

## อิทธิพลของกรดไขมันอิสระ ต่อการผลิตไบโอดีเซล

### Effect of free fatty acids on Biodiesel Production

สุภกร บุญยืน สมลักษณ์ เรื่องสุภทินฤภาพ จิรดา สิงขรรัตน์ และนภัทร ทวีกาญจน์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี

มหาวิทยาลัย ธรรมศาสตร์ ศูนย์รังสิต อ.คลองหลวง จ.ปทุมธานี 12121

#### บทคัดย่อ

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาระหว่าง น้ำมันและแอลกอฮอล์โดยมีเบส โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาดังกล่าวเป็นปฏิกิริยาที่ใช้ในการเตรียมไบโอดีเซลจาก น้ำมันปาล์ม น้ำมันไก่ ไขมันวัว และ น้ำมันใช้แล้ว แต่ในบางกรณีที่มีน้ำมันตัวอย่างที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระในปริมาณมาก ปฏิกิริยาดังกล่าว ไม่สามารถเปลี่ยนกรดไขมันอิสระที่มีให้เป็นไบโอดีเซลได้ ดังนั้นในงานวิจัยนี้สนใจศึกษาการเตรียมไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สองขั้นตอน ในขั้นตอนแรก กรดไขมันอิสระที่ปนอยู่ จะถูกทำให้เกิดปฏิกิริยา เอสเทอร์ฟิเคชัน กับเมธานอล โดยใช้ตัวเร่งชนิดเนื้อเดียวคือ กรด ซัลฟิวริก 5% โดยน้ำหนัก ในขั้นตอนที่สอง ไตรกรีเซอไรด์ที่เหลือจากขั้นตอนแรกจะทำให้เกิดเป็นไบโอดีเซลโดยทำปฏิกิริยา ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับ เมธานอลเมธานอลที่ใช้ตัวเร่งคือเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 3% โดยน้ำหนัก ซึ่งในขั้นตอนดังกล่าวให้ผลผลิตการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซล มากกว่า 98 % สำหรับทุกกรณีน้ำมันตัวอย่าง น้ำมันที่ผ่านการเตรียมจากการใช้ตัวเร่งทั้งสองขั้นตอนนี้ให้ผลทางกายภาพและทางเคมีใกล้เคียงกับกรณีที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงอย่างเดียว แต่ผลผลิตที่ได้จะมากกว่า ในงานวิจัยนี้ยังสนใจศึกษาการนำสถานะดังกล่าวไปใช้กับน้ำมันต่าง ๆ ทั้งที่ได้จากพืชและไขมันสัตว์ โดยพบว่าน้ำมันใช้แล้ว น้ำมันไก่ และไขมันวัว ให้ผลผลิตที่มากกว่าวิธีเดิม ๆ อย่างเห็นได้ชัด สรุปได้ว่าการศึกษาการผลิตไบโอดีเซล จากปฏิกิริยาที่ใช้ตัวเร่ง 2 ขั้นตอน เหมาะสมที่จะนำไปใช้กับน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระปนเปื้อนได้ดี

**คำสำคัญ:** ไบโอดีเซล ตัวเร่งปฏิกิริยาสองขั้นตอน กรดไขมันอิสระ

#### Abstract

Transesterification has been known as the conventional preparation process for biodiesel from vegetable oil and alcohol, where KOH is used as an alkali catalyst. Some feedstock (chicken oil, beef fat and palm oil) and used oil contain a large amount of free fatty acid, which would inhibit the transesterification process. In this present work, a two-step catalyzed process has been examined and adopted to prepare methyl

ester from acidic feedstock sample. Firstly, the free fatty acids were esterified with methanol using sulfuric acid 5 wt%. Secondly, the triglyceride left over from first step was then transesterified with methanol in the presence of potassium hydroxide 3 wt%, which gave more than 98 % yield for all samples. The methyl ester prepared from two-step process showed similar physical and chemical properties as found in the conventional palm-methyl ester but the yield is higher. This two-step process was also applied for various feedstock as vegetable oil or animal fat, where, the used vegetable oil, chicken fat and beef fat significantly showed the higher yield. This result shows that the two-step catalyzed process is suitable for the feedstock that contain high amount of free fatty acids.

**Keywords:** Biodiesel, Two-step catalyst, free fatty acids.

## 1. บทนำ

นโยบายด้านพลังงานเป็นนโยบายหลักของทุกประเทศในสถานะการณ์ ปัจจุบันทั่วโลกได้ประสบปัญหาวิกฤติน้ำมันราคาสูงขึ้น ทั้งนี้เพราะแหล่งเชื้อเพลิงฟอสซิลมีปริมาณจำกัด และแต่ละประเทศมีปริมาณความต้องการบริโภคน้ำมันสูงขึ้น การศึกษาวิจัย และพัฒนาหาแหล่งพลังงานทดแทนจึงมีความจำเป็นอย่างเร่งด่วน มีรายงานว่า แหล่งพลังงานทดแทนที่มีศักยภาพสูงเช่น พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานน้ำ พลังงานลม และ พลังงานที่ได้จากน้ำมันไบโอดีเซล [1]

น้ำมันไบโอดีเซลมีสมบัติคล้ายคลึงกับน้ำมันเชื้อเพลิงฟอสซิลมากที่สุด และขั้นตอนการเตรียมสามารถเกิดได้จากขบวนการทางเคมี ที่ไม่ยากนักระหว่าง น้ำมันจากพืชหรือไขมันจากสัตว์ หรือแม้แต่น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้ว กับแอลกอฮอล์แล้วจะให้ผลผลิตเป็น น้ำมันไบโอดีเซล(เมทิลเอสเทอร์) และ กรีเซอร์อล สำหรับน้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วเมื่อต้องการนำมาผลิตเป็นไบโอดีเซลสามารถทำได้ แต่จะให้ร้อยละผลผลิตต่ำมาก โดยมีรายงานว่า เนื่องจากความร้อนและน้ำที่มีอยู่ในอาหาร ปะปนอยู่

ในน้ำมันต่าง ๆ เป็นสาเหตุทำให้เกิดกรดไขมันอิสระในปริมาณสูงได้ และกรดดังกล่าวจะทำหน้าที่ยับยั้งการเปลี่ยนของไตรกรีเซอไรด์ เป็น ไบโอดีเซล นอกจากนี้ปริมาณน้ำที่ปนอยู่ในไบโอดีเซลที่ได้ ยังเป็นสาเหตุทำให้เกิดสนิมซึ่งยากต่อการสกัดแยกก่อนนำไปใช้

อย่างไรก็ตามการพัฒนาการเตรียมไบโอดีเซลจากน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระปนอยู่มากสามารถกระทำได้โดยการเตรียมไบโอดีเซลผ่านขบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อเปลี่ยนกรดไขมันอิสระให้เป็น ไบโอดีเซลในลำดับแรก แล้วจึงนำส่วนที่เหลือไปทำปฏิกิริยา ทรานเอสเทอร์ฟิเคชันต่อ เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาจะทำให้ทั้งกรดไขมันอิสระ และ ไตรกรีเซอไรด์ ที่มีอยู่ในน้ำมันถูกเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้หมด อันจะทำให้ปริมาณผลผลิตและประสิทธิภาพการเกิดไบโอดีเซลมีประสิทธิภาพดีขึ้น การคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยา สภาพการเตรียมเหล่านี้ต่างเป็นปัจจัยที่ต้องคำนึงถึงในขั้นตอนการเตรียม และเพื่อให้ได้สภาวะที่เหมาะสมที่สุด และสามารถนำไปใช้ได้กับทุกตัวอย่าง จึงเป็นงานวิจัยที่จำเป็นต้องหาข้อมูลและจากการศึกษาก่อนหน้านี้ [2, 3] พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันที่ดีและใช้ได้กับตัวอย่างน้ำมันต่าง ๆ ได้ดีคือ กรด

ซัลฟิวริก ในปริมาณร้อยละ 5 โดยน้ำหนักและระยะเวลาในการสังเคราะห์ คือ 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 120 °C หลังจากนั้นจึงนำมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ปริมาณร้อยละ 3 โดยน้ำหนักเป็นเวลา 30 นาที ที่อุณหภูมิ 80 °C [3]

ในการศึกษาวิจัยนี้ จะได้รายงานการเตรียมน้ำมันไบโอดีเซลจากน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง ในสภาวะการเตรียมที่ได้กล่าวถึงในข้างต้น และจะเปรียบเทียบผลการเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเทอร์ของน้ำมันที่ได้กับน้ำมันที่ผ่านขบวนการแบบเดิม และจะได้รายงานคุณภาพของน้ำมันที่เตรียมได้

## 2. อุปกรณ์และวิธีการ (Materials and Research Methodology)

น้ำมันที่ใช้ในการศึกษานี้ได้ทดลองใช้น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วเปรียบเทียบกับน้ำมันไก่ ไขมันวัวและน้ำมันปาล์ม โดยในขั้นตอนแรกจะติดตามหาปริมาณกรดไขมัน อิสระที่มีอยู่ในน้ำมัน โดยการไตเตรทน้ำมันแต่ละชนิดด้วยสารละลาย โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ [4] ในโพพานอลและสารละลายฟีนอล์ฟทาลินเป็นอินดิเคเตอร์ สำหรับขั้นตอนการเตรียมไบโอดีเซลจะแบ่งเป็นสอง

ประเภท ประเภทที่หนึ่งคือ การนำน้ำมันแต่ละชนิดมาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยมี เบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แล้วจึงล้างให้สะอาดและติดตามปริมาณการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซล (เมทิลเอสเทอร์) โดยเทคนิค <sup>1</sup>H-NMR Spectroscopy [5] และจะทำการเปรียบเทียบกับอีกประเภทการเตรียม โดยจะนำน้ำมันเริ่มต้นแต่ละชนิดมาทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยมีกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วนำน้ำมันที่เหลือและเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มาทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอีกครั้ง โดยมีด่างโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในสภาวะความร้อนที่ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที แล้วจึงล้างให้สะอาดก่อนนำไปศึกษาสมบัติเปรียบเทียบกับกรณีการเตรียมประเภทก่อน

## 3. ผลการทดลองและวิจารณ์ (Results and Discussion)

ปริมาณร้อยละการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซล (เมทิลเอสเทอร์) ของน้ำมันที่เตรียมได้ทั้งประเภทที่หนึ่ง (ขบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เพียงอย่างเดียว) และ ประเภทที่สอง (ขบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน และ ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน) ได้แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 แสดงปริมาณกรดไขมันอิสระ และเปรียบเทียบร้อยละการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลทั้งสองประเภทสำหรับน้ำมัน ตัวอย่าง 4 ชนิด

ชนิดน้ำมัน เริ่มต้น	ปริมาณกรดไขมันอิสระ (mg KOH/ g oil)	ร้อยละการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซล (%)		
		ประเภทที่หนึ่ง ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	ประเภทที่สอง	
			เอสเทอร์ฟิเคชัน	ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
น้ำมันใช้แล้ว	13.07	78.49	54.00	99.49
น้ำมันไก่	2.17	94.67	37.69	99.23
ไขมันวัว	2.59	94.89	31.27	99.50
น้ำมันปาล์ม	2.28	93.37	41.74	98.54

น้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วมีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงกว่าตัวอย่างอื่น ๆ และทำให้ร้อยละการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลในขั้นตอน ทรานเอสเทอร์ิฟิเคชัน ต่ำกว่าตัวอย่างอื่น ๆ ทั้งนี้เนื่องจากกรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในน้ำมันจะทำปฏิกิริยากับเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และทำให้ปริมาณเบสตัวเร่งที่ใช้สำหรับปฏิกิริยามีปริมาณต่ำลง รวมทั้งทำให้เกิดสบู่และน้ำซึ่งเป็นอุปสรรคในขั้นตอนการทำให้ไขมันไบโอดีเซลบริสุทธิ์ สำหรับน้ำมันที่มีค่ากรดไขมันอิสระในช่วง 2.17 – 2.59 mg KOH/ g Oil จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลในช่วง 93.37 – 94.89 กรณีน้ำมันไก่ ไขมันวัว และ น้ำมันปาล์ม ทั้งนี้เนื่องจากสมบัติทางเคมี และองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันเริ่มต้นแต่ละชนิดมีความแตกต่างกัน [6] ดังแสดงในตารางที่ 2 สำหรับในขั้นตอนการเตรียมน้ำมันไบโอดีเซลแบบสองขั้นตอน โดยขั้นแรกเป็น เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยอาศัยกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และ ตามด้วย ทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันที่มีเบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา จะทำให้ร้อยละการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลในขั้นตอนสุดท้ายมีปริมาณมากขึ้นอย่างชัดเจน (จาก 78.49 เป็น

99.49 % สำหรับน้ำมันใช้แล้ว) ดังแสดงในตารางที่ 1 และ เมื่อเสร็จสิ้นขบวนการพบว่าน้ำมันทุกชนิดจะมีร้อยละของการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลมากกว่า 98 %

สมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลที่เตรียมได้จากตารางที่ 3 พบว่าน้ำมันไบโอดีเซลที่เตรียมได้ทุกชนิดมีสมบัติตามมาตรฐานไบโอดีเซล และน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง สามารถพัฒนาให้มีสมบัติตรงตามมาตรฐานได้โดยอาศัยขบวนการเตรียมแบบสองขั้นตอน สำหรับกรณีน้ำมันวัวมีอุณหภูมิสำหรับจุดไหลเทสูงสอดคล้องกับมีความหนืด ความหนาแน่น และจุดวาบไฟสูง

**ตารางที่ 2** องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันที่ใช้เตรียมไบโอดีเซล

ชนิดน้ำมัน เริ่มต้น	ปริมาณกรด ไขมันอิสระ (mg KOH/ g oil)	ปริมาณกรด ไขมันไม่อิ่มตัว (%) [7]	ปริมาณกรด ไขมันอิ่มตัว (%) [7]
น้ำมันใช้แล้ว	13.07	NA	NA
น้ำมันไก่	2.17	43.1	56.9
ไขมันวัว	2.59	39.0	61.0
น้ำมันปาล์ม	2.28	46.9	53.1

NA = ไม่มีข้อมูล

**ตารางที่ 3** แสดงสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันชนิดต่าง ๆ (เมื่อผ่านการเตรียมแบบสองขั้นตอน)

ชนิดน้ำมัน เริ่มต้น	จุดขุ่นตัว (°C)	จุดไหลเท (°C)	ความหนาแน่น (g/ml)	ความหนืด (cSt)	จุดวาบไฟ (°C)
ASTM	D 2500	D 97	D 1298	D 445	D 93
ค่ามาตรฐาน [8]	-3 ถึง 12	-15 ถึง 10	0.8600-0.9000	3.50 ถึง 5.00	มากกว่า 120
น้ำมันใช้แล้ว	11.5	6.5	0.8772	4.8657	188
น้ำมันไก่	10.0	5.0	0.8789	4.6217	162
ไขมันวัว	14.5	11.5	0.8803	4.9430	180
น้ำมันปาล์ม	14.0	8.0	0.8788	4.8079	174

ทั้งนี้เนื่องจากการมีปริมาณกรดไขมันชนิดอิ่มตัวสูงเป็นองค์ประกอบ และน้ำมันชนิดดังกล่าวอาจจะเกิดการเผาไหม้ได้ยาก และไม่เหมาะที่จะนำมาใช้งานในสภาวะที่มีอุณหภูมิต่ำกว่า 11 องศาเซลเซียส เพราะจะทำให้น้ำมันแข็งตัวในเครื่องยนต์ได้ คุณสมบัติที่แตกต่างของน้ำมัน จากไขมันวัว และน้ำมันชนิดอื่น ๆ ไม่ได้เกิดจากสภาวะการเตรียมที่ต่างกัน แต่หากเกิดจากสมบัติทางเคมีโมเลกุลของน้ำมันเริ่มต้น แต่ถึงอย่างไรก็ตามด้วยสภาวะการเตรียมแบบสองขั้นตอนสามารถเพิ่มผลผลิตของไบโอดีเซลได้

#### 4. สรุปผล (Conclusion)

น้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงจะเป็นอุปสรรคในการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลในขบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน แต่สามารถพัฒนาเพิ่มปริมาณร้อยละการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลได้โดยอาศัยการประกอบกันของขบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน และทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยมีกรดซัลฟิวริก 5% โดยน้ำหนัก และ เบสโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 3% โดยน้ำหนักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตามลำดับ นอกจากนั้นน้ำมันที่ได้ อาจจะมีสมบัติที่แตกต่างกันทั้งนี้เนื่องจากสภาวะองค์ประกอบภายในที่แตกต่างกัน แต่ถึงอย่างไรก็ตามน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากน้ำมันชนิดต่าง ๆ ยังมีสมบัติสอดคล้องเป็นไปตามมาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซล

#### 5. บรรณานุกรม (References)

[1] Syed, A.B., Raja, K.G. and Jebaraj, S., A Review on Biodiesel Production, Combustion, Emissions and Performance,

Renewable and Sustainable Energy Reviews, Vol 13, pp. 1628-1634, 2009.

- [2] Houfang, L., Yingying, L., Hui, Z., Ying, Y., Mingyan, C. and Bin, L., Production of Biodiesel from *Jatropha Curcas* L. Oil, Computers & Chemical Engineering, Vol 33, pp. 1091-1096, 2009.
- [3] Luis, F.B., Gemma, V. and Rosalía, R.M., Optimisation of FAME Production from Waste Cooking Oil for Biodiesel Use, Biomass and Bioenergy, Vol 33, pp. 862-872, 2009.
- [4] Yusuke, A., Kouji, M., Hidetoshi, K. and Keisuke, F., Theoretical Study of the Transesterification of Triglycerides to Biodiesel Fuel, Fuel, Vol. 88, pp. 786-791, 2009.
- [5] สุภกร บุญยืน และ อ้อยใจ ทองเนอ การศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของไบโอดีเซลจากวัตถุดิบต่าง ๆ วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 16 (2) ; น. 1-6, 2551.
- [6] Siti, Z., Chao-Chin, L., Shaik, E.V. and Yi-Hsu, J., A Two- step Acid-catalyzed Process for the Production of Biodiesel form Rice Bran Oil, Bioresource Technology, Vol. 96, pp. 1889-1896, 2005.
- [7] Hanry, J.B. and Shizuko, H., Biodiesel Production from Crude *Jatropha Curuas* L. Seed Oil with a High Content of Free Fatty Acid, Bioresource Technology, Vol. 99, pp. 1716-1721, 2008.
- [8] Ma, F. and Milford, A.H., Biodiesel Production: a Review, Bioresource Technology, Vol. 70, pp. 1-15, 1999.