

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม
โดยใช้ $KI/CaO/Al_2O_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
Biodiesel Production from Palm Oil
Using $KI/CaO/Al_2O_3$ as a Solid Base Catalyst

เกตนันนิภา วันชัย* และเพชรไพลิน ปรางบาง

สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏพระนครศรีอยุธยา

ตำบลประตูลี้ อำเภพระนครศรีอยุธยา จังหวัดพระนครศรีอยุธยา 13000

Katnanipa Wanchai* and Petpilin Prangbang

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Phranakhon Si Ayutthaya

Rajabhat University, Pratu Chai, Phra Nakhon Si Ayutthaya, Phranakhon Sri Ayutthaya 13000

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ($KI/CaO/Al_2O_3$) เพื่อใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเมทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมได้โดยจุ่มซุ่มโพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI) เข้มข้น 35 % โดยน้ำหนัก ลงบนแคลเซียมออกไซด์ (CaO) 50 % โดยน้ำหนัก และตัวรองรับอะลูมินา (Al_2O_3) จากนั้นแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD) และศึกษาความแรงของเบสด้วยวิธี Hammett indicator นอกจากนี้ยังศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ประกอบด้วยปริมาณตัวเร่ง อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 5 % โดยน้ำหนัก อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1 ที่อุณหภูมิ 65 °C และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง ได้ปริมาณไบโอดีเซลสูงถึง 98.5 %

คำสำคัญ : ไบโอดีเซล; ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน; น้ำมันปาล์ม; ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์; โพแทสเซียมไอโอไดด์/แคลเซียมออกไซด์/อะลูมินา

Abstract

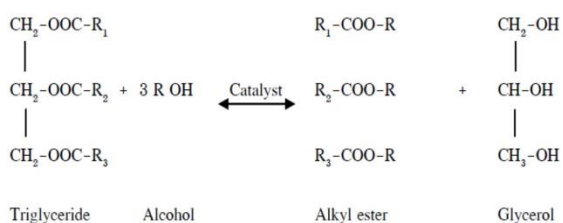
This research synthesized a heterogeneous catalyst ($KI/CaO/Al_2O_3$) for the transesterification of palm oil and methanol. The catalyst was prepared by impregnated a 35 wt % of KI in a 50 wt % of CaO and Al_2O_3 . After calcination at 500 °C for 5 hours, the crystal structure of the catalysts was characterized by X-ray diffraction technique (XRD). The basic strength of catalysts was also

determined by the Hammett indicator method. Moreover, the factors affecting biodiesel yield were investigated to optimize the reaction condition, which consisted of the catalyst amount, the molar ratio of methanol to oil and the reaction time. The results showed that the highest methyl ester yield reached at 98.5 % with catalyst amount 5 wt %, the molar ratio of methanol to oil 9:1 and reaction time 1 h, respectively.อะลู

Keywords: biodiesel; transesterification reaction; plam oil; heterogeneous catalyst; KI/CaO/Al₂O₃

1. บทนำ

ไบโอดีเซล (biodiesel) เป็นพลังงานเชื้อเพลิงทดแทนน้ำมันดีเซลที่ได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน เนื่องจากมีสมบัติในการเผาไหม้ที่แตกต่างจากน้ำมันดีเซล ไบโอดีเซลสามารถเตรียมได้จากการนำน้ำมันพืชหรือสัตว์ที่มีสารประกอบอินทรีย์ประเภทไตรกลีเซอไรด์มาผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ และมีด่างหรือกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะได้ผลผลิตเป็นอัลคิลเอสเทอร์ (alkyl ester) หรือไบโอดีเซล และผลิตภัณฑ์พลอยได้เป็นกลีเซอรอล (glycerol) [1,2] ปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 1



รูปที่ 1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสามารถจำแนกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ กรด เบส และเอนไซม์ การผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เนื่องจากหาได้ง่าย ราคาถูก และ

เกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ทำให้ลดระยะเวลาในการผลิตไบโอดีเซลลง [3,4] แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จะละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ทำให้แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ยาก และมีฤทธิ์กัดกร่อนส่งผลทำให้ต้องใช้ น้ำในปริมาณมากในการล้างผลิตภัณฑ์ ก่อให้เกิดการสิ้นเปลืองและส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

ในปัจจุบันได้มีหลายงานวิจัยที่ทำการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ให้มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีฤทธิ์ในการกีดกร่อนน้อย แยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำใหม่ได้ และช่วยลดปริมาณน้ำเสียที่เกิดจากการล้างผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน มักอยู่ในรูปของโลหะออกไซด์ (metal oxide) ออกไซด์ผสมของโลหะอัลคาไลน์ (mixed oxides alkaline) หรือสารประกอบของโลหะอัลคาไลน์บนตัวรองรับ เช่น อะลูมินา หรือซีโอไลต์ [5-8] ในปัจจุบันแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้วัสดุเหลือทิ้งชนิดต่าง ๆ เช่น เปลือกไข่ [9-11] เปลือกหอย [12] และหินปูน [13] เป็นสารตั้งต้นถูกนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลกันอย่างแพร่หลาย เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์มีความแข็งแรงสูง ให้ผลผลิตไบโอดีเซลร้อยละ 93-99 เป็นตัวเร่งที่สามารถเตรียมได้ง่าย ราคาถูก ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งละลายในแอลกอฮอล์ได้น้อย และยัง

สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีกหลายครั้ง [14] แต่อย่างไรก็ตาม แคลเซียมออกไซด์มีข้อจำกัดในการใช้งาน เช่น เกิดเป็นเจลได้ง่ายในเมทานอล และมีพื้นที่ผิวจำเพาะต่ำทำให้มีผลต่อประสิทธิภาพในการเกิดปฏิกิริยาลดลง [15-16] และเนื่องจากแคลเซียมออกไซด์มีอนุภาคขนาดเล็กจึงกระจายตัวในน้ำมันได้ดี ทำให้เวลานานให้แยกออกจากผลิตภัณฑ์ มีหลายงานวิจัยได้นำวัสดุรองรับชนิดต่าง เช่น ซีโอไลต์ เมโซพอร์ซิติก หรืออลูมินา มารองรับตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้ตัวเร่งปฏิกิริยา และทำให้สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายขึ้น เช่น Wu และคณะ [17] พบว่า CaO บนตัวรองรับ NaY (zeolite Y) สามารถผลิตไบโอดีเซลได้มากกว่า CaO ที่ไม่มีวัสดุรองรับเนื่องจากแคลเซียมออกไซด์กระจายเข้าไปในรูพรุนและพื้นที่ผิวของวัสดุรองรับทำให้มีตำแหน่ง active site เพิ่มขึ้น นอกจากนี้ Xie และคณะ [18] พบว่า KI บนตัวรองรับอะลูมินา (Al_2O_3) ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน มีความเป็นเบสสูง สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ 96 %

ดังนั้นในงานวิจัยนี้สนใจที่จะเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่าง CaO กับ KI บนตัวรองรับอะลูมินา เพื่อใช้เพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยศึกษาปริมาณตัวเร่งอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลต่อน้ำมัน และระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาที่มีผลต่อปริมาณเมทิลเอสเทอร์

2. วิธีการวิจัย

2.1 การเตรียมแคลเซียมออกไซด์ (CaO) จากเปลือกไข่

นำเปลือกไข่ไก่ที่ได้มาล้างน้ำให้สะอาด อบที่อุณหภูมิ 100 °C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง และเผาที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (KI/CaO/ Al_2O_3)

นำอะลูมินา 10 กรัม บดผสมกับแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากเปลือกไข่ 10 กรัม เติมน้ำละลาย KI 35 % w/v 30 มิลลิลิตร กวนให้เข้ากันที่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 12 ชั่วโมง จากนั้นเผาที่อุณหภูมิ 500 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยา KI/CaO/ Al_2O_3 ส่วน CaO/ Al_2O_3 เตรียมเช่นเดียวกันแต่ไม่ได้เติม KI

2.3 การวิเคราะห์ลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

2.3.1 การวิเคราะห์ความแรงของเบส (basic strength) ด้วยวิธี Hammett indicator

ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างละ 0.05 กรัม เติมนเมทานอล 5 มิลลิลิตร หยดอินดิเคเตอร์จำนวน 3 หยด โดยอินดิเคเตอร์ที่ใช้คือเมทิลเรด นิวทรอนเรด โบโรโมไทมอลบลู ไทมอลบลู ฟีนอล์ฟทาลีน และ 4-ไนโตรอะนาลีน จากนั้นเขย่าเป็นเวลา 2 ชั่วโมง สังเกตสีของสารละลายที่เปลี่ยนไป

2.3.2 วิเคราะห์ค่า Basicity

ตัวเร่งปฏิกิริยาอย่างละ 0.5 กรัม เติมนเบนซีน 20 มิลลิลิตร เขย่าให้เข้ากันแล้วไทเทรตกับกรดเบนโซอิกเข้มข้น 0.1 นอร์มอล ใช้โบโรโมไทมอลบลู เป็นอินดิเคเตอร์

2.3.3 วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา

โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะศึกษาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (XRD)

2.4 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม

น้ำมันปาล์มที่ใช้ (บริษัท มรกต อินดัสตรี้ส์ จำกัด) มีกรดไขมันอิสระประกอบด้วย C12:0 0.4 %,

C14:0 0.8 %, C16:0 37.4 %, C16:1 0.2 %, C18:0 3.6 %, C18:1 15.8 %, C18:2 11.1 %, C18:3 0.3 %, C20:0 0.3 % และ C20:1 0.1 % [19] ซึ่งน้ำมันปาล์ม 50 กรัม อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มที่ 6:1, 9:1, 12:1 และ 15:1 และตัวเร่งปฏิกิริยาจำนวน 1, 3, 5, 7 และ 9 wt % ใส่ลงในขวดก้นกลม ทำการรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 65 °C เป็นเวลา 1, 3, 5 และ 7 ชั่วโมง ตามลำดับ ผลลัพธ์ที่ได้ถูกนำมากรองและระเหยเพื่อกำจัดเมทานอลที่เหลืออยู่ ตั้งทิ้งไว้ให้เย็นซึ่งจะเกิดการแยกชั้นของไบโอดีเซล (ส่วนบน) กับกลีเซอรอล (ส่วนล่าง) นำไบโอดีเซลที่ได้ไปเติมโซเดียมซัลเฟตปราศจากน้ำ (anhydrous Na_2SO_4) เป็นเวลา 12 ชั่วโมง และวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (% FAME) ด้วยเครื่อง gas chromatography spectrometer วิเคราะห์สมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้ตามมาตรฐานของ ASTM ทำการทดลอง 2 ข้าง นำผลที่ได้มาหาค่าเฉลี่ย

3. ผลการวิจัยและอภิปรายผล

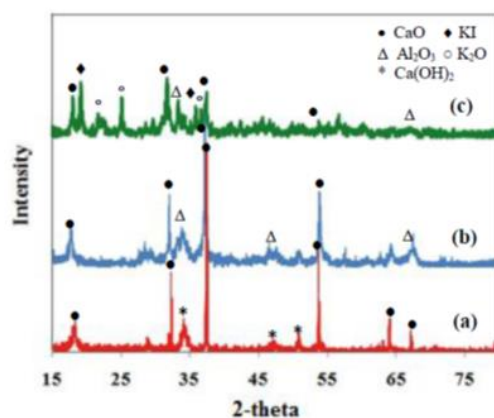
3.1 การทดสอบสมบัติทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์โครงสร้างของ $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ด้วย XRD แสดงดังรูปที่ 2

จากรูปที่ 2 (a) แสดงโครงสร้างหลักเป็น CaO ที่ $2\theta = 18.3, 32.5, 37.5, 54.0$ และมี Ca(OH)_2 เจือปนเล็กน้อย จะเห็นว่า CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกไข่มีความบริสุทธิ์สูง เมื่อนำไปเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิด $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองปรากฏพีคของ CaO และอะลูมินา (Al_2O_3) ที่ $2\theta = 33.4, 47$ และ 67.4 แสดงให้เห็นว่าองค์ประกอบหลักของตัวเร่งปฏิกิริยายังคงมีโครงสร้างของ CaO และ Al_2O_3 แต่เมื่อมีการเติม KI 35 wt % พบว่า $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ปรากฏพีคของ K_2O

ซึ่งเป็นตำแหน่ง active site อีกตำแหน่งของตัวเร่งปฏิกิริยา และพีคของ KI ที่เหลืออาจเป็นผลมาจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผายังไม่พอที่จะทำให้ KI แตกตัวเป็น K_2O ได้อย่างสมบูรณ์

การวิเคราะห์หาความแรงของเบสของ CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ด้วยวิธี Hammett indicator โดยใช้อินดิเคเตอร์ 6 ชนิด คือ เมทิลเรด ($H_- = 5.1$) นิวทรอนเรด ($H_- = 6.8$) โบรโมไทมอลบลู ($H_- = 7.0$) ไทมอลบลู ($H_- = 8.9$) ฟีนอล์ฟทาลีน ($H_- = 9.7$) และ 4-ไนโตรอะนาลีน ($H_- = 18.4$) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดมีค่าความแรงของเบสมากกว่า 9.7 แต่น้อยกว่า 18.4 สำหรับความแรงของเบสของ CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกไข่และ CaO (commercial) มีค่าความแรงเบสไม่ต่างกัน และเมื่อวิเคราะห์ค่า basicity ของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า $\text{KI}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{CaO}$ แสดงค่า basicity สูงที่สุด ดังตารางที่ 1 จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่าการเติม KI ลงใน $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเบสแรงเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เนื่องมาจากการเกิด K_2O บนตัวเร่งซึ่งเป็นการเพิ่มตำแหน่ง active site ให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา



รูปที่ 2 XRD pattern ของ (a) CaO (b) $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ (c) $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพและ % FAME ของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst	Basic strength (H ₊)	Basicity (mmol/g)	%FAME
CaO (commercial)	9.8<H ₊ <12.2		[20]
CaO จากเปลือกไข่	9.7<H ₊ <18.4	0.120	94.1
CaO/Al ₂ O ₃	9.7<H ₊ <18.4	0.123	94.8
KI/CaO/Al ₂ O ₃	9.7<H ₊ <18.4	0.250	96.9

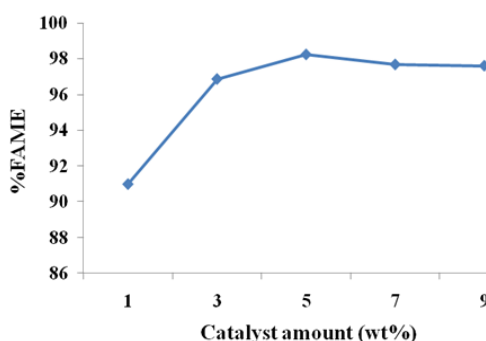
นอกจากนี้ยังศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสามชนิดในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3 wt % ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 12:1 อุณหภูมิ 65 °C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่า CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ให้ % FAME ใกล้เคียงกับของ Viriya-empikul และคณะ [12] และ Niju และคณะ [9] คือ 94-95 % ส่วน CaO/Al₂O₃ ให้ % FAME ไม่ต่างจาก CaO ที่ไม่มีตัวรองรับเนื่องจากปริมาณ CaO ที่โหลดลงบน Al₂O₃ สูงถึง 50 wt % ทำให้ค่า basicity ไม่เปลี่ยนแปลงมากนัก และสำหรับ KI/CaO/Al₂O₃ ให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงสุดเมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งอื่น เนื่องจาก KI/CaO/Al₂O₃ มีตำแหน่ง active site มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 96.9 % ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จาก basicity และ XRD ที่พบว่า KI/CaO/Al₂O₃ มีตำแหน่งที่เป็น active site ในการทำปฏิกิริยา คือ CaO และ K₂O มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดอื่น ได้ผลที่คล้ายกับ Yamaguchi และคณะ [21] ที่เตรียม KNO₃/Al₂O₃ และ KI/Al₂O₃ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่าเมื่อเผาตัวเร่งที่อุณหภูมิสูงเกลือโพแทสเซียมจะสลายตัวแล้วกลายเป็น K₂O ซึ่ง

เป็น strong basic site และยังพบว่า KI สามารถสลายตัวกลายเป็น K₂O ได้ดีกว่า KNO₃ นอกจากนี้ Xie และคณะ [18] ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีการโหลดสารประกอบโพแทสเซียมชนิดต่างๆ กันบนตัวรองรับอะลูมินาเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่า KI ที่โหลดบนอะลูมินามี %conversion สูงสุดถึง 96 %

3.2 ภาวะที่เหมาะสมในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ KI/CaO/Al₂O₃

3.2.1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

การสังเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อปฏิกิริยาเป็นอย่างมากคือช่วยให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้น ในงานวิจัยนี้ใช้ปริมาณ KI/CaO/Al₂O₃ ร้อยละ 1, 3, 5, 7 และ 9 wt % ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 65 °C และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 12:1 ผลการวิจัยแสดงดังรูปที่ 3 พบว่าปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้น เมื่อปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวและปริมาณ active site ในการทำปฏิกิริยา



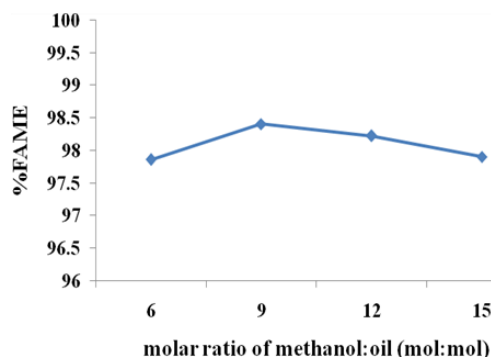
รูปที่ 3 ผลของปริมาณตัวเร่งต่อ % FAME ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยมี KI/CaO/Al₂O₃ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ทำให้ได้ปริมาณผลิตภัณฑ์สูงขึ้นและรวดเร็วขึ้น และหลังจากที่เพิ่มตัวเร่งปฏิกิริยาไปถึง 5 wt % พบว่าสามารถให้ % FAME ได้สูงสุดถึง 98.2 แต่จะลดลงเล็กน้อยเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 7 wt % ซึ่งอาจเป็นผลจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไปส่งผลให้ความหนืดของของผสมระหว่างสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น และทำให้การเข้าทำปฏิกิริยาระหว่างสารตั้งต้นทั้ง 2 ชนิดเกิดขึ้นได้ไม่เต็มปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จึงลดลงในที่สุด

3.2.2 อัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน

ในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์จากสมการในรูปที่ 1 จะเห็นว่า 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ ต้องใช้เมทานอลอย่างน้อย 3 โมล เพื่อให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้อย่างสมบูรณ์ แต่เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาแบบผันกลับได้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถผันกลับมาเป็นสารตั้งต้นได้ ดังนั้นหากมีการควบคุมสมดุลนี้ด้วยการเพิ่มแอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากเกินไปจะสามารถผลักดันให้ปฏิกิริยาดำเนินไปข้างหน้าเพื่อเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้มากขึ้น ซึ่งในการทดลองได้ทำการศึกษาอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่สามารถให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ได้สูงที่สุด โดยศึกษาในช่วง 6:1, 9:1, 12:1 และ 15:1 ที่สภาวะการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง โดยใช้ $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ปริมาณ 5 wt % ที่อุณหภูมิ 65°C ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4 ซึ่งพบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ 9:1 และ 12:1 จะให้ % FAME สูงสุดที่ 98.4 และ 98.2 % ตามลำดับ แต่ปริมาณเมทิลเอสเทอร์กลับมีค่าลดลงเมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 15:1 อาจจะเป็นผลมาจากปริมาณเมทานอลที่มากเกินไปทำให้ผลิตภัณฑ์มีการละลายเพิ่มขึ้นจึงเป็นปัญหาต่อการแยกตัวของกลีเซอรอลออกจากน้ำมันเมื่อ

กลีเซอรอลเหลืออยู่ในปฏิกิริยาจะทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับเป็นเหตุให้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ลดลง ดังนั้นอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาคือ 9:1

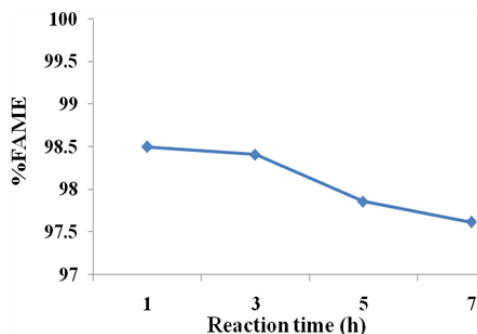


รูปที่ 4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันต่อ % FAME ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยมี $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.3 ผลการศึกษาระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา

เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ซึ่งเมื่อปฏิกิริยาดำเนินสู่สภาวะสมดุลแล้วอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าจะเท่ากับอัตราการเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับในกระบวนการผลิตที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยามีวิวัฒนาการอาจต้องใช้เวลาพอสมควรในการเข้าสู่สภาวะสมดุลเพื่อให้เกิดการถ่ายเทมวลของสารตั้งต้นมายังพื้นผิวที่มีความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเกิดปฏิกิริยากลายเป็นผลิตภัณฑ์ ดังนั้นเวลาที่ใช้ในการดำเนินสู่สภาวะสมดุลนั้นจึงเป็นอีกสภาวะหนึ่งที่จะต้องศึกษาเพื่อให้แน่ใจว่าปฏิกิริยาได้ดำเนินไปอย่างสมบูรณ์ โดยในการทดลองนี้ศึกษาในช่วงเวลา 1 ถึง 7 ชั่วโมง ที่สภาวะ

การใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 9:1 ใช้ $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ปริมาณ 5 wt % ที่อุณหภูมิ 65°C ผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 5



รูปที่ 5 ผลของระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่อ % FAME ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยมี $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิจัยพบว่าที่เวลา 1 ชั่วโมง สามารถให้ % FAME ได้สูงที่สุดถึง 98.5 % และหลังจากนั้นเมื่อเพิ่มเวลาเป็น 3, 5 และ 7 ชั่วโมง % FAME ลดลงเล็กน้อยที่ 98.4, 97.9 และ 97.6 ตามลำดับ จะเห็นว่า $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีว่องไวในการทำปฏิกิริยาสามารถให้ % FAME ได้สูงถึง 98.5 % ภายในเวลาเพียง 1 ชั่วโมง ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับ $\text{CaO}/\text{KI}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ โดยมี CaO 30 wt % ที่เตรียมโดย Asri และคณะ [22] พบว่า $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมได้ในงานวิจัยนี้มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ดีใกล้เคียงกัน แต่ใช้ปริมาณตัวเร่ง อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่น้อยกว่า และที่สำคัญ CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งทางการเกษตรยังช่วยลดต้นทุนการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา

3.3.4 สมบัติของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้

สำหรับการวิเคราะห์สมบัติพื้นฐานทางกายภาพของน้ำมันไบโอดีเซล ผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 2 เมื่อเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงาน พบว่าโดยรวมแล้วมีค่าใกล้เคียงกับค่ามาตรฐาน

ตารางที่ 2 สมบัติของน้ำมันไบโอดีเซล

สมบัติ	ไบโอดีเซลที่เตรียมได้	มาตรฐานไบโอดีเซล
ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ (%wt)	98.5	≥ 96.5
ค่าความเป็นกรด (mgKOH/g)	0.17	0.50
ความหนืดที่ 40°C (cSt)	4.72	3.5-5
ความหนาแน่น (g/cm^3)	0.80	0.89-0.90

4. สรุป

งานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้สำเร็จ เป็นผลมาจากการเติม KI ลงใน CaO (50 wt %) ที่รองรับบน Al_2O_3 ทำให้เกิด K_2O ซึ่งเป็นการเพิ่มตำแหน่ง active site บนตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในสภาวะที่เหมาะสม โดยใช้ $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า ใช้ปริมาณตัวเร่ง 5 wt % ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 9:1 ที่อุณหภูมิ 65°C และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 1 ชั่วโมง สามารถได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 98.5 % และสมบัติบางประการของไบโอดีเซลพบว่าอยู่ในเกณฑ์มาตรฐาน นอกจากนี้ $\text{KI}/\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เตรียมได้โดยใช้ CaO ที่เตรียมได้จากเปลือกไข่ยังสามารถลดต้นทุนในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย นอกจากนี้

นั้น ผลการวิจัยนี้สามารถนำไปศึกษาเพิ่มเติม เช่น การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำใหม่ และการศึกษาสมบัติของของไบโอดีเซลที่ผลิตได้ว่ามีสมบัติทางเชื้อเพลิงตามมาตรฐานหรือไม่

6. รายการอ้างอิง

- [1] Luque, R., Lovett, J.C., Clancy, J., Campelo, J.M. and Romero, A.A., 2010, Biodiesel as feasible petrol fuel replacement: A multidisciplinary overview, *Energy Environ. Sci.* 3: 1706-1721.
- [2] Wen, Z.Z., Yu, X.H., Tu, S.T., Yan, J.Y. and Dahlquist, E., 2010, Synthesis of biodiesel from vegetable oil with methanol catalyzed by Li-doped magnesium oxide catalysts, *Appl. Energy* 87: 743-748.
- [3] Arasiola, E.F., Ojumu, T.V., Oyekola, O.O., Madzimbamuto, T.F. and Ikhu-Omoregke, D.I.O., 2014, A review of current technology for biodiesel production: State of the art, *Biom. Bioen.* 61: 276-297.
- [4] Boro, I., Deka, D. and Thakur, A.J., 2012, A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production, *Renew Sustain. Energy Rev.* 16: 904-910.
- [5] Silva, C., Ribeiro, N., Souza, M. and Aranda, D., 2010, Biodiesel production from soybean oil and methanol using hydrotalcites as catalyst, *Fuel Process Technol.* 91: 205-210.
- [6] Li, Y.S., Lian, S., Tong, D.M., Song, R.L., Yang, W.Y., Fan, Y., Qing, R.W. and Hua, C.W., 2011, One-step production of biodiesel from *Nanochlorosis* sp. on solid base Mg-Zr catalyst, *Appl. Energy* 88: 3313-3317.
- [7] Liu, X.J., He, H.Y., Wang, Y.J., Zhu, J.L. and Piao, X.L., 2008, Transesterification of soybean oil to biodiesel using CoO as solid base catalyst, *Fuel* 87: 216-221.
- [8] Zabeti, M., Daud, W. and Aroua, M.K., 2010, Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide and optimization study, *Fuel Process Technol.* 91: 243-248.
- [9] Niju, S., Sheriffa Begum, K.M.M. and Anantharaman, N., 2014, Preparation of biodiesel from waste frying oil using a green and renewable solid catalyst derived from egg shell, *Environ. Progress Sustain. Energy* 34: 248-254.
- [10] Oliveria, D.A., Benelli, P. and Amante, E.R., 2013, A literature review on adding value to solid residues: egg shell, *J. Cleaner Production.* 46: 42-47.
- [11] Mosaddegh, E. and Hassankhani, A., 2014, Preparation and characterization of nano-CoO base on egg shell waste: Novel and green catalytic approach to highly efficient synthesis of pyrano [4, 3-b] pyrans, *Chinese J. catal.* 35: 351-356.
- [12] Viriya-empikula, N., Krasae, P., Puttasawat, B., Yoosuk, B., Chollacoop, N.

- and Faungnawakij, K., 2010, Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts, *Bioresour. Technol.* 101: 3765-3767.
- [13] Zhu, Y., Wu, S. and Wang, X., 2011, Nano CaO grain characteristics and growth model under calcinations, *Chem. Eng. J.* 175: 512-518.
- [14] Imkum-Putkhum, A. and Putkhum, A., 2014, Synthesis and characteristics of calcium oxide as a catalyst in biodiesel production, *Narasuan Univ. J. Sci. Technol.* 22(3): 29-46.
- [15] Liu, H., Su, L.Y. and Zou, L.B., 2012, Biodiesel production catalyzed by cinder support CaO/KF particle catalyst, *Fuel* 97: 651-657.
- [16] Tang, Y., Meng, M., Zhang, J. and Lu, Y., 2011, Efficient preparation of biodiesel from rapeseed oil over modified CaO, *Appl. Energy* 88: 2735-2739.
- [17] Wu, H., Zhang, J., Wei, Q., Zheng, J. and Zhang, J., 2013, Transesterification of soybean oil to biodiesel using zeolite supported CaO as strong base catalyst, *Fuel Process Technol.* 109: 13-18.
- [18] Xie, W. and Li, H., 2006, Alumina-support potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil, *J. Mol. Catal. A Chem.* 255: 1-9.
- [19] Viriya-empikula, N., Krasae, P., B., Yoosuk, B. and Faungnawakij, K., 2012, Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes, *Fuel* 92: 239-244.
- [20] Yoosuk, B., Udomsap, P., Puttasawat, B. and Krasae, P., 2010, Modification of calcite by hydration-dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effect of water on properties and activity, *Chem. Eng. J.* 162: 135-141.
- [21] Yamaguchi, T., Zhu, J.H. and Wang, Y., 1997, Supported K-salts as a new solid base catalyst, *Chem. Lett.* 26: 989-990.
- [22] Asri, N.P., Pujojono, B., Puspitasari, D.A., Suprpto, S. and Roseyadi, A., 2015, Biodiesel production using double-promoted catalyst $\text{CoO/KI}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ in batch reactor with refluxed methanol, pp. 159-169, *Energy Systems and Management Springer Proceedings in Energy.*