

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบโดยใช้แคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยแครง  
เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประหยัดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม  
Biodiesel Production Process from Crude Palm Oil using Calcium Oxide Derived  
from Cockle Shells as Economical and Green Catalyst

วุฒิชัย รสชาติ<sup>1,2\*</sup> และ จาณิยา ชันชะลี<sup>3</sup>

<sup>1</sup>สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร อ.เมือง จ.สกลนคร 47000

<sup>2</sup>ศูนย์ความเป็นเลิศด้านพลังงานทางเลือก มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร อ.เมือง จ.สกลนคร 47000

<sup>3</sup>สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏอุบลราชธานี อ.เมือง จ.อุบลราชธานี 34000

\*Email : roschat1@gmail.com

#### บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้นำน้ำมันปาล์มดิบมาเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลกับสารเมทานอล แต่เนื่องจากน้ำมันปาล์มดิบมีกรดไขมันอิสระ (FAA) ในปริมาณสูงและมียางเหนียว ดังนั้นปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันจึงถูกนำมาใช้เพื่อลดกรดไขมันอิสระจาก 7.25 wt.% ลดลงเหลือ 1.50 wt.% โดยใช้กรดซัลฟิวริก ( $H_2SO_4$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ขั้นตอนต่อมาคือการเปลี่ยนน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดปริมาณกรดไขมันอิสระไปเป็นผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน เร่งปฏิกิริยาด้วยสาร CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแครงภายใต้สภาวะที่เหมาะสมที่สุดคือ ปริมาณ CaO 6 wt.% อัตราส่วนโดยโมลของสารเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระเท่ากับ 12:1 และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 65 °C สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ %FAME ถึง 98.7% ( $\pm 1.5$ ) และ ปริมาณน้ำมันไบโอดีเซล (%yield) ที่ได้เท่ากับ 87% ( $\pm 2$ ) ภายในระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้มากถึง 4 ครั้ง และส่วนสุดท้ายของงานวิจัยนี้คือการศึกษาคูสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้หลังจากผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ พบว่าน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มีคุณสมบัติผ่านตามเกณฑ์มาตรฐานของทั้งวิธี ASTM และ EN14214 สำหรับน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพเหลว

**คำสำคัญ :** ไบโอดีเซล น้ำมันปาล์มดิบ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) เปลือกหอยแครง กรดไขมันอิสระ (FAA)

#### Abstract

In this study, crude palm oil was used as a starting material for biodiesel production with methanol. Since crude palm oil has a high free fatty acid (FAA) content and gum, consequently, esterification reaction was applied to reduce FAA from 7.25 wt.% to 1.50 wt.% by using  $H_2SO_4$  as a catalyst. Next step, transesterification reaction was used to transform the crude palm oil which reduced free fatty acid to be biodiesel product catalyzed by cockle shells-derived CaO catalyst. Under the optimal reaction conditions at CaO catalyst loading at 6 wt.%, methanol/oil molar ratio of 12:1 and reaction temperature of 65 °C; %FAME of 98.7% ( $\pm 1.5$ ) and amount of biodiesel yield as 87% ( $\pm 2$ ), were achieved within reaction time of 3 h and this catalyst could be reused for at least 4 times. In the last phase of the study, the physicochemical properties of the obtained biodiesel after purification and treatment processes were evaluated and it was found that the biodiesel was of a high quality product according to American Society for Testing and Material (ASTM) methods and European Standard methods (EN14214) for bio-auto fuels.

**Keywords :** Biodiesel; crude palm oil; Calcium oxide (CaO); cockle shells; free fatty acid (FAA)

## บทนำ

ปัจจุบัน การพัฒนาพลังงานหมุนเวียน (renewable energy) ชนิดต่างๆ เพื่อใช้เป็นพลังงานทดแทนจากแหล่งเชื้อเพลิงปิโตรเลียม (น้ำมันดิบ ก๊าซธรรมชาติ และถ่านหิน) ได้รับความสนใจและส่งเสริมการใช้เป็นอย่างมากทั้งภาครัฐและเอกชน เช่น พลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ และพลังงานชีวมวล เนื่องจากพลังงานเหล่านี้สามารถผลิตหรือกักเก็บได้ ขึ้นมาเองได้ทั้งยังหมุนเวียนกลับมาใช้ซ้ำได้อีก ที่สำคัญคือเป็นพลังงานสะอาดและสร้างผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยมากเมื่อเทียบกับพลังงานเชื้อเพลิงปิโตรเลียม [1], [2] โดยเฉพาะอย่างยิ่งพลังงานชีวมวล หรือ biomass จัดเป็นแหล่งพลังงานที่มีศักยภาพสูง เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศที่มีการเพาะปลูกและทำเกษตรกรรมเป็นหลัก เช่น พลังงานเชื้อเพลิงที่เป็นของแข็ง (ไม้ ถ่าน แกลบฯ) ก๊าซชีวมวล และเชื้อเพลิงชีวมวลเหลว เช่น เอทานอลและไบโอดีเซล [3]

ไบโอดีเซล (fatty acid methyl ester (FAME) หรือ fatty acid ethyl ester (FAEE)) เป็นพลังงานเชื้อเพลิง ชีวมวลเหลวอีกชนิดหนึ่งที่มีปริมาณการผลิตและใช้กันอย่างกว้างขวางทั่วโลกถึงประเทศไทย เนื่องจากสามารถผลิตได้จากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน ประกอบด้วยน้ำมันที่ได้จากพืช (เช่น ปาล์ม น้ำมันสุบุด้า ถั่วเหลือง รำข้าว มะพร้าว) และไขมันสัตว์ที่เรียกว่าสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ [4], [5] โดยนำมาผ่านกระบวนการทางเคมีกับสารแอลกอฮอล์ ได้แก่ เมทานอลหรือเอทานอล เพื่อให้ได้สารที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล เรียกกระบวนการดังกล่าวว่า ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [4], [5], [6] ปฏิกิริยาดังกล่าวนี้จำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างสมบูรณ์และรวดเร็ว โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปัจจุบันได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพันธ์ และตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์ [7]

ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส เช่น NaOH KOH และ  $\text{CH}_3\text{ONa}$  ได้รับความนิยมนำมาใช้ในทางอุตสาหกรรมเป็นอย่างมาก เนื่องจากมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูง โดยใช้เวลาในการเร่งปฏิกิริยาสั้น และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณน้อย อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถละลายและเจือปนใน

ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้ ด้วยเหตุนี้จึงจำเป็นต้องกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ด้วยกระบวนการล้างด้วยน้ำ ซึ่งเป็นขั้นตอนที่ก่อให้เกิดน้ำเสียและสิ้นเปลืองพลังงานในการกำจัดน้ำที่อาจตกค้างในน้ำมันไบโอดีเซล นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวยังไม่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ และที่สำคัญที่สุดในกรณีที่สารตั้งต้นน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์มีปริมาณ FAA หรือน้ำในปริมาณมากกว่า 2 wt.% และ 1 wt.% ตามลำดับ จะส่งผลกระทบต่อให้เกิดปฏิกิริยาการเกิดสบู่ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาข้างเคียง ทำให้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้มีปริมาณลดลง และถือได้เป็นกระบวนการผลิตที่ไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมอีกด้วย [8], [9], [10]

ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพันธ์ชนิดเบสมีข้อดีหลายประการมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพันธ์ชนิดเบสละลายได้น้อยมากเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ทำให้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้มีความบริสุทธิ์ จึงไม่มีจำเป็นต้องล้างด้วยน้ำ อีกประการหนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพันธ์ชนิดเบสสามารถทนต่อปริมาณกรดไขมันอิสระและน้ำในน้ำมันสารตั้งต้นได้มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ นอกจากนี้ข้อเด่นที่สำคัญที่สุดของตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพันธ์คือการนำกลับมาใช้ซ้ำได้หลายครั้ง ทำให้กระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีความประหยัดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม [6], [10] จากการศึกษาวิจัยพบว่าสารแคลเซียมออกไซด์ ( $\text{CaO}$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวีวิพันธ์ที่ได้รับความนิยมนำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากคุณสมบัติที่มีความเป็นพิษน้อย มีราคาถูก มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่สูง สามารถเตรียมได้อย่างง่ายจากวัตถุดิบอย่าง  $\text{CaCO}_3$  และ  $\text{Ca(OH)}_2$  ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่มีมากในธรรมชาติ และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ [10], [11], [12]



Figure 1 แสดงสัดส่วนสัดส่วนการใช้ น้ำมันปาล์มในประเทศไทย  
ที่มา: ศูนย์วิจัยกสิกรรมไทย [13]

ในส่วนของการตั้งต้นน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์เป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่สำคัญต่อการผลิตไบโอดีเซล จากการศึกษาพบว่าปาล์มน้ำมันเป็นแหล่งวัตถุดิบหลักที่ถูกใช้ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล เนื่องจากมีราคาถูกและมีปริมาณการเพาะปลูกจำนวนมากในประเทศไทย (Table 1) ดังนั้นการใช้ น้ำมันปาล์มเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล นอกจากจะเป็นการส่งเสริมและสนับสนุนเกษตรกรให้มีรายได้และความมั่นคงแล้วยังเป็นการสนับสนุนการใช้พลังงานเชื้อเพลิงที่ผลิตได้ภายในประเทศที่ส่งผลดีต่อการลดรายจ่ายในการนำเข้าพลังงานเชื้อเพลิงปิโตรเลียมจากต่างประเทศอีกด้วย [13] [14] [15]

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นการใช้สาร CaO ที่เตรียมจากเปลือกหอยแครงซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งและถูกนำมาใช้ประโยชน์น้อยเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้ น้ำมันปาล์มดิบที่ไม่ผ่านกระบวนการกลั่นเป็นสารตั้งต้น โดยทำการศึกษาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซล และปัจจัย FAA และยางเหนียวในน้ำมันปาล์มดิบต่อการเร่งปฏิกิริยาของสาร CaO เพื่อเป็นข้อมูลในการนำไปออกแบบถังปฏิกรณ์ ควบคุมและเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

### วัสดุอุปกรณ์และวิธีการวิจัย

น้ำมันปาล์มดิบจากโรงงานสกัดน้ำมันปาล์มจังหวัดอำนาจเจริญ ค่า FAA เท่ากับ 7.25 wt.% (14.50 mg KOH/g oil) เมทานอล 99.5% (บริษัท Fluka) กรด H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 98% (บริษัท Gammaco) ฟีนอล์ฟทาลีน KOH และ NaOH (บริษัท Sigma-Aldrich Chemical)

เปลือกหอยแครงจากร้านอาหารในจังหวัดอุบลราชธานี นำมาทำความสะอาดด้วยการล้างด้วยน้ำและตากให้แห้ง จากนั้นทำการบดให้ละเอียดและร่อนด้วยตะแกรง ขั้นสุดท้ายนำไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (อิงจากผลการวิเคราะห์ด้วย TG/DTA) ด้วยเตาเผาความร้อนสูง (Muffle Furnace) ภายใต้สภาวะบรรยากาศเพื่อเตรียมตัวเร่ง CaO จากนั้นนำวัสดุที่ได้วิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD (PHILIPS X'Pert-MDP X-ray) XRF (PHILIPS Magi X) เพื่อยืนยันโครงสร้างทางเคมี ในขณะที่การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ประกอบด้วยเทคนิค BET (Bel-Japan), SEM (JEOL JSM6010LV) และ CO<sub>2</sub>-TPD (Chemisorption Analyzer Belcat- B) โดยใช้แก๊ส CO<sub>2</sub> ในการวิเคราะห์และค่าความแรงเบส (basic strength = H<sub>-</sub>) วิเคราะห์ด้วยเทคนิค Hammett indicator method [10]

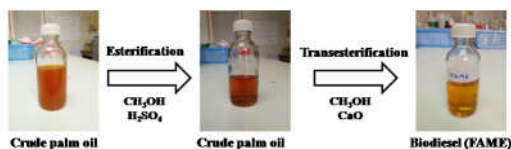


Figure 2 แสดงขั้นตอนการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ น้ำมันปาล์มดิบเป็นวัตถุดิบตั้งต้นของงานวิจัยนี้



Figure 3 แสดงการแยกชั้นของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลด FAA ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

ขั้นตอนการลด FAA ของน้ำมันปาล์มดิบด้วยปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชันเริ่มจากการชั่งกรด  $H_2SO_4$  ตามอัตราส่วนที่กำหนด จากนั้นเติมสารเมทานอลตามอัตราส่วนโดยโมลต่อน้ำมันปาล์มดิบตามที่กำหนด และเติมน้ำมันปาล์มดิบปริมาณ 30 มิลลิลิตร โดยใช้อัตราการกวน 500 รอบต่อนาที และอุณหภูมิที่  $60\text{ }^{\circ}C$  ( $\pm 2\text{ }^{\circ}C$ ) จับเวลาในการทำปฏิกิริยา เมื่อสิ้นสุดการทำปฏิกิริยาทำการเทสารผสมใส่ในกรวยแยกและตั้งสารทิ้งไว้ให้แยกชั้น โดยในขั้นตอนนี้พบว่าสารจะแยกเป็นสองชั้นภายในระยะเวลาประมาณ 10 นาที ชั้นของน้ำมันปาล์มจะอยู่ด้านล่าง ในขณะที่ชั้นของสารเมทานอลที่เหลือ น้ำที่เกิดจากปฏิกิริยา อย่างเหนียวและกรด  $H_2SO_4$  จะลอยอยู่ชั้นด้านบน (Figure 3)

ทำการแยกน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลด FAA และนำมาวิเคราะห์ปริมาณ FAA ที่เหลืออยู่โดยใช้เทคนิคการไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน NaOH เข้มข้น  $0.0961\text{ mol/L}$  และใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นสารอินดิเคเตอร์ โดยที่ค่า FAA ที่ได้จะคำนวณโดยใช้สมการที่ 1

$$\%FAA = \frac{V \times M \times 25.6}{m}$$

สมการที่ 1 ที่ใช้ในการคำนวณ %FAA

เมื่อกำหนดให้ %FAA คือปริมาณร้อยละของกรดไขมันอิสระ V คือปริมาณสารละลาย NaOH ที่ใช้ (มิลลิลิตร) M คือความเข้มข้นที่แน่นอนของสารละลาย NaOH ( $0.0961\text{ mol/L}$ ) m คือน้ำหนักของน้ำมันปาล์มดิบที่ใช้ในการไทเทรต (g) และ 25.6 เป็นค่าคงที่ จากนั้นน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านกระบวนการลด FAA ที่ได้ นำไปเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแครงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นต่อไป

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลด FAA แล้วนั้น เริ่มจากการชั่งสาร CaO ที่ใช้เป็นสารตัวเร่งปฏิกิริยาตามอัตราส่วนที่กำหนด (1-11 wt.% เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม) ใส่ในขวดกัมกลมสามคอขนาด 250 มิลลิลิตร ที่ต่อกับอุปกรณ์ระบบควบแน่น (condenser) จากนั้นดวงสารเมทานอลตามอัตราส่วนที่กำหนด

(3:1-15:1 โมลต่อน้ำมันปาล์มดิบ) เติมน้ำมันปาล์มดิบกับสาร CaO โดยในระหว่างนี้ทำการควบคุมอุณหภูมิที่  $65 \pm 2\text{ }^{\circ}C$  ทำการกวนสารผสมด้วยอัตรา 500 รอบต่อนาที ขณะเดียวกันดวงน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลด FAA ปริมาณ 30 มิลลิลิตร อุ่นในสภาวะอุณหภูมิเดียวกันกับสารผสมเมทานอลกับ CaO จากนั้นเติมน้ำมันปาล์มที่อุ่นแล้วลงผสมกับสาร CaO และเมทานอลในขวดกัมกลม จับเวลาในการทำปฏิกิริยาตามที่กำหนด (0.5-5 ชั่วโมง) จากนั้นนำน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ทำการวิเคราะห์หา %FAME โดยใช้เทคนิค  $^1H-NMR$  (Brüker Ascend™ 500 MHz) โดยใช้ TMS และ  $CDCl_3$  เป็นสารอ้างอิงและตัวทำละลายตามลำดับ [10]

การหรร้อยละของผลิตภัณฑ์ (%yield) ทำได้โดยการเทียบอัตราส่วนของน้ำมันปาล์มที่ใช้เป็นสารตั้งต้นกับน้ำมันไบโอดีเซลที่เป็นผลิตภัณฑ์ และนำน้ำมันไบโอดีเซลในขั้นสุดท้ายที่ได้จากสภาวะในการทำปฏิกิริยาที่ดีที่สุดที่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ นำไปศึกษาคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพตามมาตรฐาน ASTM และ EN 14214 ของน้ำมันไบโอดีเซล

## ผลการวิจัย

### 1. การวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากเปลือกหอยแครง

ในการศึกษาหาสภาวะอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CaO จากเปลือกหอยแครงด้วยเทคนิค TG/DTA พบว่าสารประกอบ  $CaCO_3$  ที่เป็นองค์ประกอบหลักของเปลือกหอยแครงเกิดการสลายตัวที่อุณหภูมิประมาณ  $700-800\text{ }^{\circ}C$  ให้สารประกอบแก๊ส  $CO_2$  ประมาณ 44 wt.% และเหลือสารประกอบ CaO ประมาณ 56 wt.% (Figure 4) [5], [16] ดังนั้นในการเลือกสภาวะที่ดีที่สุดในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CaO จากการเผาเปลือกหอยแครงคือที่อุณหภูมิ  $800\text{ }^{\circ}C$  และเผาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง

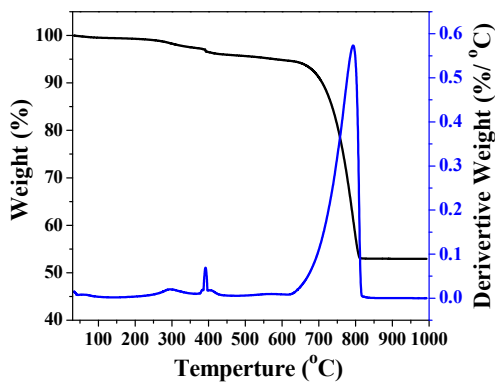


Figure 4 แสดงผลการวิเคราะห์ที่เปลือกหอยแครง ด้วยเทคนิค TG/DTA

ทำการวิเคราะห์เพื่อยืนยันองค์ประกอบทางเคมี ด้วยเทคนิค XRD ของสารประกอบที่เหลือหลังจากการเผาเปลือกหอยแครงที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (Figure 5) โดยพบว่าสารประกอบตัวอย่างดังกล่าวปรากฏพีคที่  $2\theta = 32.2^\circ, 37.3^\circ, 53.9^\circ, 64.2^\circ$  และ  $67.4^\circ$  ตามลำดับ สอดคล้องกับรูปแบบพีค XRD ของสารประกอบ CaO (JCPDS card No. 00-037-1497) [17], [18]

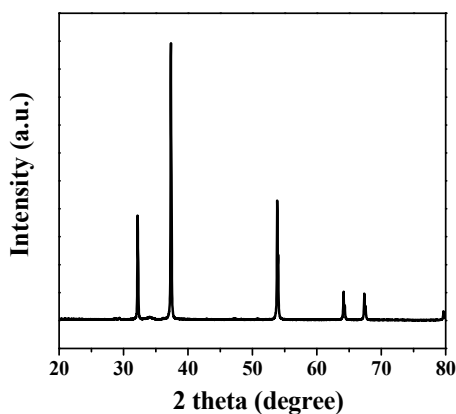


Figure 5 แสดงผลการวิเคราะห์ XRD ของสารที่เหลือจากการเผาเปลือกหอยแครงที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ชนิดธาตุของสารตัวอย่างด้วยเทคนิค XRF พบว่าองค์ประกอบหลักของสารดังกล่าวคือ ธาตุ Ca 99.4 wt.% และธาตุอื่น ๆ เช่น

Sr, Mg, Fe และ Si ประมาณ 0.6 wt.% ดังนั้นจากผลการวิเคราะห์เหล่านี้แสดงให้เห็นว่าการเผาเปลือกหอยแครงที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นสารประกอบ CaO เป็นหลัก [6], [12], [18]

การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่ได้จากเปลือกหอยแครงด้วยเทคนิค BET เพื่อศึกษาพื้นที่ผิวสัมผัส (surface area) และปริมาตรรูพรุน (pore volumes) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO มีพื้นที่ผิวสัมผัสและปริมาตรรูพรุนเท่ากับ  $3.47 \text{ m}^2/\text{g}$  และ  $0.015 \text{ cm}^3/\text{g}$  ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับรายงานการวิจัยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CaO จากวัสดุต่าง ๆ เช่น เศษเปลือกไข่ ( $1 \text{ m}^2/\text{g}$  และ  $0.005 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) [19] เปลือกหอยตลับ ( $0.5 \text{ m}^2/\text{g}$  และ  $0.002 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) [20] และเปลือกหอยเชอรี่ ( $0.9 \text{ m}^2/\text{g}$  และ  $0.004 \text{ cm}^3/\text{g}$ ) [20] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแครงในงานวิจัยนี้มีพื้นที่ผิวสัมผัสและปริมาตรรูพรุนที่สูงกว่า ส่งผลให้ค่าความเป็นเบส (total basic site) ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO วัดค่าได้เท่ากับ  $224.7 \mu\text{mol}/\text{g}$  และความแรงเบส (basic strength)  $H_- = 15.0-18.4$  ตามลำดับ

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมีพื้นที่ผิวสัมผัสและปริมาตรรูพรุนที่สูงจะทำให้มีความเป็นเบสและความแรงเบสมีค่าสูงตามด้วย ส่งผลให้บริเวณตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ที่เป็นบริเวณการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามีมากเช่นเดียวกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความว่องไวสูงในการเร่งปฏิกิริยา [10] ผลการทดลองดังกล่าวข้างต้นสอดคล้องกับภาพถ่าย Scanning electron microscopy (SEM) ที่แสดงลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแครงมีลักษณะเป็นวัสดุที่มีรูพรุนสูงและมีขนาดโดยเฉลี่ยมากกว่า  $50 \mu\text{m}$  ดังแสดงใน

Figure 6

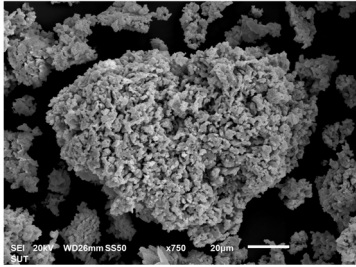


Figure 6 แสดงภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่ได้จากการเผาเปลือกหอยแครงที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง



สารผสมหลังการทำปฏิกิริยา สิ้นสุดที่ประกอบด้วยน้ำมัน ไบโอดีเซล สบู่ สารเมทานอล และกลีเซอรอล

Figure 7 แสดงสารผสมหลังจากปฏิกิริยาการผลิต ไบโอดีเซลสิ้นสุดโดยใช้น้ำมันปาล์มดิบที่ไม่ผ่าน กระบวนการลดกรดไขมันอิสระและยางเหนียวเป็นสาร ตั้งต้น

## 2. การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชันในกระบวนการลด FAA ของน้ำมัน ปาล์มดิบ

จากผลการทดลองนำน้ำมันปาล์มดิบที่ไม่ผ่าน กระบวนการลดกรดไขมันอิสระ (FAA = 7.25 wt.%) มาทำปฏิกิริยากับสารเมทานอลโดยใช้ CaO ที่เตรียมได้ จากเปลือกหอยแครงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าได้ ผลิตภัณฑ์เป็นน้ำมันไบโอดีเซลเพียง 50% (yield) เนื่องจากผลของปฏิกิริยาข้างเคียงทำให้เกิดสบู่เกิดขึ้น [6], [21] และปัจจัยที่สำคัญอีกส่วนคือยางเหนียวใน น้ำมันปาล์มดิบที่ส่งผลกระทบต่อ การเสื่อมสภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นผลให้ผลิตภัณฑ์ ไบโอดีเซลที่ได้มีปริมาณน้อย (Figure 7) นอกจากนี้ การเกิดผลิตภัณฑ์สบู่จากปฏิกิริยาข้างเคียง (side reaction) ดังกล่าวยังส่งผลกระทบต่อ การแยกส่วนของ น้ำมันไบโอดีเซลที่ได้กับสารผสมอื่นๆ ซึ่งแยกออกจาก กันได้ยากขึ้น ทำให้ผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลมีความ บริสุทธิ์น้อยลงเนื่องจากยังคงมีสารอื่น ๆ เช่น สบู่ สารกลีเซอรอลและสารเมทานอลเจือปน ดังนั้นการ ลดกรดไขมันอิสระและกำจัดยางเหนียวจึงเป็นสิ่ง ที่สำคัญเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลในปริมาณที่ สูง (%yield)

Figure 3 แสดงการแยกชั้นของน้ำมันปาล์มดิบ ที่ผ่านการลด FAA ด้วยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อน้ำมันปาล์มดิบทำปฏิกิริยากับสารเมทานอลโดยใช้  $H_2SO_4$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารผสมจะเกิดการแยกชั้น เป็นสองส่วนคือชั้นของน้ำมันปาล์มดิบที่มีปริมาณ กรดไขมันอิสระน้อยลง (ชั้นล่าง) และชั้นสารผสมของ น้ำ,  $H_2SO_4$ , เมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาและ ยางเหนียว (ชั้นบน)

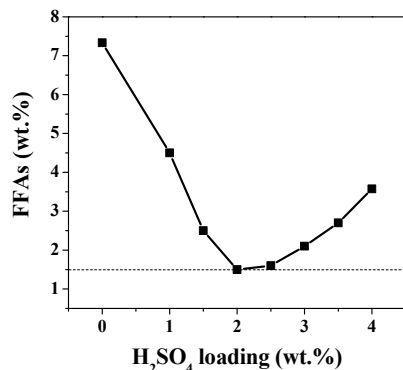


Figure 8 แสดงปริมาณกรด  $H_2SO_4$  ที่ใช้เป็นตัว เร่งปฏิกิริยาในกระบวนการลด FAA (สารเมทานอล : น้ำมันปาล์มดิบ เท่ากับ 3:1 โมล เวลาในการทำ ปฏิกิริยา 15 นาที ที่อุณหภูมิ 60 °C)

Figure 8 แสดงผลการศึกษาการหาปริมาณกรด  $H_2SO_4$  ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการลด FAA ของน้ำมันปาล์มดิบ เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดทำการแยกสารผสม ตาม Figure 3 โดยนำชั้นของน้ำมันปาล์มดิบ (ชั้นล่าง) ไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน NaOH เพื่อคำนวณหาปริมาณกรดไขมันอิสระที่เหลือ ผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรด  $H_2SO_4$  เพิ่มขึ้นจาก 0-2 wt.% อัตราการลดลงของกรดไขมันอิสระจาก 7.25 wt.% ลดลงเหลือ 1.50 wt.% เนื่องจากการการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรด  $H_2SO_4$  ทำให้อัตราการเร่งปฏิกิริยาเกิดมากขึ้น ปริมาณกรดไขมันอิสระจึงลดลง อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณกรด  $H_2SO_4$  มากกว่า 2.5 wt.% พบว่าปริมาณกรดที่ไทเทรตกับสารละลายมาตรฐาน NaOH มีปริมาตรที่เพิ่มขึ้น ทำให้การคำนวณค่า FAA ที่ได้เพิ่มขึ้นด้วยเหตุผลที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรด  $H_2SO_4$  ที่มากเกินไปบางส่วนละลายอยู่ในชั้นของน้ำมันปาล์มดิบ ดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา  $H_2SO_4$  ที่เหมาะสมที่สุดในกระบวนการลด FAA ของน้ำมันปาล์มดิบอยู่ในช่วง 2.0-2.5 wt.%

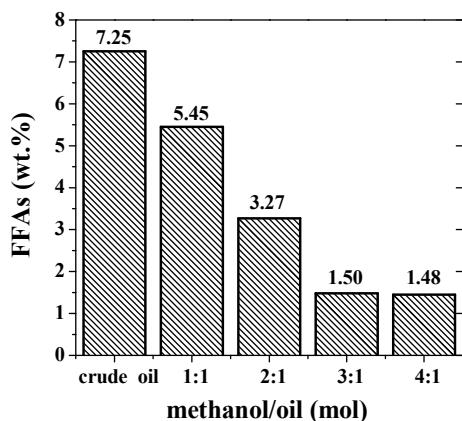


Figure 9 แสดงอัตราส่วนสารเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบในกระบวนการลด FAA (กรด  $H_2SO_4$  ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2.0 wt.% เวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที ที่อุณหภูมิ 60 °C)

ในขณะที่ปริมาณสารเมทานอลที่ใช้เป็นสารเข้าทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มดิบได้รับการทดสอบเพื่อหาปริมาณอัตราส่วนโดย

โมลที่เหมาะสมจากผลการทดลอง (Figure 9) พบว่าอัตราส่วนโดยโมลของสารเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่ 3:1 เป็นอัตราส่วนที่ดีที่สุดในการปฏิกิริยาการลด FAA ของน้ำมันปาล์มดิบ โดยที่สัดส่วนต่อโมลมากกว่าเป็น 3 เท่า ของปริมาณสัมพันธ์ทางทฤษฎี เนื่องจากการเพิ่มสารเข้าทำปฏิกิริยาเมทานอลทำให้ปฏิกิริยาเกิดการเลื่อน (shift) ไปข้างหน้า ปริมาณกรดไขมันอิสระจึงลดลง และเมื่อเพิ่มปริมาณสารเมทานอลเป็น 4:1 โมล พบว่าอัตราการลดลงของกรดไขมันอิสระไม่เปลี่ยนแปลงเนื่องจากปฏิกิริยาเกิดการเข้าสู่สมดุล

ดังนั้นสภาวะที่ดีที่สุดในการลดกรดไขมันอิสระของน้ำมันปาล์มดิบคือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยากรด  $H_2SO_4$  เท่ากับ 2.0-2.5 wt.% อัตราส่วนโดยโมลของสารเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่ 3:1 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 15 นาที ที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 °C

### 3. การศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมของการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เร่งปฏิกิริยาด้วย CaO ที่ได้จากเปลือกหอยแครง

#### 3.1 การหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่เหมาะสมที่สุด

ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแครงเริ่มจากการนำน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ (FAA = 1.50 wt.%) มาศึกษาหาสภาวะที่ดีที่สุดในการทำปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยการหาอัตราส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ดังแสดงใน Figure 10

จากการศึกษาพบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่เพิ่มขึ้นส่งผลกระทบโดยตรงต่อปริมาณ %FAME ที่เพิ่มขึ้นเช่นกัน เนื่องจากการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO มีผลต่อการเพิ่มพื้นที่ผิวสัมผัส (surface area) และพื้นที่ตำแหน่งกัมมันต์ (active site) ที่เป็นบริเวณการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลต่อการเร่งปฏิกิริยาที่ดีขึ้น [10], [22] โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่ 6 wt.% สามารถเร่งปฏิกิริยาการเกิดไบโอดีเซลได้สูงถึงประมาณ 94 %FAME และปริมาณน้ำมันไบโอดีเซล (%yield) ที่ได้มากถึง 86.5% (ส่วนที่เหลือคือสารกลีเซอรอล)

อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO มากกว่า 6 wt.% พบว่าปริมาณผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้คงที่ และยังเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO เพิ่มสูงขึ้น แนวโน้มผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้ค่อย ๆ ลดลง เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่มากเกินไปจะทำให้ระบบในการทำปฏิกิริยามีความหนืดสูงขึ้น เป็นผลให้การผสมกันของสารตั้งต้นในการเข้าทำปฏิกิริยากันได้น้อยลง และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีมากเกินไปจะส่งผลต่อการเข้าสู่สมดุลของปฏิกิริยาเร็วขึ้น หมายถึงการดำเนินปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับเท่ากัน ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้จึงคงที่ [23]

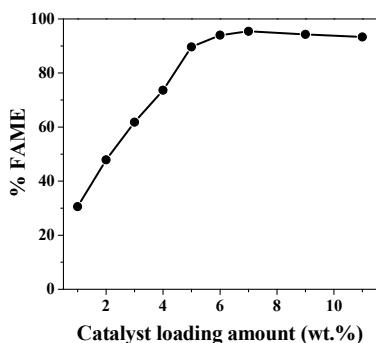


Figure 10 แสดงผลของอัตราส่วนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ต่อผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล (%FAME) (อัตราส่วนโมลสารเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลด FAA เท่ากับ 12:1 ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3.5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65 °C)

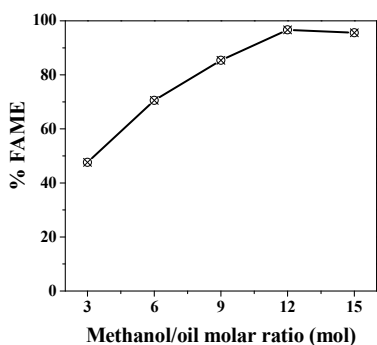


Figure 11 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลของสารเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลด FAA ต่อผลิตภัณฑ์ไบโอ-ดีเซล (%FAME) (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO 6 wt.% ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3.5 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65 °C)

### 3.2 การหาอัตราส่วนโดยโมลของสารเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ

อัตราส่วนโดยโมลของสารเมทานอลที่เป็นสารเข้าทำปฏิกิริยาต่อสารตั้งต้นไตรกลีเซอไรด์ (น้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลด FAA) เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญต่อกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ทั้งในด้านการเกิดปฏิกิริยาและต้นทุนด้านการผลิต ด้วยเหตุนี้การหาสภาวะที่เหมาะสมดังกล่าวจึงเป็นสิ่งที่จำเป็นต้องศึกษา โดยทั่วไปพบว่าตามปริมาณสารสัมพันธ์ของปฏิกิริยาระหว่างสารเมทานอลกับสารไตรกลีเซอไรด์ในปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลจะมีอัตราส่วนโดยโมลเป็น 3:1 [6] อย่างไรก็ตามการเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของสารเมทานอลมากกว่า 3:1 เป็นสิ่งที่จำเป็นเพราะจะเป็นการรบกวนสมดุลของปฏิกิริยาให้เกิดการเลื่อน (shift) ไปข้างหน้ามากขึ้น ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้จึงเพิ่มสูงขึ้นด้วย [10], [20]

ผลการทดลองหาปริมาณอัตราส่วนโดยโมลที่ดีที่สุดของสารเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ พบว่าการเพิ่มปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของสารเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มจาก 3:1 เพิ่มเป็น 12:1 ส่งผลต่อการเพิ่มปริมาณ %FAME จากประมาณ 47.5% เพิ่มเป็น 96.7% (Figure 11) และปริมาณน้ำมันไบโอดีเซล (%yield) ที่ได้มากถึง 87% (ส่วนที่เหลือคือสารกลีเซอรอล) อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลของสารเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบเป็น 15:1 พบว่าทั้ง %FAME และปริมาณน้ำมันไบโอดีเซล (%yield) มีค่าคงที่ ผลการทดลองดังกล่าวสามารถอธิบายได้ว่าปริมาณสารเมทานอลที่มากเกินไปจะรบกวนสมดุลของปฏิกิริยาในตอนต้นให้เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า (เกิดผลิตภัณฑ์) มากกว่าการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับ จนเมื่อเข้าสู่สมดุล ปฏิกิริยาไปข้างหน้าและย้อนกลับจะเท่ากัน สารเมทานอลที่มากเกินไปที่เหลือจากการเข้าทำปฏิกิริยาจึงไม่มีผลต่อการเพิ่มขึ้นของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล [20] และอีกหนึ่งสาเหตุที่สำคัญคือปริมาณสารเมทานอลที่เหลือจากการทำปฏิกิริยาจะละลายกับสารกลีเซอรอลที่เป็นผลผลิตพลอยได้จากปฏิกิริยานี้ (by-product) เนื่องจากเป็นสารที่มีหมู่ฟังก์ชันแอลกอฮอล์ (-OH) และมีขั้วเหมือนกัน ทำให้เกิดการขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยา



ซึ่งสอดคล้องกับหลายงานวิจัยที่รายงานผลของปริมาณสารเมทานอลที่มีมากเกินพอในการทำปฏิกิริยา จะส่งผลทำให้ %FAME และปริมาณน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้มีแนวโน้มปริมาณลดลง [5], [12], [20], [24]

### 3.3 การทดลองหาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ดีที่สุด

ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลกระทบต่อกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ทั้งในแง่การเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์และพลังงานที่ต้องใช้ในการทำปฏิกิริยา ถ้าเวลาในการทำปฏิกิริยาสั้นเกินไปปฏิกิริยาอาจเกิดไม่สมบูรณ์ ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้จะมีปริมาณ %FAME ที่น้อยและไม่ผ่านค่ามาตรฐาน ( $\geq 96.5$ ) ในทางกลับกันถ้าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยายาวนานเกินไปและปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์แล้วอาจส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงเกิดผลิตภัณฑ์สบู่เกิดขึ้น ทำให้การแยกผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลจากสารผสมทำได้ยากขึ้น นอกจากนี้ยังส่งผลต่อต้นทุนด้านพลังงานในกระบวนการผลิตอีกด้วย

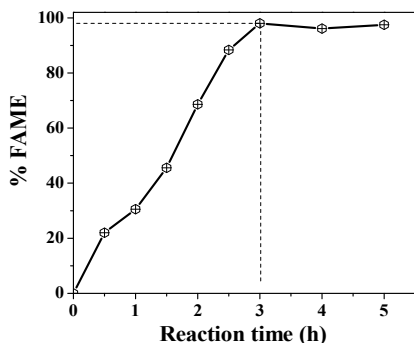


Figure 12 แสดงผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO 6 wt.% อัตราส่วนโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลด FAA เท่ากับ 12:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 65 °C)

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้ศึกษาทดลองหาระยะเวลาที่ดีที่สุดในการทำปฏิกิริยา เพื่อควบคุมกระบวนการผลิตให้มีความเหมาะสมทั้งในด้านการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์และด้านต้นทุนพลังงานที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าระยะเวลาที่ทำให้

ปฏิกิริยาเกิดสมบูรณ์อยู่ที่ 3 ชั่วโมง โดย %FAME ที่ได้มากกว่า 97% (Figure 12) ในขณะที่ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่า 3 ชั่วโมง ปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลยังเกิดไม่สมบูรณ์ และที่เวลาในการทำปฏิกิริยามากกว่า 3 ชั่วโมง ปริมาณ %FAME มีค่าคงที่ ดังนั้นในแง่ของการเกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์และต้นทุนด้านพลังงานในกระบวนการผลิต ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง จึงมีความเหมาะสมที่สุด สอดคล้องกับรายงานการวิจัยการใช้สาร CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลเกิดสมบูรณ์อยู่ที่ประมาณ 3 ชั่วโมง [16], [17], [20]

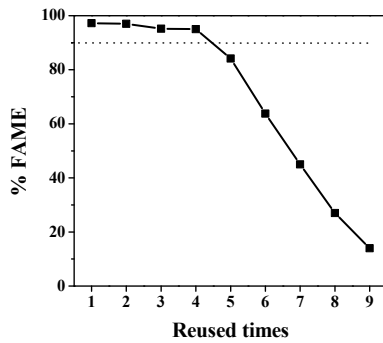
จากผลการทดลองการหาสภาวะที่เหมาะสมของการผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่เร่งปฏิกิริยาด้วยสาร CaO ที่ได้จากเปลือกหอยแครงสามารถสรุปผลการทดลองได้ดังนี้ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่เหมาะสมที่สุดคือที่ 6 wt.% ปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของสารเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระเท่ากับ 12:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 65 °C และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง สามารถเร่งปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลได้สูงถึงประมาณ 98.7 ( $\pm 1.5$ ) %FAME และปริมาณน้ำมันไบโอดีเซล (%yield) ที่ได้มากถึง 87% ( $\pm 2$ ) ส่วนที่เหลือคือสารกลีเซอรอลที่เป็นผลผลิตพลอยได้

### 3.4 การทดลองนำตัวเร่งกลับมาใช้ซ้ำ

การทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำในงานวิจัยนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาความเป็นไปได้ของกระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแครงและจัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ โดยมีผลกระทบโดยตรงต่อต้นทุนการผลิต เนื่องจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำจะเป็นการลดต้นทุนการผลิตได้อย่างมาก ในขณะที่ระบบการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันพบว่าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส NaOH หรือ KOH ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ไม่สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ ทำให้ต้นทุนด้านการผลิตเพิ่มขึ้นและเป็นกระบวนการการผลิตไม่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม [15], [16]

จากการทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแครงกลับมาใช้ซ้ำ โดยที่เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุด สารผสมจะถูกกรองผ่านกระดาษกรองและตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่เป็นของแข็งจะถูกแยกออกมาจากสารผสมดังกล่าว จากนั้นทำการล้างสาร CaO ด้วยตัวทำละลายเฮกเซน (hexane) และสารเมทานอลตามลำดับ จากนั้นนำของสาร CaO กลับไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำอีกครั้งด้วยสภาวะการทำปฏิกิริยาที่ดีที่สุด จากผลการทดลองพบว่าสาร CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแครงสามารถนำกลับมาใช้เร่งปฏิกิริยาซ้ำได้มากถึง 4 ครั้ง (Figure 13) โดยที่แต่ละครั้งปริมาณ %FAME ยังคงมากกว่า 95% และปริมาณน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ (%yield) มากกว่า 87% ตามลำดับ อย่างไรก็ตาม เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำเป็นครั้งที่ 5 พบว่าความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาเริ่มลดลงและยังนำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ใช้ซ้ำมากขึ้น ความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยายิ่งต่ำลงมากขึ้น โดยในครั้งที่ 9 ของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำพบว่าปริมาณ %FAME ที่ได้เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดเหลือเพียง 14%

ที่เป็นเช่นนี้เพราะเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO กลับมาใช้ซ้ำ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะเกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพ การเปลี่ยนแปลงทางเคมีเกิดจากในสารผสมอาจมีปริมาณน้ำเจือปน ทำให้สาร CaO ทำปฏิกิริยากับน้ำกลายเป็นสารประกอบ  $\text{Ca(OH)}_2$  นอกจากนี้ในการทำปฏิกิริยาที่สภาวะบรรยากาศ สาร CaO อาจทำปฏิกิริยากับ  $\text{CO}_2$  และความชื้นในบรรยากาศ ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีจากสาร CaO เป็นสาร  $\text{CaCO}_3$  และสาร  $\text{Ca(OH)}_2$  ซึ่งสารทั้งสองชนิดนี้มีความเป็นเบสและความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่าสาร CaO ดังนี้  $\text{CaO} > \text{Ca(OH)}_2 \gg \text{CaCO}_3$  ในส่วนการเปลี่ยนแปลงทางกายภาพอาจเกิดจากการที่สารผสมที่เป็นของเหลวในปฏิกิริยาประกอบด้วยสารตั้งต้น (น้ำมันปาล์มดิบและสารเมทานอล) และผลิตภัณฑ์ (น้ำมันไบโอดีเซลและสารกลีเซอรอล) เกิดการปกคลุมและเคลือบบนพื้นผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ทำให้บริเวณก่อกัมมันต์ (active site) ไม่สามารถเกิดการเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยสาเหตุทั้งสองประการนี้ จึงทำให้การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำมีข้อจำกัดดังกล่าว [10], [18], [19], [25]



**Figure 13** แสดงผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO 6 wt.% อัตราส่วนโดย โมลของสารเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการ FAA เท่ากับ 12:1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 65 °C และเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง)

### 3.5 คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลที่ได้หลังจากผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์

คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลเป็นสิ่งหนึ่งที่มีความสำคัญเนื่องจากจะส่งผลกระทบต่อการทำงานของเครื่องยนต์ ดังนั้นจึงได้มีการกำหนดมาตรฐานคุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลทั้งทางกายภาพและทางเคมีตามมาตรฐานที่เป็นที่ยอมรับทั่วโลกได้แก่ มาตรฐาน ASTM และ EN14214 ดังนั้นเพื่อให้การศึกษาวิจัยนี้มีความสมบูรณ์มากยิ่งขึ้น การวิเคราะห์คุณสมบัติของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้จึงมีความสำคัญเช่นกัน หลังจากกระบวนการทางปฏิกิริยาเคมีสิ้นสุด สารผสมจะถูกกรองด้วยกระดาษกรองเพื่อแยกสารตั้งเร่งปฏิกิริยา CaO ที่เป็นของแข็งออกจากสารกลีเซอรอลที่เป็นผลผลิตพลอยได้ ขั้นตอนต่อมาคือการกำจัดสารเมทานอลที่อาจเจือปนในน้ำมันไบโอดีเซลด้วยการระเหยที่อุณหภูมิ 70 °C และสุดท้ายทำการกำจัดสารแคลเซียมไอออน ( $\text{Ca}^{2+}$ ) ที่อาจเจือปนในน้ำมันไบโอดีเซลด้วยสาร cation-exchange resin (Dowex 50WX8) [6], [10] จากนั้นจึงนำน้ำมันไบโอดีเซลที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์มาทำการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพตามวิธีการมาตรฐานข้างต้น

**Table 1** แสดงคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซลที่ได้หลังจากผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์

Fuel properties <sup>a</sup>	High-speed diesel <sup>m</sup>	Biodiesel (this work)
Density <sup>b</sup>	810-870	879
Kinematic viscosity <sup>c</sup>	1.8-4.1	4.12
Flash point <sup>d</sup>	≥52	187
Acid number <sup>e</sup>	-	0.25
Water content <sup>f</sup>	≤0.05	0.035
Copper corrosion <sup>g</sup>	1	1
Methyl ester content <sup>h</sup>	-	97.8
Oxidation number <sup>i</sup>	-	12.44
Total contamination <sup>j</sup>	-	12.5
Heating value <sup>k</sup>	10840	9494

<sup>a</sup>Preformed by biodiesel testing unit, the National Science and Technology Development Agency, Thailand. <sup>b</sup>@15 °C (kg /m<sup>3</sup>). <sup>c</sup>@ 40 °C (cSt). <sup>d</sup>°C. <sup>e</sup>mg KOH/g oil. <sup>f</sup>%w/w oil. <sup>g</sup>No. <sup>h</sup>%. <sup>i</sup>hour. <sup>j</sup>mg/kg (ppm). <sup>k</sup>(kcal/kg), <sup>m</sup>Standard properties of high-speed diesel.

จากการวิเคราะห์คุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ดังแสดงใน Table 1 พบว่ามีคุณสมบัติผ่านตามเกณฑ์มาตรฐานที่กำหนด นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับคุณสมบัติของน้ำมันปิโตรเลียมดีเซล พบว่าน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านกระบวนการลดกรดไขมันอิสระและใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแครงมีคุณสมบัติที่ใกล้เคียงกัน จึงสามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลโดยปราศจากการปรับแต่งเครื่องยนต์ [12]

ดังนั้น จากข้อมูลทั้งหมดของงานวิจัยนี้ แสดงให้เห็นว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแครงในกระบวนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาที่ดี สามารถผลิตไบโอดีเซลที่มีคุณสมบัติผ่านตามเกณฑ์มาตรฐาน ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีความเป็นพิษน้อย ราคาถูก และถือได้ว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม จึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

#### สรุปและเสนอแนะ

จากผลการทดลองและการอภิปรายผลทั้งหมดของงานวิจัยนี้ สามารถสรุปผลการวิจัยได้ดังนี้ ในการใช้น้ำมันปาล์มดิบเป็นสารตั้งต้นในการผลิตไบโอดีเซลพบว่าปริมาณกรดไขมันอิสระ (FAA) ที่สูงและยาง

เหนียวส่งผลต่อผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่ได้มีปริมาณต่ำ เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาข้างเคียง (เกิดสบู่) ดังนั้นการลดกรดไขมันอิสระและยางเหนียวด้วยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันกับสารเมทานอลและใช้กรด H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงเป็นวิธีการที่เหมาะสมที่สุด โดยสามารถลดกรดไขมันอิสระจาก 7.25 wt.% ลดลงเหลือประมาณ 1.50 wt.% ในขั้นตอนการเปลี่ยนน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดปริมาณกรดไขมันอิสระและกำจัดยางเหนียวไปเป็นผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยเร่งปฏิกิริยาด้วยสาร CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแครง ภายใต้สภาวะที่ดีที่สุดคือ ปริมาณ CaO 6 wt% ปริมาณอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มดิบที่ผ่านการลดกรดไขมันอิสระเท่ากับ 12:1 และอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 65 °C สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ %FAME ถึง 98.7% (±1.5) และปริมาณน้ำมันไบโอดีเซล (%yield) ที่ได้เท่ากับ 87% (±2) ภายในระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง โดยที่ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้มากถึง 4 ครั้ง และคุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้หลังจากผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ผ่านตามเกณฑ์มาตรฐานของ ASTM และ EN14214

ดังนั้นข้อมูลทั้งหมดของงานวิจัยนี้สามารถใช้เป็นฐานข้อมูล (database) ในการออกแบบถังปฏิกรณ์ควบคุมน้ำ และพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซล

โดยใช้สาร CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประหยัด ราคาถูก และเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมต่อไปในอนาคต

### กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ศูนย์ความเป็นเลิศด้านพลังงานทางเลือก มหาวิทยาลัยราชภัฏสกลนคร และขอขอบคุณห้องปฏิบัติการพลังงานทดแทน หน่วยวิจัยวัสดุสำหรับพลังงาน ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) สำนักงานพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ (สวทช) ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการวิเคราะห์คุณสมบัติทางเคมีและทางกายภาพของผลิตภัณฑ์น้ำมันไบโอดีเซล

### เอกสารอ้างอิง

- [1] Ram Mohan, M. and et al. 2016. *Swietenia mahagoni* seed oil: A new source for biodiesel production. **Ind Crops Prod.** 90: 28-31.
- [2] Luu, P.D. and et al. 2014. Production of biodiesel from Vietnamese *Jatropha curcas* oil by a co-solvent method. **Bioresour Technol.** 173: 309-316.
- [3] Roschat, W. and et al. 2017. Rubber seed oil as potential non-edible feedstock for biodiesel production using heterogeneous catalyst in Thailand. **Renew Energy.** 101: 937-944.
- [4] Omidvarborna, H. Kumar, A. and Kim, D.S. 2015. NO<sub>x</sub> emissions from low-temperature combustion of biodiesel made of various feedstocks and blends. **Fuel Process Technol.** 140: 113-118.
- [5] Roschat, W. and et al. 2016. Economical and green biodiesel production process using river snail shells-derived heterogeneous catalyst and co-solvent method. **Bioresour Technol.** 209: 343-350.
- [6] Roschat, W. and et al. 2016. Rice husk-derived sodium silicate as a highly efficient and low-cost basic heterogeneous catalyst for biodiesel production. **Energy Convers Manage.** 119: 453-462.
- [7] Babaki, M. and et al. 2015. Effect of water, organic solvent and adsorbent contents on production of biodiesel fuel from canola oil catalyzed by various lipases immobilized on epoxy-functionalized silica as low cost biocatalyst. **J. Mol. Catal. B: Enzym.** 120: 93-99.
- [8] Canakci, M. and Gerpan, J.V. 1999. Biodiesel production via acid catalysis. **Trans. Am. Soc. Agric. Eng.** 42: 1203-1210.
- [9] Canakci, M. and Gerpan, J.V. 2001. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. **Trans. Am. Soc. Agric. Eng.** 44: 1429-1436.
- [10] Roschat, W. and et al. 2016. Biodiesel production from palm oil using hydrated lime-derived CaO as a low-cost basic heterogeneous catalyst. **Energy Convers Manage.** 108: 459-467.
- [11] Witoon, T. and et al. 2014. Biodiesel production from transesterification of palm oil with methanol over CaO supported on bimodal meso-macroporous silica catalyst. **Bioresour Technol.** 156: 329-334.
- [12] Roschat, W. and et al. 2012. Biodiesel production based on heterogeneous process catalyzed by solid waste coral fragment. **Fuel.** 98: 194-202.
- [13] Portugal-Pereira, J. and et al. 2016. Life cycle assessment of conventional and optimised *Jatropha* biodiesel fuels. **Renew Energy.** 86: 585-593.

- [14] Suppalakpanya, K. and et al. 2011. Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction using continuous microwave system. **Songklanakarin J. Sci. Technol.** 33(1): 79-86. (in Thai)
- [15] Kusdiana D and Saka H. 2004. Effects of water on biodiesel production by supercritical methanol treatment. **Bioresour Technol.** 91: 289-95.
- [16] Khemthong, P. and et al. 2012. Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave assisted biodiesel production. **Catal. Today.** 190: 112-116.
- [17] Lee, S.L. and et al. 2015. Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst. **Energy Convers. Manage.** 93: 282-288.
- [18] Chen, G. and et al. 2014. Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts. **Bioresour. Technol.** 171: 428-432.
- [19] Kusdiana, D. and Saka H. 2004. Effects of water on biodiesel production by supercritical methanol treatment. **Bioresour Technol.** 91: 289-295.
- [20] Viriya-empikul, N. and et al. 2012. Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. **Fuel.** 92: 239-244.
- [21] Lianhua, L. and et al. 2010. Esterification of high FFA tung oil with solid acid catalyst in fixed bed reactor. **Biomass Bioen.** 34: 496-499.
- [22] Chen, G. and et al. 2015. Biodiesel production from palm oil using active and stable K doped hydroxyapatite catalysts. **Energy Convers Manage.** 98: 463-469.
- [23] Dai, Y.M. and et al. 2015. Evaluating the optimum operating parameters on transesterification reaction for biodiesel production over a LiAlO<sub>2</sub> catalyst. **Chem Eng J.** 280: 370-376.
- [24] Li, M., Chen, D. and Zhu X. 2013, Preparation of solid acid catalyst from rice husk char and its catalytic performance in esterification. **Chin J Catal.** 34: 1674-1682.
- [25] Wei, Z., Xu, C. and Li, B. 2009. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. **Bioresour Technol.** 100: 2883-2885.