การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาผสมโพแทสเซียม ซิงค์ บนตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกา

ชนาธิป สามารถ[1], กัญฐณา คล้ายแก้ว[1], ประเสริฐ เรียบร้อยเจริญ[2] และ ไชยยันต์ ไชยยะ[3]

[1]ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ คลองหลวง ปทุมธานี 12121

[2]ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพฯ 10330

[3]สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ กรุงเทพฯ 10120

chanatip@tu.ac.th

บทคัดย่อ

กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอล โดยใช้สารประกอบผสมของโพแทสเซียมและซิงค์บนตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมโดยวิธีจุ่มชุ่มของสารละลายซิงค์ไนเตรทและสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมงและที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมงสำหรับซิงค์และโพแทสเซียมตามลำดับ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นำมาวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ และการวิเคราะห์การดูดซับและการคายซับด้วยแก๊สไนโตรเจน จากนั้นศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมโดยการเปลี่ยนพารามิเตอร์ที่มีผลต่อการเกิดทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน คือ ปริมาณของซิงค์ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และเวลาในการเกิดปฏิกิริยา โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ซิงค์ 0.5เปอร์เซ็นต์ และโพแทสเซียม 15เปอร์เซ็นต์ มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยามากที่สุด คือมีการเปลี่ยนแปลงของไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ถึง 96เปอร์เซ็นต์ โดยในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 15เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง

คำสืบค้น

ไบโอดีเซล, ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน, ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมโพแทสเซียม ซิงค์

Biodiesel production from transesterification by potassium zinc composite catalyst supported on mesoporous silica

Chanatip Samart[1] , Kanthana Klaigaew[1] , Prasert Reubroycharoen[2] and Chaiyan Chaiya[3]

[1]Department of Chemistry Faculty of Science and Technology Thammasat University Klongluang Pathumtani Thailand 12121

[2]Department of Chemical Technology Faculty of Science Chulalongkorn University Bangkok Thailand 10330

[3]Chemical Engineering Division Faculty of Engineering Rajamangala University of Technology Krungthep Bangkok Thailand 10120

chanatip@tu.ac.th

ABSTRACT

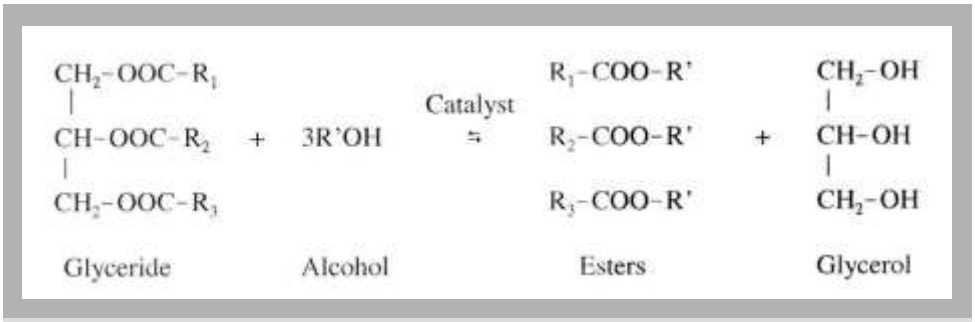
This research developed the potassium zinc composite on mesoporous silica heterogeneous catalyst for transesterification reaction of soybean oil and methanol. The potassium and zinc composite supported on mesoporous silica were prepared by the sequential wetness impregnation of zinc nitrate and potassium iodide solution, followed by calcinations at 450˚C for 6 h and 600˚C for 3 h for zinc and potassium, respectively. The catalysts were characterized the physical properties by X-ray Diffraction (XRD) and N_2 Absorption-Desorption Analysis. The catalytic activity in transesterification was investigated by variation of three parameters : zinc amount, catalyst loading, and reaction time. The optimized condition to obtain the highest conversion was considered. The highest catalytic activity was obtained with mesoporous silica loaded with zinc 0.5% and potassium 15% When the transesterification reaction was carried out at catalyst amount of 15เปอร์เซ็นต์wt and reaction time of 10 h, the conversion of soybean oil was 96%

KEYWORDS

Biodiesel, Transesterification reaction, Potassium Zinc composite catalyst

I. บทนำ

ไบโอดีเซล เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนประเภทดีเซลจากธรรมชาติ ที่ได้รับความสนใจอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีคุณสมบัติคล้ายน้ำมันดีเซล ไบโอดีเซลผลิตได้โดยการนำน้ำมันจากพืชหรือสัตว์ ซึ่งเป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทไตรกลีเซอไรด์ มาผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterifcation) โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ และมีด่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ จะได้ผลิตผลเป็นเอสเทอร์ (Ester) และผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ คือ กลีเซอรอล (Glycerol) [1-2] ปฏิกิริยาแสดงดังสมการรูปที่ 1 ซึ่งจะเรียกชนิดของไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์นี้ตามชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา มีการวิจัยและพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลต่อเนื่องมาเรื่อยๆ ในการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ได้มีการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเพิ่มอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณผลิตภัณฑ์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ก็จะเป็นด่าง กรด หรือ เอ็นไซม์ ตัวเร่งปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ และกรดซัลฟูริก เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่นิยมใช้ เนื่องจากหาได้ง่ายและราคาถูก แต่มีปัญหาในการกำจัดน้ำออก และใช้น้ำปริมาณมากในการล้างผลิตภัณฑ์ ก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมากซึ่งส่งผลเสียต่อสภาวะแวดล้อม



สมการแสดงปฏิกิริยา (1)

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ เพื่อแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นจึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย และนำกลับมาใช้ใหม่ได้ มีงานวิจัยที่นำโลหะกลุ่มอัลคาไลน์ได้แก่ Sr และ Ca วางบนตัวรองรับมาทำการเร่งปฏิกิริยาผลิตไบโอดีเซลเช่นได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์บนตัวรองรับแมกนีเซียมออกไซด์เร่งผฏิกิริยาผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรป (rape seed) พบว่ามีค่าร้อยละเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ เท่ากับ 92 [3] แต่เนื่องจากแมกนีเซียมออกไซด์ซึ่งเป็นตัวรองรับมีพื้นที่ผิวต่ำทำให้การกระจายตัวของแคลเซียมออกไซด์นั้นไม่ดี จึงได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูงได้แก่smectite ซึ่งมีพื้นที่ผิวสูงใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของเอทิลอะซีเตตพบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น [4] นอกจากนี้ยังได้ศึกษาการนำวัสดุพื้นที่ผิวสูงอื่น ๆ ได้แก่ อะลูมินา เมโซพอรัสซิลิกา และซีโอไลต์ [5-8] พบว่าค่าร้อยละเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์ยังต่ำกว่ากระบวนการที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านมาพบว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สารประกอบของโลหะเพียงชนิดเดียวส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยายังต่ำกว่าการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ จึงได้มีงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบโลหะผสมได้แก่โลหะผสมของโลหะอัลคาไลน์เอิร์ทกับซิงค์ออกไซด์พบว่าสามารถปรับปรุงประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา[9-10] และจากงานวิจัยที่ผ่านมาผู้แต่งได้ทำการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโพแทสเซียมบนตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกาพบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์เท่ากับ 94 [6] ซึ่งมีค่าต่ำกว่าการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์เพียงเล็กน้อย จึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยานี้มาพัฒนาโดยนำมาผสมกับซิงค์ออกไซด์

ในบทความวิจัยนี้จะแสดงถึงการศึกษาผลกระทบของปริมาณซิงค์ออกไซด์ อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมัน และเวลาในการทำปฏิกิริยา ที่มีต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

II. วิธีการทดลอง

2.1 การเตรียมตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้จะใช้เมโซพอรัสซิลิกาเป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาโดยมีวิธีการเตรียมดังนี้ คือ นำสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 2 โมลาร์ ปริมาณ 72 กรัม และสารลดแรงตึงผิวพลูโรนิก พี 123 ปริมาณ 2 กรัม (Sigma-Aldrich, USA) มาปั่นกวน เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากนั้นหยดของผสมระหว่างเตตระเอทิลออร์โธซิลิเกต ปริมาณ 12 กรัม (Fluka, Germany) กับสารลดแรงตึงผิวพลูโรนิก พี 123 ปริมาณ 4 กรัม ขณะที่ทำการปั่นกวน และทำการปั่นกวนต่อไปอีกเป็นเวลา 4 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำสารละลายไปทำกระบวนการไฮโดรเทอร์มัลในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เมื่อครบเวลานำสารละลายออกมากรอง อบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และเผาในสภาวะบรรยากาศที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การบรรจุโลหะลงบนตัวรองรับสามารถเตรียมได้ด้วยวิธีจุ่มชุ่ม (Impregnation) โดยนำตัวรองรับมาแช่ในสารละลายซิงก์ไนเตรตที่ความเข้มข้นต่าง ๆ คือ 0.5 1.0 และ 2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 12 ชั่วโมง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำไปแช่ในสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ที่ความเข้มข้น 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เป็นเวลา 24 ชั่วโมง แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

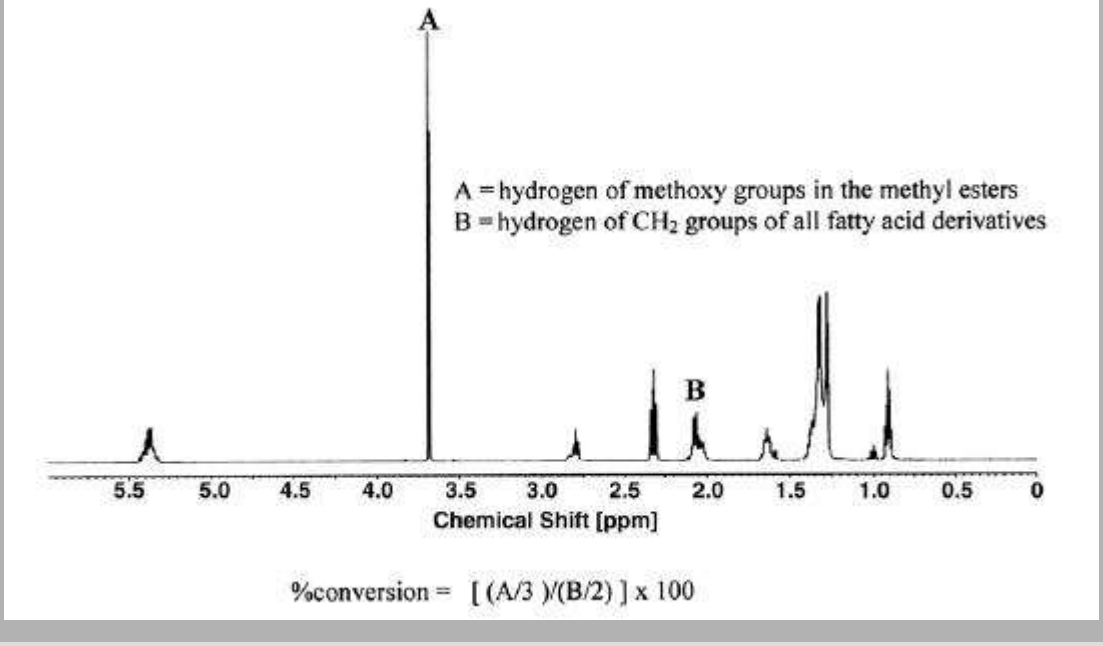
2.3 การวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบโพแทสเซียมและซิงก์ บนตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกา จะศึกษาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ โดยใช้เครื่อง XRD ยี่ห้อ Philips รุ่น X'Pert และใช้ radiation เป็น Cu Kα, scanning rate เท่ากับ 0.02 องศาต่อนาที และดูผลในช่วง 2θ จาก 10 ถึง 80 องศา และตัวเร่งปฏิกิริยาสารประกอบโพแทสเซียมและซิงก์บนตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกากับตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกา นำไปหาค่าความแรงของเบสโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิด และตัวรองรับแช่ลงในเมทานอล และเติมอินดิเคเตอร์ลงไป โดยอินดิเคเตอร์ที่ใช้มี 2 ชนิดด้วยกัน คือ โบรโมไทมอลบลู และฟีนอฟทาลีน จากนั้นนำไปเขย่าเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วสังเกตสีที่เปลี่ยนแปลงไป

2.4 การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

นำน้ำมันถั่วเหลือง (บริษัท ธนากรผลิตภัณฑ์น้ำมันพืช จำกัด, ประเทศไทย) เมทานอล และตัวเร่งปฏิกิริยา ใส่ลงในขวดก้นกลมขนาด 100 มิลลิลิตร ต่อกับเครื่องควบแน่น และให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส จนกระทั่งเสร็จสิ้นปฏิกิริยาแล้วจึงนำผลิตภัณฑ์มากรองตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งออก แล้วนำไประเหยเมทานอลที่เหลือออกด้วยเครื่องระเหยสารแบบหมุน จากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้มาล้างด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์อิ่มตัวประมาณ 3 ครั้ง ดูดความชื้นด้วยการเติมแอนไฮดรัสโซเดียมซัลเฟต และวิเคราะห์หาค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองโดยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตสโคปี (NMR) [9] โดยใช้ $CDCl_3$ เป็นตัวทำละลาย ซึ่งพิจารณาจากอัตราส่วนของสัญญาณของหมู่เมทอกซีในเมทิลเอสเทอร์ มีค่าเคมีคอลชิพเท่ากับ 3.68 ppm (A_1) และสัญญาณของ

แอลฟาคาร์บอนของหมู่เมทิลีน มีค่าเค็มมิคอลชิพเท่ากับ 2.30 ppm (A_2) แสดงดังรูปที่ 1 และสามารถหาค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้จากสมการต่อไปนี้



รูปที่ 1 โปรตอนเอ็นเอ็มอาร์สเปกตรัมของไตรกลีเซอไรด์และเมทิลเอสเทอร์ สำหรับการคำนวณหาร้อยละการเปลี่ยนไปเป็นผลิตภัณฑ์

2.5 การวิเคราะห์คุณภาพทางเชื้อเพลิงของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้

น้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้นำมาวิเคราะห์คุณภาพน้ำมันตามมาตรฐานของ American Society for Testing and Material (ASTM) ในการหาค่าความหนืดที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (Kinematic Viscosity @ 40°C) ใช้วิธี ASTM D-445 ในการหาจุดวาบไฟ (Flash Point) ใช้วิธี ASTM D-93 และในการหาจุดไหลเท (Pour Point) ใช้วิธี ASTM D-97

III. ผลการทดลอง

3.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

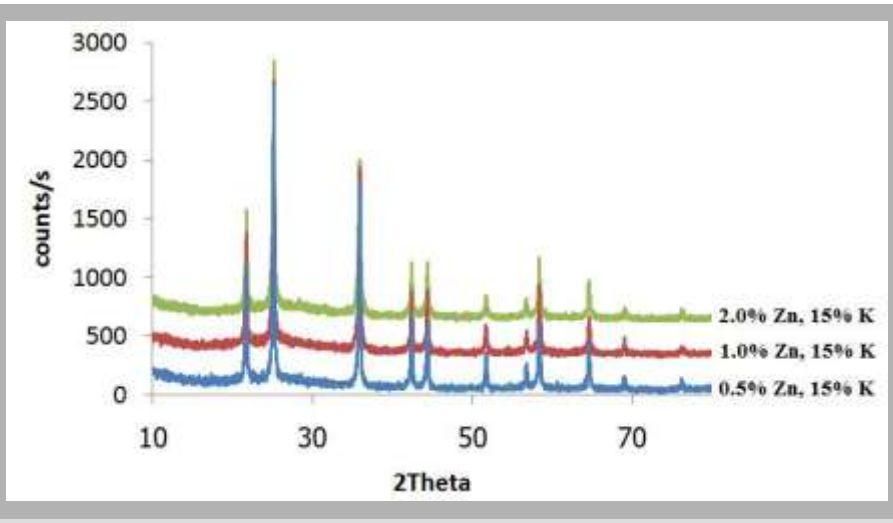
การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพของตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกาและตัวเร่งปฏิกิริยาที่บรรจุโพแทสเซียมไอโอไดด์ 15เปอร์เซ็นต์ และซิงก์ไนเตรต 0.5เปอร์เซ็นต์ 1เปอร์เซ็นต์ และ 2เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของตัวรองรับ ด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจนเพื่อหาพื้นที่ผิว ขนาดรูพรุน และปริมาตรรูพรุน ซึ่งผลที่ได้แสดงอยู่ในตารางที่ 1 พบว่าตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกามีพื้นที่ผิวเท่ากับ 509.2 ตารางเมตรต่อกรัม ปริมาตรรูพรุนเท่ากับ 7.148×10^{-1} ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม และขนาดรูพรุนเท่ากับ 56.15 อังสตรอม แสดงให้เห็นว่าตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกาเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง และเป็นรูพรุน หลังจากนำตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกามาบรรจุด้วยโพแทสเซียมไอโอไดด์และซิงก์ไนเตรต จากนั้นนำไปอบและเผา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีพื้นที่ผิวและปริมาตรของรูพรุนลดลงเป็นอย่างมาก เนื่องจากโลหะที่ทำการบรรจุลงไปนั้นไปปิด

รูพรุนของเมโซพอรัสซิลิกาซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยที่ผ่านมา ในขณะที่ขนาดรูพรุนมีขนาดเพิ่มขึ้นเนื่องจากขนาดของรูพรุนคำนวณจากรูพรุนที่เกิดจากอนุภาคของโพแทสเซียม[6,8]

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดรูพรุน (Å)
เมโซพอรัสซิลิกา	509.2	7.148×10^{-1}	56.15
0.5เปอร์เซ็นต์Zn 15 เปอร์เซ็นต์K/ เมโซพอรัสซิลิกา	8.654×10^{-1}	2.493×10^{-2}	1152
1เปอร์เซ็นต์Zn 15เปอร์เซ็นต์ K/ เมโซพอรัสซิลิกา	1.945	4.152×10^{-2}	853.7
2เปอร์เซ็นต์Zn 15เปอร์เซ็นต์ K/ เมโซพอรัสซิลิกา	1.860	5.514×10^{-2}	1186

ตารางที่ 1 สมบัติกายภาพของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นำไปวิเคราะห์การเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์พบว่าให้ผลแสดงในรูปที่ 2 ซึ่งพบว่ามีโพแทสเซียมไอโอไดด์อยู่บนตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกา แต่ไม่พบสารประกอบซิงค์บนตัวรองรับ เนื่องมาจากในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้นซิงค์มีปริมาณน้อย และถูกวางลงบนตัวรองรับก่อนแล้วจึงวางโพแทสเซียม โพแทสเซียมเคลือบทับซิงค์ทำให้รังสีเอ็กซ์ไม่กระเจิงกับโครงผลึกของซิงค์บนตัวรองรับ



รูปที่ 2 แสดงการเลี้ยวเบนของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณของโลหะซิงค์ต่าง ๆ

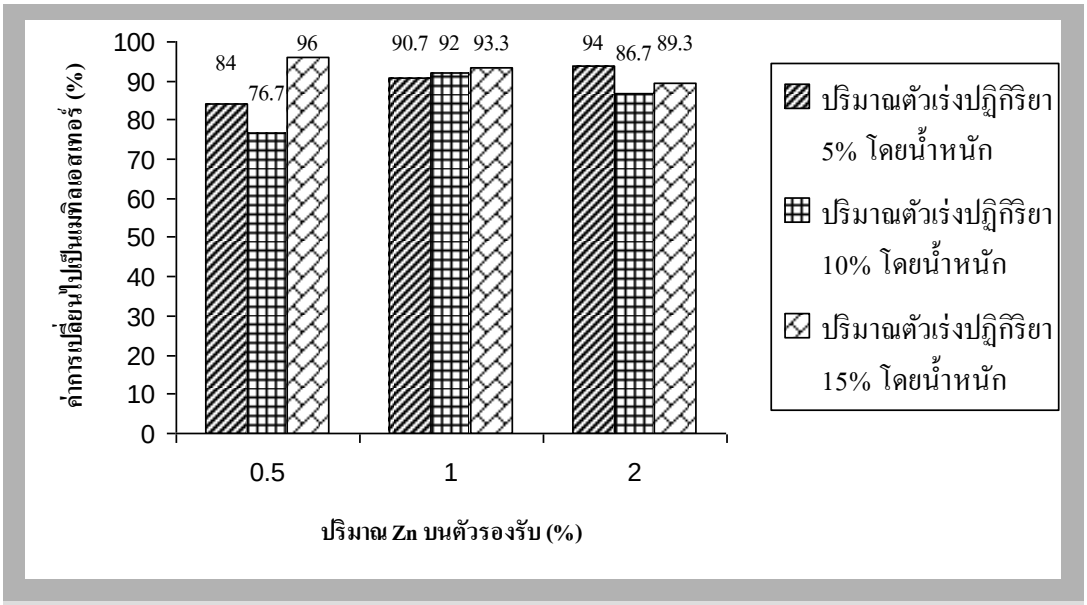
ตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้นำมาหาค่าความแรงของเบสด้วย Hammett indicator โดย Hammett indicator ที่ใช้ คือ โบรโมไทมอลบลู (H_ = 7.2) และฟีนอฟทาลีน (H_ = 9.8) ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 2 พบว่าตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกามีความเป็นกลาง ไม่มีการเปลี่ยนสีของโบรโมไทมอลบลู หลังจากบรรจุซิงค์และโพแทสเซียมบนเมโซพอรัสซิลิกาแล้ว พบว่ามีความเป็นเบสมากขึ้น โดยมีการเปลี่ยนสีของโบรโมไทมอลบลูจากสีเหลืองเป็นสีน้ำเงินอย่างรวดเร็ว แต่ไม่เปลี่ยนสีของฟีนอฟทาลีน ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ตัว มีความแรงของเบสมากกว่า 7.2 แต่น้อยกว่า 9.8

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ความแรงของเบส (H_)
เมโซพอรัสซิลิกา	H_ < 7.2
0.5เปอร์เซ็นต์ $Zn(NO_3)_2$,15เปอร์เซ็นต์ KI/เมโซพอรัสซิลิกา	7.2 < H_ < 9.8
1.0เปอร์เซ็นต์ $Zn(NO_3)_2$,15เปอร์เซ็นต์ KI/เมโซพอรัสซิลิกา	7.2 < H_ < 9.8
2.0เปอร์เซ็นต์ $Zn(NO_3)_2$,15เปอร์เซ็นต์ KI/เมโซพรัสซิลิกา	7.2 < H_ < 9.8

ตารางที่ 2 แสดงค่าความแรงของเบสของตัวรองรับและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

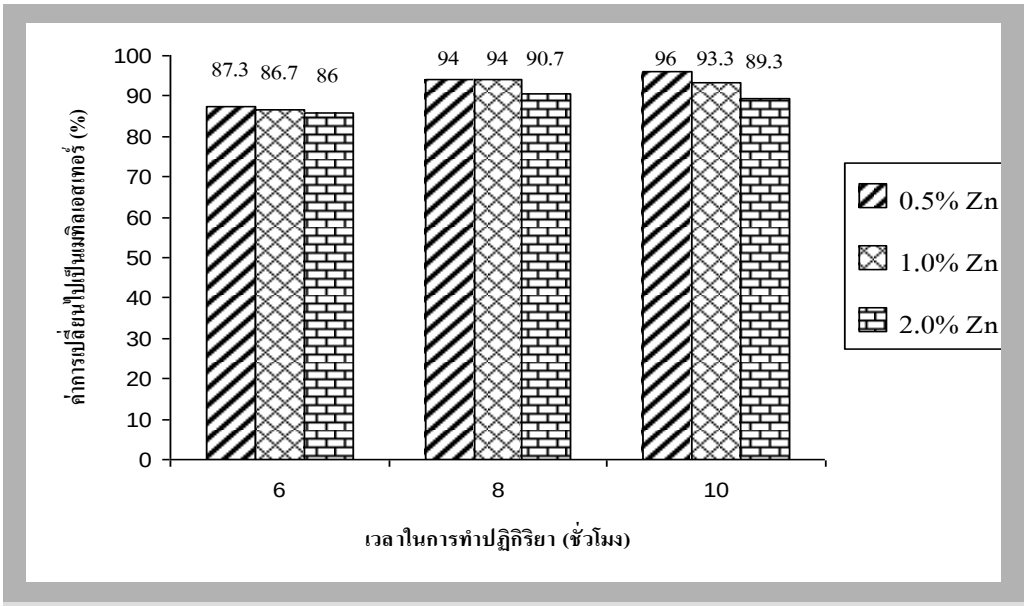
3.2 การศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

ในการศึกษาถึงอิทธิพลของปริมาณซิงค์บนตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลือง ปริมาณซิงค์บนตัวรองรับที่ใช้ คือ 0.5 1.0 และ 2.0เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยมวลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 16 ต่อ 1 เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง จากรูปที่ 3 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซิงค์อยู่ 0.5เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก และใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองที่มากที่สุด คือ 96 เปอร์เซ็นต์ จากนั้นค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณซิงค์ในสภาวะที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก สำหรับการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 5 และ 10เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักนั้นให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ต่ำที่สุด เมื่อใช้ปริมาณซิงค์บนตัวรองรับเท่ากับ 0.5เปอร์เซ็นต์ และเมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่มีการใช้เพียงโพแทสเซียมไอโอไดด์เพียงอย่างเดียวพบว่ามีค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 94 เปอร์เซ็นต์ [6] ดังนั้นการเพิ่มซิงค์ซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาได้นั้นส่งผลทำให้ส่งเสริมความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของโพแทสเซียมไอโอไดด์ดีขึ้น[11]



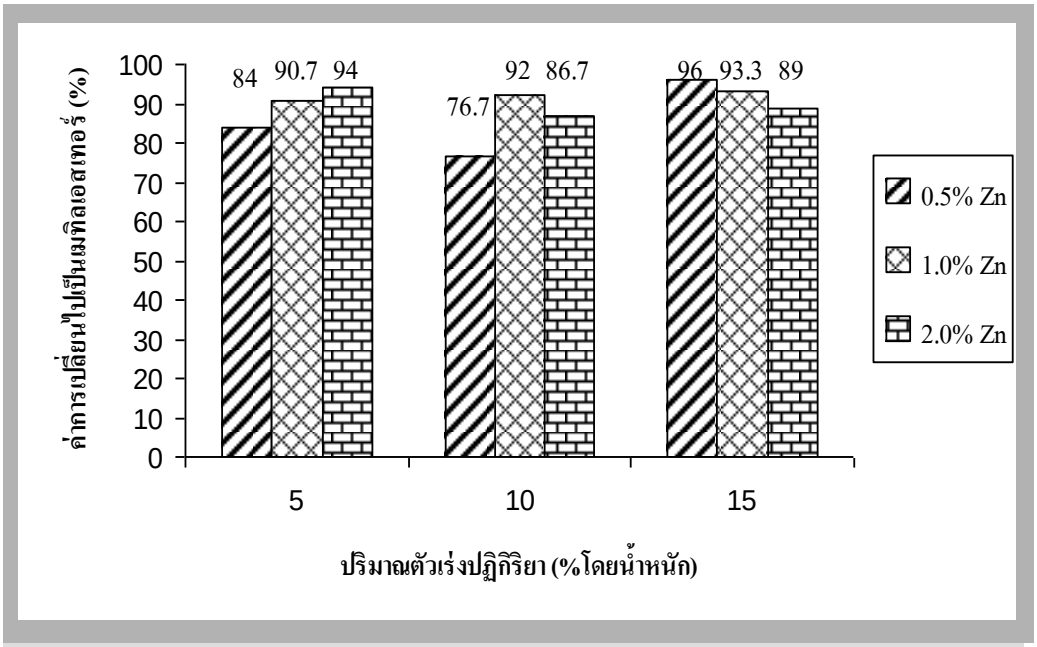
รูปที่ 3 ความสัมพันธ์ของปริมาณซิงค์บนตัวรองรับเมโซพอรัสซิลิกากับค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์

ในรูปที่ 4 แสดงผลการศึกษาอิทธิพลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาที่มีต่อค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลือง โดยใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 6 ชั่วโมง ถึง 10 ชั่วโมง สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิงค์บนตัวรองรับเท่ากับ 0.5เปอร์เซ็นต์ พบว่าค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองเพิ่มขึ้น เมื่อเวลาเพิ่มขึ้น จาก6 ชั่วโมง เป็น 8 และ 10 ชั่วโมง ให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองเพิ่มขึ้นจาก87เปอร์เซ็นต์ เป็น 94 เปอร์เซ็นต์ และ 96เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เนื่องจากเวลาในการทำปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้น ทำให้สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยามีเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้น ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีปริมาณซิงค์บนตัวรองรับเท่ากับ 1.0 และ 2.0เปอร์เซ็นต์ จะให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองสูงที่สุดไม่แตกต่างกัน เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 8 และ 10ชั่วโมงตามลำดับเนื่องจากปฏิกิริยาถึงสภาวะสมดุล



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ของเวลาในการทำปฏิกิริยากับค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลือง

จากรูปที่ 5 กราฟแสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ต่อการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลือง โดยในการทดลองใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 5 10 และ 15เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันถั่วเหลือง พบว่าค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 5 ไปเป็น 10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองเท่ากับ 84 และ 76.7เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีสถานะที่ต่างจากสารตั้งต้น จึงทำให้สารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกันได้ยากขึ้น แต่เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็น 15เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก พบว่าให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองเพิ่มขึ้นเป็น 96เปอร์เซ็นต์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากขึ้นทำให้เกิดปฏิกิริยาได้มากขึ้น แม้ว่าสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาผสมกันได้ไม่ดีนัก ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิงค์บนตัวรองรับ 2เปอร์เซ็นต์ ให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองลดลง เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 5 ไปเป็น 10เปอร์เซ็นต์ แต่ให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาจาก 10 ไปเป็น 15เปอร์เซ็นต์ สำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีซิงค์บนตัวรองรับเท่ากับ 1.0เปอร์เซ็นต์ ให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองสูงขึ้น เมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา แต่ค่าที่ได้นั้นไม่แตกต่างกันมากสำหรับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 10เปอร์เซ็นต์ และ 15เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักของน้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งมีค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองเท่ากับ 92 และ 93.3เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ



รูปที่ 5 ความสัมพันธ์ของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากับค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลือง

จากผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล คือ ปริมาณซิงค์บนตัวรองรับ 0.5เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 10 ชั่วโมง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 15เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ซึ่งศึกษาปฏิกิริยาที่สภาวะอุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโดยโมลต่อเมทานอลเท่ากับ 16:1 ที่สภาวะนี้ให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 96เปอร์เซ็นต์ ซึ่งเป็นไปตามมาตรฐานในการผลิตไบโอดีเซล ที่ต้องให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 95เปอร์เซ็นต์ ไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ นำมาวิเคราะห์คุณภาพทางเชื้อเพลิง

ของน้ำมันไบโอดีเซลตามมาตรฐานของ ASTM ผลที่ได้แสดงในตารางที่ 3 พบว่ามีค่าความหนืดที่อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เท่ากับ 4.6 ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที มีจุดวาบไฟเท่ากับ 170 องศาเซลเซียส และมีจุดไหลเทอยู่ที่ -1 องศาเซลเซียส เมื่อเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานไบโอดีเซล พบว่าค่าที่ได้อยู่ในช่วงตามที่กำหนดไว้ตามมตรฐาน

สมบัติ	ไบโอดีเซล	มาตรฐานไบโอดีเซล (ไทย)	มาตรฐานไบโอดีเซล (เกาหลี)	วิธีทดสอบ
ความหนืดที่อุณหภูมิ 40°C (mm^2/s)	4.6	3.5 to 5.0	1.9 to 5.0	ASTM D 445
จุดวาบไฟ (°C)	170.0	120.0	120.0	ASTM D 93
จุดไหลเท (°C)	-1	-15 to 10	-	ASTM D 97

ตารางที่ 3 สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้

IV. สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถเตรียมได้โดยวิธีจุ่มซุ่มเมโซพอรัสซิลิกาด้วยสารละลายซิงก์ไนเตรตแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และนำไปจุ่มซุ่มด้วยสารละลายโพแทสเซียมไอโอไดด์ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้หาค่าความแรงของเบสด้วยวิธี Hammett indicators พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าความแรงของเบสอยู่ในช่วง 7.2 ถึง 9.8 สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน คือ ตัวรองรับบรรจุซิงก์ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และโพแทสเซียม 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเป็น 10 ชั่วโมง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เป็น 15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักของน้ำมัน ให้ค่าการเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันถั่วเหลืองสูงถึง 96 เปอร์เซ็นต์ น้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ ณ สภาวะที่เหมาะสมนำมาวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิง ซึ่งประกอบด้วยค่าความหนืด จุดวาบไฟ และค่าการไหลเท พบว่ามีค่าความหนืดเท่ากับ 4.6 ตารางมิลลิเมตรต่อวินาที มีจุดวาบไฟที่อุณหภูมิ 170 องศาเซลเซียส และอุณหภูมิการไหลเท -1 องศาเซลเซียส เมื่อนำผลที่ได้ทั้งหมดไปเทียบกับมาตรฐานของน้ำมันไบโอดีเซล พบว่าค่าที่ได้อยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน

บรรณานุกรม

[1] C. Ngamcharussrivichai, P. Totarat, K. Bunyakiat," Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil.", *Appl. Catal., A,* vol.341, pp. 77-85, June 2008.

[2] C. S. Cordeiro, G. G. C. Arizaga, L. P. Ramos, F. Wypych, "A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils" *Catal. Comm*., Vol.9, pp 2140–2143,April 2008.

[3] C. Samart, C. Chaiya, P. Reubroycharoen, "Biodiesel production by methanolysis of soybean oil using calcium supported on mesoporous silica catalyst.", *Energy Convers.Manage.,* vol. 51, pp.1428-1431, Jul. 2010.

[4] C. Samart, P. Sreetongkittikul, C. Sookman," Heterogeneous catalysis of transesterification of soybean oil using KI/mesoporous silica.", *Fuel Process. Technol.,*vol. 90, pp. 922-925, Jul-Aug. 2009.

[5] G. Vicente, A. Coteron, M. Martinez, J. Aracil," Application of the factorial design of experiments and response surface methodology to optimize biodiesel production.", *Ind. Crops Prod.*, vol. 8, pp. 29-35, Mar. 1998.

[6] G. Vicente, M. Martınez, J. Aracil, "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.", *Bioresour. Technol.* , vol. 92, pp.297-305, May 2004.

[7] S. I. Fujita , B. M. Bhanage, D. Aoki, Y. Ochiai, N. Iwasa, M. Arai, "Mesoporous smectites incorporated with alkali metal cations as solid base catalysts.", *Appl. Catal., A,* vol. 313, pp. 151-159, Oct. 2006.

[8] S. Yan, H. Lu, B. Liang, "Supported CaO Catalysts Used in the transesterification of rapeseed oil for the purpose of biodiesel production.", *Energy Fuels*, vol. 22, pp. 646-651, Oct. 2007.

[9] W. Xie, H. Peng, L. Chen, "Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst.", *Appl. Catal., A,* vol. 300, pp. 67-74, Jan. 2006.

[10] W. Xie, X. Huang, H. Li, "Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst.", *Bioresour. Technol.,* vol. 98, pp. 936-939, Mar. 2007.

[11] Z. Yang, W. Xie, "Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth metals.", *Fuel Process. Technol.,* vol. 88, pp. 631-638, June 2007.