

# การทบทวนการพัฒนาเทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซล สำหรับพลังงานที่ยั่งยืน

## A Review on Development of Biodiesel Production Technology for Sustainable Energy

ชนาธิป สามารถ

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12121

### บทคัดย่อ

ในปัจจุบันการผลิตไบโอดีเซลระดับอุตสาหกรรมใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบกะ และการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพจน์ ซึ่งก่อให้เกิดปัญหาการควบคุมคุณภาพของแต่ละครั้ง ไม่มีความต่อเนื่องของการผลิต และปัญหาอันเนื่องมาจากน้ำเสียในขั้นตอนการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ ดังนั้นการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลสำหรับทศวรรษใหม่จะเน้นในสองแนวทางคือการพัฒนาเทคโนโลยีด้านเครื่องปฏิกรณ์สำหรับการเร่งปฏิกิริยาเอกพจน์ให้เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่อง การเพิ่มประสิทธิภาพในการผสม และการลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดปริมาณน้ำเสียโดยการใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบไหลผ่านเรซินแลกเปลี่ยนไอออน การใช้คลื่นอัลตราโซนิค เครื่องปฏิกรณ์การไหลในช่องขนาดไมโครเมตร และการประยุกต์ใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมี และอีกแนวทางหนึ่งในการพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลคือการใช้ระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์เพื่อลดปัญหาน้ำเสียที่เกิดขึ้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งซึ่งสามารถกำจัดออกจากร้ำมันไบโอดีเซลได้ง่าย

**คำสำคัญ:** ไบโอดีเซล พลังงานสะอาด ตัวเร่งปฏิกิริยา

## Abstract

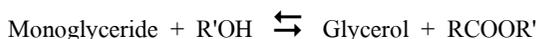
In the present, industrialized biodiesel production uses batch reactor and homogeneous catalysis which produce the problems in quality control of each batch, discontinuous of production process and waste water from the catalyst cleaning step. Therefore, the development of biodiesel production for new decade is emphasized in two ways as the development of homogeneous catalysis reactor to be continuous system, enhancement the mixing efficiency, and reduction of catalyst amount (Continuous flow ion exchange resin, ultrasonic assisted reactor, and micro channel reactor and application of electrochemistry for catalysis) and the development of heterogeneous catalysis system in biodiesel production to reduce waste water by solid catalyst which can be easily removed from biodiesel.

**Keywords:** Biodiesel, Sustainable Energy, Catalyst

## 1. บทนำ

ไบโอดีเซล หรือ fatty acid alkyl esters (FAAE) ซึ่งได้จากกระบวนการทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชและ แอลกอฮอล์ ซึ่งเป็นพลังงานทดแทนที่สามารถช่วยลดปริมาณก๊าซพิษ เช่น ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ สารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่เหลือจากการเผาไหม้ หรือเขม่า ซึ่งส่งผลกระทบต่อระบบทางเดินหายใจ[1] ในปัจจุบันกระบวนการผลิตไบโอดีเซล สามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์และเมทานอล

ในสภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แสดงดังรูปที่ 1 และเป็นกระบวนการแบบกะ ซึ่งการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสแบบเอกพันธ์ และกระบวนการแบบกะนั้นมีข้อเสียหลายประการ คือ การเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่มีผลทำให้ลดปริมาณผลผลิตของไบโอดีเซล การควบคุมคุณภาพความไม่ต่อเนื่องของกระบวนการผลิต และการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ที่ก่อให้เกิดปัญหาน้ำเสียอีกด้วย



### รูปที่ 1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชัน [2]

การพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันมีแนวโน้มแบ่งออกเป็น 2 แนวทางคือการ

พัฒนากระบวนการผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ให้มีประสิทธิภาพสูง มีความต่อเนื่อง และเป็น

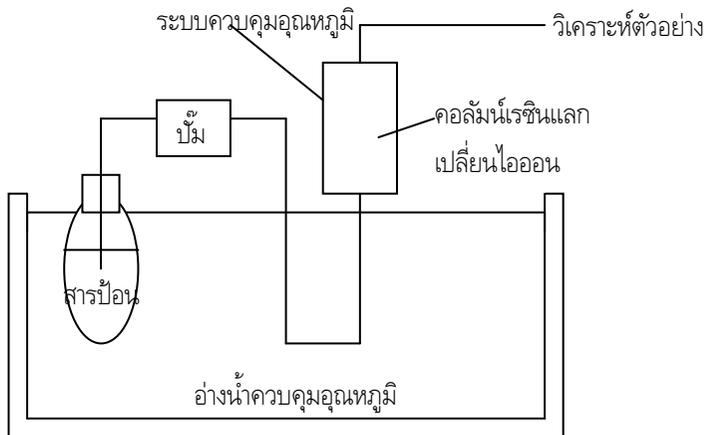
มิตรกับสิ่งแวดล้อม และอีกกลุ่มหนึ่งเป็นการพัฒนา และประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์เพื่อลด ขั้นตอนการล้างตัวเร่งปฏิกิริยา

## 2. การพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลแบบ เอกพันธ์

### 2.1 การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องผ่านชั้นของเรซิน แลกเปลี่ยนไอออน

การผลิตไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องโดยทำการ บั้มสารผสมระหว่างน้ำมัน และแอลกอฮอล์ใน อัตราส่วนที่เหมาะสม เข้าทางด้านล่างของคอลัมน์ที่มี

เส้นผ่านศูนย์กลาง 11 มิลลิเมตร ความยาวของ คอลัมน์อยู่ในช่วง 150-750 มิลลิเมตร ที่บรรจุเรซิน แลกเปลี่ยนไอออน และควบคุมอุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียส ดังรูปที่ 2 [3] และพบว่า การเปลี่ยนไปเป็น ผลิตภัณฑ์สมบูรณ์ โดยใช้เวลาที่อยู่ในเครื่องปฏิกรณ์ ประมาณ 1 ชั่วโมง และเมื่อเปรียบเทียบกับเครื่อง ปฏิกรณ์แบบกะ [4] พบว่าเวลาในการทำปฏิกริยานั้นไม่ แตกต่างกัน แต่อย่างไรก็ตามกระบวนการนี้สามารถ ปรับปรุงการผลิตไบโอดีเซลให้มีความต่อเนื่อง และ สามารถควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ได้



รูปที่ 2 แผนภาพแสดงขั้นตอนการทดลองของเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องผ่านชั้นของเรซินแลกเปลี่ยนไอออน [3]

### 2.2 การใช้คลื่นอัลตราโซนิคในเครื่องปฏิกรณ์ แบบต่อเนื่องโดยใช้เทคนิคอัลตราโซนิค

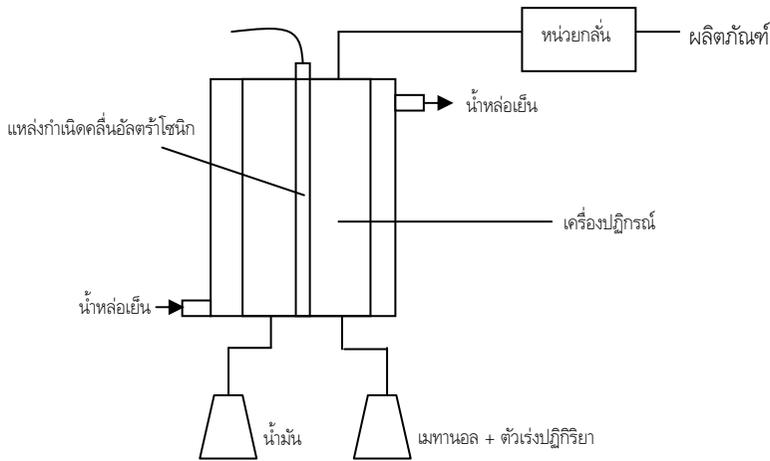
เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้สามารถทำงานโดยทำ การบั้มน้ำมัน และเมทานอลที่ทำการผสมกับตัวเร่ง ปฏิกริยาเบสดังรูปที่ 3 ที่อัตราส่วนต่าง ๆ เข้าทาง ด้านล่างของเครื่องปฏิกรณ์โดยที่ควบคุมอุณหภูมิที่ 50 องศาเซลเซียส และทำการปรับเปลี่ยนระดับตั้งแต่

สัญญาณอัลตราโซนิค 6, 8, 10 และ 12 และเก็บ ตัวอย่างจากด้านบนของเครื่องปฏิกริยาเพื่อนำไป วิเคราะห์หาปริมาณของเมทิลเอสเทอร์ด้วยเทคนิค แก๊สโครมาโทกราฟี พบว่าเวลาที่อยู่ในเครื่อง ปฏิกรณ์นั้น 30 นาทีซึ่งลดลงจากเครื่องปฏิกรณ์แบบ กะ และเครื่องปฏิกรณ์แบบไหลผ่านชั้นของเรซินแลกเปลี่ยน ไอออน

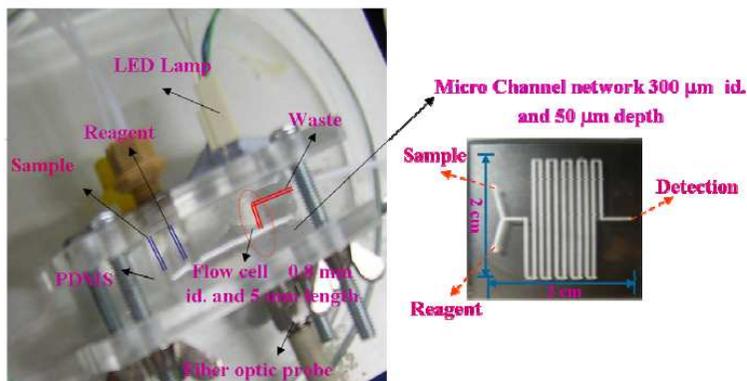
### 2.3 การใช้เครื่องปฏิกรณ์การไหลในช่องขนาดไมโครเมตร

น้ำมันพืช และสารผสมเมทานอล และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ถูกบีบ 2 ชุดคู่จ่ายที่อัตราส่วนของเมทานอล และน้ำมันพืชอัตราส่วนต่างๆ และของเหลวทั้งสองไหลรวมกันก่อนเข้าเครื่องปฏิกรณ์แบบ ไหลในช่องขนาดไมโครเมตร ซึ่งอยู่ภายในอ่างควบคุมอุณหภูมิ จากผลการศึกษาพบว่าร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลมากกว่า 95 ซึ่งผ่านเกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซล และเวลาที่อยู่ในเครื่อง

ปฏิกรณ์น้อยกว่า 5 นาที การใช้เครื่องปฏิกรณ์การไหลในช่องขนาดไมโครเมตรเพิ่มประสิทธิภาพการผสมระหว่างเมทานอล และน้ำมันพืชทำให้ได้ผลผลิตไบโอดีเซลสูง และใช้เวลาน้อย แต่อย่างไรก็ตามเครื่องปฏิกรณ์การไหลในช่องขนาดไมโครเมตรให้กำลังการผลิตต่ำ ดังนั้นในการประยุกต์ใช้งานจริงจำเป็นต้องใช้เครื่องปฏิกรณ์หลายชุดต่อกันแบบขนานเพื่อให้กำลังการผลิตเทียบเท่าเครื่องปฏิกรณ์แบบกะ รูปแบบของระบบการไหลในช่องขนาดไมโครเมตรแสดงดังรูปที่ 4



รูปที่ 3 แผนภาพแสดงเครื่องปฏิกรณ์แบบต่อเนื่องโดยใช้เทคนิคอัลตราโซนิคในการทำปฏิกิริยา [5]



รูปที่ 4 แผนภาพแสดงรูปทรงของระบบการไหลในช่องขนาดไมโครเมตร [7]

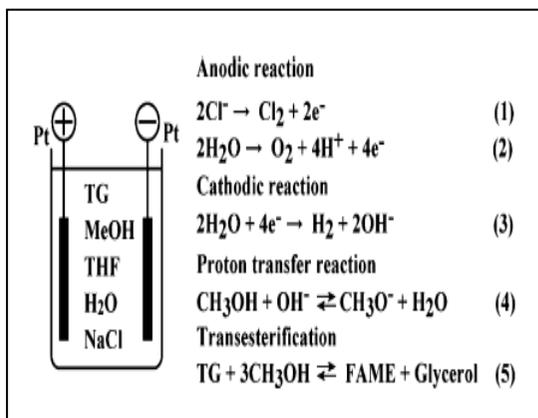
#### 2.4 การประยุกต์ใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมี (อิเล็กโทรไลซิส) สำหรับปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

เนื่องจากการเร่งปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยทั่วไปใช้ตัวเร่งปฏิริยาเป็นสารละลายเบส ทำให้ส่งผลหลังจากเสร็จสิ้นปฏิริยาจึงต้องกำจัดตัวเร่งปฏิริยาโดยใช้น้ำล้างทำให้เกิดปัญหาน้ำเสีย จึงได้มีการศึกษาการประยุกต์ใช้เทคนิคไฟฟ้าเคมีเพื่อสร้างไฮดรอกไซด์ไอออนซึ่งแสดงความเป็นเบสในการเร่งปฏิริยาทำให้ไม่ต้องกำจัดตัวเร่งปฏิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ โดยเซลล์ไฟฟ้าประกอบด้วยขั้วไฟฟ้าโลหะแพททินัม และในสารละลายประกอบด้วย เมทานอล น้ำมันพืช เตตระไฮโดรฟูแรน น้ำ และ โซเดียมคลอไรด์ โดยกลไกการเร่งปฏิริยาแสดงดังรูปที่ 5 จากการทดลองพบว่าสามารถเร่งปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลมากกว่า 98 โดยใช้เวลาประมาณ 100 นาที

### 3. การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิริยาวิวิธพันธ์ในการเร่งปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิริยาเบสของแข็งสำหรับปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นอีกแนวทางหนึ่งเพื่อลดปัญหาน้ำเสียที่เกิดจากขั้นตอนการล้างตัวเร่งปฏิริยา เนื่องจากตัวเร่งปฏิริยาของแข็งสามารถกำจัดออกจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลได้ง่ายโดยการกรอง ตัวเร่งปฏิริยาเบสของแข็งสามารถแบ่งได้ออกเป็น 2 กลุ่มคือตัวเร่งปฏิริยาเบสของแข็ง และตัวเร่งปฏิริยาเบสบนตัวรองรับของแข็ง สำหรับการเร่งปฏิริยาเบสของแข็งที่นิยมเป็นโลหะออกไซด์ หมู่ 2 ได้แก่ SrO, MgO และ

CaO [9-11] จากการศึกษาการเร่งปฏิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิริยาเบสของแข็งนั้นให้เปอร์เซ็นต์ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลมากกว่า 95% โดยใช้เวลาประมาณ 1 ชั่วโมง และเมื่อศึกษาการนำตัวเร่งปฏิริยามาใช้ซ้ำพบว่าประสิทธิภาพการเร่งปฏิริยานั้นคงที่โดยร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลนั้นไม่ลดลงเมื่อนำตัวเร่งปฏิริยามาใช้ซ้ำ 10 ครั้ง [8] แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาปริมาณตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้พบว่าใช้ในปริมาณสูง 3% โดยน้ำหนักของน้ำมันซึ่งพบว่าสัดส่วนของมวลสารของตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิริยาต่อมวลสารของตัวเร่งปฏิริยาทั้งหมดนั้นต่ำซึ่งแสดงให้เห็นว่าใช้ตัวเร่งปฏิริยาไม่คุ้มค่า จึงได้มีการประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิริยาเบสบนตัวรองรับของแข็งเพื่อนำโลหะออกไซด์มาวางกระจายบนตัวรองรับที่มีพื้นที่ผิวสูงซึ่งจะเพิ่มสัดส่วนของมวลสารของตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิริยาต่อมวลสารของตัวเร่งปฏิริยาทั้งหมด ตัวรองรับที่นิยมใช้ได้แก่ อะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) ซีโอไลต์ เมโซพอร์ซซิลิกา [12-15] ซึ่งสามารถผลิตไบโอดีเซลได้ร้อยละผลได้ 95% โดยปริมาณตัวเร่งปฏิริยาที่ใช้อยู่ในช่วง 3-5 % ของน้ำหนักน้ำมัน และ เปอร์เซนต์การบรรจุเบสบนตัวรองรับ 15% ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิริยาชนิดเบสของแข็งพบว่าปริมาณตัวเร่งปฏิริยาเบสที่ใช้ในปฏิริยาน้อยกว่ามาก แต่อย่างไรก็ตามการนำตัวเร่งปฏิริยาเบสบนตัวรองรับของแข็งกลับมาใช้ซ้ำนั้นประสิทธิภาพในการเร่งปฏิริยาลดลงมาก [15] ดังนั้นสำหรับการพัฒนาตัวเร่งปฏิริยาชนิดเบสบนตัวรองรับของแข็งจึงต้องทำการพัฒนาในการนำตัวเร่งปฏิริยากลับมาใช้ใหม่



รูปที่ 5 แผนภาพอิเล็กโทรไลซิสเซลล์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [8]

#### 4. สรุป

การพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีแนวโน้มสองแนวทางคือการพัฒนารูปแบบของกระบวนการผลิตโดยปรับให้เป็นระบบแบบต่อเนื่องและใช้การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เพื่อแก้ปัญหาคงทนต่อเนื่องของการผลิต และการควบคุมคุณภาพโดยกระบวนการแบบต่อเนื่องที่มีการพัฒนาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ได้แก่ การใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบไหลผ่านเรซินแลกเปลี่ยนไอออน การใช้คลื่นอัลตราโซนิก หรือเครื่องปฏิกรณ์การไหลในช่องขนาดไมโครเมตรซึ่งการประยุกต์ใช้เครื่องอัลตราโซนิก และการไหลในช่องขนาดเล็กนั้นสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการผสม ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดี และเร็วขึ้น การพัฒนากระบวนการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบเอกพันธ์อีกวิธีหนึ่งที่น่าสนใจคือ การประยุกต์ใช้ไฟฟ้าเคมีเพื่อสร้างความเป็นเบสจากน้ำซึ่งเป็นอีกกระบวนการที่ลดสารเคมีในระบบลง และแนวทางการศึกษาอีกทางหนึ่งได้แก่การประยุกต์ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสของแข็งเพื่อลดปริมาณน้ำเสียที่เกิดจากขั้นตอนการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการเร่ง

ปฏิกิริยาเอกพันธ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่นำมาใช้มี 2 ประเภทได้แก่ ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสของแข็ง และตัวเร่งปฏิกิริยาเบสบนตัวรองรับของแข็ง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเบสของแข็งมีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาดี และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ แต่สัดส่วนของมวลสารของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาต่อมวลสารของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดนั้นต่ำซึ่งแสดงถึงความสิ้นเปลือง จึงได้มีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาเบสบนตัวรองรับของแข็งพบว่าเพิ่มสัดส่วนของมวลสารของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาต่อมวลสารของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด แต่ยังคงพัฒนาในขั้นตอนการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น

#### 5. เอกสารอ้างอิง

- [1] Kouzu, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., Tsunomori, M., Heterogeneous Catalysis of Calcium Oxide Used for Transesterification of Soybean Oil with Refluxing Methanol. Appl. Catal. A, Vol. 355, pp. 94-99, 2009.

- [2] Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H., Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. *J. Biosci. Bioeng*, Vol 92, pp. 405-416, 2001.
- [3] Kitakawa, N. S., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., Yonemoto, T., Biodiesel Production Using Anionic ion-Exchange Resin as Heterogeneous Catalyst, *Bioresour, Technol*, Vol. 98, pp. 416-421, 2007.
- [4] Georgogianni, K. G., Katsoulidis, A. K., Pomonis, P. J., Manos, G., Kontominas, M. G., Transesterification of Rapeseed Oil for the Production of Biodiesel Using Homogeneous and Heterogeneous Catalysis Fuel Process, *Technol*, Vol. 90, pp. 1016-1022, 2009.
- [5] Stavarache, C., Vinatoru, M., Maeda, Y., Bandow, H., Ultrasonically Driven Continuous Process for Vegetable Oil Transesterification, *Ultrason, Sonochem*, Vol. 14, pp. 413-417, 2007.
- [6] Wen, Z., Yu, X., Tu, S. T., Yan, J., Dahlquist, E., Intensification of Biodiesel Synthesis Using Zigzag Micro-channel Reactors, *Bioresour, Technol*, Vol. 100, pp. 3054-3060, 2009.
- [7] ประพิชชา ฐนุรักษ์, จรุงญ จักร์มณี, ณัฐวรรณ คุปพิทยานันท์ และนภาพร ชัยวิเศษ, ระบบไมโครฟลูอิดิกสำหรับการหาปริมาณแอลกอฮอล์ในเหล้ากลั่น, การประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย, กรุงเทพฯ, ซีดีรอม, 2551.
- [8] Guan, G., Kusakabe., K., Synthesis of Biodiesel Fuel Using an Electrolysis Method, *Chem. Eng. J.*, Vol. 153, pp. 159-163, 2009.
- [9] Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Transesterification of Soybean Oil to Biodiesel Using SrO as a Solid Base Catalyst *Catal, Commun*, Vol.8, pp. 1107-111, 2007.
- [10] Dossin, T. F., Reyniers, M. F., Marin, G. B., Kinetics of Heterogeneously MgO-Catalyzed Transesterification, *Appl. Catal. B*, Vol. 61, pp. 35-45, 2006.
- [11] Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., Hidaka, J., Calcium Oxide as a Solid Base Catalyst for Transesterification of Soybean Oil and Its Application to Biodiesel Production, *Fuel*, Vol.87, pp. 2798-2806, 2008.
- [12] Xie, W., Huang, X., Li, H., Soybean Oil Methyl Esters Preparation Using NaX Zeolites Loaded with KOH as a Heterogeneous Catalyst *Bioresour, Technol*, Vol.98, pp. 936-939, 2007.
- [13] Xie, W., Peng, H., Chen, L., Transesterification of Soybean Oil Catalyzed by Potassium Loaded on Alumina as a Solid-base Catalyst *Appl. Catal. A*, Vol. 300, pp. 67-74, 2006.
- [14] Ma, H., Li, S., Wang, B., Wang, R., Tian, S., Transesterification of Rapeseed Oil for Synthesizing Biodiesel by K/KOH/c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

- as Heterogeneous Base Catalyst, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, Vol. 85, pp. 263–270, 2008.
- [15] Samart, C., Sreetongkittikul, P., Sookman, C., Heterogeneous Catalysis of Trans-terification of Soybean Oil Using KI/mesoporous silica Fuel Process, *Technol*, Vol.90, pp. 922–925, 2009.