บทความวิจัย

การพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินสอพอง สำหรับการผลิตไบโอดีเซล

NOVEL DEVELOPMENTS OF WHITE CLAY FILLER CATALYSIS FOR BIODIESEL PRODUCTION

มณีรัตน์ น้ำจันทร์[1*] มนธิญา ยิ้มชื่น[1] ชวิศา ทองคำ[1] ผกามาศ โตชม[1] ธนิตา บุญมี[2]
วิชญสิทธิ์ อินทกุศล[3]

[1*]สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์ นครสวรรค์ 60000

[2]ศูนย์ปฏิบัติการวิทยาศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร พิษณุโลก 65000

[3]ศูนย์วิจัยค้นคว้าและพัฒนายา มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์ ปทุมธานี.12120

Maneerat Namjan[1*], monthiya yimchun[1], chawisa Thongkham[1], phakamat Tochom[1],
Thanita Boonmee[2], Wichayasith Inthakusol[3]

[1*]Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Nakhon Sawan Rajabhat University, Nakhon Sawan, 60000

[2]Science Lab Centre, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, 65000

[3]Drug Discovery and Development Center, Thammasat University, Pathumthani, 12120

[*]E-mail: agoon.namjan@gmail.com

บทคัดย่อ

การศึกษาครั้งนี้ศึกษาประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากดินสอพองสำหรับการผลิตไบโอดีเซล การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ โดยการเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5.5 ชั่วโมง โดยสามารถเปลี่ยนแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นแคลเซียมออกไซด์ได้ร้อยละ 12.5 โดยน้ำหนัก มีค่าความเป็นเบส (Basicity) 2.30 มิลลิโมล/กรัม เมื่อวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD พบแคลเซียมออกไซด์ที่ตำแหน่ง 32.32°, 37.47°, 53.00°, 62.72°, 64.92° และมีความเป็นรูพรุนสูง ในการผลิตไบโอดีเซล ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน %wt. วิเคราะห์ด้วยเทคนิค ^{1}H NMR โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 9 (โดยน้ำหนักน้ำมันปาล์ม) อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล (1: 9) ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

เป็นระยะเวลา 2 ชั่วโมง ได้ไบโอดีเซลสูงสุดมากกว่าร้อยละ 90 สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ถึง 4 ครั้งภายใต้สภาวะเดียวกัน ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดใหม่สำหรับการผลิตไบโอดีเซลด้วยวัสดุที่ประหยัดและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

คำสำคัญ: ไบโอดีเซล ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ดินสอพอง

ABSTRACT

This study was conducted to examine the performance of white clay as catalyst filler for biodiesel production. White clay catalyst prepared with a calcination temperature of 900 °C for 5.5 hr exhibited 12.57 %wt. calcium oxide converted from calcium carbonate and providing strong base of 2.30 mmol/g. Furthermore, calcium oxide was confirmed through characteristic of XRD patterns at 32.32°, 37.47°, 53.00°, 62.72°, 64.92° with a high porosity.

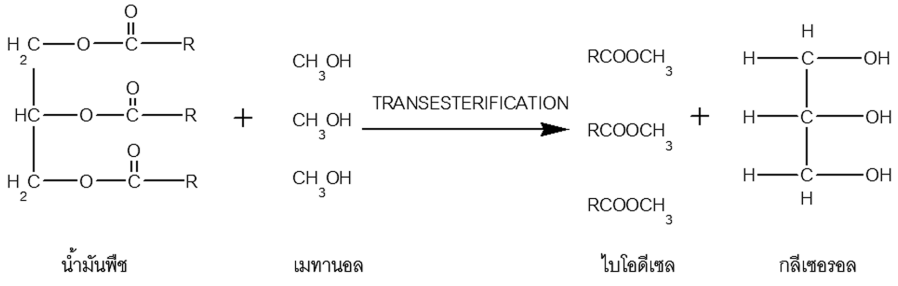
^{1}H nuclear magnetic resonance (^{1}H NMR) showed that palm oil could be readily converted to a biodiesel product through transesterification by using 9 %wt. (by weight of palm oil) calcium oxide catalyst: methanol (1:9) at 65 °C for 2 hr. The maximum biodiesel production more than 80% was obtained and reusable up to 4 times of consecutive runs under the optimum conditions compared with the commercial available. These findings have opened novel catalyst filler for highly biodiesel production with economical and environment-friendly materials.

Keywords: biodiesel, calcium oxide catalyst, White clay

บทนำ

ปัจจุบันไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงหมุนเวียนที่ได้รับความน่าสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจาก ไบโอดีเซลสามารถสังเคราะห์ได้ง่าย ปลอดสารพิษ กับสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้สามารถช่วยลดผลกระทบของราคาน้ำมันดีเซลในปัจจุบัน การพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้มีการศึกษากันอย่างกว้างขวางเช่นชนิดของน้ำมัน ชนิดตัวเร่งปฏิกิริยา ฯลฯ ไบโอดีเซลที่ผลิตจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) ของไตรกลีเซอไรด์ (น้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์) และแอลกอฮอล์ (ใช้เมทานอล) ผลิตภัณฑ์มีที่เรียกว่า เมทิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) และกลีเซอรีนเป็นผลพลอยได้ ดังแสดงรูปที่ 1 การเกิดปฏิกิริยาเกิดขึ้นช้ามาก จำเป็นต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีทั้งชนิดกรดและเบส ในปัจจุบันมีการวิจัยเพื่อพัฒนาตัว

เร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียวกัน (homogeneous catalysts) และตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน (heterogeneous catalysts) การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันเป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเนื้อเดียวกันการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซลเป็นเรื่องยาก เนื่องจากมีสถานะเดียวกัน และสามารถใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวเพียงครั้งเดียว จึงเป็นจุดเริ่มต้นของการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งมีข้อได้เปรียบเรื่องการแยกออกจากไบโอดีเซลและสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ (Marinkovic et al., 2016)



รูปที่ 1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจากไตรกลีเซอไรด์
(Colombo et al., 2017)

ในระยะเวลาที่ผ่านมามีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบไม่เป็นเนื้อเดียวกัน เช่น สารเคมี วัตถุธรรมชาติ เช่น เปลือกไข่ กระดูกสัตว์ หอยชนิดต่าง ๆ และ แร่โดโลไมท์ (Dolomites) ส่วนใหญ่มีองค์ประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) ร้อยละ 80-90 เมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูงจะได้ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ มีการประยุกต์ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล และหลากหลายอุตสาหกรรม การศึกษาวิจัยครั้งนี้มุ่งเน้นการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แคลเซียมออกไซด์จากดินสอพองมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากมีองค์ประกอบของแคลเซียมคาร์บอเนตปริมาณสูง โดยแหล่งที่พบคือ อำเภอตาคลี จังหวัดนครสวรรค์ จึงมีความน่าสนใจในการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ อีกทั้งมีต้นทุนต่ำในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม

วิธีการ

การเตรียมสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากดินสอพอง

นำดินสอพอง มาล้างน้ำให้สะอาด และอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำดินสอพองที่อบแห้งมาบดแล้วนำไปศึกษาอุณหภูมิเผา 700-1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 - 6 ชั่วโมง วิเคราะห์ความเป็นเบสของดินสอพองที่อบและเผา โดยวิธีการ

วิเคราะห์ความเป็นกรด - ด่าง ของดิน (Soil pH) และหาความเข้มข้นของแคลเซียมออกไซด์ในดินสองพองที่อบและผ่านการเผาด้วยวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ (Back titration) ศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ศึกษาโครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (x-ray diffraction (XRD)) ในช่วง 2θ จาก 10° ถึง 130° ขนาด 0.0116° ความเร็วในการสแกน 0.1288° ต่อวินาที วิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว การกระจายขนาดของรูพรุนและปริมาตรรูพรุนทั้งหมด ด้วยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน (The Brunauer, Emmett and Teller (BET)) วิเคราะห์ลักษณะของพื้นผิวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope (SEM))

การผลิตไบโอดีเซล วิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ (FFA) ในน้ำมันปาล์ม ด้วยวิธีมาตรฐาน AOCS Ca5a-40 (Kali et al. 2012)

ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ได้แก่ ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยควบคุมอัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 1:9 อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส และศึกษาปัจจัยอื่นๆ ดังนี้

1. ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา: ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากดินสอพองต่อประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ปริมาณร้อยละ 4-16 โดยน้ำหนักน้ำมัน ระยะเวลา 1 ชั่วโมง

2. เวลาในการทำปฏิกิริยา: ระยะเวลาที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ที่เวลา 0.50 - 4 ชั่วโมง

ขั้นตอนการผลิตไบโอดีเซล

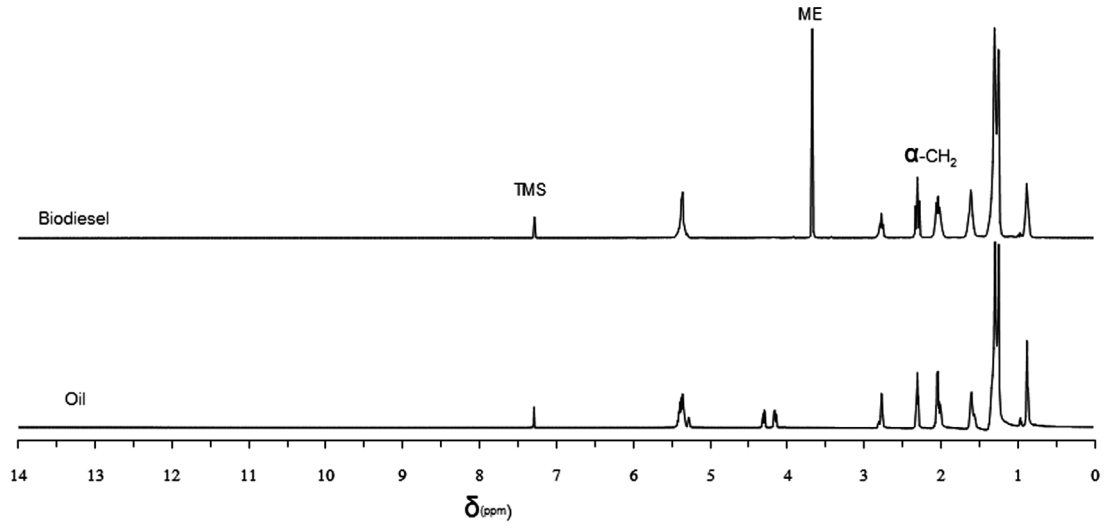
น้ำมันปาล์มในขวดสามคอ ให้ความร้อนถึงอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ปั่นกวนที่ความเร็ว 2500 รอบต่อนาที จากนั้นเติมเมทานอลที่ผสมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ลงไป นำไปรีฟลักซ์ เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซลด้วยการกรองสุญญากาศ ทำการล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำ ตั้งทิ้งไว้จนเกิดการแยกชั้นของไบโอดีเซลและกลีเซอรอล นำไบโอดีเซลที่ได้ไปวิเคราะห์ร้อยละผลการเปลี่ยนแปลงเป็นเมทิลเอสเทอร์

ประสิทธิภาพในการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ปริมาณร้อยละ 9 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลที่อัตราส่วน 1:9 นำไปรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ปั่นกวนที่ความเร็ว 2500 รอบต่อนาที เวลา 2 ชั่วโมง เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซล ล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำ ตั้งทิ้งไว้จนเกิดการแยกชั้นของไบโอดีเซลและกลีเซอรอล นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการกรองสุญญากาศล้างด้วยเมทานอล จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 2 ชั่วโมง นำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ผลิตไบโอดีเซลซ้ำ

การวิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเป็นเมทิลเอสเทอร์ (%Conversion) โดยการคำนวณพื้นที่ใต้พีคโปรตอนของหมู่เมทิลเอสเทอร์ที่ตำแหน่ง 3.6 ppm กับพื้นที่ใต้พีคโปรตอน

ของหมู่เมทิลีน (α - methylene) ที่ตำแหน่ง 2.3 ppm นำมาคำนวณ ดังสมการที่ 1 จะได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเป็น ไบโอดีเซล (Knothe. 2006)



รูปที่ 2 สเปกตร้าไบโอดีเซล ด้วยเทคนิค ^{1}H NMR

$$C_{ME} = 100 \times \frac{2 \times I_{ME}}{3 \times I_{\alpha\text{-}CH_2}} \qquad (1)$$

เมื่อ C_{ME} = ร้อยละการเปลี่ยนแปลงเป็นเมทิลเอสเทอร์
I_{ME} = พื้นที่ใต้พีคโปรตอนของเมทิลเอสเทอร์ (-OCH_3)
$I_{\alpha\text{-}CH_2}$ = พื้นที่ใต้พีคโปรตอนของหมู่เมทิลีน (α-CH_2)
2 = จำนวนโปรตอนของหมู่เมทิลีน (α-CH_2)
3 = จำนวนโปรตอนของหมู่เมทิลเอสเทอร์ (-OCH_3)

ผลการทดลองและวิจารณ์

การวิเคราะห์ผลของอุณหภูมิในการเผาดินสอพองพบว่าการเผาที่อุณหภูมิสูงจะเกิดการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นแคลเซียมออกไซด์ ดังสมการที่ 2 จากตารางที่ 1 พบว่ามีปริมาณแคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 12.24±0.34 (โดยน้ำหนัก) ที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส การเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิในการเผาจะทำให้อนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดเล็กและมีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นทำให้ความเป็นเบสเพิ่มขึ้นเช่นกัน สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค

XRD (Ivana et al., 2017) และเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 1000 องศาเซลเซียส พบว่ามีผลต่อปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ เนื่องจากดินสอพองสามารถทำปฏิกิริยากับคาร์บอนไดออกไซด์และความชื้นจากอากาศเกิดสารประกอบของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีปริมาณแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ลดลง (Zhu et al., 2011).

$$CaCO_3 \rightarrow CaO + O_2 \qquad (2)$$

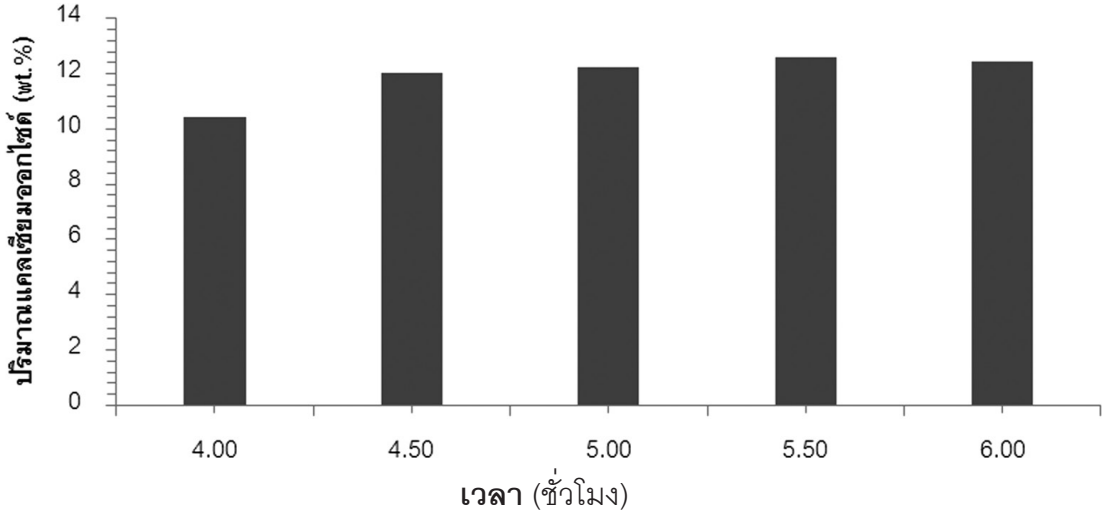
จากรูปที่ 3 แสดงผลของระยะเวลาที่ใช้เผาตัวเร่งปฏิกิริยาจากดินสอพอง พบว่าที่เวลา 5.5 ชั่วโมง ให้ปริมาณแคลเซียมออกไซด์มากที่สุดร้อยละ 12.57 และที่ระยะเวลา 6 ชั่วโมง ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ จะลดลง เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์สามารถเกิดปฏิกิริยาย้อนกลับไปเป็นแคลเซียมคาร์บอเนตได้ (Boonyun et al., 2016) ดังนั้นจึงเลือกที่เวลา 5.5 ชั่วโมง เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 1 ผลของอุณหภูมิในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากดินสอพอง

อุณหภูมิ (°C)	**ปริมาณแคลเซียมออกไซด์** (%wt.)	**ค่าความเป็นเบส** (mmol/g)	pH
ดินสอพอง ไม่ผ่านการเผา	6.03±0.60	1.14	8.29
1100	10.67±0.91	1.95	12.38
1000	12.66±0.33	2.33	12.41
900	12.24±0.34	2.22	12.34
800	9.81±0.56	1.75	12.32
700	8.97±0.11	1.50	12.15

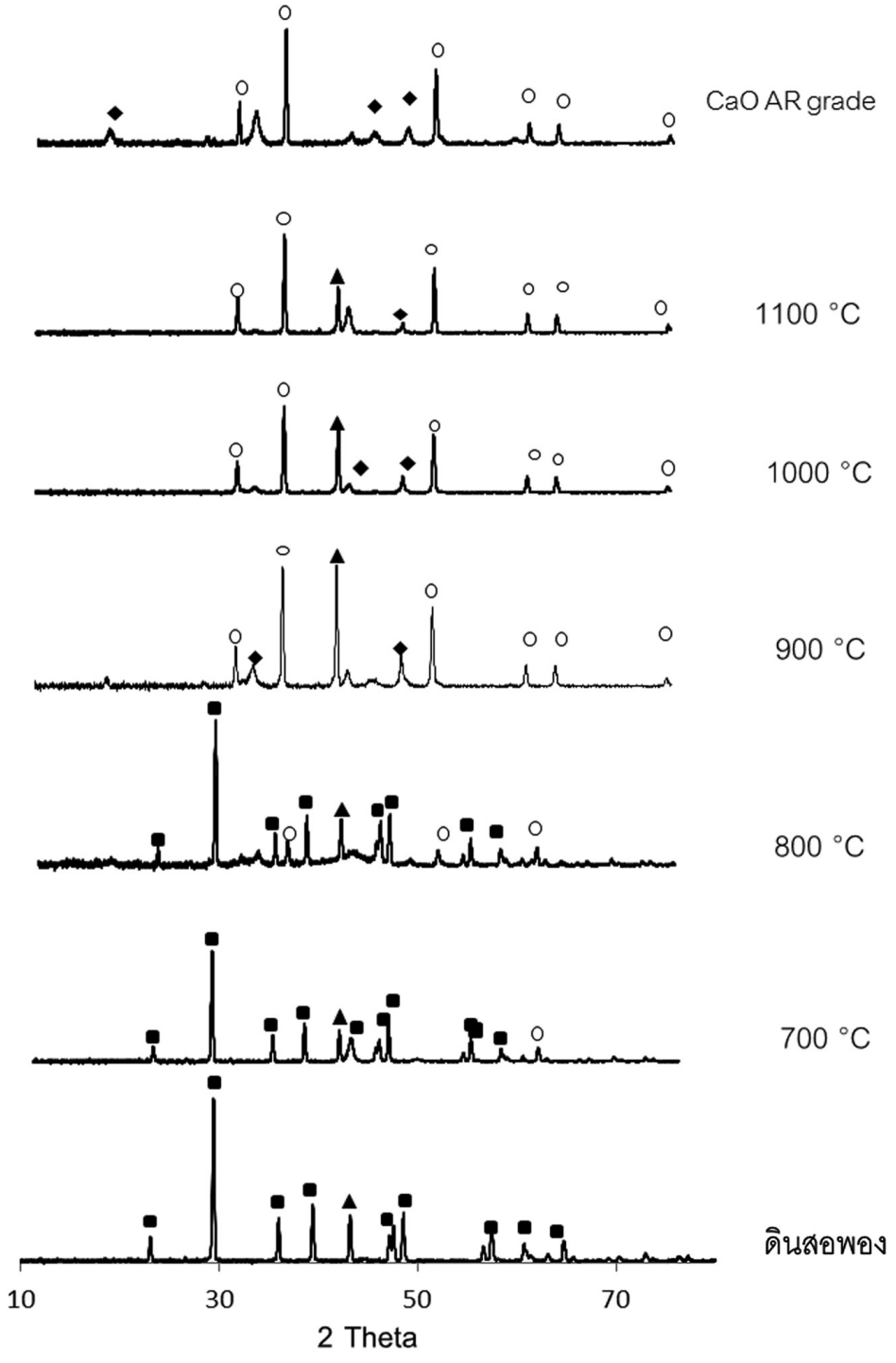
รูปที่ 4 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากดินสอพองด้วยเทคนิค XRD โดยทำการเปรียบเทียบแคลเซียมออกไซด์เกรดวิเคราะห์ ดินสอพองที่ไม่ผ่านการเผา และตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากดินสอพองเผาที่อุณหภูมิ 700 800 900 1000 และ1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าดินสอพองที่ไม่ผ่านการเผามีพีคของแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบหลัก เมื่อเผาดินสอพองที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส แคลเซียมคาร์บอเนตจะเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์ โดยจะพบพีคแคลเซียมออกไซด์ที่ตำแหน่ง 32.32° 37.47° 53.00° 62.72° 64.92° และพีคของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ พบที่

ตำแหน่ง 34.0° 47.1° 50.1° เกิดจากการทำปฏิกิริยากับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์และความชื้นจากอากาศที่อุณหภูมิสูง (Mirghiasi et al., 2016) นอกจากนี้ยังพบพีคของแมกนีเซียมออกไซด์ปะปนอยู่ที่ตำแหน่ง 43.12° เนื่องจากในดินสอพองมีแมกนีเซียมออกไซด์ประกอบอยู่ด้วย (Lani et al., 2017) องค์ประกอบของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากดินสอพองเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พบธาตุ O Ca C Si Al และ Mg ในปริมาณร้อยละ 54.397 40.147 4.13 0.84 0.325 และ 0.415 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ ดังตารางที่ 2 ปริมาณธาตุออกซิเจนและแคลเซียมมีอยู่ปริมาณมาก เนื่องจากเป็นองค์ประกอบหลักของแคลเซียมออกไซด์ ส่วนธาตุ Ca C และ O สามารถเกิดแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมคาร์บอเนต สอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ธาตุอื่น ๆ ที่ปะปนอยู่ในปริมาณเล็กน้อยในองค์ประกอบเหล่านี้มีความน่าสนใจในการศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน



รูปที่ 3 ผลของระยะเวลาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์

วิเคราะห์พื้นที่ผิว ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากดินสอพองเผาที่ 900 °C เท่ากับ 5.7531 m^2/g 0.017786 cm^3/g และ 12.36 nm ตามลำดับมากกว่าแคลเซียมออกไซด์ทางการค้า เกรดวิเคราะห์ ดังตารางที่ 3 มีพื้นที่ผิวและรูพรุนมีขนาดใหญ่ของตัวเร่งปฏิกริยา CaO มีผลทำให้ประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมากขึ้นในการเปรียบเทียบขนาดของรูพรุน ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดใหญ่กว่าขนาดของไตรกลีเซอไรด์ ประมาณ 5.8 nm ดังนั้นโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์สามารถได้เข้าในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ทำให้เกิดการเร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น (Wu et al., 2014)



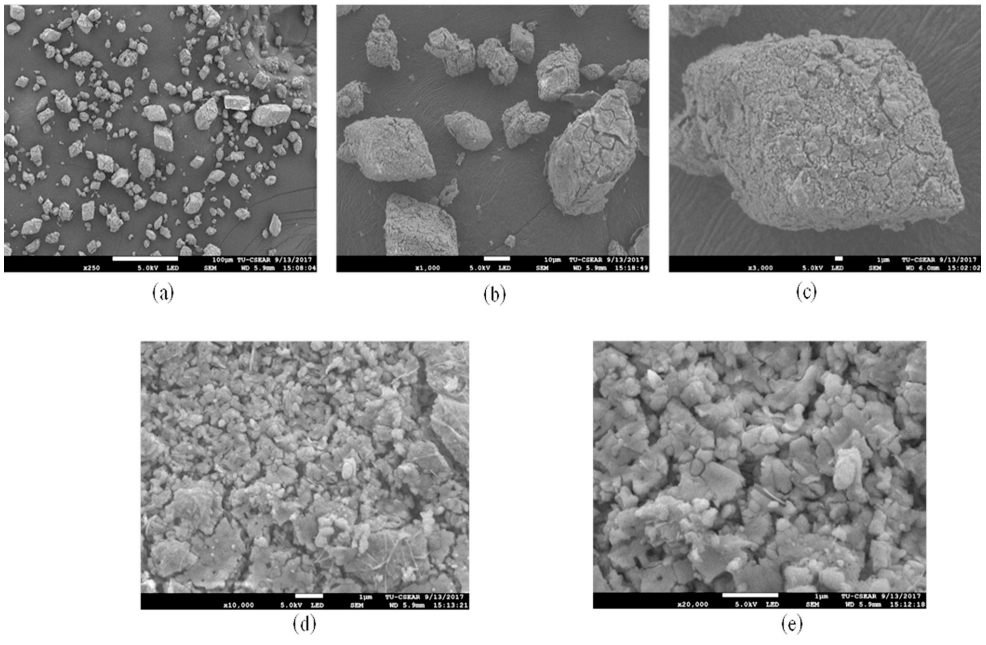
รูปที่ 4 แสดงโครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์
จากดินสอพองด้วยเทคนิค XRD

(■ แคลเซียมคาร์บอเนต, ▲ แมกนีเซียมออกไซด์, ○ แคลเซียมออกไซด์, ◆ แคลเซียมไฮดรอกไซด์)

ตารางที่ 2 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากดินสอพองเผาที่ 900 °C ด้วยเทคนิค EDX

ธาตุ	น้ำหนัก (%wt.)	มวลอะตอม (%wt.)
O	54.397	70.863
Ca	40.147	20.951
C	4.132	7.173
Si	0.841	0.628
Al	0.325	0.275
Mg	0.415	0.324

รูปที่ 5 ดินสอพองผ่านอุณหภูมิเผาที่ 900 °C ขนาดอนุภาคที่มีขนาดเล็ก รูป. 5 (a) - (c) ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ มีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ย 14 ไมครอน มีหลายรูปทรงไม่เสถียรเนื่องจากระยะเวลาในการเผา มีการกระจายตัวที่ดีทำให้เพิ่มพื้นที่ผิว รูปที่ 5 (c) - (e) ตัวเร่งปฏิกิริยามีพื้นผิวขรุขระ มีผลทำให้การเร่งปฏิกิริยาดีขึ้น (Jaggernagth et al., 2015)

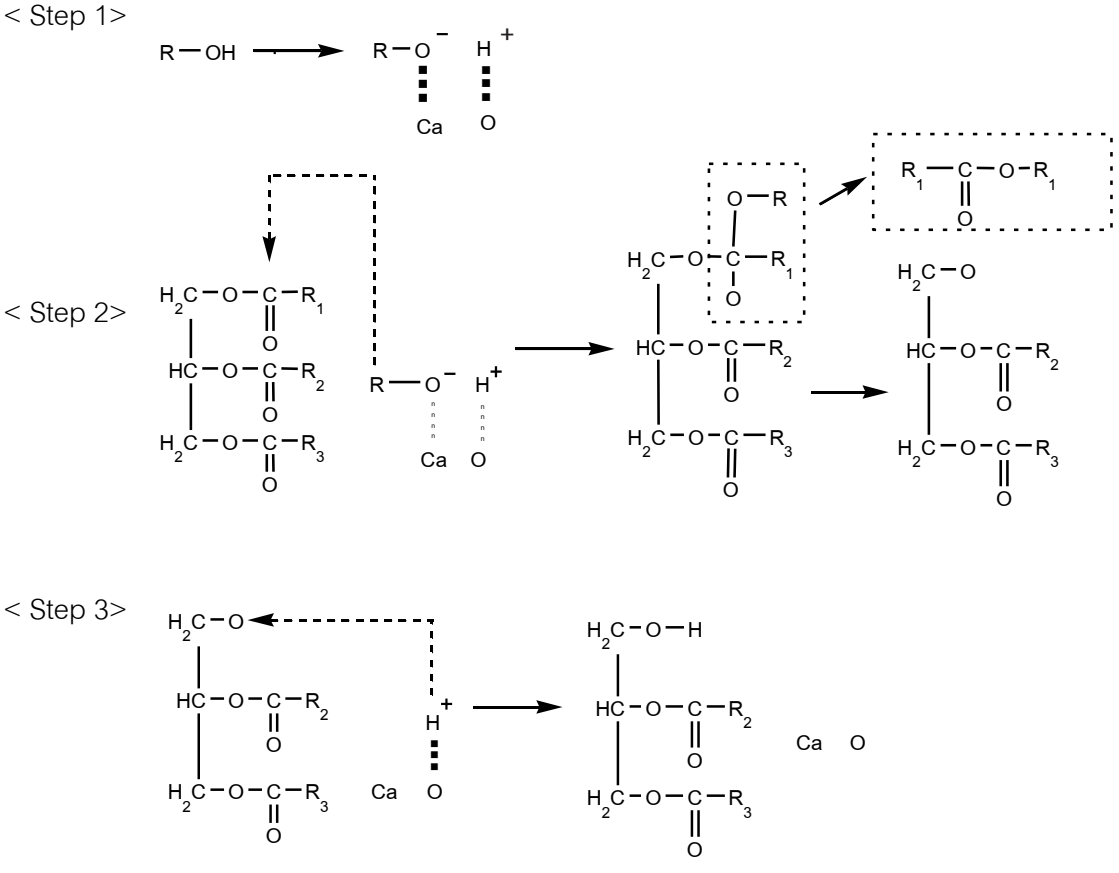


รูปที่ 5 ผลการวิเคราะห์ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ เผาที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 5.5 ชั่วโมง (กำลังขยาย x250 (a) กำลังการขยาย x1,000 (b) กำลังการขยาย x3,000 (c) กำลังการขยาย x10,000 (d) กำลังการขยาย x20,000 (e))

ตารางที่ 3 สมบัติทางกายภาพของแคลเซียมออกไซด์จากดินสอพองเผาที่ 900 °C วิเคราะห์ด้วยเทคนิค BET

ตัวเร่งปฏิกิริยา	พื้นที่ผิว (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	ขนาดรูพรุน (nm)
CaO AR grade	3.2193	0.008728	10.48
CaO จากดินสอพอง	5.7531	0.017786	12.36

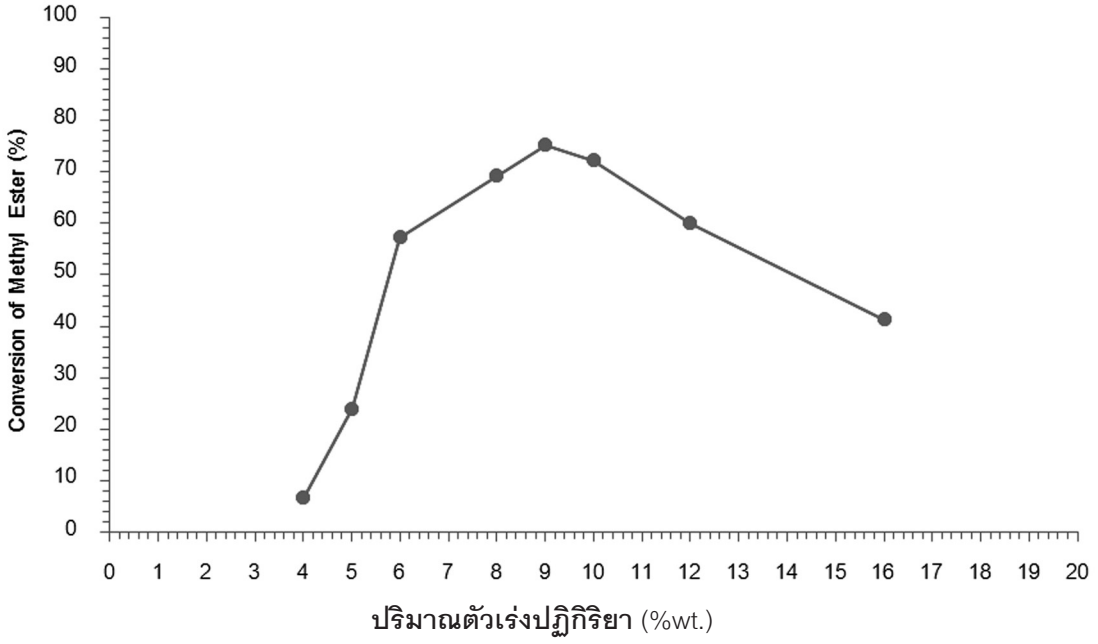
กลไกของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนในรูปที่ 6: ขั้นตอนแรก เมทานอลจะแตกตัวและเข้าจับกับพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ เกิดเป็นเมท็อกไซด์ไอออน ขั้นตอนที่สอง เมท็อกไซด์ไอออนจากขั้นตอนแรกจะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl) ของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้เกิดสารตัวกลาง



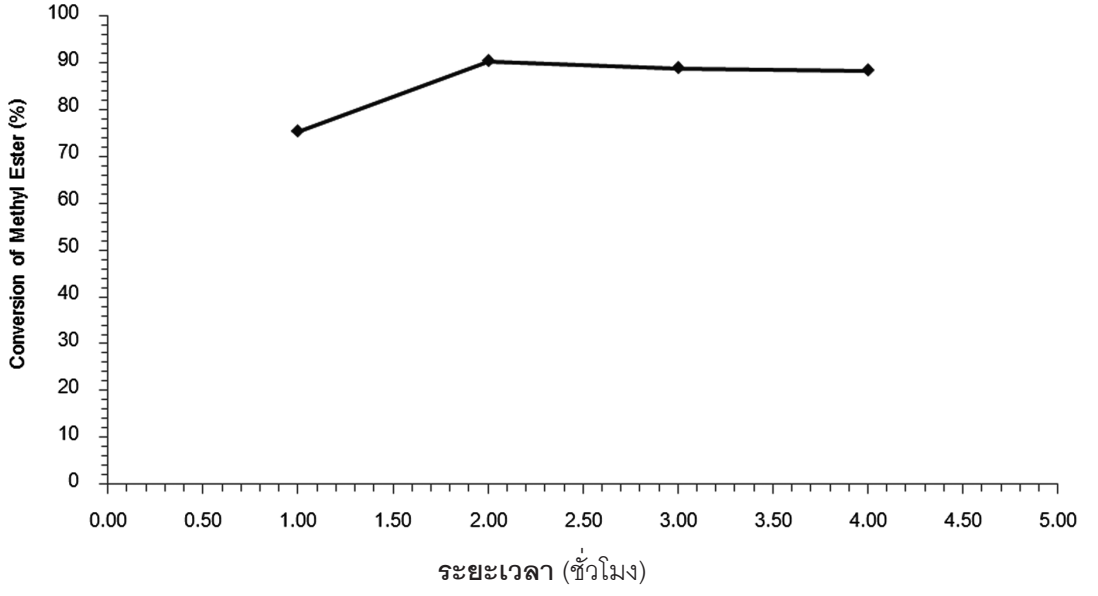
รูปที่ 6 กลไกของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Kouzu et al., 2008)

(Intermediate) ซึ่งสารตัวกลางจะแตกตัวออกเป็นเมทิลเอสเทอร์และไดกลีเซอไรด์ (Methyl Ester and Diglyceride) ขั้นตอนที่สาม เมท็อกไซด์ไอออนเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิลของไดกลีเซอไรด์จนหมดจะกลับเป็นแคลเซียมออกไซด์อีกครั้ง

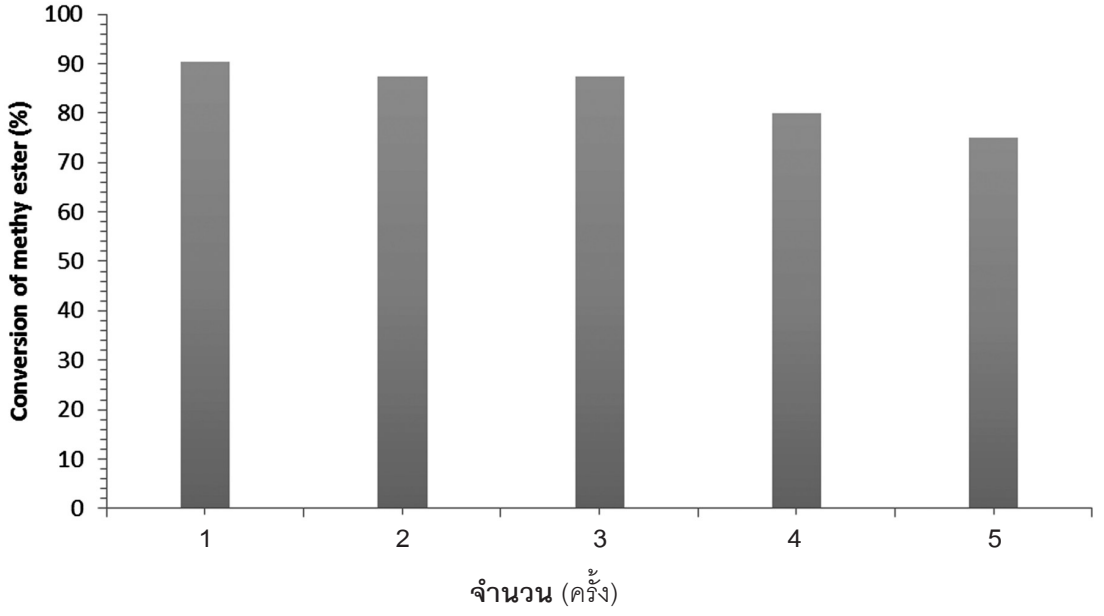
ปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญในการผลิตไบโอดีเซล คือความเข้มข้นของกรดไขมันอิสระ (FFA) ในงานวิจัยนี้ได้หาปริมาณกรดไขมันอิสระด้วยวิธีการไทเทรตแบบย้อนกลับ พบว่าน้ำมันปาล์มมีปริมาณกรดไขมันอิสระ เพียงร้อยละ 0.21 ถ้ามีกรดไขมันอิสระปริมาณสูงส่งผลกระทบต่อการผลิตไบโอดีเซล ในการศึกษานี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสในการผลิตไบโอดีเซลถ้าปริมาณกรดไขมันอิสระสูงจะทำให้เกิดสบู่ โดยการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสปริมาณกรดไขมันอิสระต้องน้อยกว่าร้อยละ 3 และมีความชื้นต่ำกว่าร้อยละ 1 ในน้ำมัน ผลการศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน โดยศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัตราส่วนร้อยละ 4 ถึง 16 (โดยน้ำหนักของน้ำมัน) ดังรูปที่ 7 พบว่า เมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นการเปลี่ยนแปลงเป็น ไบโอดีเซลจะเพิ่มขึ้นโดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 9 (โดยน้ำหนักน้ำมัน) ได้ไบโอดีเซลสูงสุดที่ร้อยละ 75.33 และการเปลี่ยนแปลงเป็นไบโอดีเซลจะเริ่มลดลงที่ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 (โดยน้ำหนักน้ำมัน) เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นทำให้สารละลายมีความหนืดเพิ่มขึ้น เป็นผลให้การถ่ายเทมวลสารระหว่างน้ำมันกับเมทานอลน้อยลง (Taufiq-Yap et al., 2011) รูปที่ 8 แสดงร้อยละการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลโดยใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ถึง 4 ชั่วโมง พบว่าที่เวลา 2 ชั่วโมงให้ร้อยละไบโอดีเซลถึง 90 โดยเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยาการเปลี่ยนแปลงเป็นไบโอดีเซลไม่แตกต่างกัน รูปที่ 9 แสดงร้อยละการเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ซ้ำ จำนวน 4 ครั้ง พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาในครั้งที่ 2 และ 3 ในการทำปฏิกิริยามีประสิทธิภาพในการนำกลับใช้ซ้ำ 100 เปอร์เซ็นต์ และครั้งที่ 4 และ 5 ประสิทธิภาพในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำลดลงถึงร้อยละ 15 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยามีสิ่งสกปรกไปเกาะบริเวณผิวซึ่งจะไปขัดขวางการเข้าทำปฏิกิริยา (Boonyun et al., 2016)



รูปที่ 7 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยใช้อัตราส่วนน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 1:9 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง



รูปที่ 8 ระยะเวลาในการผลิตไบโอดีเซล โดยใช้อัตราส่วนน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 1:9 ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ร้อยละ 9 (โดยน้ำหนักของน้ำมัน) อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส



รูปที่ 9 ประสิทธิภาพในการนำใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์กลับมาใช้ซ้ำ โดยใช้อัตราส่วนน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 1:9 ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 9 (โดยน้ำหนักของน้ำมัน) อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 2 ชั่วโมง

สรุป

การศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากดินสอพองพบว่าเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เวลา 5.50 ชั่วโมง ได้ปริมาณแคลเซียมออกไซด์มากสุด โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์มีลักษณะเป็นเม็ด รูปร่างหลายแบบ มีการกระจายตัวที่ดี มีเส้นผ่าศูนย์กลาง 14 ไมครอน ทำให้มีพื้นที่ผิวและความพรุนสูง เมื่อเทียบกับแคลเซียมออกไซด์ในเชิงพาณิชย์ การผลิตไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในงานวิจัยนี้พบว่าอัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปาล์มต่อเมทานอล 1:9 ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลา 2 ชั่วโมง สามารถเปลี่ยนแปลงเป็นไบโอดีเซลถึงร้อยละ 90 และมีประสิทธิภาพสูงในการผลิตไบโอดีเซล สามารถนำมาใช้ใหม่ได้ มีความน่าสนใจในการนำวัตถุดิบในท้องถิ่นมาเพิ่มคุณค่าเพื่อพัฒนาสู่อุตสาหกรรมผลิตไบโอดีเซล

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณ สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏนครสวรรค์

เอกสารอ้างอิง

Boomyun, S., Malaithong, M. &Prokaew, A. (2016). Biodiesel Production from Oil Palm Using CaO Supported on Waste Glass as a Catalyst. **Science and Technology**. 6, 904-913. (in Thai)

Colombo, K., Ender, L. & Barros, C. (2017). The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction. **Egyptian Journal of Petroleum**. 26, 341-349.

Ivana, B., Marija, M., Olivera, S. & Vlada, V. (2017). Application of nano CaO– based catalysts in biodiesel synthesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. 72, 746-760.

Jaggernauth-all, P., John, E. & Bridgemohan, P. (2015). The application of calcined marlstones as a catalyst in biodiesel production from high free fatty acid coconut oil. **Fuel**. 158, 372-378.

Kali, W., Link, D. & Morreale, D. (2012). Determination of Free Fatty Acids and Triglycerides by Gas Chromatography Using Selective Esterification Reactions. **Journal of chromatographic Science**, 50, 934-939.

Knothe, G. (2006). Analysis of oxidized biodiesel by 1 H-NMR and effect of contact area with air. **European Journal of Lipid Science and Technology**. 108, 493–500.

Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y. & Jusuke, H. (2008). Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**. 87, 2798-2806.

Lani, N., Ngadi, N., Yahya, N. & Rahman, R. (2017). Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production. **Journal of Cleaner Production**. 146, 116-124.

Marinkovic, D., Stankovic, M., Velickovic, A., Avramovic, J., Miladinovic, M., Stamenkovic, O., Velikovic, V. & Jovanovic,M. (2016). Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives Renewable and Sustainable Energy. **Reviews**, 56, 1387-1408.

Mirghiasi, Z., Bakhtiari, F. & Darezereshki, E. (2016). Preparation and characterization of CaO nanoparticles from $Ca(OH)_2$ by direct thermal decomposition method. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**. 20, 113-117.

Taufiq-Yap, H., Lee, V., Hussein, Z. & Yunus, R. (2011). Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of Jatropha curcas oil to biodiesel. **Biomass and Bioenergy**. 35,827-834.

Wu, Z., Zheng, J. & Wei, Q. (2014). Biodiesel production from jatropha oil using mesoporous molecular sieves supporting K_2SiO_3 as catalysts for transesterification. **Fuel Process Technology**. 119, 114-120.

Zhu, Y., Wu, S. & Wang, X. (2011). Nano CaO grain characteristics and growth model under calcination. **Chemical Engineering Journal**. 175, 512-518.

.....