การใช้คลื่นอัลตราโซนิกในการปรับปรุงกระบวนการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่นของน้ำมันปาล์ม

IMPROVEMENT OF THE TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL USING ULTRASONIC WAVES

พจนาลัย ชาวห้วยหมาก[1], ธีระสุต สุขกำเนิด[1*] และ วีรชัย อาจหาญ[2]

[1]สาขาวิศวกรรมเคมี และ[2]สาขาวิศวกรรมเกษตร สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
111 ต. สุรนารี อ. เมือง จ. นครราชสีมา 30000

บทคัดย่อ

วัตถุประสงค์ของการศึกษา คือ เพื่อหาผลกระทบของคลื่นอัลตราโซนิกในการดำเนินปฏิกิริยาทรานเอสเทอฟิเคชั่นโดยใช้โซดาไฟเป็นตังเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันปาล์มโอเลอินและเมทธานอลโดยที่คลื่นเสียงความถี่สูงจะช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเมทธานอลและไตรกลีเซอไรด์และเมื่อเปรียบเทียบการดำเนินปฏิกิริยาโดยไม่ใช้คลื่นพบว่ามีคอนเวอร์ชันของไตรกลีเซอไรด์สำหรับน้ำมันปาล์มโอเลอิน ที่ เวลา 60 นาทีคือ 94.54% และ 77.22% ตามลำดับ และจากการศึกษาถึงผลกระทบของความถี่พบว่าความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกที่เหมาะสมคือ 28 kHz สำหรับการทดลองนี้ ส่วนในด้านของการลดต้นทุนการผลิตโดยใช้น้ำมันราคาถูกเช่น น้ำมันปาล์มใช้แล้วและน้ำมันปาล์มดิบ พบว่าน้ำมันปาล์มใช้แล้วสามารถให้ปริมาณการผลิตเมธิลเอสเทอร์ใกล้เคียงกับการใช้น้ำมันปาล์มโอเลอิน ดังนี้ คือ 77% และ 79% ตามลำดับส่วนน้ำมันปาล์มดิบนั้นต้องเปลี่ยนกระบวนการผลิตให้เหมาะสม

ABSTRACT

The aims of this study were to compare the effect of ultrasonic waves on the transesterification reaction of palm olein and methanol. It was speculated that an increasing the interfacial area by high frequency of ultrasound would increase the rate of transesterification reaction of methanol and triglyceride. The experimental results at ultrasonic frequency 28 kHz showed the increase of conversion from 77.2% (conventional process) to 94.54%. In the economic consideration, the used palm oil was suitable potential with give concentration of fatty acid methyl ester relative to palm olein are 77% and 79% by weight. The crude palm oil yielded the low concentration of ester and the process improvement was required.

Keyword: ทรานเอสเทอริฟิเคชั่น, น้ำมันปาล์ม, อัลตราซาวด์, เอสเทอร์ของกรดไขมัน

บทนำ

น้ำมันไบโอดีเซล (Biodiesel) หรือ เอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty acid methyl ester) เป็นหนึ่งในพลังงานทางเลือกที่สามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลในเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ต้องดัดแปลงเครื่องยนต์ ด้วยเหตุนี้ จึงมีวิศวกรและนักวิทยาศาสตร์หลายกลุ่มทำการศึกษาการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลโดยใช้สภาวะต่างๆกัน เพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมที่สุด

โดยทั่วไปน้ำมันไบโอดีเซลหรือเอสเตอร์ของกรดไขมันเป็นผลิตภัณฑ์หลักที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification reaction) ระหว่างไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นส่วนประกอบหลักของน้ำมันพืชกับแอลกฮอล์โดยมีสารเคมีที่มีฤทธิ์เป็นเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงตามรูปที่ 1

รูปที่ 1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่นของน้ำมันพืช[4]

ทั้งนี้ แอลกฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันอยู่ทั่วไป คือ เมธานอล และ โซดาไฟ หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เนื่องจากมีราคาถูกและหาได้ง่าย

อนึ่งอุปสรรคที่สำคัญของการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล คือ ราคาของวัตถุดิบหรือราคาของน้ำมันพืชที่จะนำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซล และอัตราการเกิดปฏิกริยาที่ค่อนข้างช้าทำให้ต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์เคมี (Reactor) ที่มีขนาดใหญ่และราคาแพง ซึ่งสาเหตุหนึ่งที่ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาช้าคือ การไม่ละลายเข้าด้วยกันของไตรกลีเซอไรด์กับเมธานอลทำให้การเกิดปฏิกิริยาเป็นการเกิดปฏิกิริยาหลายเฟส (Heterogeneous reaction) และส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยเฉลี่ยขึ้นอยู่กับอัตราการถ่ายเทมวลระหว่างเฟส (Interfacial mass transfer rate) ซึ่งมีค่าค่อนข้างต่ำในเครื่องปฏิกรณ์เคมีปกติที่มีใบพัดเป็นตัวกวน

ในการสำรวจเอกสาร พบว่าได้มีความพยายามในการแก้ไขปัญหาอัตราการถ่ายเทมวลระหว่างเฟสโดยใช้สารละลายร่วม[1] เพื่อทำให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (Homogeneous solution) อย่างไรก็ดี สารละลายร่วมส่วนใหญ่มีความเป็นพิษและนำความยุ่งยากมาสู่ขั้นตอนของการแยกน้ำมันไบโอดีเซล เนื่องจากจะต้องแยกสารละลายร่วมออกไป

ดังนั้น คณะผู้เขียนศึกษาความเป็นไปได้ของการปรับปรุงอัตราการเกิดปฏิกริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่นโดยการใช้คลื่นเสียงที่มีความถี่สูงหรืออัลตราซาวนด์ (Ultrasonic waves) ในบทความนี้ ทั้งนี้ คาดว่าคลื่นอัลตราโซนิกจะช่วยเพิ่มพื้นที่สัมผัส (Interfacial area) ระหว่างไตรกลีเซอไรด์และเมธานอล ซึ่งจะทำให้อัตราการเกิดปฏิ

กริยาเพิ่มขึ้นในที่สุด โดยในการทดลอง วัตถุดิบ คือ น้ำมันปาล์มโอเลอิน น้ำมันปาล์มใช้แล้ว และน้ำมันปาล์มดิบ โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อศึกษาการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่นที่มีการใช้คลื่นอัลตราโซนิกและไม่มีการใช้คลื่นอัลตราโซนิก จากผลการทดลองที่ได้ อัตราการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาในกรณีที่มีการใช้คลื่นเสียงความถี่สูงและ ในกรณีที่ไม่มีการใช้คลื่นเสียงความถี่สูงจะถูกเปรียบเทียบ เพื่อศึกษาผลของการผ่านคลื่นเสียงความถี่สูงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่น

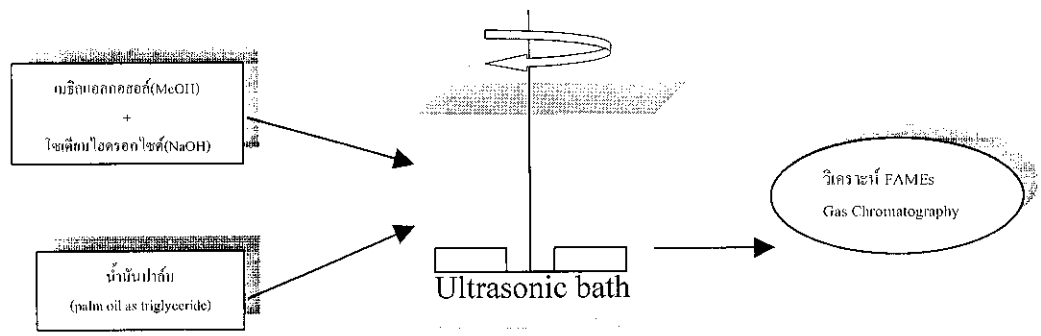
อุปกรณ์ และ วิธีการทดลอง

การศึกษาผลกระทบความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิก ต่อคอนเวอร์ชันของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

เตรียมน้ำมันปาล์มโอเลอิน (น้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยโดยประมาณเท่ากับ 844) ปริมาณ 1 ลิตร และ โซเดียมไฮดรอกไซด์(97%โดยมวล) 4.65 กรัมละลายในเมธิลแอลกอฮอล์(99.9%โดยมวล) 263 มิลลิลิตร(อัตราส่วนโดยโมลของเมธิลแอลกอฮอล์ ต่อน้ำมันปาล์มโอเลอินเท่ากับ6:1 และปริมาณโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์มใช้เป็นตังเร่งปฏิกิริยา)ปรับอุณหภูมิของสารตั้งต้นให้มีค่า 40 °C ปรับความเร็วในการกวนของ overhead stirrer 300 รอบต่อนาทีเทสารตั้งต้นลงในเครื่องอัลตราโซนิกโดยไม่ต้องเปิดเครื่องสร้างความถี่เริ่มจับเวลาเก็บตัวอย่าง 2 มิลลิลิตรหยุดปฏิกิริยาด้วยกรดฟอสฟอริกเข้มข้น 85%โดยมวล ทุก 3, 5, 10 ,15, 30,และ 60 นาที ตามลำดับ ทำการทดลองซ้ำโดยเปลี่ยนคลื่นความถี่ 28 , 45 และ 100kHz ตามลำดับ [2]

การศึกษาความเหมาะสมของสภาวะในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มใช้แล้ว และน้ำมันปาล์มดิบเปรียบเทียบกับน้ำมันปาล์มโอเลอิน

จากการทดลอง พบว่าความถี่ 28 kHz จึงใช้ความถี่นี้การศึกษาคอนเวอร์ชันของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่นโดยใช้น้ำมันปาล์มใช้แล้ว และ น้ำมันปาล์มดิบ ตามลำดับ



รูปที่ 2 แผนผังการติดตั้งเครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่น

การวิเคราะห์เอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty Acid Methyl Esters, FAMEs) โดยใช้เครื่องมือก๊าซโครมาโตกราฟฟี (Gas Chromatography,GC)

การเตรียมตัวอย่างก่อนนำไปวิเคราะห์ด้วยเครื่อง GC ใช้ Na_2SO_4 เพื่อดูดน้ำแล้วกรองด้วยกระดาษกรองเจือจางใน CH_2Cl_2 ให้ได้ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อมิลลิลิตร

รายละเอียดเกี่ยวเครื่อง GC และสภาวะการทำงาน มีดังนี้ เครื่อง GC รุ่น HP6890 คอลัมน์ SP2560 ใช้ก๊าซฮีเลียมเป็นตัวพา(ความเร็ว 20 ซม./วินาที, อัตราการไหลคงที่ 1.1 มิลิลิตรต่อนาที) ปริมาณสารที่ฉีด 10 ไมโครลิตร อุณหภูมิขาเข้า 260 °C อุณหภูมิ FID Detector 260 °C อุณหภูมิ เตาอบ(oven) 140-240 °C ด้วยอัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ 4 °C /นาที

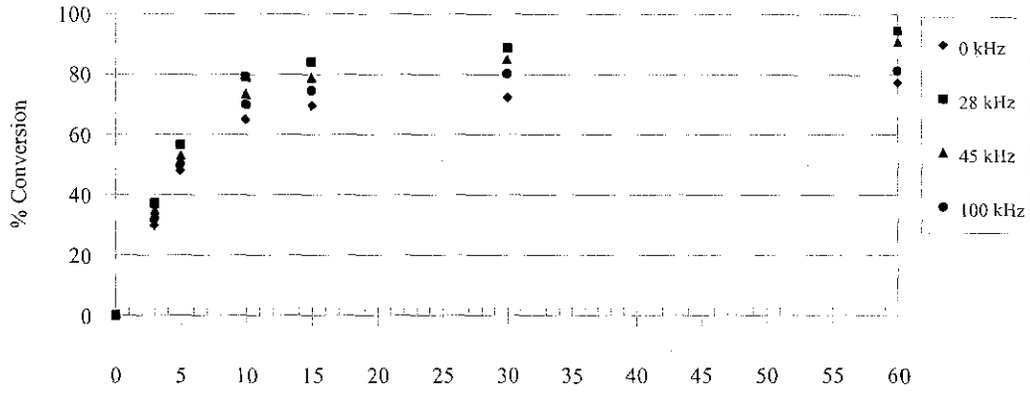
ผลและวิจารณ์

ผลกระทบของคลื่นอัลตราโซนิกต่อคอนเวอร์ชันของไตรกลีเซอไรด์

จากผลการทดลองพบว่าคลื่นอัลตราโซนิกสามารถเพิ่มความเข้มข้นของไตรกลีเซอไรด์ได้อย่างมีนัยสำคัญเมื่อเปรียบเทียบกระบวนการดำเนินปฏิกิริยาโดยทั่วไปซึ่งใช้การกวนเพียงอย่างเดียว(ซึ่งในการทดลองนี้หมายถึงการทดลองที่ไม่ใช้คลื่นอัลตราโซนิกหรือ 0 kHz) โดยให้ค่า 77.22% และ 94.54% สำหรับการทดลองที่ความถี่คลื่น 0 kHz และ 28 kHz ณ เวลา 60 นาทีตามลำดับ เนื่องจากคลื่นอัลตราโซนิกช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัสระหว่างเมทธานอลและไตรกลีเซอไรด์จึงมีผลให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้เร็ว

ผลกระทบของความถี่ของคลื่นอัลตราโซนิกต่อคอนเวอร์ชันของไตรกลีเซอไรด์

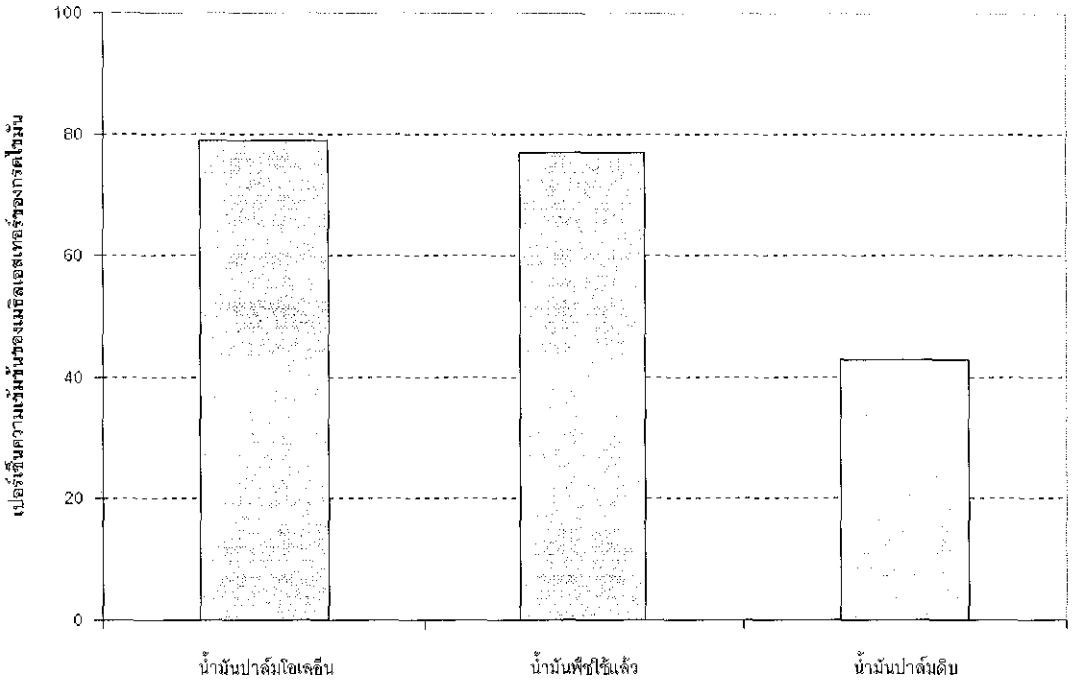
จากผลการทดลองซึ่งแสดงในรูปที่ 3 พบว่าความถี่ของคลื่นมีความสำคัญต่อการเกิดปฏิกิริยาอย่างยิ่งและเป็นข้อมูลสำคัญสำหรับดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชั่นเพื่อให้ได้คอนเวอร์ชันสูงสุดจากการศึกษาตามสภาวะที่กำหนดพบว่าความถี่ 28 kHzสามารถทำให้ค่าคอนเวอร์ชันของไตรกลีเซอไรด์สูงสุด 94.54% เมื่อเปรียบเทียบกับ ความถี่ 45 kHz และ100 kHz ณ เวลา 60 นาที มีค่า 90.86% และ 74.67% ตามลำดับ ส่วน ที่เวลาต่างๆ กันคอนเวอร์ชันมีแนวโน้มเช่นเดียวกัน เนื่องจากความถี่ที่มีค่ามากเกินไป(สำหรับการทดลองนี้) ทำให้แรงทางกลลดลงเป็นสาเหตุที่ทำให้การผสมของสารขณะดำเนินปฏิกิริยาลดลง [3]



รูปที่ 3 The effect of utrasonic frequency on the conversion of transesterification of palm oil

ผลของแหล่งที่มาของไตรกลีเซอไรด์

จากทดลองได้ใช้น้ำมันปาล์มโอเลอินในการศึกษาเพราะน้ำมันปาล์มโอเลอินมีราคาถูกเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันพืชสำหรับบริโภคอื่นๆ และมีการผลิตในประเทศในปริมาณที่สูงกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่นรวมทั้งสามารถให้ไบโอดีเซลที่มีคุณภาพ แต่อย่างก็ตามต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลก็ยังสูง ดังนั้นคณะผู้เขียนจึงได้ใช้แหล่งของไตรกลีเซอไรด์ที่มีราคาถูกลงเช่น น้ำมันปาล์มใช้แล้ว และน้ำมันปาล์มดิบเป็นสารตั้งต้นทดแทนโดยประยุกต์ใช้คลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 28 kHz ในการดำเนินปฏิกิริยาโดยไม่เปลี่ยนแปลงตัวแปรอื่นๆเพื่อให้สามารถนำค่ามาเปรียบเทียบกันได้ จากรูปที่ 4 พบว่าน้ำมันปาล์มใช้แล้วมีศักยภาพในการนำไปใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งให้เปอร์เซ็นความเข้มข้นของเมธิลเอสเทอร์ประมาณ 77% ขณะที่น้ำมันปาล์มโอเลอินได้ประมาณ 79% ซึ่งให้ค่าที่ใกล้เคียงกันมาก แต่เมื่อพิจารณาในส่วนของการใช้น้ำมันปาล์มดิบแล้วได้เพียง 43% โดยน้ำหนัก เนื่องจากน้ำมันปาล์มดิบมีองค์ประกอบของน้ำและกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acids) ซึ่งมีผลกระทบโดยตรงกับการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชั่นและเปอร์เซ็นความเข้มข้นของเมธิลเอสเทอร์เพราะกรดไขมันอิสระทำให้เกิดสบู่และน้ำโดยที่น้ำที่เกิดขึ้นสามารถทำให้เมธิลเอสเทอร์ไฮโดรไลซิสได้สบู่และ เมทธานอล ด้วยเหตุนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงลดลงและต้องสูญเสียเมธิลเอสเทอร์อีกทั้งสบู่ยังทำให้ยากต่อการแยกอีกด้วย



รูปที่ 3 ผลของชนิดของน้ำมันปาล์มในการทำปฏิกริยาทรานเอสเทอริฟิเคชั่นต่อเปอร์เซ็นความเข้มข้นของเมธิลเอสเทอร์

สำหรับน้ำมันปาล์มดิบควรทำปฏิกิริยา 2 สองขั้นตอนคือ อันดับแรกควรทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชั่นแล้วจึงทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชั่นตามลำดับเพื่อขจัดปัญหาดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น

3 สรุปและข้อเสนอแนะ

จากผลการทดลองพบว่าคลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 28 kHz มีความเหมาะสมสำหรับใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชั่นโดยใช้โซดาไฟเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเมื่อเปรียบเทียบกับการดำเนินปฏิกิริยาโดยไม่ใช้คลื่นอัลตราโซนิก, ความถี่ 45 และ 100 kHz พบว่าสามารถให้คอนเวอร์ชันสูงสุด คือ 94.54%ของไตรกลีเซอไรด์

ส่วนในด้านของทางเลือกของวัตถุดิบสำหรับใช้ในการผลิตไบโอดีเซลที่เหมาะสมเพื่อลดต้นทุนก็สำหรับกระบวนการนี้คือน้ำมันปาล์มใช้แล้วส่วนน้ำมันปาล์มดิบนั้นมีกรดไขมันอิสระและน้ำเกินมาตรฐานสำหรับกระบวนการนี้จำเป็นต้องทำปฏิกิริยาแบบ 2 ขั้นตอน และอีกประการหนึ่งที่สำคัญน้ำมันปาล์มดิบมีองค์ประกอบของ วิตามินอี วิตามินเอ และ อื่นๆ ที่มีคุณค่าและควรแยกก่อนนำมาผลิตไบโอดีเซล

ในการศึกษาครั้งทำให้สามารถวางแผนงานศึกษาข้อมูลในด้านจลน์ศาสตร์สำหรับการออกแบบเครื่องปฏิกรณ์ที่มีประสิทธิภาพสูงต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

โครงงานวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจาก Japanese Ministry of Economy, Trade and Industry และเป็นส่วนหนึ่งของ โครงการวิจัยและพัฒนาร่วม Suranaree University of Technology (SUT) and Cosmo Engineering Company (CEC)

เอกสารอ้างอิง

1. S. Gryglewicz(1999), Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts, J.Bio. Tech., 70, 249-253
2. Dadan Kusdiana and Shiro Saka(2004), Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment, J.Bio. Tech., 91 , 289–295
3. Timothy J. Mason(1991), Practical Sonochemistry: User's Guide to Applications in Chemistry and Chemical Engincering, Ellis Horwood
4. Ulf Schuchardt, Ricardo Sercheli, and Rogério Matheus Vargas, Transesterification of Vegetable Oils: a Review(1998), J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 1, 199-210,