

การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างเอกพันธ์และวิวิธพันธ์ Transesterification with Cocatalyst between Homogeneous and Heterogeneous Catalyst

ณิชาตมนต์ สายนาภา^{1*}, กรณ์กนก อายุสุข¹ และ คณิต กฤษณังกูร¹

Nichatamon Sainapa^{1*}, Kornkanok Aryasuk¹, and Kanit Krisnangkura¹

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ ศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (โซเดียมไฮดรอกไซด์) และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (แคลเซียมไฮดรอกไซด์) ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันปาล์มเพื่อผลิตไบโอดีเซล อีกทั้งยัง เสริมความแข็งแรงของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ด้วยปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่อัตราส่วน 1:0-1:2 โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน เท่ากับ 9:1 (โดยโมล) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส และเวลาในการทำปฏิกิริยาถูกควบคุมด้วยอัตราการไหลของสารตั้งต้น พบว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ที่เร่งด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์ มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาล่า เนื่องจาก ปฏิกิริยาดังกล่าวมีช่วง lag phase สั้น ตามด้วยช่วง exponential phase และ อัตราการเกิดจะค่อย ๆ ลดลงในตอนท้าย การเกิดลักษณะนี้ สังเกตได้จากผลของ FT-IR และเมื่อเสริมตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์โซเดียมไฮดรอกไซด์ในปฏิกิริยา และเทียบระหว่างใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (Cocatalyst) กับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เพียงอย่างเดียว พบว่า อัตราการเกิดปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงเล็กน้อย (ร้อยละ 1-5) หรือไม่มีการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น โดยผลที่เกิดขึ้นสามารถอธิบายได้จากค่าความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิด

ABSTRACT

The objective of this study was focused on the utilization of heterogeneous and homogeneous cocatalysts for transesterification of palm oil to biodiesel. Calcium hydroxide was used as the heterogeneous catalyst. It was reinforced with Portland cement at different proportion (1:0-1:2). Sodium hydroxide was the homogeneous catalysts. Transesterification was carried out continuously via a stainless steel tube with the fixed molar ratio of alcohol to oil, 9:1 at 60°C. Reaction times were controlled by flow rate of the reactants. Transesterification of palm oil to biodiesel on calcium hydroxide heterogeneous catalyst proceeded slowly with a short lag time, followed by an exponential and fell down at the end of the study. The phenomenon was discussed with FT-IR spectra. When homogeneous catalyst was included in the reactor, transesterification was increased minimally (1-5%) or not at all, comparing between the reactions with and without the heterogeneous calcium hydroxide. Nevertheless, all the results could be explained in terms of the basic strengths of the two types of catalysts.

Key Words: Transesterification, Cocatalyst, Biodiesel, Calcium hydroxide, Sodium hydroxide

*Corresponding Author; E-mail address: kanit.kri@kmaut.ac.th

¹ภาควิชาเทคโนโลยีชีวเคมี คณะทรัพยากรชีวภาพและเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี กรุงเทพฯ 10150

¹Department of biochemical technology, Faculty of school of bioresources and technology, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, 10150

คำนำ

ไบโอดีเซล (Biodiesel) เป็นพลังงานทางเลือกหนึ่งที่สามารถลดมลพิษและการใช้พลังงานได้ เพราะมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียม (Demirbas, 2009; Ozcanli *et al.*, 2013) โดยผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) ระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ซึ่งเป็นสารประกอบ ประเภทไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) กับแอลกอฮอล์ (Alcohol) เกิดเป็นสารประกอบเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล และกลีเซอรอล เป็นผลพลอยได้ (by-product) (Figure 1) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้แบ่งออกเป็น 2 ประเภท คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) (Meher *et al.*, 2006)

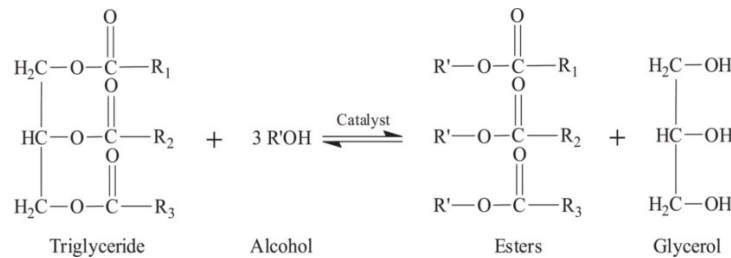


Figure 1 Chemical reaction of trans-esterification

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ประเภทเบส จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไว เนื่องจากความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยา และมีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน จึงทำให้เกิดปฏิกิริยาได้รวดเร็ว และช่วยลดระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา (Meher *et al.*, 2006) จากงานวิจัยของบดินทร (2555) ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง (Continuous reactor) ซึ่งภายในบรรจุด้วยฝอยสแตนเลส ที่สภาวะอัตราส่วนเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 15 นาที สามารถให้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลสูง โดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ร้อยละ 1 ในเอทานอลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์นี้ มีข้อด้อยคือไม่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ ก่อปัญหาด้านสิ่งแวดล้อม

ดังนั้น นักวิจัยหลาย ๆ ท่านจึงได้ทำการศึกษาศักยภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ และมีงานวิจัยมากมายเกี่ยวกับการใช้โลหะกลุ่มอัลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline-earth metal compounds) เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Granados *et al.*, 2009; Li *et al.*, 2016) ซึ่งแคลเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาเบสของโลหะกลุ่มอัลคาไลน์เอิร์ทที่น่าสนใจ เนื่องจาก มีความเป็นเบสแก่ หาง่าย มีความเป็นพิษต่ำ เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม ราคาไม่แพง สามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ และนำกลับมาใช้ใหม่ได้ แต่ยังมีข้อจำกัด ในเรื่องอัตราการเกิดปฏิกิริยาค่อนข้างช้า จากงานวิจัยของ Sánchez-Cantú *et al.* (2013) ศึกษาการใช้ปูนขาวเป็นตัวเร่งของแข็งในปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชันของน้ำมันละหุ่ง พบว่า เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งของแข็ง 0.10 กรัมต่ออัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน 0.51 โดยปริมาตร ได้ผลิตภัณฑ์ ร้อยละ 84 ในเวลา 2 ชั่วโมง เช่นเดียวกับ งานวิจัยของ Kouzu *et al.* (2008) ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบหลัก อย่างแคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ และ แคลเซียมคาร์บอเนต เพื่อใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เมทิลเลชัน พบว่า ในเวลา 1 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ให้ผลผลิตไบโอดีเซลร้อยละ 93 แต่แคลเซียมไฮดรอกไซด์ต้องใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง 30 นาที จึงจะได้ผลผลิตเท่ากัน นอกจากนี้ เมื่อเทียบอัตราการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมไฮดรอกไซด์ กับตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มอัลคาไลน์ตัวอื่น ๆ จะมีความว่องไว้น้อยกว่า เนื่องจาก ค่าความเป็นเบสที่ต่ำกว่า (Petrucci *et al.*, 2007) จากข้อมูลข้างต้นกระบวนการในการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งเอกพันธ์และวิวิธพันธ์นั้นมีข้อดีและข้อด้อยแตกต่างกัน การศึกษานี้จึงพยายามนำข้อดีของทั้งสองแบบมาใช้ร่วมกันในเครื่องปฏิกรณ์

แบบต่อเนื่อง เพื่อช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยา และผลผลิตไบโอดีเซลสูง ในเวลาอันสั้น นอกจากนี้ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ยังมีข้อจำกัดทางด้านกายภาพที่ค่อนข้างเปราะ (Hsieh *et al.*, 2010) เมื่อทำปฏิกิริยาในปฏิกรณ์แบบท่ออย่างต่อเนื่อง จะเกิดความดันในระบบ อาจทำให้อนุภาคของตัวเร่งเสียรูปทรง (collapse) จึงได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวีวพันธ์ โดยนำปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์แบบธรรมดา ผสมกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ เพื่อช่วยประสานให้อนุภาคของตัวเร่งแข็งแรงยิ่งขึ้น

อุปกรณ์และวิธีการ

ตอนที่ 1 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวพันธ์

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวีวพันธ์ ผสมปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์แบบธรรมดา ตราช้าง กับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ อัตราส่วน 1:0-1:2 ในน้ำกลั่น เมื่อแห้งทำการบดและร่อนให้อนุภาคของแข็งมีลักษณะกลม ขนาดไม่เกิน 500 ไมครอน อบที่ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แล้วบรรจุภายในท่อสแตนเลส (Stainless steel tube) ขนาดยาว 250 มิลลิเมตร และกว้าง 4.6 มิลลิเมตร และในขั้นตอนการทำปฏิกิริยาจะทำการป้อนน้ำมันปาล์ม ตรา มรกต และเมทานอล จากบริษัท RCI Labscan (Commercial grade 99.7%) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมัน (ขวดแก้ว 1) และแอลกอฮอล์ (ขวดแก้ว 2) 1:9 (71:29) ที่อัตราการไหล 0.1 มิลลิลิตรต่อนาที กำหนดและควบคุมโดยปั๊มแรงดันสูง (Liquid chromatography-2AD pump, หมายเลข 3) ผ่านท่อสแตนเลส (หมายเลข 4) ที่ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาวีวพันธ์ โดยควบคุมอุณหภูมิด้วยอ่างน้ำร้อน (หมายเลข 5) ที่ 60 องศาเซลเซียส (Figure 2)

ตอนที่ 2 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วมระหว่างวีวพันธ์กับเอกพันธ์

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ โดยละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ในเมทานอล จากบริษัท RCI Labscan (Commercial grade 99.7%) ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ดังนี้ 0.25 0.5 0.75 และ 1.0 % โดยน้ำหนักต่อปริมาตรเมทานอล จากนั้นทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยการป้อนน้ำมันปาล์ม ตรา มรกต (ขวดแก้ว 1) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ในเมทานอล (ขวดแก้ว 2) เข้าปั๊มแรงดันสูง ผ่านท่อสแตนเลสที่ภายในบรรจุตัวเร่งปฏิกิริยาวีวพันธ์จากตอนที่ 1 ที่สภาวะการทดลองเช่นเดียวกัน (Figure 2)

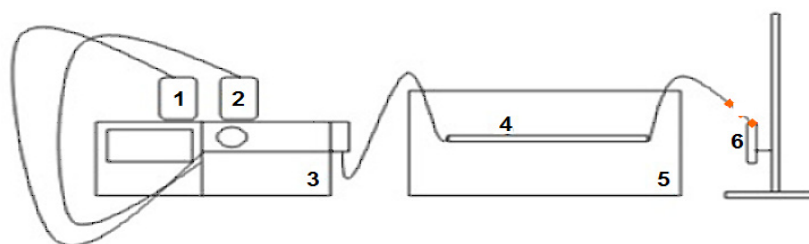


Figure 2 A schematic diagram of the laboratory scale for biodiesel production where 1= Palm oil reservoir, 2= Alcohol reservoir, 3=Liquid chromatography-2AD pump, 4= Stainless steel tube, 5= Water bath and 6=Sample test tube

ช่องว่างภายในท่อสแตนเลส 3 มิลลิลิตร เพราะฉะนั้น สารไหลจากท่อลงสู่หลอดเก็บตัวอย่าง (หมายเลข 6) ใช้เวลา 30 นาทีต่อหนึ่งรอบการทำปฏิกิริยา จากนั้นเก็บตัวอย่าง 0.5 มิลลิลิตร แล้วหยุดปฏิกิริยาด้วยกรดอะซิติก 0.1 มิลลิลิตร เติมน้ำกลั่น 3 มิลลิลิตร และล้างด้วยน้ำกลั่น แล้วเติมโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัสลงในชั้น

โทลูอิน เพื่อกำจัดน้ำที่ติดค้าง ก่อนวิเคราะห์ด้วย High Performance Size Exclusion Chromatography (HPSEC)

การวิเคราะห์ตัวอย่างที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

นำตัวอย่างทำการเจือจางด้วยโทลูอิน ไปวิเคราะห์องค์ประกอบของผลผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันด้วย HPSEC ตามวิธีของ Kittiratanapiboon and Krishangkura (2008) โดยใช้เครื่องตรวจวัด (Detector) ชนิด Evaporative Light Scattering Detector (ELSD) และใช้กรดอะซิติก 25% ในโทลูอินเป็นวัฏภาคเคลื่อนที่

การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR)

ศึกษาลักษณะของพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ก่อนและหลังการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยทำการล้างด้วยเฮกเซน และอบแห้งเพื่อไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันในตัวเร่งด้วย FT-IR โดยทำการวิเคราะห์ในช่วงความยาวคลื่นระหว่าง $4,000-550\text{cm}^{-1}$

ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

ผลของคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์

จากหลายรายงานการวิจัย (Granados *et al.*, 2010; Hsieh *et al.*, 2010; Sánchez-Cantú *et al.*, 2013; Soares Dias *et al.*, 2016) ที่กล่าวถึงข้อดีของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และอัลคาไลน์เอิร์ทอื่น ๆ พบทั่วไปคือ ประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาจะสูง ในช่วงต้น ๆ และจะค่อย ๆ ลดลงในเวลาต่อมา การศึกษานี้ก็พบปัญหาเช่นเดียวกัน จึงทำการวิเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ที่ใช้ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยา พร้อมทั้งน้ำมันปาล์มด้วย FT-IR (Figure 3)

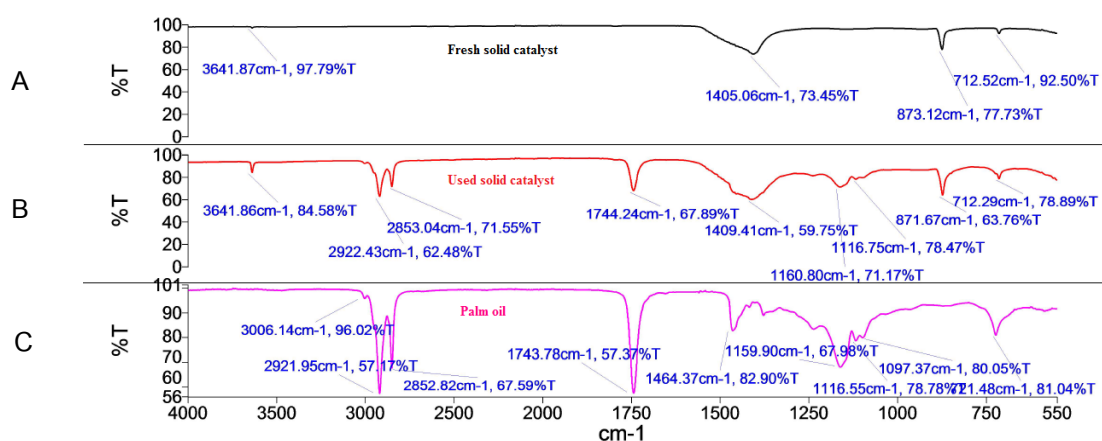


Figure 3 Functional group characteristic of untreated and treated heterogeneous catalyst with trans-esterification reaction (A) Fresh heterogeneous catalyst (B) Used heterogeneous catalyst and (C) Palm oil

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบ FT-IR spectra ที่ความยาวคลื่น 1744 cm^{-1} แสดงลักษณะของหมู่คาร์บอนิล ($\text{C}=\text{O}$ stretching) ของน้ำมันปาล์ม และในช่วงความยาวคลื่นระหว่าง $1250-1000\text{ cm}^{-1}$ แสดงหมู่ $\text{C}-\text{O}$

stretching ในไตรกลีเซอไรด์หรือกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นในระหว่างการทำปฏิกิริยา แสดงให้เห็นว่า บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ส่วนใหญ่มีน้ำมันปาล์มเกาะอยู่ ทำให้เมทานอลไม่สามารถแทรกผ่านถึงตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเป็นขั้นตอนสำคัญในการเกิดปฏิกิริยา (Granados *et al.*, 2010; Li *et al.*, 2016; Soares Dias *et al.*, 2016) เมื่อพิจารณาสเปกตรัมของน้ำมันปาล์มมีพีคเกิดขึ้นที่ตำแหน่งเดียวกันกับ FT-IR spectrum ของผิวตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงว่าผิวตัวเร่งปฏิกิริยาหลังใช้งานจะถูกเคลือบด้วยน้ำมัน ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของ Granados *et al* (2010) และ Alba-Rubia *et al*(2010). (Granados *et al.*, 2010; Alba-Rubio *et al.*, 2012) ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยามีอัตราลดลง

การศึกษาผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

3.3.1 อัตราส่วนระหว่างปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์กับแคลเซียมไฮดรอกไซด์

ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบบต่อเนื่อง โดยกำหนดให้ อัตราการไหลของสารทั้งหมด เท่ากับ 0.1 มิลลิลิตรต่อนาที อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมัน 9:1 โดยโมล ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เพื่อศึกษาประสิทธิภาพความคงทนของตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ประกอบด้วยปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์กับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วน 1:0 1:1 และ 1:2 ต่อการทำปฏิกิริยาในแต่ละรอบการผลิต (Figure 4) ที่อัตราส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่างปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์กับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 1:0 พบว่าไม่มีผลผลิตของไบโอดีเซลเกิดขึ้น สรุปได้ว่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่ใช้เสริมความแข็งแรง ไม่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยา จึงทำการเพิ่มอัตราส่วนของแคลเซียมไฮดรอกไซด์เพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยา โดยที่อัตราส่วน 1:1 และ 1:2 พบว่าปฏิกิริยาดำเนินไปอย่างช้าๆ ซึ่งในช่วงเวลาที่ 0-30 นาที เรียกว่า Lag phase เป็นระยะที่สารตั้งต้น เริ่มพบกับตัวเร่งปฏิกิริยาในช่วงเวลาสั้นๆ ตามด้วยช่วง Exponential phase โดยตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ต้องใช้เวลาในการจับโปรตอนจากเมทานอล เพื่อทำให้เกิดเป็นเมทอกไซด์ไอออน แล้วจึงเข้าไปจับที่หมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ และมอนอกลิเซอไรด์ ตามลำดับ พบว่า ผลผลิต (ร้อยละของเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น) เพิ่มขึ้นเป็นร้อยละ 35.2 และ 84.1 ตามลำดับ แต่เมื่อระยะเวลาผ่านไป ผลผลิตกลับลดลง เนื่องจาก บริเวณกระตุ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มถูกบดบังด้วยโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์หรือกลีเซอรอล และเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่นานขึ้น สังเกตได้จากผลวิเคราะห์ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นที่ด้วย FT-IR (Gupta *et al.*, 2015)

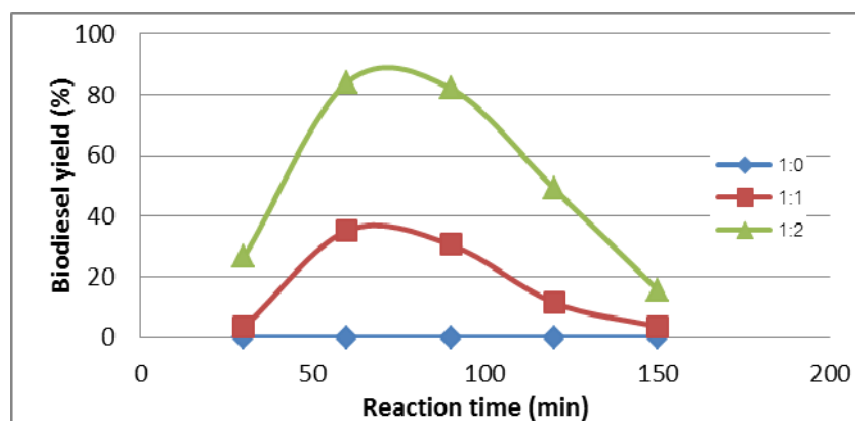


Figure 4 Effect Portland cement to Calcium hydroxide molar ratio on biodiesel yields

แต่เมื่ออัตราส่วนของแคลเซียมไฮดรอกไซด์เพิ่มขึ้นมากกว่า 1:2 ลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ที่บรรจุอยู่ในท่อเกิดการแตกหักซึ่งจะทำให้เกิดการอุดตันได้ง่าย และในทางกลับกัน ถ้าเพิ่มปริมาณของปูนซีเมนต์จะทำให้บดบังตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งส่งผลทำให้ประสิทธิภาพของการเร่งปฏิกิริยาลดลง

3.3.2 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์และเอกพันธ์ร่วม

จากผลการศึกษาข้างต้น ตัวเร่งวิวิพันธ์นั้นสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีในระยะต้น แต่อัตราการเร่งปฏิกิริยาจะค่อนข้างช้าเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งเอกพันธ์ (Arzamendi *et al.*, 2008; Kouzu *et al.*, 2008) อีกทั้งประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาจะลดลงอย่างมาก ทำให้การนำมาใช้ซ้ำไม่ได้หรือต่ำกว่ามาตรฐานไบโอดีเซลมาก การศึกษานี้จึงได้นำโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้ามาเป็นตัวเร่งร่วม หรือตัวเร่งเสริมเพื่อให้ผลผลิตไบโอดีเซลเกิดอย่างสม่ำเสมอในแต่ละรอบการทำปฏิกิริยา โดยศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ระหว่างปูนซีเมนต์กับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่อัตราส่วนต่างๆจากข้างต้น ร่วมกับความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 0.25 0.5 0.75 และ 1.0 โดยนำหนักต่อปริมาตรของเมทานอล เพื่อศึกษาประสิทธิภาพอัตราเร่งปฏิกิริยา (Figure 5)

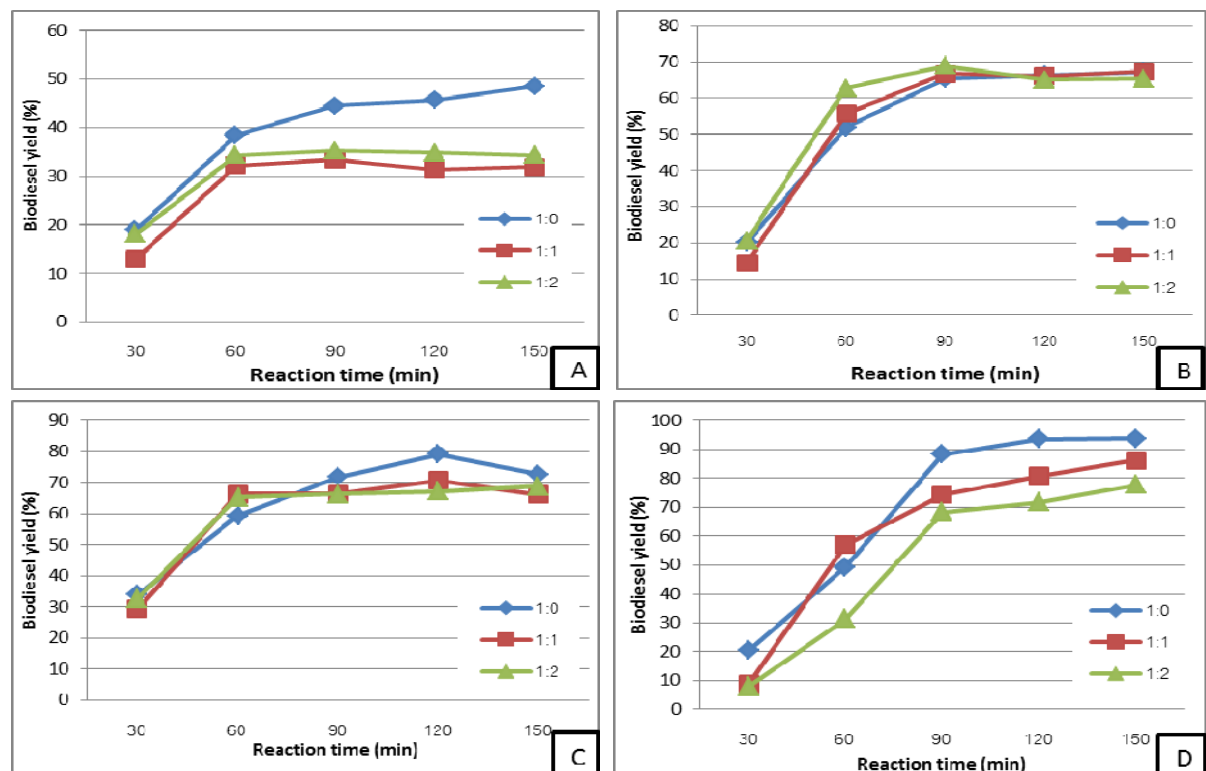


Figure 5 Effect of Portland cement to calcium hydroxide molar ratio with the concentration of sodium hydroxide at (A) 0.25 wt%, (B) 0.50 wt% (C) 0.75 wt% and (D) 1.0 wt% on biodiesel yields

Figure 5 เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ในปฏิกิริยา ทำให้เกิดผลผลิตสูงขึ้นตามลำดับ แต่เมื่อเปรียบเทียบระหว่างใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม (Cocatalyst) กับตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์เพียงชนิดเดียวกลับให้ผลผลิตเท่ากัน หรือน้อยกว่า ซึ่งเมื่อพิจารณาความเป็นเบสของตัวเร่งโซเดียมไฮดรอกไซด์มากกว่าโซเดียมไฮดรอกไซด์ (Smith and March, 2007) และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ($pK_b = 0.2$) มากกว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($pK_b = 2.37$) นั่นคือโซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นเบสที่แรงกว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ $10^{2.17}$ เท่าโดยประมาณ เมื่อใช้เบสทั้งสองนี้ในปริมาณเท่าๆ กัน โซเดียมไฮดรอกไซด์จะแตกตัวได้มากกว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ประมาณ 150 เท่า (Petrucchi, 2007) ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าของโซเดียมไฮดรอกไซด์ลดลงเพื่อปรับให้

อัตราการเกิดปฏิกิริยาทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองชนิดเข้าสู่ภาวะสมดุล และเมื่อรวมปริมาณการละลายด้วยแล้ว ไอออนของไฮดรอกไซด์ที่มาจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์นั้นน่าจะน้อยมาก (Gryglewicz, 2000) อีกทั้งการเคลื่อนที่ของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นของแข็งในตัวปฏิกิริยานั้นเกือบจะไม่มี ดังนั้นไฮดรอกไซด์ที่เกิด และเข้าทำปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะมาจากส่วนของโซเดียมไฮดรอกไซด์ และเป็นสาเหตุที่ว่า เมื่อผสมโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้าไปแล้วอัตราเร่งหรือการเกิดทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจึงไม่แตกต่างไปจากการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เพียงอย่างเดียว

สรุป

การสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวพันธ์อย่างแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และเสริมความแข็งแรงทางกายภาพด้วยปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ส่งผลให้ตัวเร่งวิวิพันธ์ทนต่อแรงดันที่เกิดระหว่างการทำปฏิกิริยา และเมื่อใช้ร่วมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยอาศัยจุดเด่นของตัวเร่งทั้งสองชนิดเพื่อให้ได้ผลผลิตสูง นั้น ไม่บรรลุเป้าประสงค์ แต่อย่างไรก็ตาม ยังช่วยทำให้เข้าใจกลไกการทำงานของตัวเร่งวิวิพันธ์ได้ดีขึ้น เนื่องจาก ความเป็นเบสแก่ที่ไม่มาก ทำให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดได้ไม่ดี อีกทั้งปริมาณน้ำมันที่ยังไม่ถูกเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ จะค่อยๆ สะสม และบดบังผิวของตัวเร่ง ทำให้แอลกอฮอล์ไม่สามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ ซึ่งประสิทธิภาพของตัวเร่งจะลดลงตามระยะเวลา หรือปริมาณน้ำมันที่เคลือบ ดังนั้นอาจแก้ไขโดยการป้อนเมทานอลเข้าสู่ระบบก่อนเพื่อให้เกิดการกระตุ้นในการสร้างบริเวณจำเพาะ แล้วจึงป้อนสารตั้งต้นตามอัตราส่วนที่ศึกษา และต้องคำนึงถึงการกำจัดน้ำมันที่เคลือบผิวตัวเร่ง เพื่อประสิทธิภาพที่ดีของตัวเร่งปฏิกิริยา

เอกสารอ้างอิง

- Alba-Rubio, A.C., M.L. Alonso Castillo, M.C.G. Albuquerque, R. Mariscal, C.L. Cavalcante Jr, and M.L. Granados. 2012. A New and Efficient Procedure for Removing Calcium Soaps in Biodiesel Obtained Using Cao as a Heterogeneous Catalyst. **Fuel** 95 464-470.
- Arzamendi, G., E. Arguinarena, I. Campo, S. Zabala, and L.M. Gandia. 2008. Alkaline and Alkaline-Earth Metals Compounds as Catalysts for the Methanolysis of Sunflower Oil. **Catalysis Today** 133-135 305-313.
- Demirbas, A. 2009. Political, Economic and Environmental Impacts of Biofuels: A Review. **Applied Energy** 86, Supplement 1 S108-S117.
- Granados, M.L., A.C. Alba-Rubio, F. Vila, D. Martín Alonso, and R. Mariscal. 2010. Surface Chemical Promotion of Ca Oxide Catalysts in Biodiesel Production Reaction by the Addition of Monoglycerides, Diglycerides and Glycerol. **Journal of Catalysis** 276 (2): 229-236.
- Granados, M.L., D.M. Alonso, I. Sádaba, R. Mariscal, and P. Ocón. 2009. Leaching and Homogeneous Contribution in Liquid Phase Reaction Catalysed by Solids: The Case of Triglycerides Methanolysis Using Cao. **Applied Catalysis B: Environmental** 89 (1-2): 265-272.

- Gryglewicz, S. 2000. Alkaline-Earth Metal Compounds as Alcoholysis Catalysts for Ester Oils Synthesis. **Applied Catalysis A: General** 192 (1): 23-28.
- Gupta, A.R., S.V. Yadav, and V.K. Rathod. 2015. Enhancement in Biodiesel Production Using Waste Cooking Oil and Calcium Diglyceroxide as a Heterogeneous Catalyst in Presence of Ultrasound. **Fuel** 158 800-806.
- Hsieh, L.-S., U. Kumar, and J.C.S. Wu. 2010. Continuous Production of Biodiesel in a Packed-Bed Reactor Using Shell-Core Structural $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2/\text{CaCO}_3$ Catalyst. **Chemical Engineering Journal** 158 (2): 250-256.
- Kittiratanapiboon, K. and K. Krisnangkura. 2008. Separation of Acylglycerols, FAME and FFA in Biodiesel by Size Exclusion Chromatography. **European Journal of Lipid Science and Technology** 110 (5): 422-427.
- Kouzu, M., T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, and J. Hidaka. 2008. Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil and Its Application to Biodiesel Production. **Fuel** 87 (12): 2798-2806.
- Li, H., S. Niu, C. Lu, and J. Li. 2016. Calcium Oxide Functionalized with Strontium as Heterogeneous Transesterification Catalyst for Biodiesel Production. **Fuel** 176 63-71.
- Meher, L.C., D. Vidya Sagar, and S.N. Naik. 2006. Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification—a Review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** 10 (3): 248-268.
- Ozcanli, M., C. Gungor, and K. Aydin. 2013. Biodiesel Fuel Specifications: A Review. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects** 35 (7): 635-647.
- Petrucchi, R.H., W.S. Harwood, F.G. Herring, and J.D. Madura. 2007. **General Chemistry Principles and Modern Applications**. Pearson Education, Inc, New Jersey.
- Sánchez-Cantú, M., L.M. Pérez-Díaz, I. Pala-Rosas, E. Cadena-Torres, L. Juárez-Amador, E. Rubio-Rosas, M. Rodríguez-Acosta, and J.S. Valente. 2013. Hydrated Lime as an Effective Heterogeneous Catalyst for the Transesterification of Castor Oil and Methanol. **Fuel** 110 54-62.
- Smith, M.B. and J. March. 2007. **March's Advanced Organic Chemistry**. John Wiley and Sons, Inc, New Jersey.
- Soares Dias, A.P., J. Puna, J. Gomes, M.J. Neiva Correia, and J. Bordado. 2016. Biodiesel Production over Lime. Catalytic Contributions of Bulk Phases and Surface Ca Species Formed During Reaction. **Renewable Energy** 99 622-630.
- ปตินทร วัฒนวิสัย. 2555. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มด้วยปฏิกิริยาแบบต่อเนื่องและให้น้ำทิ้งน้อย. วิทยานิพนธ์วิทยาศาสตรมหาบัณฑิต, มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี.