังเคราะห์น้ำมันดีเซลดีเซลชีวภาพโดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อวิเคราะห์สมบัติเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ จากสภาวะในปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ ร้อยละโดยน้ำหนักของทั้งสแตนเซอร์โคเนียต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว 5 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว 16 อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยา 95 องศาเซลเซียส เวลา 4 ชั่วโมง และปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่สภาวะ ร้อยละโดยน้ำหนักของแคลเซียมออกไซด์ต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว 2 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว 6 อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยา 65 องศาเซลเซียส เวลา 90 นาที ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ 87.42 และมีคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงอยู่ในส่วนกำหนดของมาตรฐานน้ำมันดีเซลชีวภาพ โดยความหนืด (ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 445) จุดวาบไฟ (ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 92) และ ดัชนีซีเทน (ทดสอบตามมาตรฐาน ASTM D 92) ของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมันทอดใช้แล้วมีค่า 5.748 mm²/s, 133.33°C และ 46.094 ตามลำดับ

สรุปผลการวิจัย

การผลิตน้ำมันดีเซลชีวภาพจากน้ำมันทอดใช้แล้วโดยกระบวนการสองขั้นตอนด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนีย (WZ) ที่สังเคราะห์ได้สำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (two-step process) ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ 87.42 จากสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน ที่ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสแตนเซอร์โคเนียต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว 5.0 อัตราส่วนโดย โมลของเมทานอลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว 16 อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยา 95 องศาเซลเซียส เวลา 4 ชั่วโมงและสภาวะปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ที่สภาวะตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ต่อน้ำมันทอดใช้แล้วร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันทอดใช้แล้ว 6 โดยได้ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 90 นาทีและเมื่อทดสอบคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันดีเซลชีวภาพที่สังเคราะห์ได้พบว่า มีคุณสมบัติทางเชื้อเพลิงอยู่ในส่วนกำหนดของมาตรฐานน้ำมันดีเซลชีวภาพ

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนด้านเครื่องมือ อุปกรณ์และสารเคมี จากสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ สถาบันเทคโนโลยีปทุมวัน และศูนย์เชี่ยวชาญทางเฉพาะทางด้านคатаไลซิสและวิศวกรรมปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ภาควิชาวิศวกรรมเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

เอกสารอ้างอิง

- ณัฐมณฑนลีจินดา. (2549). การผลิตไบโอดีเซลจากปาล์มสดเพียงอย่างเดียวโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบบิวทิริก. ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต . มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน.กระทรวงพลังงาน. (2550) *ไบโอดีเซล พลังงานใหม่เพื่อคนไทย* กรุงเทพฯ:สำนักงานนโยบายและแผนพลังงาน (สนพ.).
- Agarwal, A.K., Das, L.M. (2001). Biodiesel development and characterization for use as a fuel in compression ignition engines. *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power*, 123, 440–447.
- Berrios M., Gutierrez M.C., Martin M.A., and Martin A., (2010) Obtaining biodiesel from Spanish used frying oil: issues in meeting the EN 14214 biodiesel standard. *Biomass Bioenergy*, 34, 312–318.
- Cvengros J., Povazanec F., (1996) Production and treatment of rapeseed oil methyl esters as alternative fuels for diesel engines. *Bioresour Technol*, 55, 145–152.
- Escobar J.C., Lora E.S., Venturini O.J., Yanez E.E., Castillo E.F.,and Almazan O. (2009). Biofuels: environment, technology and food security. *Renew Sustain Energy Rev*, 13, 1275–1287.
- Granados M.L, Poves M.D.Z, Alonso D.M., Mariscal R., Galisteo F.C.,Moreno-Tost R, Santamaria J., and Fierro J.L.G., (2007). Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73, 317–326.
- Kim H.J., Kang B.S., Kim M.J., Park Y.M., Kim D.K., Lee J.S. and Lee K.Y., 2004. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst, *Catalysis today*,93-95, 315-320.
- Kongwudthiti S., Praserttham P., Silveston P., and Inoue M., (2003). Influence of synthesis conditions on the preparation of zirconia powder by the glycothermal method. *Ceramic Interantional*, 29, 807–814.
- Korbitz, W. (1999). Biodiesel production in Europe and North America: an encouraging prospect. *Renewable Energy*, 16, 1078–1083.
- Srdic V.V., Winterer M., (2003). Alumina Doped Zirconia Nanopowders: Chemical Vapor Synthesis and Structural Analysis by Rietveld Refinement. *Chemistry of Materials*, 15, 2668-2674.
- Wongmaneevil P., Jongsomjit B., and Praserttham P.,(2010). Solvent effect on synthesis of zirconia support for tungstated zirconia catalysts. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 16, 327–333.
- Worapun I., Pianthong K., and Thaiyasuit P., (2010) Synthesis of biodiesel by two-step transesterification from crude jatropha curcus L. oil using ultrasonic irradiation assisted. *KKU Engineering Journal*, 37, 169-179.