

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา แคลเซียมออกไซด์บนตัวรองรับที่เป็นเศษแก้ว Biodiesel Production from Oil Palm Using CaO Supported on Waste Glass as a Catalyst

สุภกร บุญยืน*, มณฑา มาลัยทอง และอภิสิทธิ์ โพธิ์แก้ว

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

เบญญา เชิดศิริบุญกร

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต

ตำบลคลองหนึ่ง อำเภอคลองหลวง จังหวัดปทุมธานี 12120

Supakorn Boonyuen*, Monta Malaithong and Apisit Prokaew

Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,

Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

Benya Cherdhirunkorn

Department of Physics, Faculty of Science and Technology, Thammasat University,

Rangsit Centre, Khlong Nueng, Khlong Luang, Pathum Thani 12120

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการใช้ประโยชน์จากเถ้าเปลือกหอยทะเลเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับผลิตน้ำมันไบโอดีเซล แคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งเป็นสารประกอบที่ถูกรวบรวมมากที่สุดในเปลือกหอย เมื่อเปลือกหอยถูกเผาแคลเซียมคาร์บอเนตจะเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสำหรับเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน ซึ่งจะนำมาขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยารวพันธ์ เพื่อให้สะดวกในการกรองแยกและเพื่อให้ได้เม็ดที่มีความคงทนและนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง โดยผสมแก้วรวมกับเปลือกหอยเถ้าเหลือทิ้ง หรือแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า เพื่อผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ด สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน จากการศึกษาพบว่าอัตราส่วนผสมระหว่างแก้วและแคลเซียมออกไซด์ที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด คือ 30:70 ซึ่งให้ร้อยละการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซล 94.50 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ด CaO-Coat และเมื่อนำอัตราส่วนดังกล่าวมาใช้กับเปลือกหอยอัดเม็ดพบว่าหอยแมลงภู่มสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด ให้ร้อยละ 92.15 และจากการทดสอบการนำกลับมาใช้ใหม่ พบว่าสามารถใช้งานได้ถึง 3 ครั้ง นอกจากนี้งานวิจัยนี้ได้ทดสอบสมบัติต่าง ๆ ของน้ำมันไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ขึ้น พบว่ามีสมบัติเป็นไปตามเกณฑ์มาตรฐานของ ASTM

คำสำคัญ : ไบโอดีเซล; การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา; เศษเปลือกหอย; แคลเซียมออกไซด์; แก้ว

Abstract

In this research, utilizing calcined seashells as catalysts for biodiesel production were investigated. Calcium carbonate is the major component found in seashells. When calcined at a certain temperature, calcium carbonate converts to CaO, an effective catalyst for transesterification reaction. The CaO heterogeneous catalyst was prepared by mixing calcined waste shells with glass powder and compressed to form granules, that are durable and can be convenient used many times in transesterification reactions. It was found that the waste glass mix CaO with a molar ratio 30:70, was successfully synthesized. It gives optimum reaction conditions, high biodiesel yield of 94.50 and 92.15 % were obtained by using the CaO-coat and Mussel shell-coat solid catalysts, respectively. The reusability of the catalyst was also performed, over 3 times with 82 % conversion.

Keywords: biodiesel; forming catalyst; waste shells; calcium oxide; glass

1. บทนำ

น้ำมันเป็นเชื้อเพลิงที่มีความสำคัญอย่างยิ่งต่อภาคอุตสาหกรรมและการขนส่งในประเทศไทย ในภาวะราคาน้ำมันปิโตรเลียมสูงขึ้นอย่างมาก ส่งผลให้ต้นทุนในการผลิตสูงขึ้นและกระทบต่อการพัฒนาของประเทศ อีกทั้งแหล่งปิโตรเลียมที่มีอย่างจำกัดและจำเป็นต้องสำรวจและขุดเจาะเพิ่มขึ้นด้วย เทคโนโลยีที่ทันสมัยมากขึ้น ดังนั้นแนวโน้มราคาน้ำมันจึงสูงขึ้นเรื่อย ๆ [1,2] จากที่กล่าวมาข้างต้นทำให้เกิดความสนใจในการหาแหล่งพลังงานทางเลือกใหม่เพื่อทดแทนน้ำมันดีเซล โดยพลังงานทางเลือกใหม่นี้จะต้องเหมาะสม คุ่มค่าในเชิงเศรษฐกิจ เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและหาได้ง่าย พลังงานทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจคือไบโอดีเซล (biodiesel) ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงที่ผลิตมาจากน้ำมันพืชหรือสัตว์ที่มีหน่วยย่อยเป็นไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ประกอบด้วยกรดไขมัน

อิสระ (fatty acid) 3 โมเลกุล และกลีเซอรอล 1 โมเลกุล โดยจะถูกนำมาผ่านขบวนการทางเคมีกับ แอลกอฮอล์ ที่เรียกว่าทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) โดยจำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ไม่ว่าจะเป็นกรดหรือด่าง ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมเพื่อให้โมเลกุลของน้ำมันมีขนาดเล็กลงอยู่ในรูปของเอทิลเอสเตอร์ (ethyl ester) หรือเมทิลเอสเตอร์ (methyl ester) และผลผลิตอีกชนิดที่ได้ คือ กลีเซอริน [3] ประโยชน์ของการใช้ไบโอดีเซลด้านสิ่งแวดล้อมประกอบด้วย สามารถลดมลพิษในอากาศ อันเนื่องมาจากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ [4] ปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลจำเป็นที่จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถแบ่งออกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ ซึ่งในกระบวนการผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์นั้นจะปัญหาในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจาก

ผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก จึงได้มีผู้วิจัยศึกษาค้นคว้าเกี่ยวกับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์นั้นสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายด้วยวิธีการกรองจึงสามารถลดปัญหาน้ำเสียที่จะเกิดจากการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ [5-7]

นอกจากนี้ยังวิจัยต่าง ๆ ได้ให้ความสนใจในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์แคลเซียมออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์มีความเป็นเบสสูง (basic strength = $15.0 < H_- < 18.4$ [8]) มีประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาได้ดี มีราคาถูก และแคลเซียมออกไซด์สามารถผลิตได้จากวัสดุที่ประกอบด้วยโครงสร้าง CaCO_3 โดยงานวิจัยสนใจใช้เปลือกหอยในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเพราะเปลือกหอยเป็นวัสดุธรรมชาติที่เหลือทิ้งจากการบริโภค หาได้ง่าย และยังลดต้นทุนการผลิตตัวเร่ง ยิ่งไปกว่านั้นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ถูกนำมาปรับให้มีประสิทธิภาพและสามารถใช้ซ้ำได้หลายครั้ง [9,10] ซึ่งในภาคอุตสาหกรรมจะมีกระบวนการสังเคราะห์ไบโอดีเซลแบบต่อเนื่องโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์ (fixed bed reactor) โดยในกระบวนการนั้นเมทานอลจะเคลื่อนจากปฏิกรณ์โดยการระเหย และผสมกับน้ำมันในอัตราส่วนต่าง ๆ โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาบรรจุอยู่ภายใน หลังจากนั้นกลีเซอรอลและน้ำมันไบโอดีเซลจะถูกแยกออกจากกัน [11] หากมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเม็ดจะช่วยลดขั้นตอนการกรองตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง (reusability) ลดต้นทุน (cost) ลดปัญหาน้ำเสีย (leachates) ซึ่งเหมาะแก่การผลิตไบโอดีเซลในภาคอุตสาหกรรม [12]

งานวิจัยนี้ผู้วิจัยสนใจในการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีตัวรองรับซึ่งจะใช้เศษแก้วเป็นตัวรองรับ โดยผสมกับแคลเซียมออกไซด์ในอัตราส่วนต่าง ๆ นอกจากนี้ผู้วิจัยจะศึกษา

โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยแปรรูปแทนการใช้แคลเซียมออกไซด์ทางการค้า

2. วิธีการวิจัย

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์รูปแบบเม็ดโดยใช้แก้วเป็นตัวรองรับ

แก้ว (ชนิดใสได้จากขวดน้ำดื่ม) ล้างสะอาดและบดละเอียดก่อนกรองคัดขนาดให้มีขนาดเล็กกว่า 100 ไมโครเมตร ผสมแคลเซียมออกไซด์ในปริมาณต่าง ๆ ตามตาราง ทั้งนี้การผสมได้ใช้สารละลายโซเดียมซิลิเกตเป็นตัวประสานในปริมาณคงที่ 20 มิลลิลิตร

ตารางที่ 1 ปริมาณร้อยละแคลเซียมออกไซด์ต่อแก้วผสมสารละลายโซเดียมซิลิเกต

ร้อยละโดยมวล	
CaO	Glass
30	70
50	50
70	30

ผสมสารตามอัตราส่วนดังตาราง และบดให้เป็นเนื้อเดียวกัน บรรจุใส่ภาตหลุมรูปทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 4 มิลลิลิตร ตั้งทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในกระบวนการก่อนการเผาได้ทดสอบ อิทธิพลของการเคลือบเม็ดตัวเร่งที่เตรียมได้ด้วยผงแคลเซียมออกไซด์ ทั้งนี้ศึกษาโดยการเตรียมเม็ดที่ได้เผาในครุชีเบลที่มีผงแคลเซียมออกไซด์อยู่ (กรณีสภาวะการเคลือบผิวเม็ด CaO-Coat) และฝังกลบเม็ดด้วยแคลเซียมออกไซด์ ในขณะที่อีกกรณีได้เผาเม็ดตัวเร่งที่เตรียมได้ในครุชีเบลที่ไม่มีแคลเซียมออกไซด์ (กรณีสภาวะไม่เคลือบผิวเม็ด CaO-Coat)

แล้วจึงนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เช่นเดียวกัน ทำให้เย็นที่อุณหภูมิห้อง ศึกษาสมบัติทางกายภาพและประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาไปโอดีเซล ทั้งนี้ในการศึกษาสภาวะการหลอมเหลวของแก้วได้ทดสอบการขึ้นรูปแก้ว โดยอาศัยอุณหภูมิ 300, 500 และ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และติดตามลักษณะทางกายภาพของแก้วที่เตรียมได้

2.2 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยรูปแบบเม็ดโดยใช้แก้วเป็นตัวรองรับ

นำเปลือกหอยมาล้างทำความสะอาด แล้วนำไปต้มในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้นร้อยละ 10 เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดกากโปรตีนบนผิวของเปลือกหอยที่ปนเปื้อนออก ซึ่งกระบวนการดังกล่าวสอดคล้องกับงานวิจัย [13] หลังจากนั้นนำไปล้างด้วยน้ำสะอาดอีกครั้ง ตากแดดและอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำไปเปลือกหอยที่แห้งมาบดหยาบ ๆ แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง ก่อนทำให้เย็นและบด กรองผ่านตะแกรงขนาด 100 ไมโครเมตร แล้วจึงเก็บตัวอย่างผงเปลือกหอยที่เผาไว้ในเครื่องดูดความชื้น

สารดังกล่าวได้ถูกผสมและเตรียมขึ้นรูปเช่นเดียวกับกระบวนการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์รูปแบบเม็ดโดยใช้แก้วเป็นตัวรองรับ ทั้งนี้การศึกษาได้ทดสอบเปรียบเทียบอิทธิพลของการเคลือบผิวเม็ดที่เตรียมได้ด้วยผงหอยแปรรูปเผาอบ (shell-coat) และกรณีที่ไม่เคลือบผิว (shell-not-coat)

2.3 การศึกษากระบวนการทรานเอสเตอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ขึ้นรูปเป็นเม็ด

เตรียมน้ำมันปาล์ม 30 กรัม อุ่นให้มีอุณหภูมิเป็น 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ชั่งตัวเร่ง

ปฏิกิริยาอัดเม็ด ในปริมาณร้อยละ 9 โดยน้ำหนักของน้ำมันที่ใช้ และเติมน้ำมันที่อุ่นแล้ว ลงในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร ตามด้วยเมทานอล 90 กรัม รีฟลักซ์เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เมื่อครบตามเวลาที่กำหนด กรองตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากน้ำมันแยกเมทานอลที่เหลือออกด้วยการกลั่นระบบสุญญากาศ และปั่นเหวี่ยงเพื่อแยกน้ำมันไปโอดีเซลออกจากกลีเซอรอล เก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ได้เพื่อนำไปหาร้อยละของการเปลี่ยนแปลงไปเป็นน้ำมันไปโอดีเซล โดยเทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโคปี ($^1\text{H-NMR}$) [14]

2.4 การศึกษากระบวนการทรานเอสเตอร์ริฟิเคชันโดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยอัดเม็ดใช้ซ้ำ (reuse)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ดที่เตรียมที่ผ่านการใช้ในกระบวนการทรานเอสเตอร์ริฟิเคชันแล้ว มาล้างด้วยเมทานอลและเอทเธน อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วจึงนำไปเร่งปฏิกิริยาเช่นเดียวกับสภาวะเดิม ก่อนนำมาล้างและทดสอบซ้ำเช่นเดิมเป็นจำนวน 5 รอบ เพื่อศึกษาเปรียบเทียบประสิทธิภาพที่ลดลงตามรอบการใช้งานของตัวเร่งชนิดเม็ด

3. ผลการวิจัยและวิจารณ์

การศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้แก้วเป็นตัวประสานให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถคงรูปอยู่ได้เมื่อนำแก้วและแคลเซียมออกไซด์มาผสมกันที่อัตราส่วนต่าง ๆ แก้วสามารถยึดติดกับแคลเซียมออกไซด์เป็นเม็ด ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงรูปที่ 1

นำศึกษาลักษณะกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดอิเล็กทรอนิกส์แสดงลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาของแก้วซึ่งแก้วจะหลอมเป็นเนื้อเดียวกันที่อุณหภูมิมากกว่า 700 องศาเซลเซียส แสดงได้ดังรูปที่

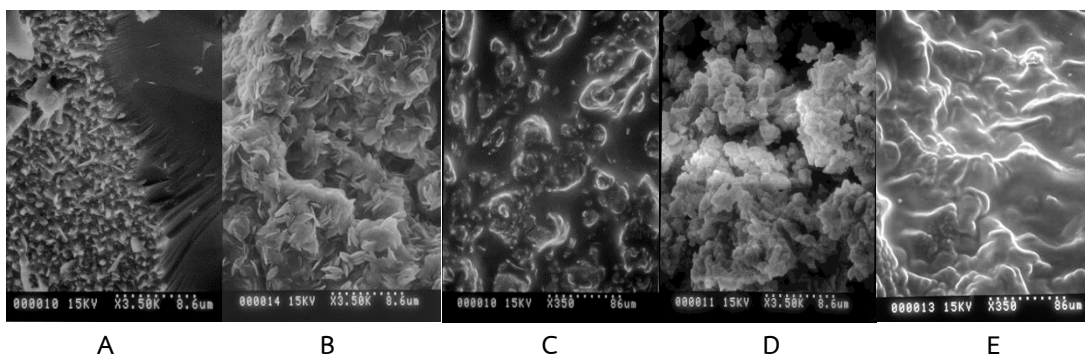


รูปที่ 1 ลักษณะตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์แบบเม็ด

2A จึงได้ศึกษาการอัดเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและเผาที่อุณหภูมิ 700 และ 900 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสพบว่าลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยามีลักษณะเป็นเข็มไม่

เป็นเนื้อเดียวกันดังลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสดังนั้นจึงใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่เผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส สำหรับการเร่งปฏิกิริยาการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล

เมื่อศึกษาอัตราส่วนของแก้วผสมกับแคลเซียมออกไซด์ พบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงไปเป็นไบโอดีเซล เมื่อนำแก้วและแคลเซียมออกไซด์มาผสมกันอัตราส่วน 30:70 ซึ่งสามารถเร่งได้ดีที่สุด โดยที่แก้วผสมแคลเซียมออกไซด์ที่เคลือบด้วยแคลเซียมออกไซด์จะให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงไปเป็นไบโอดีเซล 94.50 ± 0.82 % มากกว่าแก้วผสมกับแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่เคลือบ ซึ่งสามารถแสดงดังตารางที่ 2



รูปที่ 2 กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดอิเล็กตรอนแสดง (A) ลักษณะพื้นผิวแก้วที่เผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (B) ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์อัดเม็ดที่เผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส และ (C) เผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส (D) ตัวเร่งปฏิกิริยาอัดเม็ดแคลเซียมออกไซด์เคลือบด้วยแคลเซียมออกไซด์ 70 เปอร์เซ็นต์ ก่อนนำไปใช้ทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน และ (E) หลังนำไปใช้ทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน

ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยรูปแบบเม็ดที่ได้จากเครื่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดอิเล็กตรอน (SEM-EDX) เมื่อนำแก้วผสมกับเปลือกหอยโดยใส่โซเดียมซิลิเกตและเคลือบด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาหอยแมลงภู่ (CaO) ยืนยันได้ว่าบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยามีหอยแมลงภู่ อยู่จริงเมื่อทดสอบ

สามจุดบนตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่ามีธาตุสองชนิด คือ แคลเซียม (Ca) และออกซิเจน (O) ซึ่งก็คือแคลเซียมออกไซด์

ส่วนผิวด้านในของตัวเร่งปฏิกิริยา ทดสอบ 3 จุด บนพื้นผิวด้านใน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเนื้อเดียวกัน (homogenous) ซึ่งเป็นเช่นนี้เกิดจากการบด

ตารางที่ 2 ผลการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของตังเร่งปฏิกิริยาแก้วผสมแคลเซียมออกไซด์ที่อัตราส่วนต่าง ๆ

อัตราส่วนของแคลเซียมออกไซด์	ร้อยละเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซล		
	ไม่เคลือบ		เคลือบ
	700 °C	900 °C	900 °C
30	47.40±1.66	52.12±0.30	84.00±1.06
50	84.00±9.23	57.89±0.03	89.35±0.83
70	85.00±9.54	58.54±1.02	94.50±0.82

ผสมที่เข้ากันเป็นอย่างดี เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Pongwan [15] พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไม่เป็นเนื้อเดียวกันและเมื่อคำนวณสัดส่วนระหว่างแคลเซียม

(Ca) และออกซิเจน (O) พบว่ามีอัตราส่วนใกล้เคียงกันกับตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอย (ตารางที่ 3)

การศึกษาอัตราส่วนของแก้วผสมกับแคลเซียมออกไซด์ พบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงไปเป็นไบโอดีเซล เมื่อนำแก้วและแคลเซียมออกไซด์มาผสมกันอัตราส่วน 30:70 ซึ่งสามารถเร่งได้ดีที่สุด ดังนั้นจึงนำอัตราส่วนดังกล่าวมาใช้กับเปลือกหอยอัดเม็ด โดยใช้หอยแครง หอยแมลงภู่ และหอยลาย พบว่าหอยทั้ง 3 ชนิด สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ เมื่อผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง โดยหอยแมลงภู่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุด 83.61 เปอร์เซ็นต์ ดังตารางที่ 4

ตารางที่ 3 ธาตุที่ได้จากเครื่องด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดอิเล็กตรอน (SEM-EDX) แสดงธาตุที่อยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาหอยรูปแบบเม็ดด้านในและผิวด้านนอกเปรียบเทียบกับงานวิจัยของ Pongwan [15]

ธาตุ	ร้อยละโดยน้ำหนัก					
	แก้ว	ผิวด้านในตัวเร่งปฏิกิริยาเม็ดหอยแมลงภู่	ผิวด้านนอกปฏิกิริยาเม็ดหอยแมลงภู่	หอยแมลงภู่เผาที่ 900	ผิวด้านใน CaO + CaCO ₃ [15]	
					1	2
ออกซิเจน	49.98	49.71	56.56	64.14	44.20	36.52
โซเดียม	9.99	8.61	-	-	7.50	6.19
แมกนีเซียม	1.66	2.18	-	-	1.18	-
อะลูมิเนียม	0.73	-	-	-	0.67	-
ซิลิกอน	32.47	10.20	-	-	25.10	18.39
แคลเซียม	5.17	29.29	43.43	35.86	32.09	23.09

ทั้งนี้ในงานวิจัยนี้ได้ติดตามการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ซ้ำ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถใช้ซ้ำได้ 3 ครั้ง โดยจะให้ร้อยละปฏิกิริยา 87.00 และ 82.33 ของ CaO-coat และ shell-coat ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 5 ซึ่งในการใช้ซ้ำครั้งที่ 4 ให้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงไปเป็นไบโอดีเซลลดลง ที่เป็นเช่นนี้

เพราะว่าแคลเซียมออกไซด์ที่เคลือบอยู่ที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัดเม็ดได้หลุดออกมาในขณะที่ทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริเคชัน สอดคล้องกับร้อยละการเปลี่ยนแปลงไปเป็นไบโอดีเซลของแก้วผสมแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ได้เคลือบด้วยแคลเซียมออกไซด์ คือ 58 % ดังตารางที่ 5 และสามารถยืนยันได้โดยการวิเคราะห์

กล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราดอิเล็กตรอน แสดง พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่อยู่บน
ลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ที่นำไปใช้ทำ พื้นผิวหลุดออกจึงทำให้เร่งปฏิกิริยาได้ลดลงอย่างเห็น
ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันแล้วพบว่าลักษณะ ได้ชัดแสดงดังรูปที่ 2E

ตารางที่ 4 ลักษณะของพื้นผิวและร้อยละการเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาอัดเม็ดชนิดต่าง ๆ

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ลักษณะพื้นผิว	ร้อยละเปลี่ยนไป เป็นไบโอดีเซล
แก้ว	มีลักษณะเป็นผลึกแหลมคล้ายเข็ม	0
แก้วผสมแคลเซียมออกไซด์ 70 %	มีลักษณะเป็นผลึกแคลเซียมออกไซด์ เกาะกันอยู่บนพื้นผิวของเม็ด	58.00±0.50
แก้วผสมแคลเซียมออกไซด์ 70 % เคลือบ แคลเซียมออกไซด์	มีลักษณะเป็นผลึกแคลเซียมออกไซด์ เกาะกันอยู่บนพื้นผิวของเม็ด	94.50±0.69
แก้วผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยแครง 70 % เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยแครง	มีลักษณะเป็นผลึกแคลเซียมออกไซด์ เกาะกันอยู่บนพื้นผิวของเม็ด	86.06±0.70
แก้วผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยแมลงภู่ 70 % เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยแมลงภู่	มีลักษณะเป็นผลึกแคลเซียมออกไซด์ เกาะกันอยู่บนพื้นผิวของเม็ด	92.15±0.71
แก้วผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยลาย 70 % เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยลาย	มีลักษณะเป็นผลึกแคลเซียมออกไซด์ เกาะกันอยู่บนพื้นผิวของเม็ด	81.57±0.28

ตารางที่ 5 ผลการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาแก้วผสมแคลเซียมออกไซด์ 70 %
เคลือบแคลเซียมออกไซด์และตัวเร่งปฏิกิริยาแก้วผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยแมลงภู่ 70 %
เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยแมลงภู่

ตัวเร่งปฏิกิริยา	ร้อยละเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซล (ซ้ำ)				
	1	2	3	4	5
แก้วผสมแคลเซียมออกไซด์ 70 % เคลือบแคลเซียมออกไซด์	94.50±0.69	92.43±0.07	87.00±0.03	56.08±0.34	16.00±0.03
แก้วผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือก หอยแมลงภู่ 70 % เคลือบตัวเร่ง ปฏิกิริยาเปลือกหอยแมลงภู่	92.15±0.71	89.58±0.38	82.33±0.24	48.88±0.03	15.33±0.16

ตารางที่ 6 แสดงผลการทำปฏิกิริยาทรานเอส- เปลือกหอยแมลงภู่ 70 % เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยา
เทอร์ริฟิเคชันตัวเร่งปฏิกิริยาแก้วผสมตัวเร่งปฏิกิริยา เปลือกหอยแมลงภู่กับน้ำมันชนิดอื่นๆพบว่าสามารถ

เร่งปฏิกิริยาได้เช่นเดียวกับน้ำมันปาล์ม โดยสามารถเร่งได้มากกว่า 80 %

แต่จะเห็นได้ว่าน้ำมันที่ให้อยู่ระหว่างการเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลดีที่สุด คือ น้ำมันถั่วเหลือง ซึ่งมีค่าเท่ากับ 83.61 ± 0.14 % ส่วนน้ำมันอื่นจะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนไปเป็นไบโอดีเซลที่น้อยลง ทั้งนี้อาจเนื่องจากในน้ำมันอื่นมีองค์ประกอบของกรดไขมันอิสระอยู่มาก ทำให้ในระหว่างที่เกิดปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชัน เพื่อเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเตอร์นั้น เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงขึ้นกลายเป็นสบู่ ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์เป็นไบโอดีเซลที่น้อยลง

การศึกษาสมบัติต่าง ๆ ของน้ำมันไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งแก๊วผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยแมลงภู่ 70 % เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยแมลงภู่ โดยเทียบกับ

มาตรฐานของ ASTM ทดสอบความหนาแน่น จุดไหลเท จุดขุ่นตัว ความหนืดและจุดวาบไฟ แสดงดังตารางที่ 7

ตารางที่ 6 ผลการทำปฏิกิริยาทรานเอสเตอริฟิเคชันตัวเร่งปฏิกิริยาแก๊วผสมตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยแมลงภู่ 70 % เคลือบตัวเร่งปฏิกิริยาเปลือกหอยแมลงภู่กับน้ำมันชนิดอื่น ๆ ตัวเร่งปฏิกิริยา 9 % wt อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง

น้ำมันชนิดต่าง	ร้อยละการเปลี่ยนไปเป็นน้ำมันไบโอดีเซล
ถั่วเหลือง	83.61 ± 0.14
มะพร้าว	83.11 ± 0.61
น้ำมันมะกอก	83.21 ± 0.06

ตารางที่ 7 สมบัติต่าง ๆ ของไบโอดีเซลที่ได้จากผลิต

สมบัติ	มาตรฐาน	ค่ามาตรฐาน	ผลการวิเคราะห์
ความหนาแน่น (Kg/m^3)	ASTM D11298	860-900	872
จุดไหลเท ($^{\circ}\text{C}$)	ASTM D97	-15-6	-4
จุดขุ่นตัว ($^{\circ}\text{C}$)	ASTM D2500	-3-12	8
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40°C	ASTM D445	3.5-5.0	4.48
จุดวาบไฟ ($^{\circ}\text{C}$)	ASTM D93	>120	137

จากตารางข้างต้น พบว่าได้ความหนาแน่น 872 Kg/m^3 จุดไหลเท -3 องศาเซลเซียส จุดขุ่นตัว 8 องศาเซลเซียส ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40°C 4.48 cSt และจุดวาบไฟ 137 องศาเซลเซียส ซึ่งสมบัติต่าง ๆ เหล่านี้ผ่านตามเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซลของ ASTM

อย่างไรก็ตาม การอัดเม็ดของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และเปลือกหอยนั้น เพื่อให้สามารถแยกน้ำมันออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้น เพื่อลดปัญหาการปนเปื้อนสิ่งเจือปนที่ผสมในน้ำมัน หากมี

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นผงผสมอยู่ในน้ำมันไบโอดีเซลขณะแยกก็จะทำให้น้ำมันที่นำมาใช้กับเครื่องยนต์ มีผลทำให้เครื่องยนต์นั้นเสื่อมเร็วขึ้น [16] จึงสรุปได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้นนี้สามารถแยกออกจากน้ำมันได้ง่ายและยังสามารถเร่งปฏิกิริยาได้อีกด้วย

4. สรุป

การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาวีวพันธ์เพื่อให้สะดวกในการกรองแยก สามารถสังเคราะห์ได้จาก

แคลเซียมออกไซด์ และผงเปลือกหอยที่ผ่านกระบวนการขึ้นรูปที่เหมาะสมที่สุด เพื่อให้ได้เม็ดที่มีความคงทนและนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง เตรียมโดยผสมแคลเซียมออกไซด์ (หรือผงหอยแปรรูป) และแก้วในสัดส่วน 70 ต่อ 30 โดยใช้สารละลายโซเดียมซิลิเกตเป็นตัวประสาน และเผาในสภาวะเผากลบด้วยผงแคลเซียมออกไซด์ ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และเมื่อนำมาเร่งปฏิกิริยา พบว่าให้ร้อยละการเปลี่ยนไปเป็นน้ำมันถึง 94.50 สำหรับแคลเซียมออกไซด์ที่ซื้อมาในเชิงพาณิชย์และร้อยละการเปลี่ยนไปเป็นน้ำมันถึง 92.15 สำหรับการใช้เปลือกหอยแมลงภู่ ตัวเร่งวิวิธพันธ์ที่เตรียมได้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ 3 ครั้ง และให้ผลใกล้เคียงกับการณีแรกเมื่อผ่านการล้างและปรับสภาพด้วยเมทานอล

5. กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ ผู้สนับสนุนทุนวิจัยจาก กองทุนเพื่อส่งเสริมการอนุรักษ์พลังงาน ทุนสนับสนุนการวิจัย ม.ธ. และภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ที่ให้ความช่วยเหลือเพื่อให้งานวิจัยนี้เสร็จสมบูรณ์ รวมทั้งศูนย์เครื่องมือรวม คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์

6. รายการอ้างอิง

- [1] Mohammadshirazi, A., Akram, A., Rafiee, S. and Kalhor, E.B., 2014, Energy and cost analyses of biodiesel production from waste cooking oil, *Renew Sust. Energ. Rev.* 32: 44-49.
- [2] Rashid, W.N.W.A., Uemura, Y., Kusakabe, K., Osman, N.B. and Abdullah, B., 2014, Synthesis of biodiesel from palm oil in capillary millichannel reactor: Effect of temperature, methanol to oil molar ratio, and KOH concentration on fame yield, *Procedia Chem.* 9: 165-171.
- [3] Yun, H., Wang, M. and Tan, T., 2013, Process simulation and energy optimization of the enzyme-catalyzed biodiesel production, *Energy* 54: 84-96.
- [4] Mucino, G.G., Romero, R., Ramirez, A., Martinez, S.L., Baeza-Jimenez, R. and Natividad, R., 2014, Biodiesel production from used cooking oil and sea sand as heterogeneous catalyst, *Fuel* 138: 143-148.
- [5] Wei, Z., Xu, C. and Li, B., 2009, Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel roduction, *Bioresour. Technol.* 100: 2883-2885.
- [6] Wijaya, S., Ondra, W., Nani, I. and Suryadi, I., 2013, Waste capiz (*Amusium cristum*) shell as a new heterogeneous catalyst for biodiesel production, *Renew Energ.* 50: 795-799.
- [7] Feng, Y., Zhang, A., Li, J. and He, B., 2011, A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heteroge-neous catalyst, *Bioresour. Technol.* 102: 3607-3609.
- [8] Kanzn, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S. and Hidaka, J., 2008, Calciumoxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean and its application to biodiesel, *Fuel* 87: 2798-

- 2806.
- [9] 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.
- [10] Siwaporn, M., Chutima, O., Vararut, W., Christopher, B.S., Suwilai, C., Pradudnet, K. and Supakorn, B., 2013, Transesterification of soybean oil using bovine bone waste as new catalyst, *Bioresour. Technol.* 143: 686-690.
- [11] Nakatani, N., Takamori, H., Takeda, K., and Sakugawa, H., 2009, Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst, *Bioresour. Technol.* 100: 1510-1513.
- [12] Yoosuk, B., Krasae, P., Puttasawat, B., Udomsap, P., Viriya-empikul, N. and Faungnawakij, K., 2010, Magnesia modified with strontium as a solid base catalyst for transesterification of palm olein, *Can. J. Chem. Eng.* 162: 58-66.
- [13] Baig, A. and Ng, F.T.T., 2010, A single-step solid acid-catalyzed process for the production of biodiesel from high free fatty acid feedstocks, *Energ. Fuel* 24: 4712-4720.
- [14] Roschat, W., Kacha, M., Yoosuk, B., Sudyoadsuk, T. and Promarak, V., 2012, Biodiesel production based on heterogeneous process catalyzed by solid waste coral fragment, *Fuel* 98: 194-202.
- [15] Pongwan, P., 2011, Fabrication and characterization of heterogeneous catalyst calcium oxide supported on high porosity silica for biodiesel production process, M.Sc. thesis, Ubon Ratchathani University, Ubon Ratchathani.
- [16] Umdu, E.S., Tuncer, M. and Seker, E., 2009, Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al_2O_3 supported CaO and MgO catalysts, *Bioresour. Technol.* 100: 2828-2831.