



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

ในการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เตรียมจากวัสดุเหลือทิ้ง

Catalytic activity improvement for biodiesel-transesterification reaction
of waste-based heterogeneous catalysts

ดร.ศรียุดา นิตะศน์ธรรม

โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้

จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)

ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559

มหาวิทยาลัยบูรพา

รหัสโครงการ 219371
สัญญาเลขที่ 167/2559

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

ในการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เตรียมจากวัสดุเหลือทิ้ง

Catalytic activity improvement for biodiesel-transesterification reaction
of waste-based heterogeneous catalysts

ดร.ศรียุตา นิเทศน์ธรรม

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

ตุลาคม 2559

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนการวิจัยจากงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559 มหาวิทยาลัยบูรพา ผ่านสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ เลขที่สัญญา 167/2559

บทสรุปสำหรับผู้บริหาร

(Executive Summary)

ข้าพเจ้า ดร.ศรีสุตา นิเทศน์ธรรม ได้รับทุนสนับสนุนโครงการวิจัยจากมหาวิทยาลัยบูรพา ประเภทงบประมาณเงินรายได้ จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน) มหาวิทยาลัยบูรพา โครงการวิจัยเรื่อง การเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ในการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เตรียมจากวัสดุเหลือทิ้ง (Catalytic activity improvement for biodiesel-transesterification reaction of waste-based heterogeneous catalysts) รหัสโครงการ 219371 สัญญาเลขที่ 167/2559 ได้รับงบประมาณรวมทั้งสิ้น 450,260 บาท (สี่แสนห้าหมื่นสองร้อยหกสิบบาทถ้วน) ระยะเวลาดำเนินงาน 3 ปี 6 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม พ.ศ. 2558

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) จากวัสดุเหลือทิ้งซึ่งเป็นเปลือกไข่ สำหรับใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน ลำดับแรกเป็นการศึกษาสถานะในการแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของอากาศ (Air) ก๊าซออกซิเจน (O_2) และก๊าซไนโตรเจน (N_2) ตามลำดับ ในลำดับถัดมาเป็นการศึกษาขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง มีการทำแคลซิเนชันก่อนการเคลือบฝัง และไม่มีการทำแคลซิเนชันก่อนการเคลือบฝัง รวมถึงอุณหภูมิในการแคลซิเนชันครั้งสุดท้าย และตามด้วยการศึกษาสถานะในการปรับสภาพด้วยวิธีไฮเดรชันที่อุณหภูมิ 50 และ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 และ 6 ชั่วโมง ตามลำดับ และเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ที่อัตราส่วนระหว่างโพแทสเซียมคลอไรด์และตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.25 0.35 และ 0.45 และทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นลำดับสุดท้าย จากผลการวิจัย พบว่าการแคลซิเนชันภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจน รวมถึงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการแคลซิเนชันก่อนการเคลือบฝัง และใช้อุณหภูมิในการแคลซิเนชันหลังเคลือบฝังเท่ากับ 700 องศาเซลเซียส ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างผลึกเหมาะสมกับการนำไปใช้งานมากที่สุด คือ แสดงพีคของโพแทสเซียมคลอไรด์ชัดเจนที่สุด ในส่วนของการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาและเคลือบฝังโพแทสเซียมคลอไรด์นั้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะ ความแรงเบส และปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับสภาพใดๆ ซึ่งส่งผลต่อให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพและเคลือบฝังโพแทสเซียมคลอไรด์นั้นสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับสภาพใดๆ เช่นกัน แต่อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยานั้นยังค่อนข้างต่ำมาก ซึ่งจำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

Output/Outcome

- ผลงานตีพิมพ์ในรายงานสืบเนื่องจากการประชุมวิชาการระดับชาติ ได้แก่ ศรีสุดา นิเทศน์ธรรม, พนิดา โตสำลี และ นภัสกร ศรีมโนรถ. (2560). การปรับปรุงสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกไข่ไก่ ด้วยวิธีไฮเดรชันร่วมกับการเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ เพื่อเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน. ใน *การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 13* (หน้า 790-795). เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยแม่โจ้.
- การสร้างบัณฑิตในระดับอุดมศึกษาจำนวน 2 คน ของคณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

ข้อเสนอแนะ

การปรับปรุงสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นสองวิธีที่ใช้ร่วมกัน ดังนั้นผลการวิเคราะห์ที่ได้จึงเป็นผลที่เกิดจากปัจจัยร่วมของวิธีการปรับปรุงสภาพทั้งสองวิธี หากมีการวิเคราะห์ของวิธีการปรับปรุงสภาพแต่ละวิธีแยกจากกัน จะทำให้สามารถพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจนมากขึ้น และสำหรับการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ดังผลที่แสดงนั้น พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากงานวิจัยนี้ยังค่อนข้างต่ำ และจากที่ได้กล่าวมาแล้วว่า ปัจจัยที่มีผลในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนั้นมีหลายปัจจัย ได้แก่ อัตราส่วนระหว่างเมทานอลและน้ำมันตั้งต้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ อุณหภูมิของปฏิกิริยา เวลาในการทำปฏิกิริยา ลักษณะการกวนผสมและความเร็วรอบในการกวนผสม หากมีการวิเคราะห์ปัจจัยต่างๆ เหล่านี้ จะทำให้งานวิจัยสมบูรณ์มากขึ้น

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) จากวัสดุเหลือทิ้งซึ่งเป็นเปลือกไข่ สำหรับใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ลำดับแรกเป็นการศึกษาสภาวะในการแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของอากาศ (Air) ก๊าซออกซิเจน (O₂) และก๊าซไนโตรเจน (N₂) ตามลำดับ ในลำดับถัดมาเป็นการศึกษาขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาระหว่าง มีการทำแคลซิเนชันก่อนการเคลือบฝัง และไม่มีการทำแคลซิเนชันก่อนการเคลือบฝัง รวมถึงอุณหภูมิในการแคลซิเนชันครั้งสุดท้าย และตามด้วยการศึกษาสภาวะในการปรับสภาพด้วยวิธีไฮเดรชันที่อุณหภูมิ 50 และ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 และ 6 ชั่วโมง ตามลำดับ และเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ที่อัตราส่วนระหว่างโพแทสเซียมคลอไรด์และตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.25 0.35 และ 0.45 และทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นลำดับสุดท้าย จากผลการวิจัย พบว่าการแคลซิเนชันภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจน รวมถึงวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการแคลซิเนชันก่อนการเคลือบฝัง และใช้อุณหภูมิในการแคลซิเนชันหลังเคลือบฝังเท่ากับ 700 องศาเซลเซียส ให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างผลึกเหมาะสมกับการนำไปใช้งานมากที่สุด คือ แสดงพีคของโพแทสเซียมคลอไรด์ชัดเจนที่สุด ในส่วนของการปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาและเคลือบฝังโพแทสเซียมคลอไรด์นั้นส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะ ความแรงเบส และปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับสภาพใดๆ ซึ่งส่งผลต่อให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพและเคลือบฝังโพแทสเซียมคลอไรด์นั้นสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับสภาพใดๆ เช่นกัน แต่อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยานั้นยังค่อนข้างต่ำมาก ซึ่งจำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

คำสำคัญ: ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ แคลเซียมออกไซด์ การไฮเดรชัน การเคลือบฝัง

Abstract

This research aims to study of the development of calcium oxide (CaO) solid catalysts from egg shell for transesterification reaction. The calcination condition at 950°C for 4 hours under the air, oxygen (O₂) and nitrogen (N₂) was preliminarily studied. Then, we studied the preparation method of catalysts between calcination before impregnation and without calcination before impregnation, including the final calcination temperature. The hydration, one of the modification method, was conducted at different conditions as following: temperature of 50 and 70°C and retention time of 4 and 6 hours. Moreover, we employed the KCl impregnation at the different KCl/CaO ratios of 0.25, 0.35, 0.45 to improve the basic strength. The results show that calcination under the oxygen and the preparation method without calcination before impregnation with the final calcination temperature of 700°C yielded the optimum crystal structure of catalysts for further utilization. The catalyst modification using hydration and KCl impregnation improved the specific surface, basicity and amount of basic group. The catalyst activity of the derived catalyst was consequently improved comparing to CaO without any modification. However, the catalyst activity was rather low and need to be further studied.

Keywords: Solid base catalysts, Calcium oxide, Hydration method, Impregnation method

สารบัญเรื่อง

Table of Contents

กิตติกรรมประกาศ	ก
บทสรุปสำหรับผู้บริหาร.....	ข
บทคัดย่อ.....	ง
Abstract	จ
สารบัญเรื่อง.....	ฉ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญภาพ	ฅ
1. บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัย	5
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย.....	5
1.4 ทฤษฎี สมมติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย.....	5
1.5 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง	7
1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	10
2. วิธีการดำเนินงานวิจัย.....	11
2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) จากเปลือกไข่ไก่	11
2.2 การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีไฮเดรชัน (Hydration)	11
2.3 การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการเคลือบผง.....	12
2.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา	13
2.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	13
2.6 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	14

3. ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย.....	15
3.1 การวิเคราะห์พฤติกรรมสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)..	15
3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)	15
3.3 การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) และปริมาตรรูพรุนรวม (Total pore volume) ด้วยเครื่อง Gas Sorption Analyzer.....	22
3.4 การวิเคราะห์หาความแรงเบสด้วยวิธี Hammett Indicator และวิเคราะห์หาปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Benzoic acid titration โดยใช้ Hammett Indicator.....	26
3.5 การวิเคราะห์ภาพถ่ายสัณฐานของวัสดุในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM).....	29
3.6 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน	30
4. สรุปผลการวิจัย ข้อเสนอแนะ และประโยชน์ในทางประยุกต์ของงานวิจัย.....	32
4.1 สรุปผลการวิจัย	32
4.2 ข้อเสนอแนะ	32
4.3 ประโยชน์ในทางประยุกต์ของงานวิจัย	32
5. ผลผลิต	33
รายงานสรุปการเงิน	34
บรรณานุกรม	36
ภาคผนวก	39
ตัวอย่างการคำนวณ	39
ประวัตินักวิจัย.....	43

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสถานะต่างๆ ในการไฮเดรชัน	11
2.2 สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไฮเดรชันแล้วและเคลือบฝังที่สถานะต่างๆ	12
2.3 การเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่ค่าความแรงเบสต่างๆ	13
3.1 ขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์จากกราฟ X-ray Diffraction	17
3.2 ขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์ ผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์ และผลึกแคลเซียมคาร์บอเนต จากกราฟ X-ray Diffraction	22
3.3 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา	24
3.4 ความแรงเบสและปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	27
3.5 ผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน	31
ก.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Sorption Analyzer	39

สารบัญภาพ

ภาพที่	หน้า
1.1 กรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	6
3.1 กราฟ TGA แสดงพฤติกรรมสลายตัวโดยความร้อนของเปลือกไข่ไก่	15
3.2 กราฟ X-ray Diffraction ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์	17
3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์	18
3.4 กราฟ X-ray Diffraction ของตัวเร่งปฏิกิริยา	21
3.5 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	25
3.6 ปริมาตรรูพรุนรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา	25
3.7 ปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา	28
3.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยากำลังขยาย 10,000 เท่า	29
ก.1 กราฟ X-ray Diffraction ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 950°C, O ₂	38
ก.2 กราฟ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา H(50-4)-KCl(0.25)/CaO	40

1. บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของงานวิจัย

ไบโอดีเซล (biodiesel) หรือกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ (fatty acid methyl ester, FAME) เป็นพลังงานทางเลือกชนิดหนึ่งที่มีความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบันในการใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทนน้ำมันจากปิโตรเลียมอย่างยั่งยืน เนื่องจากข้อดีหลายประการของไบโอดีเซล เช่น สามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ ไม่มีพิษ และสามารถเผาไหม้ได้สมบูรณ์ทำให้ลดการปลดปล่อยคาร์บอนมอนอกไซด์ อนุภาคฝุ่นละออง และไอระเหยของสารประกอบไฮโดรคาร์บอนต่างๆ ได้ (Manzanera, 2011) ไบโอดีเซลเป็นของผสมของเมทิลเอสเทอร์ (methyl ester) ซึ่งมีองค์ประกอบของกรดไขมันสายโซ่ยาว โดยไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากน้ำมันพืช ไขมันสัตว์ หรือน้ำมันปรุงอาหารที่ผ่านการใช้งานแล้ว ผ่านกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterification) โดยมีตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสม กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) กับแอลกอฮอล์ (ซึ่งมักจะเป็นเมทานอล) ในสถานะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา และมีกลีเซอรอล (glycerol) เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยา

การผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน มักจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ที่เป็นกรดหรือเบส การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็นเบส (เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โซเดียมคาร์บอเนต และโพแทสเซียมคาร์บอเนต) สามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้รวดเร็วกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็นกรด (เช่น กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลโฟนิก) อย่างไรก็ตาม ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็นเบสนั้น หากน้ำมันตั้งต้นมีกรดไขมันอิสระจำนวนมาก จะทำให้เกิดสบู่และน้ำขึ้นจากปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชัน (saponification) มีผลให้ผลได้ของไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเทอร์ลดลง การแยกเมทิลเอสเทอร์ออกจากกลีเซอรอลทำได้ยากขึ้น และทำให้สูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาไปกับการเกิดสบู่ ต้องเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งหมายถึงการต้องเพิ่มต้นทุนในการผลิต นอกจากนี้ น้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชันจะเป็นสาเหตุทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์และได้กรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นอีกด้วย สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็นกรดจะเหมาะกับน้ำมันตั้งต้นที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงเนื่องจากกรดไขมันอิสระสามารถทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ในสถานะกรดได้เป็นเมทิลเอสเทอร์ อย่างไรก็ตามตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ ยังไม่ได้รับความนิยมในการนำไปใช้งานจริงเนื่องจากปฏิกิริยาที่เกิดช้ามากและต้องใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันในปริมาณสูงอีกด้วย (Leung et al., 2010) นอกจากนี้ ในด้านปลายน้ำของการผลิตไบโอดีเซล กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชันนั้นโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์นั้น จะได้ของผสมระหว่างไบโอดีเซล กลีเซอรอล สารตั้งต้นที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา และตัวเร่งปฏิกิริยา การแยกผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลออกจากของผสมเหล่านี้ และทำให้บริสุทธิ์นั้น มีค่าใช้จ่ายค่อนข้างสูงและก่อให้เกิดของเสียจากกระบวนการล้างเป็นปริมาณมาก

ซึ่งในปัจจุบันมีงานวิจัยจำนวนมากที่พยายามแก้ปัญหาที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ด้วยการใช้เทคนิคต่างๆ เข้ามาช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ได้แก่ การใช้คลื่นอัลตราโซนิก และการใช้สภาวะเหนือวิกฤต (supercritical condition) เป็นต้น โดย Encinar และคณะ (2012) รายงานไว้ว่า การใช้คลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 45 กิโลเฮิร์ตซ์ สามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันให้เร็วขึ้นโดยที่ปฏิกิริยาสามารถเกิดที่อุณหภูมิห้องได้ แต่ความบริสุทธิ์ของน้ำมันยังคงได้สูงสุดเพียงร้อยละ 93.3 ซึ่งยังไม่ถึงค่าที่กำหนดไว้ตามมาตรฐาน EN 14214 (กำหนดไว้ร้อยละ 96.5) และคณะวิจัยได้กล่าวไว้ว่า การใช้เทคนิคคลื่นอัลตราโซนิกนี้ เป็นเพียงงานวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการและเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการผลิตไบโอดีเซลที่ยังต้องมีการวิจัยและพัฒนาต่อไปอีก ยังไม่สามารถนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ได้เพราะต้นทุนยังคงสูงอยู่มาก เช่นเดียวกันกับการใช้สภาวะเหนือวิกฤตในการผลิตไบโอดีเซล Shin และคณะ (2012) ได้ใช้เมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤตเพื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันหมู่อัดแล้วที่เหลือจากการประกอบอาหาร ผู้วิจัยได้รายงานไว้ว่า เทคนิคสภาวะเหนือวิกฤตนี้ มีข้อดีหลายประการ เช่น สามารถใช้ได้ดีกับน้ำมันตั้งต้นคุณภาพต่ำที่มีปริมาณความชื้นและกรดไขมันอิสระสูง ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น ไม่มีต้องมีขั้นตอนการ pre-treatment และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ไม่ก่อให้เกิดน้ำเสียจากกระบวนการล้างไบโอดีเซล โดยที่คณะผู้วิจัยได้รายงานผลการวิจัยไว้ว่า ไบโอดีเซลที่ผลิตขึ้นได้จากเทคนิคนี้ มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 90.91 ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 15 นาที โดยต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 335 องศาเซลเซียส และความดัน 20 เมกะปาสคาล และใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันสูงถึง 45 จากตัวอย่างงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าเทคนิคสภาวะเหนือวิกฤตก็ยังคงอยู่ในขั้นตอนของการวิจัย การผลิตยังคงมีต้นทุนสูงจากการที่ต้องเซ็ระบบให้มีอุณหภูมิและความดันสูงและยังไม่เหมาะกับการผลิตในเชิงพาณิชย์เช่นเดียวกัน

ในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (heterogeneous catalyst) ซึ่งเป็นของแข็ง จึงได้รับความสนใจเพิ่มขึ้นในการใช้ผลิตไบโอดีเซลเนื่องจากสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายโดยใช้วิธีการกรอง และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก (Boro et al., 2012) นอกจากนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่เป็นเบสสามารถทำให้เกิดทั้งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์และเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระได้พร้อมๆ กัน และไม่มีสบู่อุดขึ้น ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้จึงเหมาะกับการใช้งานกับน้ำมันตั้งต้นคุณภาพต่ำที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง (Dehkhoda and Ellis, 2013) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์แบบเบสที่ได้รับความสนใจในการศึกษาการนำมาใช้งาน ได้แก่ สารจำพวกคาร์บอเนตของโลหะอัลคาไลน์ (เช่น โซเดียมคาร์บอเนต) และอัลคาไลน์เอิร์ธ (เช่น แคลเซียมคาร์บอเนต) และออกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์เอิร์ธ (เช่น แคลเซียมออกไซด์, แมกนีเซียมออกไซด์)

มีงานวิจัยจำนวนมากที่สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์เพื่อให้สามารถผลิตไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์และร้อยละผลได้สูง เช่น Zhou และคณะ (2015) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา นาโน La_2O_3 สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันสบู่อัดที่อุณหภูมิ 180 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 120 นาที โดยใช้อัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้นเท่ากับ 28:1 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก พบว่าสามารถผลิตไบโอดีเซลได้ความบริสุทธิ์สูงที่สุดเท่ากับร้อยละ 97.6 Xu และคณะ (2014) ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา P-toluenesulfonic (PTSA) ที่โหลด

บนตัวรองรับ MCM-41 สามารถผลิตไบโอดีเซลที่มีร้อยละผลได้เท่ากับ 84.1 ผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส และใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.27 กรัมต่อน้ำมันตั้งต้น 1 มิลลิลิตร ถึงแม้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะให้ร้อยละผลได้ในการผลิตไบโอดีเซลค่อนข้างสูง แต่เมื่อมองในเชิงเศรษฐศาสตร์แล้ว การผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาให้เพียงพอกับการใช้ผลิตไบโอดีเซลจะต้องลงทุนกับสารเคมีต่างๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์สูงมาก เช่น $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ที่เป็นสารตั้งต้นของการสังเคราะห์นาโน La_2O_3 มีราคามากกว่า 19,000 บาท ต่อปริมาณ 500 กรัม (อ้างอิงจากราคาของ Sigma Aldrich) จึงอาจจะยังไม่เหมาะสมกับการใช้ผลิตไบโอดีเซลเพื่อนำไปใช้งานได้จริง

การที่กระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะสามารถดำเนินไปอย่างยั่งยืนได้นั้น แหล่งวัตถุดิบสำหรับการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่งที่จะต้องคำนึงถึง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถสังเคราะห์ได้จากวัสดุเหลือทิ้งต่างๆ ได้รับความสนใจมาตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน เนื่องจากกระบวนการสังเคราะห์สามารถทำได้ง่าย ไม่ซับซ้อน เหมาะกับการสังเคราะห์เพื่อใช้ในเชิงพาณิชย์ นอกจากนี้ การนำของเสียเหลือทิ้งเหล่านี้กลับมาทำเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซล และมีส่วนช่วยในการลดปริมาณขยะลงด้วย (Boro et al., 2012; Jairam, et al., 2012; Nurfitri et al., 2013) วัสดุเหลือทิ้งตามธรรมชาติที่เหมาะสมสำหรับการนำมาสังเคราะห์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะมีแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) เป็นองค์ประกอบหลักเมื่อนำมาผ่านกระบวนการแคลซิเนชัน (Calcination) จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซึ่งมีคุณสมบัติที่ดีหลายประการสำหรับกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เช่น แคลเซียมออกไซด์ละลายในเมทานอลน้อยหรือมีความเสถียรสูงเมื่ออยู่ในเมทานอลและน้ำมันตั้งต้น ไม่มีฤทธิ์กัดกร่อนอุปกรณ์ในการผลิต ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม มีศักยภาพในการนำมาใช้ซ้ำอย่างต่อเนื่องได้หลายครั้ง และสามารถใช้น้ำมันตั้งต้นที่มีคุณภาพต่ำได้ดีอีกด้วย (Boey et al., 2011) มีงานวิจัยหลายงานที่แสดงให้เห็นถึงศักยภาพในการนำวัสดุเหลือทิ้งจากธรรมชาติมาสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากกระดองปูสามารถผลิตไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์ได้สูงถึงร้อยละ 98.8 จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ถึง 11 ครั้ง (Boey et al., 2009) เปลือกหอยแมลงภู่เป็นแหล่งวัตถุดิบอีกอย่างหนึ่งที่เหมาะกับการนำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ ซึ่ง Rezaei และคณะ (2013) พบว่า การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแมลงภู่ในปริมาณร้อยละ 12 โดยน้ำหนัก สำหรับผลิตไบโอดีเซล โดยใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 24:1 ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่ 60 องศาเซลเซียส จะได้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์ถึงร้อยละ 99.68 ที่ร้อยละผลได้เท่ากับ 94.17 นอกจากนี้ เปลือกไข่ เปลือกหอยเชลล์ มีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซลสูงเช่นเดียวกัน (Niju et al., 2014, Sirisomboonchai, et al., 2015) จากงานวิจัยที่ยกตัวอย่างมาข้างต้น จะเห็นได้ว่า แคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากวัสดุเหลือทิ้งนั้น มีศักยภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันไม่ด้อยไปกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ด้วยเทคนิคขั้นสูงจากสารเคมีต่างๆ อีกทั้งยังมีศักยภาพในการใช้ซ้ำได้สูงมากกว่าสิบครั้ง โดยความสามารถในการเร่งปฏิกิริยายังคงสูงเช่นเดิม

อย่างไรก็ตามเมื่อเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา (catalytic activity) ของแคลเซียมออกไซด์กับออกไซด์ของโลหะอื่นๆ ในหมู่เดียวกัน เช่น แบเรียมออกไซด์ (BaO) และ สตรอนเทียมออกไซด์ (SrO) พบว่าแคลเซียมออกไซด์มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่ำที่สุด (Guo และ Fang, 2011) ดังนั้น ในการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจึงต้องใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันตั้งต้นค่อนข้างสูง แต่เนื่องจากข้อดีหลายๆ อย่างที่ได้กล่าวมาแล้ว ทำให้แคลเซียมออกไซด์ยังคงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้รับความสนใจมากที่สุดเมื่อเทียบกับออกไซด์ของโลหะอื่นๆ ในหมู่เดียวกัน โดยที่ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยานั้นมีความสัมพันธ์กับสภาพความเป็นเบส (alkalinity) ของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นๆ (Yan et al., 2008) และมีเทคนิคหลายเทคนิคในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น ได้แก่ การปรับสภาพด้วยเทคนิค Hydration สามารถเพิ่มสภาพความเป็นเบส พื้นที่ผิว และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน ไม่ใช้สารเคมี และไม่ต้องใช้พลังงานสูง (Yoosuk et al., 2010) การเพิ่มพื้นที่ผิวและความเป็นเบสด้วยตัวรองรับที่เป็นวัสดุพรุนที่มีรูพรุนขนาดกลาง เช่น mesoporous silica, alumina และ zeolite (Albuquerque et al., 2008; Zabeti et al., 2010) โดยจะต้องสังเคราะห์วัสดุพรุนขึ้นมาก่อนแล้วจึงโหลดตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าบนพื้นผิวของวัสดุพรุน หรือการเพิ่มสารประกอบแฮไลด์ของโลหะ เช่น โพแทสเซียมไอโอไดด์ (KI), โพแทสเซียมฟลูออไรด์ (KF), โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) บนตัวเร่งปฏิกิริยา CaO จะเป็นการเพิ่มสภาพความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ (Fan et al., 2012; Mar and Somsook, 2012; Jairam et al., 2012)

จากที่ได้กล่าวมาแล้วว่า เทคโนโลยีการผลิตไบโอดีเซลในปัจจุบันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์นั้น ส่วนใหญ่ยังคงอยู่ในระดับห้องปฏิบัติการ และยังคงมีต้นทุนในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสูง ในโครงการวิจัยนี้ จึงสนใจการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ จากวัสดุเหลือทิ้งที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบหลัก และศึกษาวิธีการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีไฮเดรชันร่วมกับการโหลดสารประกอบของโพแทสเซียมบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากวัสดุเหลือทิ้ง จากการทบทวนวรรณกรรม ยังคงไม่มีงานวิจัยที่ใช้สองวิธีการนี้ร่วมกัน โดยผู้วิจัยจะเน้นวิธีการที่สามารถทำได้ง่ายไม่ซับซ้อน ไม่ต้องใช้เทคนิคขั้นสูง และต้นทุนต่ำเพื่อที่จะสามารถนำไปใช้ได้จริงหรือสามารถถ่ายทอดเทคโนโลยีให้แก่กลุ่มชุมชนใกล้เคียงที่สนใจได้ในอนาคต จากที่ผู้วิจัยได้สืบค้นข้อมูลดังที่รายงานไปแล้ว พบว่าการเพิ่มพื้นที่ผิวด้วยวิธีไฮเดรชันนั้น เป็นวิธีที่ทำได้ไม่ยาก ไม่ต้องใช้สารเคมีราคาแพง และไม่สิ้นเปลืองพลังงาน และมีศักยภาพในการเพิ่มพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ได้ประมาณ 2 เท่า ผู้วิจัยจึงเลือกวิธีไฮเดรชันในสำหรับปรับสภาพพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมจากวัสดุเหลือทิ้ง ร่วมกับการเพิ่มความแรงเบส (basic strength) ด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ซึ่งเป็นสารเคมีที่หาง่ายและราคาไม่แพงเช่นกัน

1.2 วัตถุประสงค์และขอบเขตการวิจัย

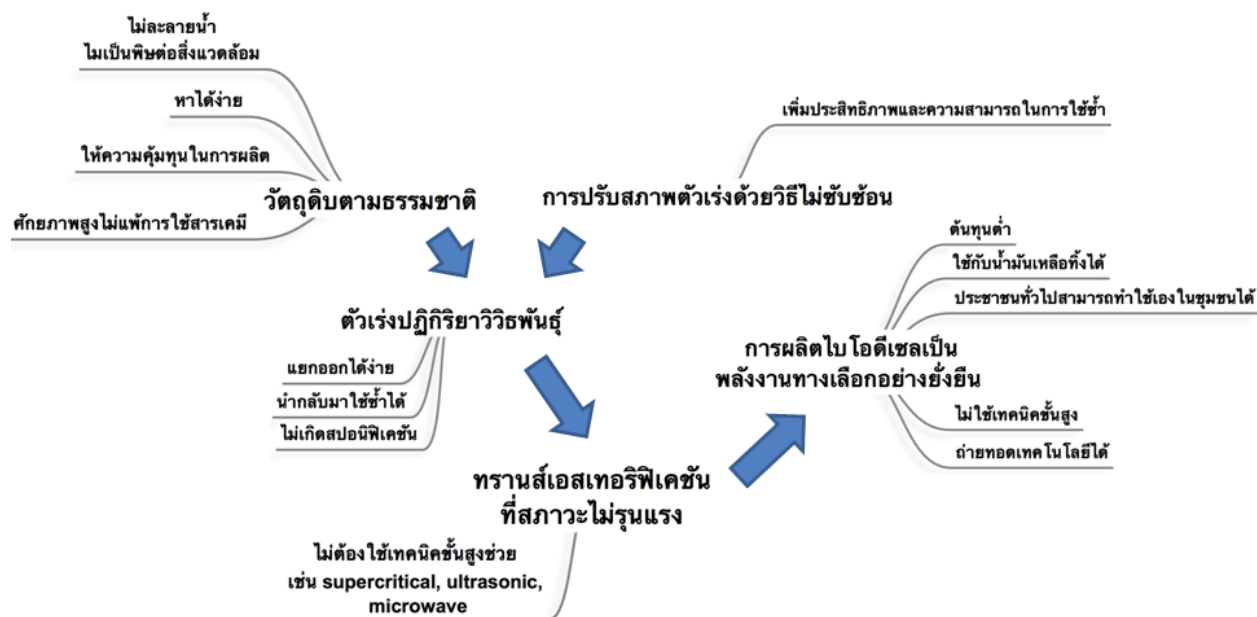
- เพื่อเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์สำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากวัสดุเหลือทิ้งที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบหลัก ได้แก่ เปลือกแข็งของสัตว์ เช่น เปลือกหอย และเปลือกไข่
- เพื่อศึกษาผลของวิธีการและตัวแปรต่างๆ ในการปรับปรุงตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ เช่น พื้นที่ผิว สภาพความเป็นเบส หรือความแรงของความเป็นเบส หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นต้น
- เพื่อศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เตรียมได้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล และความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

- ขอบเขตของแหล่งวัตถุดิบใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ ใช้วัตถุดิบสำหรับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากวัสดุเหลือทิ้งทั่วไปที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบหลัก เช่น เปลือกหอย และเปลือกไข่
- ขอบเขตของวิธีการที่เลือกใช้ในการปรับปรุงคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ได้แก่ วิธีดังต่อไปนี้ (ก) การปรับสภาพพื้นที่ผิวด้วยวิธีไฮเดรชัน และ (ข) การโหลดสารประกอบแฮไลด์ของโพแทสเซียมบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
- ขอบเขตของตัวแปรต้นที่ศึกษา ได้แก่ (ก) อุณหภูมิและเวลาในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (ข) อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพด้วยวิธีไฮเดรชัน (ค) ปริมาณสารประกอบแฮไลด์ของโพแทสเซียมที่โหลดบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยา
- ขอบเขตของตัวแปรตามที่ศึกษา ได้แก่ (ก) คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้ ได้แก่ พื้นที่ผิวจำเพาะ สภาพความเป็นเบสหรือความแรงของความเป็นเบส หมู่ฟังก์ชันบนพื้นผิว โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา (ข) ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันในการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยใช้น้ำมันปาล์มและเมทานอลเป็นสารตั้งต้น และศึกษาคอนเวอร์ชันโดยวัดปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น และควบคุมสภาวะในการเกิดปฏิกิริยา (ค) ความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

1.4 ทฤษฎี สมมติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

กรอบแนวความคิดของโครงการวิจัยแสดงดังภาพที่ 1.1



ภาพที่ 1.1 กรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

กรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย มีรายละเอียดดังต่อไปนี้

- การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพิเศษกับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการผลิตไบโอดีเซลมีข้อดีหลายประการ ได้แก่ ไม่ทำให้เกิดปฏิกิริยาข้างเคียงที่ทำให้เกิดสบู่ ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายด้วยการกรอง จึงสามารถลดต้นทุนในส่วนของการล้างผลิตภัณฑ์ได้และตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพิเศษนี้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้
- วัสดุเหลือทิ้งจำพวกเปลือกแข็งของสัตว์ เช่น เปลือกหอย รวมถึงเปลือกไข่ เป็นวัสดุที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งสามารถเตรียมให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ได้โดยการเผาที่อุณหภูมิสูง โดยที่แคลเซียมออกไซด์ ถือว่าเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ความคุ้มค่าในการผลิตไบโอดีเซลมากที่สุด เนื่องจากหาแหล่งวัตถุดิบได้ง่าย ต้นทุนต่ำ ไม่ละลายในน้ำและแอลกอฮอล์ ไม่กัดกร่อนอุปกรณ์ที่ใช้ในกระบวนการ และไม่เปื้อนพิษต่อสิ่งแวดล้อม
- การปรับปรุงคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ จะทำให้แคลเซียมออกไซด์มีคุณสมบัติที่ดีมากขึ้น เช่น มีพื้นที่ผิวสูงขึ้นจะทำให้มีพื้นที่สัมผัสในการเร่งปฏิกิริยามากขึ้นส่งผลต่อคอนเวอร์ชันของปฏิกิริยา มีสภาพความเป็นเบสหรือความแรงของความเป็นเบสสูงขึ้น ส่งผลโดยตรงต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา และจะทำให้สามารถใช้สภาวะในการเกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิต่ำลงและเวลาสั้นลงได้ ซึ่งวิธีการปรับปรุงคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ช่วยเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ ได้แก่ (ก) การเพิ่มสารประกอบแอสไลต์ของโลหะ ซึ่งจะช่วยเพิ่มความแรงของความเป็นเบส และ (ข) การปรับปรุงสภาพด้วยความร้อนและน้ำ จะทำให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น และมีสภาพความเป็นเบสสูงขึ้นด้วย

- การใช้วิธีปรับสภาพพร้อมกันหลายวิธี จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีคุณลักษณะตามที่ต้องการได้ เช่น การปรับสภาพด้วยความร้อนและน้ำ ร่วมกับการเพิ่มสารประกอบแฮไลด์ของโลหะ จะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูง และมีความแรงของความเป็นเบสสูงขึ้นด้วย
- ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ ดังนั้นสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ เป็นการลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลได้อีกทางหนึ่ง
- จากการรอบแนวความคิดทั้งหมด สามารถนำไปสู่กระบวนการผลิตไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนที่ยั่งยืนได้

1.5 การทบทวนวรรณกรรมที่เกี่ยวข้อง

ในปัจจุบันการผลิตไบโอดีเซลจากกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน มักจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ที่เป็นเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์, โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์, โซเดียมคาร์บอเนต และโพแทสเซียมคาร์บอเนต ซึ่งสามารถทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้รวดเร็ว อย่างไรก็ตาม ในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็นเบสนั้น หากน้ำมันตั้งต้นมีกรดไขมันอิสระจำนวนมาก จะทำให้เกิดสบู่และน้ำขึ้นจากปฏิกิริยาสaponification) มีผลให้ผลได้ของไบโอดีเซลลดลง การแยกเมทิลเอสเทอร์ออกจากกลีเซอรอลทำได้ยากขึ้น และทำให้สูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาไปกับการเกิดสบู่ ต้องเพิ่มปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งหมายถึงการต้องเพิ่มต้นทุนในการผลิต และน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาสaponificationจะเป็นสาเหตุทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไตรกลีเซอไรด์และได้กรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้นด้วย นอกจากนี้ เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดจะไม่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์กลับมาใช้ใหม่ได้ และต้องใช้ต้นทุนสูงในกระบวนการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลซึ่งทำได้ค่อนข้างยาก จึงมีงานวิจัยจำนวนมากที่พยายามแก้ปัญหาที่เกิดจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ด้วยการใช้เทคนิคต่างๆ เข้ามาช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น ดังตัวอย่างของงานวิจัยต่อไปนี้

Encinar และคณะ (2012) รายงานไว้ว่า การใช้คลื่นอัลตราโซนิกความถี่ 45 กิโลเฮิร์ตซ์ สามารถเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันให้เร็วขึ้นโดยที่ปฏิกิริยาสามารถเกิดที่อุณหภูมิห้องได้ แต่ความบริสุทธิ์ของน้ำมันยังคงได้สูงสุดเพียงร้อยละ 93.3 ซึ่งยังไม่ถึงค่าที่กำหนดไว้ตามมาตรฐาน EN 14214 (กำหนดไว้ร้อยละ 96.5) และคณะวิจัยได้กล่าวไว้ว่า การใช้เทคนิคคลื่นอัลตราโซนิกนี้ เป็นเพียงงานวิจัยในระดับห้องปฏิบัติการและเป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการผลิตไบโอดีเซลที่ยังต้องมีการวิจัยและพัฒนาต่อไปอีก ยังไม่สามารถนำมาใช้ในเชิงพาณิชย์ได้ เพราะต้นทุนยังคงสูงอยู่มาก เช่นเดียวกันกับการใช้สภาวะเหนือวิกฤตในการผลิตไบโอดีเซล Shin และคณะ (2012) ได้ใช้เมทานอลในสภาวะเหนือวิกฤตเพื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันหมู่อุณหภูมิแล้วที่เหลือจากการประกอบอาหาร ผู้วิจัยได้รายงานไว้ว่า เทคนิคสภาวะเหนือวิกฤตนี้ มีข้อดีหลายประการ เช่น สามารถใช้ได้ตักกับน้ำมันตั้งต้นคุณภาพต่ำที่มีปริมาณความชื้นและกรดไขมันอิสระสูง ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาสั้น ไม่มีต้องมีขั้นตอนการ pre-treatment และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ไม่ก่อให้เกิดน้ำเสียจากกระบวนการล้างไบโอดีเซล โดยที่คณะผู้วิจัยได้รายงานผลการวิจัยไว้ว่า ไบโอดีเซลที่ผลิตขึ้นได้จากเทคนิคนี้ มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 90.91 ใช้เวลา

ในการทำปฏิกิริยาเพียง 15 นาที โดยต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง 335 องศาเซลเซียส และความดัน 20 เมกะปาสคาล และใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันสูงถึง 45 จากตัวอย่างงานวิจัยนี้จะเห็นได้ว่าเทคนิคสภาวะเหนือวิกฤตก็ยังคงอยู่ในขั้นตอนของการวิจัย การผลิตยังมีต้นทุนสูงจากการที่ต้องใช้ระบบให้มีอุณหภูมิและความดันสูงและยังไม่เหมาะกับการผลิตในเชิงพาณิชย์เช่นเดียวกัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) จึงเป็นแนวทางที่นักวิจัยส่วนใหญ่เห็นว่า เป็นทางแก้ปัญหาที่เกิดขึ้นจากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธุ์ได้เนื่องจากสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่ายโดยใช้วิธีการกรอง และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้อีก (Boro et al., 2012) ซึ่งมีงานวิจัยจำนวนมากที่ได้พัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ให้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้สูงที่สุด ดังตัวอย่างต่อไปนี้

Baskar และ Aiswarya (2015) ผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันประกอบอาหารที่ใช้แล้ว ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนคอมโพสิต Cu/ZnO ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมของสารละลาย zinc sulfate และ cupric sulfate และนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มาใช้ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันประกอบอาหารที่ใช้แล้ว โดยศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีผลกับร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล คณะผู้วิจัยพบว่า เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนโดยปริมาตรของเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 1:8 ควบคุมปฏิกิริยาให้เกิดที่อุณหภูมิ 55 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 50 นาทีเท่านั้น จะได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่มีร้อยละผลได้สูงถึง 97.71 ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถนำกลับมาใช้ได้มากกว่า 5 ครั้ง โดยไม่สูญเสียความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

Thitsartarn และคณะ (2015) ได้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ Ca-doped Ce-incorporated SBA-15 โดยการสังเคราะห์ตัวรองรับ Ce-incorporate SBA-15 ขึ้นก่อนด้วยวิธีการสังเคราะห์โดยตรงจากสารเคมีต่างๆ ได้แก่ triblock copolymer P123, $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ และ tetraethylorthosilicate หลังจากนั้นจึงใช้วิธีการฝังแบบเปียกเพื่อเคลือบ Ca ลงบน Ce-incorporated SBA-15 โดยศึกษาผลของปริมาณ Ca ที่ใช้เคลือบลงบนตัวรองรับต่อการเร่งปฏิกิริยาและศึกษาความสามารถในการใช้ซ้ำ ทดสอบการเร่งปฏิกิริยาโดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 20:1 ที่อุณหภูมิ 85 องศาเซลเซียส คณะผู้วิจัยรายงานว่า ปริมาณ Ca ร้อยละ 30 โดยน้ำหนัก จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีประสิทธิภาพดีที่สุดซึ่งสามารถผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ได้มากกว่าร้อยละ 90 ในเวลา 4 ชั่วโมง และมีความสามารถในการใช้ซ้ำได้ถึง 15 ครั้ง ซึ่ง Ca ที่เคลือบบน Ce-incorporated SBA-15 นั้นมีบทบาทสำคัญที่สุดในการเร่งปฏิกิริยา เพราะทำให้ค่าความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยามีค่าสูงชันมาก ในขณะที่ Ce-incorporated SBA-15 นั้นจะทำให้การกระจายตัวของ Ca ดียิ่งขึ้น ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวรองรับมีบทบาทสำคัญในการเพิ่มพื้นที่ผิวและเพิ่มการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีจุดกัมมันต์บนตัวเร่งสูงขึ้นและส่งผลถึงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาต่อไป

Zhou และคณะ (2015) ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานาโน La_2O_3 จากสารเคมีตั้งต้นได้แก่ polyethylene glycol (PEG 20000), lanthanum nitrate hexahydrate, lanthanum oxide เป็นต้น โดยใช้เทคนิคอัลตรา

โซนิคช่วยในการสังเคราะห์ ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในถังปฏิกรณ์แบบกะที่อุณหภูมิสูงถึง 180 องศาเซลเซียส และใช้อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมันค่อนข้างสูง คือ 28:1 และใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จึงจะสามารถทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์ร้อยละ 97.6 และทดสอบความสามารถในการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าหลังจากการใช้ประมาณ 3 ครั้ง ความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลลดลงโดยรวมประมาณร้อยละ 20

จากตัวอย่างงานวิจัยข้างต้น จะเห็นได้ว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้นั้นมีศักยภาพสูงในการผลิตไบโอดีเซล แต่อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณาถึงต้นทุนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับความสามารถในการผลิตไบโอดีเซลแล้ว น่าจะยังเป็นอุปสรรคในการพัฒนาในเชิงพาณิชย์ ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวัสดุเหลือทิ้งตามธรรมชาติก็แสดงศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซลได้ไม่แพ้กันอีกทั้งยังสามารถเตรียมได้ง่าย และมีต้นทุนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่ำกว่าด้วย โดยวัตถุดิบที่มักจะใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะเป็นเปลือกหอยต่างๆ ได้แก่ เปลือกหอยจ๊อบแจง เปลือกหอยนางรม เปลือกหอยเชลล์ เป็นต้น

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จากเปลือกหอยจ๊อบแจงในประเทศมาเลเซีย (Lee et al., 2015) เตรียมเป็นแคลเซียมออกไซด์โดยการแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส โดยที่ไม่มีการปรับสภาพหรือโหลดโลหะหรืออินทรีย์ใดๆ เพิ่มเติมบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ เมื่อนำมาใช้เร่งกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยปรับเปลี่ยนตัวแปรต่างๆ ที่มีผลกับร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล ได้แก่ เวลาในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 3-7 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันอยู่ระหว่าง 6:1 ถึง 15:1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ตั้งแต่ ร้อยละ 1 ถึงร้อยละ 7 โดยน้ำหนัก และพิจารณาความสามารถในการนำกลับมาใช้ซ้ำ ซึ่งพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำงานได้ดีโดยไม่ต้องใช้สภาวะของปฏิกิริยารุนแรงมากนัก ได้แก่ ใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ 12:1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก และใช้เวลา 6 ชั่วโมงในการทำปฏิกิริยา จะได้รับร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลเท่ากับร้อยละ 87 และสามารถใช้ซ้ำได้ 3 ครั้ง โดยร้อยละผลได้ลดลงไม่ถึงร้อยละ 10

Siriomboonchai และคณะ (2015) ได้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยเชลล์ในประเทศญี่ปุ่น โดยใช้วิธีการแคลซิเนชันที่อุณหภูมิ 1000 องศาเซลเซียส และนำไปใช้ทันทีโดยไม่มีการปรับสภาพก่อนใช้งาน พบว่า กระบวนการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยานี้สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ร้อยละ 86 ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 65 องศาเซลเซียส และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก ภายในเวลา 2 ชั่วโมง และสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ประมาณ 5 ครั้ง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้ว จะเกิดผลึกแคลเซียมเฟสใหม่ขึ้นที่เรียกว่า Ca-glyceroxide ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลที่เป็นผลพลอยได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เฟสใหม่ที่เกิดขึ้นนี้ มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกับแคลเซียมออกไซด์มาก จึงสามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้อีกหลายครั้ง

จากตัวอย่างงานวิจัยข้างต้นจะเห็นได้ว่าแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากวัสดุเหลือทิ้งตามธรรมชาตินั้นสามารถนำมาใช้เร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ทันทีโดยไม่ต้องมีการปรับสภาพหรือโหลดสารเคมีเพิ่มเติม

อย่างไรก็ตามการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากวัสดุเหลือทิ้งตามธรรมชาติ เหล่านี้ก็สามารถทำได้ด้วยวิธีที่ไม่ซับซ้อนและต้นทุนต่ำ เช่น การไฮดรอลิซิสด้วยน้ำ (Yoosuk et al., 2010) สามารถทำได้โดยนำตัวเร่ง CaO มารีฟลักซ์ด้วยน้ำที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วจึงเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อที่จะเปลี่ยนรูปของไฮดรอกไซด์ไปเป็นออกไซด์ และพบว่า ตัวเร่ง CaO ที่ผ่านกระบวนการไฮดรอลิซิสจะมีพื้นที่ผิวสูงขึ้นเป็น 2 เท่า คือ จาก 12.4 ตารางเมตรต่อกรัม เป็น 25.0 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดผลึกเล็กลงจาก 55.5 นาโนเมตร เป็น 42.2 นาโนเมตร ซึ่งขนาดผลึกจะมีผลต่อการกระจายตัวของจุดกัมมันต์ และเมื่อทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาพบว่า CaO ที่ผ่านกระบวนการไฮดรอลิซิสมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด คือ ทำให้ได้ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ถึงร้อยละ 93.9 โดยน้ำหนัก หรือมากขึ้นร้อยละ 18.4 โดยน้ำหนัก ภายในระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง เมื่อเทียบกับตัวเร่ง CaO ที่ไม่ผ่านกระบวนการไฮดรอลิซิส นอกจากนี้ การโหลดสารเคมีที่เพิ่มความแรงเบสเป็นการเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาได้เช่นกัน เช่น การใช้สารประกอบของโลหะโพแทสเซียม เช่น โพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) ซึ่งเป็นสารเคมีที่หาได้ง่าย ราคาไม่แพง ซึ่งเมื่อโหลดลงบนตัวเร่ง CaO แล้วจะทำให้เกิดผลึกของเฟสใหม่ คือ $KCaCl_3$ ซึ่งเป็นกรดแก่ตามทฤษฎีของลิวอิส และมีแรงดึงดูดเมทอกไซด์ไอออน (CH_3O^-) สูง ส่งผลทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ดีขึ้น (Mar และ Somsook, 2012) จากการทบทวนวรรณกรรมต่างๆ ข้างต้น จึงนำมาสู่แนวคิดของงานวิจัยนี้ ที่มุ่งเน้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากวัสดุเหลือทิ้งที่ทำได้ตามธรรมชาติ ด้วยกระบวนการที่ง่าย ไม่ซับซ้อน และใช้สารเคมีที่หาได้ง่าย ราคาไม่แพง เพื่อนำไปสู่การพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลเพื่อเป็นพลังงานทดแทนที่ยั่งยืนในอนาคต

1.6 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- ได้วิธีการปรับปรุงคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ดี
- ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลให้ได้คอนเวอร์ชันสูง และเตรียมได้ง่าย ต้นทุนไม่สูง ซึ่งสามารถนำไปต่อยอดในเชิงพาณิชย์ได้ สำหรับอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล
- เป็นองค์ความรู้ในการต่อยอดงานวิจัยด้านการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลให้สามารถดำเนินไปได้อย่างยั่งยืน
- ผลงานวิจัยสามารถนำไปตีพิมพ์เผยแพร่ในวารสารวิจัยทั้งระดับชาติและนานาชาติได้
- สร้างบัณฑิตระดับปริญญาตรี 2 กลุ่ม ที่มีความรู้ ความเข้าใจ และสามารถต่อยอดงานวิจัยทางด้านการผลิตไบโอดีเซลได้ โดยผ่านวิชาโครงการทางวิศวกรรมเคมี

2. วิธีการดำเนินงานวิจัย

งานวิจัยนี้ได้เลือกใช้เปลือกไข่ไก่ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งตามธรรมชาติมาเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ โดยมีรายละเอียดของการดำเนินงานวิจัยดังต่อไปนี้

2.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) จากเปลือกไข่ไก่

นำเปลือกไข่ไก่มาทำความสะอาด ตากแดดจนแห้งแล้วนำไปอบในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เพื่อให้เปลือกไข่แห้งสนิท จากนั้นนำมาบดให้เป็นละเอียด แล้วนำผงเปลือกไข่ที่ได้มาวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวโดยความร้อนภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน (N₂) ด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analyzer (TGA) และนำผลการวิเคราะห์มากำหนดสถานะของกระบวนการแคลซิเนชัน (Calcination) ดังนี้ (1) อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของอากาศ (Air) (2) อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจน (O₂) และ (3) อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน (N₂) จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการแคลซิเนชันทั้ง 3 ตัวอย่างมาวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเครื่อง X-ray Diffraction (XRD) เพื่อหาสถานะในการแคลซิเนชันที่เหมาะสมที่สุด

2.2 การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีไฮเดรชัน (Hydration)

นำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากตอนที่แล้วในสถานะที่เหมาะสมมาคัดขนาดด้วยตะแกรงขนาด 106 ถึง 150 ไมโครเมตร จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่คัดขนาดแล้วปริมาณ 10 กรัม มาผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยวิธีไฮเดรชัน โดยทำการรีฟลักซ์กับน้ำในอัตราส่วน 10 มิลลิลิตรต่อกรัม ที่อุณหภูมิ 50 และ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 และ 6 ชั่วโมง แล้วกรองเอาเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยาไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง สัญลักษณ์ของตัวอย่างที่เตรียมจากสถานะต่างๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากสถานะต่างๆ ในการไฮเดรชัน

ตัวอย่าง	อุณหภูมิ (องศาเซลเซียส)	เวลา (ชั่วโมง)
CaO (ไม่ผ่านการไฮเดรชัน)	-	-
H(50-4)/CaO	50	4
H(50-6)/CaO	50	6
H(70-4)/CaO	70	4
H(70-6)/CaO	70	6

2.3 การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้วิธีการเคลือบฝัง

นำแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการไฮเดรชันแล้วมาผสมกับโพแทสเซียมคลอไรด์ให้ได้อัตราส่วนโดยมวลของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 0.00 0.25 0.35 และ 0.45 โดยละลายโพแทสเซียมคลอไรด์กับน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 10 มิลลิลิตร แล้วนำไปผสมกับแคลเซียมออกไซด์โดยคนให้สารเข้ากันเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำไปแคลไซน์โดยใช้อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เวลา 4 ชั่วโมง ภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจน (O_2) สัญลักษณ์ของตัวอย่างที่เตรียมจากสภาวะต่างๆ ดังที่แสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 สัญลักษณ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไฮเดรชันแล้วและเคลือบฝังที่สภาวะต่างๆ

ตัวอย่าง	ปริมาณ (กรัม)		
	H/CaO		KCl
CaO (ไม่ผ่านการไฮเดรต)	-	-	-
H(50-4)-KCl(0.25)/CaO	H(50-4)/CaO	10	2.5
H(50-4)-KCl(0.35)/CaO	H(50-4)/CaO	10	3.5
H(50-4)-KCl(0.45)/CaO	H(50-4)/CaO	10	4.5
H(50-6)-KCl(0.25)/CaO	H(50-6)/CaO	10	2.5
H(50-6)-KCl(0.35)/CaO	H(50-6)/CaO	10	3.5
H(50-6)-KCl(0.45)/CaO	H(50-6)/CaO	10	4.5
H(70-4)-KCl(0.25)/CaO	H(70-4)/CaO	10	2.5
H(70-4)-KCl(0.35)/CaO	H(70-4)/CaO	10	3.5
H(70-4)-KCl(0.45)/CaO	H(70-4)/CaO	10	4.5
H(70-6)-KCl(0.25)/CaO	H(70-6)/CaO	10	2.5
H(70-6)-KCl(0.35)/CaO	H(70-6)/CaO	10	3.5
H(70-6)-KCl(0.45)/CaO	H(70-6)/CaO	10	4.5

2.4 การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จะถูกนำมาวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเครื่อง Gas sorption analyzer และการวิเคราะห์ภาพถ่ายสัณฐานในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) เพื่อศึกษาลักษณะพื้นผิวภายนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5 การวิเคราะห์คุณลักษณะทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์คุณลักษณะทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ การวิเคราะห์ความแรงเบสด้วยวิธี Hammett Indicator และวิเคราะห์หาปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Benzoic acid titration โดยใช้ Hammett Indicator วิเคราะห์หาความแรงเบส (H_+) ของตัวเร่งปฏิกิริยา ในช่วง $7.2 < H_+ < 18.4$ โดยอินดิเคเตอร์ที่ใช้ คือ โบรโมไทมอลบลู ($H_+ = 7.2$) ฟีนอล์ฟทาลีน ($H_+ = 9.8$) อินดิโกคาร์มีน ($H_+ = 12.2$) 2,4 ไดไนโตรอะนิลีน ($H_+ = 15.0$) และ 4-ไนโตรอะนิลีน ($H_+ = 18.4$) ทำการเตรียมสารละลายอินดิเคเตอร์แต่ละชนิดที่ความเข้มข้น 0.02 โมลต่อลิตร โดยใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย นำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม ใส่ในหลอดทดลองที่มีสารละลายอินดิเคเตอร์ปริมาตร 10 มิลลิลิตร จากนั้นทำการเขย่า และตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วสังเกตสีที่เปลี่ยนไป บันทึกค่าความแรงเบสได้โดยเทียบค่าความแรงเบสกับสีที่เปลี่ยนไปจากตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ที่ค่าความแรงเบสต่างๆ

อินดิเคเตอร์	ความแรงเบส	สีเดิม	การเปลี่ยนแปลง
โบรโมไทมอลบลู	$H_+ > 7.2$	สีเหลือง	สีเขียว
ฟีนอล์ฟทาลีน	$H_+ > 9.8$	ไม่มีสี	สีชมพู
อินดิโกคาร์มีน	$H_+ > 12.2$	สีน้ำเงิน	สีเหลือง
2, 4 ไดไนโตรอะนิลีน	$H_+ > 15.0$	สีเหลือง	สีม่วง
4-ไนโตรอะนิลีน	$H_+ > 18.4$	สีเหลือง	สีแดง

วิเคราะห์หาปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเตรียมสารละลายกรดเบนโซอิกเข้มข้น 0.1 โมลต่อลิตร โดยใช้เบนซีนเป็นตัวทำละลาย นำตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 0.5 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ที่มีสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนเข้มข้น 0.002 โมลต่อลิตร ปริมาตร 1 มิลลิลิตร และเบนซีนปริมาตร 20 มิลลิลิตร (สารในขวดรูปชมพู่มีสีชมพู) แล้วทำการไทเทรตด้วยสารละลายกรดเบนโซอิกจนกระทั่งสีของสารมีการเปลี่ยนแปลง (สารในขวดรูปชมพู่ไม่มีสี) ซึ่งปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเท่ากับจำนวนโมลของกรดเบนโซอิกที่ใช้ในการไทเทรต

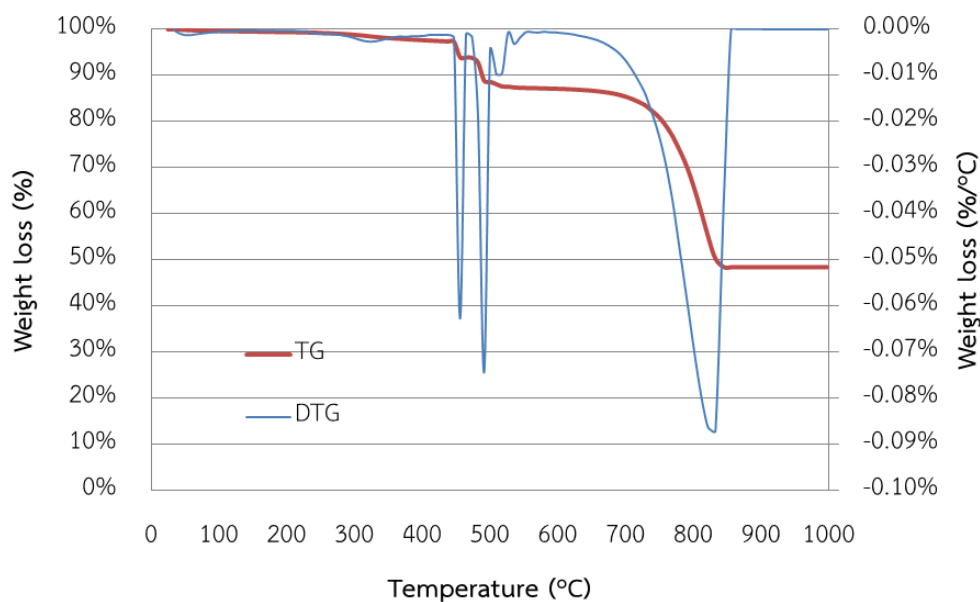
2.6 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

ใช้น้ำมันดอกทานตะวันเป็นน้ำมันตั้งต้นในการทดสอบ อัตราส่วนระหว่างเมทานอลต่อน้ำมันดอกทานตะวันเท่ากับ 12:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 4 โดยมวล เวลา 2 ชั่วโมง เริ่มต้นด้วยการผสมเมทานอลกับตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมกับให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที จากนั้นผสมกับน้ำมันดอกทานตะวัน แล้วให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน หลังจากปฏิกิริยาเสร็จสิ้นจึงทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกด้วยการกรอง เมื่อกรองเสร็จนำมาใส่กรวยแยกตั้งทิ้งไว้เป็นเวลา 1 คืน เพื่อแยกกลีเซอรอลออกจากน้ำมัน แล้วนำผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้มาล้างด้วยน้ำอุ่นที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส และแยกเมทานอลที่เหลือออกด้วยการระเหย จากนั้นนำผลิตภัณฑ์สุดท้ายที่ได้มาวิเคราะห์หาร้อยละกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ด้วยเทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography, GC)

3. ผลการวิจัยและอภิปรายผลการวิจัย

3.1 การวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อนด้วยเครื่อง Thermogravimetric analyzer (TGA)

จากการวิเคราะห์พฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อนของผงเปลือกไข่ไก่ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน (N_2) เพื่อศึกษาการเปลี่ยนแปลงน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนตั้งแต่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส จนถึง 1000 องศาเซลเซียส ดังภาพที่ 3.1 แสดงให้เห็นว่าที่อุณหภูมิ 160 องศาเซลเซียส จนถึง 490 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวร้อยละ 12 โดยน้ำหนักเนื่องจากการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบของเมมเบรนเปลือกไข่และเมทริกซ์โปรตีน แสดงให้เห็นว่าในเปลือกไข่ไก่มีแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) อยู่ร้อยละ 88 โดยน้ำหนัก และที่อุณหภูมิ 490 องศาเซลเซียส จนถึง 840 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวร้อยละ 40 โดยน้ำหนักเนื่องจากการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนต (วิมลลักษณ์ สุตะพันธ์ และคณะ, 2554) ดังนั้นส่วนที่เหลือจะอยู่ในรูปของแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ร้อยละ 48 โดยน้ำหนัก และคงที่ตั้งแต่อุณหภูมิ 840 องศาเซลเซียสขึ้นไป



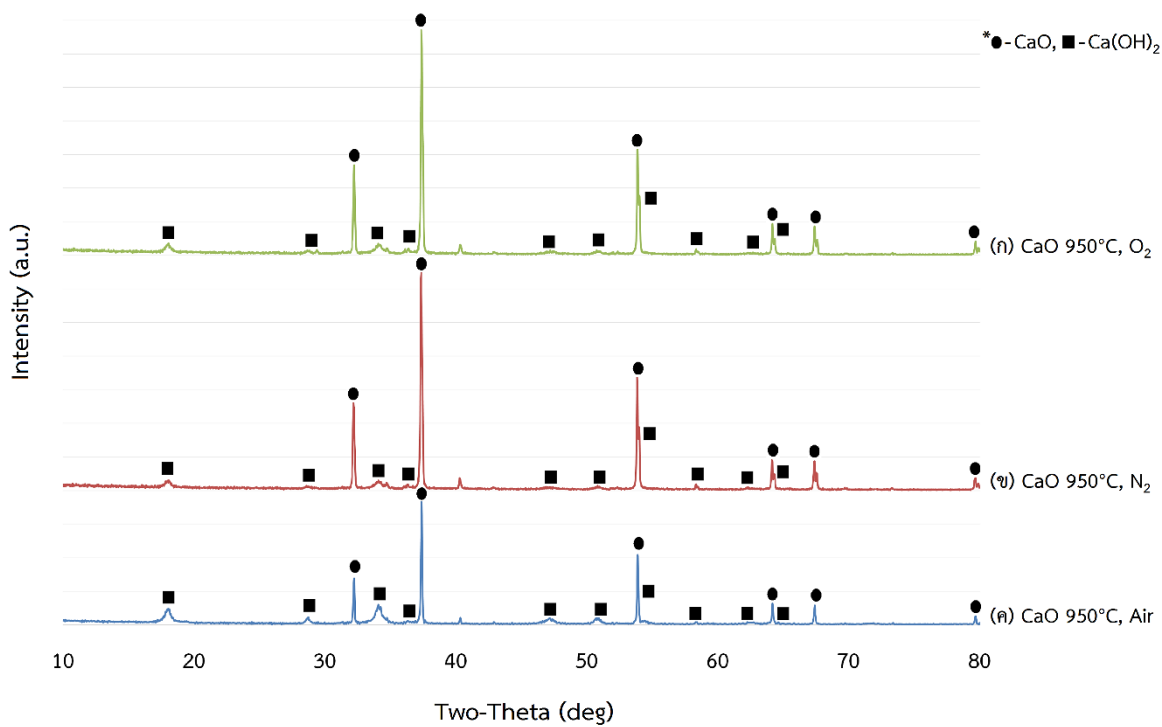
ภาพที่ 3.1 กราฟ TGA แสดงพฤติกรรมการสลายตัวด้วยความร้อนของเปลือกไข่ไก่

3.2 การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD)

จากการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (X-ray Diffraction, XRD) ดังภาพที่ 3.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส มีพีคของผลึกแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 32.23 37.37 53.89 64.19 67.39 และ 79.69 องศา และยังคงพบว่ามีพีคของผลึกแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) เกิดขึ้นด้วย

จากภาพที่ 3.2 และตารางที่ 3.1 พบว่า (ภาพที่ 3.2 ค) การแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ภายใต้บรรยากาศของอากาศ (Air) จะได้ขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์ (CaO) สูงที่สุด แต่มีความเข้มของการสะท้อนต่ำที่สุด ส่วน (ภาพที่ 3.2 ก) การแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจน (O_2) ได้ขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์รองลงมา แต่มีความเข้มของการสะท้อนสูงที่สุด ดังนั้นจึงมีโครงสร้างของผลึกแคลเซียมออกไซด์มากที่สุด และ (ภาพที่ 3.2 ข) การแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจน (N_2) ได้ขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์ต่ำที่สุด แต่มีความเข้มของการสะท้อนน้อยกว่าการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจนเล็กน้อย

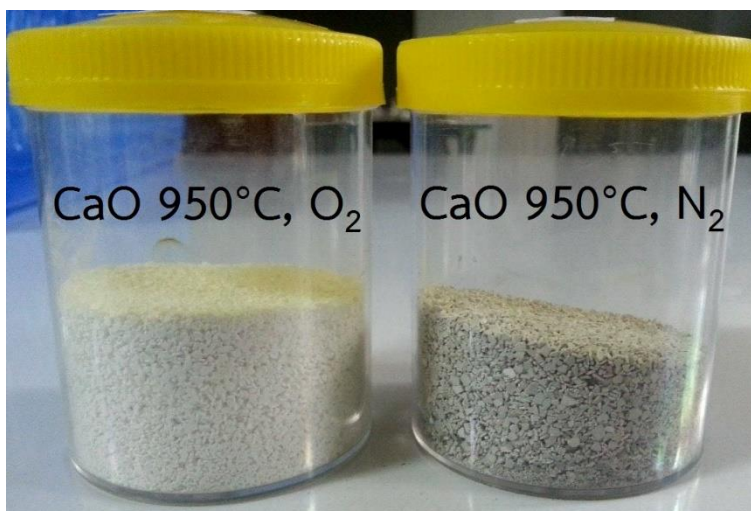
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ภายใต้บรรยากาศของอากาศ คาร์บอนและสารอินทรีย์จะถูกกำจัดไปจนหมด และมีการรวมตัวกันของอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้มีขนาดเฉลี่ยของผลึกใหญ่ที่สุด และมีพื้นที่ผิวน้อย ไม่เหมาะแก่การนำมาพัฒนา สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจนเป็นการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ เนื่องจากมีปริมาณออกซิเจนที่มากเกินไป จึงสามารถกำจัดคาร์บอนออกไปได้หมด เกิดรูพรุนจำนวนมาก ทำให้มีขนาดเฉลี่ยของผลึกที่เล็ก และมีพื้นที่ผิวสูง เหมาะกับการนำไปพัฒนาต่อ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ภายใต้บรรยากาศของก๊าซไนโตรเจนพบว่ามีการก่อดตัวของคาร์บอนปนอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากออกซิเจนไม่สามารถรวมตัวกับคาร์บอนให้กลายเป็นคาร์บอนไดออกไซด์ได้ จึงไม่สามารถกำจัดคาร์บอนและสารอินทรีย์ได้หมด แต่คาร์บอนและสารอินทรีย์จะแตกตัวเป็นอนุภาคเล็กๆ ซึ่งสังเกตได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จะเป็นสีเทา ดังภาพที่ 3.3 ต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจนและอากาศ และอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาจะไม่สามารถรวมตัวกันได้เนื่องจากคาร์บอนที่อยู่รอบๆ ผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้มีขนาดเฉลี่ยของผลึกเล็กที่สุด แต่ไม่สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ได้ เนื่องจากยังมีองค์ประกอบของคาร์บอนอยู่ (Silvaa, *et al.*, 2011)



ภาพที่ 3.2 กราฟ X-ray Diffraction ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์

ตารางที่ 3.1 ขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์จากกราฟ X-ray Diffraction

ตัวอย่าง	ขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์ (nm)
(ก) CaO 950°C, O ₂	52.64
(ข) CaO 950°C, N ₂	51.22
(ค) CaO 950°C, Air	74.49



ภาพที่ 3.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์

จากภาพที่ 3.4 และตารางที่ 3.2 พบว่า ภาพที่ 3.4 ตัวอย่าง ก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 950°C ปรับสภาพโดยวิธีไฮเดรชัน และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950°C จากนั้นปรับสภาพโดยวิธีการเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ แล้วนำไปแคลไซน์อีกครั้งที่อุณหภูมิ 950°C มีความเข้มของการสะท้อนของผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์ต่ำที่สุด แต่ความเข้มของการสะท้อนของผลึกแคลเซียมออกไซด์สูงที่สุด โดยที่ขนาดเฉลี่ยของผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์เป็นอันดับ 5 และขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์สูงเป็นอันดับ 2

ภาพที่ 3.4 ตัวอย่าง ข ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 950°C จากนั้นปรับสภาพโดยวิธีไฮเดรชันและวิธีการเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ แล้วนำไปแคลไซน์อีกครั้งที่อุณหภูมิ 950°C มีความเข้มของการสะท้อนของผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์เป็นอันดับ 5 ส่วนความเข้มของการสะท้อนของผลึกแคลเซียมออกไซด์สูงเป็นอันดับ 2 โดยที่ขนาดเฉลี่ยของผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์สูงเป็นอันดับ 3 และขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์สูงที่สุด

ภาพที่ 3.4 ตัวอย่าง ค ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 950°C ปรับสภาพโดยวิธีไฮเดรชัน และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950°C จากนั้นปรับสภาพโดยวิธีการเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ แล้วนำไปแคลไซน์อีกครั้งที่อุณหภูมิ 700°C มีความเข้มของการสะท้อนของผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์เป็นสูงอันดับ 3 ส่วนความเข้มของการสะท้อนของผลึกแคลเซียมออกไซด์เป็นอันดับ 4 โดยที่ขนาดเฉลี่ยของผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์สูงเป็นอันดับ 2 และขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์สูงเป็นอันดับ 3

ภาพที่ 3.4 ตัวอย่าง ง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 950°C จากนั้นปรับสภาพโดยวิธีไฮเดรชันและวิธีการเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ แล้วนำไปแคลไซน์อีกครั้งที่อุณหภูมิ 700°C มีความเข้มของการสะท้อนของผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์สูงที่สุด ส่วนความเข้มของการสะท้อนของผลึกแคลเซียม

ออกไซด์สูงเป็นอันดับ 3 โดยที่ขนาดเฉลี่ยของผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์สูงสุด และขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์เป็นอันดับ 4

ภาพที่ 3.4 ตัวอย่าง จ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 950°C ปรับสภาพโดยวิธีไฮเดรชัน และแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950°C จากนั้นปรับสภาพโดยวิธีการเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์แล้วนำไปแคลไซน์อีกครั้งที่อุณหภูมิ 500°C มีความเข้มของการสะท้อนของผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์เป็นอันดับ 4 ส่วนความเข้มของการสะท้อนของผลึกแคลเซียมออกไซด์เป็นอันดับ 5 และมีแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) เกิดขึ้น โดยที่ขนาดเฉลี่ยของผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์ต่ำที่สุด และขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์เป็นอันดับ 5

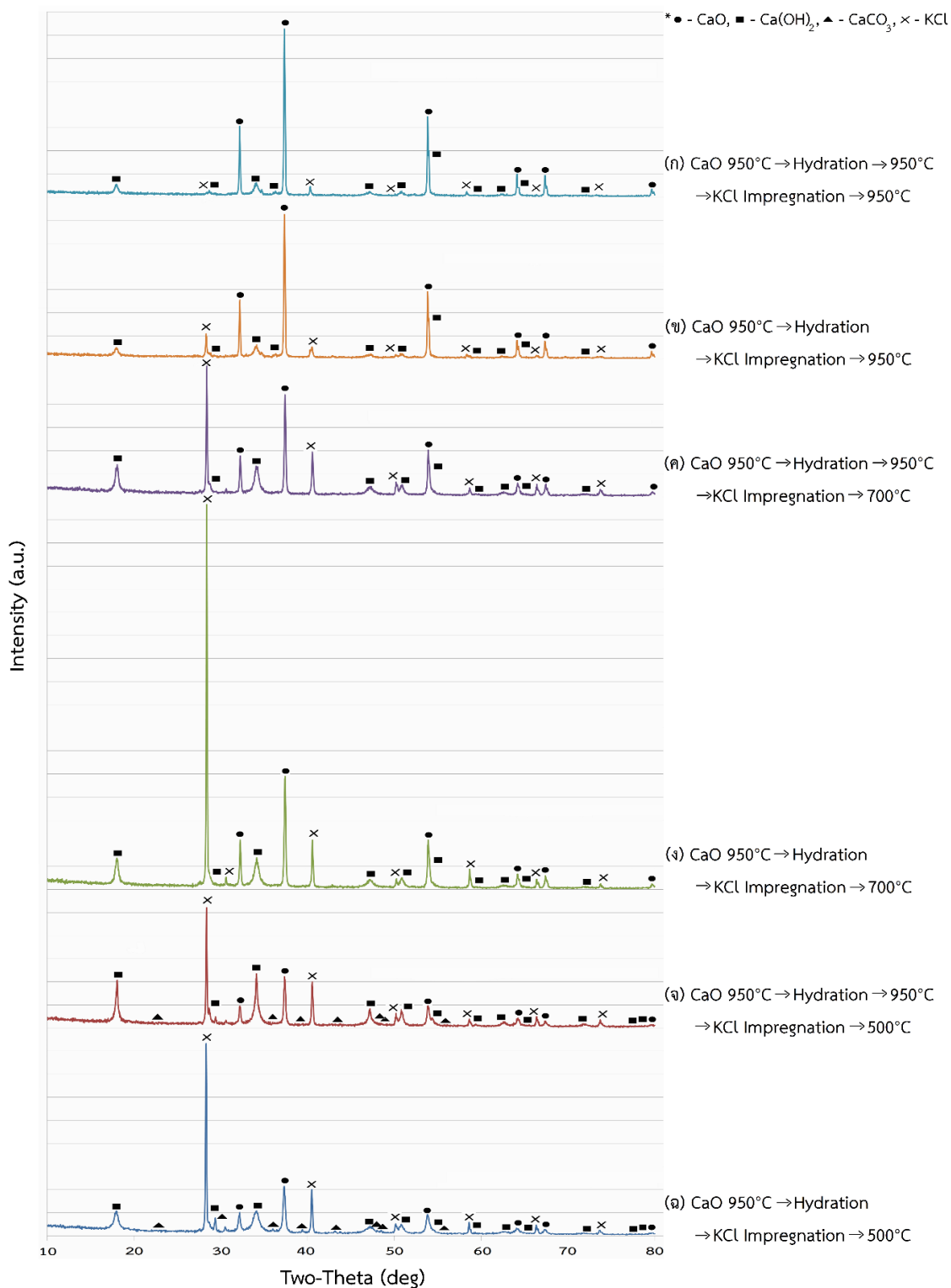
ภาพที่ 3.4 ตัวอย่าง ฉ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 950°C จากนั้นปรับสภาพโดยวิธีไฮเดรชันและวิธีการเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ แล้วนำไปแคลไซน์อีกครั้งที่อุณหภูมิ 500°C มีความเข้มของการสะท้อนของผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์สูงเป็นอันดับ 2 ส่วนความเข้มของการสะท้อนของผลึกแคลเซียมออกไซด์ต่ำที่สุด และมีแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดขึ้น โดยที่ขนาดเฉลี่ยของผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์เป็นอันดับ 4 และขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์ต่ำที่สุด

จากผลการวิเคราะห์ขนาดเฉลี่ยของผลึกโดยใช้ Scherrer's Equation ดังตารางที่ 3.2 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์หลังการเคลือบฝังที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส (ตัวอย่าง ก และ ข) มีขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์ใหญ่กว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์หลังการเคลือบฝังที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (ตัวอย่าง ค และ ง) และที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (ตัวอย่าง จ และ ฉ) ตามลำดับ เนื่องจากเมื่อใช้อุณหภูมิสูงในการแคลไซน์ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเคลือบฝังจะทำให้รูพรุนบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกทำลาย โดยพื้นผิวที่เป็นรูพรุนจะเย็บและเชื่อมติดกัน ส่งผลให้ขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์ใหญ่ขึ้น (Wen, *et al.*, 2010) และสำหรับผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์พบว่ามีความถี่ของผลึกใกล้เคียงกันทุกตัวอย่าง ดังนั้นขนาดเฉลี่ยของผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์จึงไม่ขึ้นกับวิธีการเตรียม

และเมื่อเปรียบเทียบวิธีการเตรียมระหว่างมีการแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ก่อนการเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ (ภาพที่ 3.4 ตัวอย่าง ก ค และ จ) กับไม่มีการแคลไซน์ด้วยอุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส ก่อนการเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ (ภาพที่ 3.4 ตัวอย่าง ข ง และ ฉ) พบว่าวิธีการเตรียมวิธีหลังจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพีคของโพแทสเซียมคลอไรด์ปรากฏชัดเจนกว่า เนื่องจากการแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส จะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีรูพรุนมากขึ้น และเมื่อทำการเคลือบฝัง อนุภาคของโพแทสเซียมคลอไรด์บางส่วนจะเข้าไปอุดอยู่ภายในรูพรุน จึงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยานั้นมีโครงสร้างผลึกของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่ำกว่า

โครงสร้างผลึกของโพแทสเซียมคลอไรด์ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการแคลไซน์ก่อนทำการเคลือบฝัง (Koranyi, *et al.*, 2008)

อย่างไรก็ตามยังคงพบผลึกของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ปรากฏอยู่ในทุกตัวอย่าง เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์มีคุณสมบัติในการดูดความชื้นได้ดี แคลเซียมไฮดรอกไซด์จึงเกิดจากการสัมผัสความชื้นในอากาศหลังการแคลไซน์ (สุภกร บุญยยืน และคณะ, 2558) นอกจากนี้ยังพบว่าผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตปรากฏอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่แคลไซน์ครั้งสุดท้ายด้วยอุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 3.4 ตัวอย่าง จ และ ฉ) ดังนั้นสถานะในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีการแคลไซน์ก่อนการเคลือบฝัง และแคลไซน์หลังการเคลือบฝังที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส (ตัวอย่าง ง) จึงให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีโครงสร้างผลึกเหมาะสมกับการนำไปใช้งานมากที่สุด



ภาพที่ 3.4 กราฟ X-ray Diffraction ของตัวเร่งปฏิกิริยา

(ทำการแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจน (O₂) ใช้อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง ในการไฮเดรต และใช้อัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในการเคลือบฝังเท่ากับ 0.45)

ตารางที่ 3.2 ขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์ ผลึกโพแทสเซียมคลอไรด์ และผลึกแคลเซียมคาร์บอเนตจากกราฟ X-ray Diffraction

ตัวอย่าง	ขนาดเฉลี่ยของผลึก (nm)		
	CaO	KCl	CaCO ₃
(ก) CaO 950°C→Hydration→950°C→KCl Impregnation→950°C	49.34	57.02	-
(ข) CaO 950°C→Hydration→KCl Impregnation→950°C	50.54	58.94	-
(ค) CaO 950°C→Hydration→950°C→KCl Impregnation→700°C	42.53	59.73	-
(ง) CaO 950°C→Hydration→KCl Impregnation→700°C	39.11	60.40	-
(จ) CaO 950°C→Hydration→950°C→KCl Impregnation→500°C	33.40	55.65	35.06
(ฉ) CaO 950°C→Hydration→KCl Impregnation→500°C	28.36	57.32	35.28

3.3 การวิเคราะห์หาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area) และปริมาตรรูพรุนรวม (Total pore volume) ด้วยเครื่อง Gas Sorption Analyzer

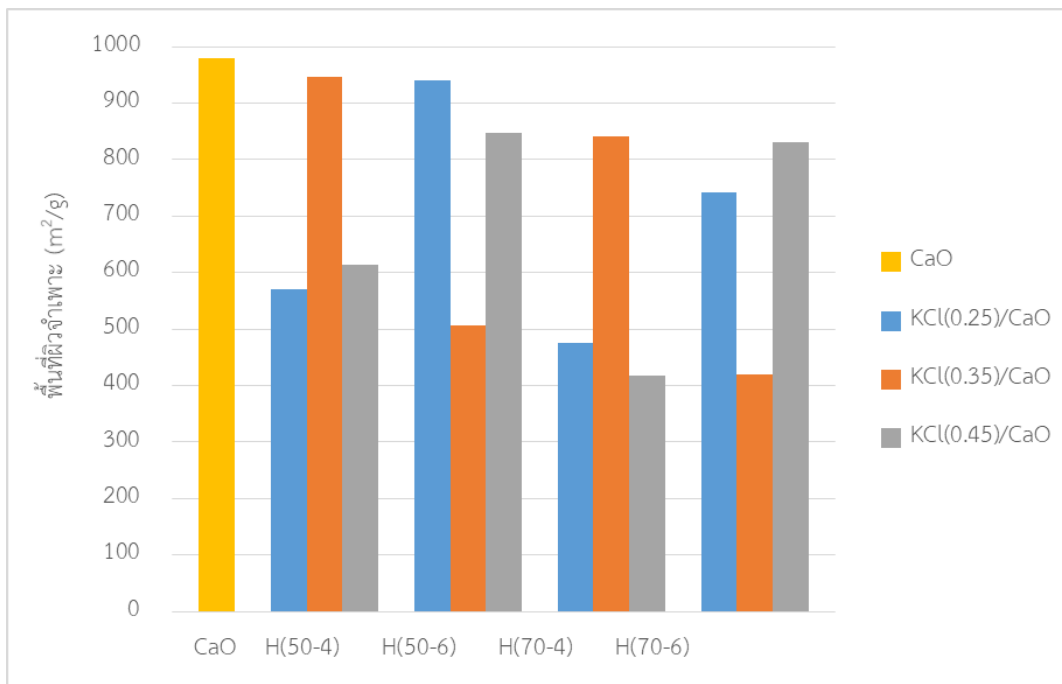
จากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมด้วยวิธี Brunner-Emmett-Teller (BET) ได้ผลแสดงดังตารางที่ 3.3 และภาพที่ 3.5 และ 3.6 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่ไม่ผ่านการปรับสภาพมีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 980.51 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.75 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮเดรชันและเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ เมื่อพิจารณาจากอุณหภูมิที่ใช้ในการไฮเดรตที่เวลาเท่ากันและมีอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เดียวกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไฮเดรตที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส มีพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไฮเดรตที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไฮเดรตที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในการเคลือบฝังเท่ากับ 0.25 มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 570.78 ตาราง

เมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.49 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไฮเดรตเป็น 70 องศาเซลเซียส ที่เวลาเท่ากันและมีอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เดียวกัน มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเป็น 474.62 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนรวมลดลงเป็น 0.44 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม เป็นต้น เมื่อพิจารณาจากเวลาที่ใช้ในการไฮเดรตพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมเปลี่ยนแปลงในรูปแบบที่ไม่แน่นอน จึงต้องพิจารณาอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ร่วมด้วย นั่นคือที่อัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 0.25 และ 0.45 เมื่อเวลาที่ใช้ในการไฮเดรตเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิเดียวกัน พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมจะเพิ่มขึ้น เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไฮเดรตที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในการเคลือบฝางเท่ากับ 0.25 และ 0.45 มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 570.78 และ 614.79 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ และมีปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.49 และ 0.47 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการไฮเดรตเป็น 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิเท่ากันและมีอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เดียวกัน มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นเป็น 939.53 และ 847.62 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ และมีปริมาตรรูพรุนรวมเพิ่มขึ้นเป็น 0.73 และ 0.72 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม ตามลำดับ เป็นต้น แต่ที่อัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 0.35 เมื่อเวลาที่ใช้ในการไฮเดรตเพิ่มขึ้นที่อุณหภูมิเดียวกัน พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมจะลดลง เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไฮเดรตที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในการเคลือบฝางเท่ากับ 0.35 มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 945.83 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนรวมเท่ากับ 0.74 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการไฮเดรตเป็น 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิเท่ากันและมีอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เดียวกัน มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงเป็น 506.12 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาตรรูพรุนรวมลดลงเป็น 0.42 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม เป็นต้น

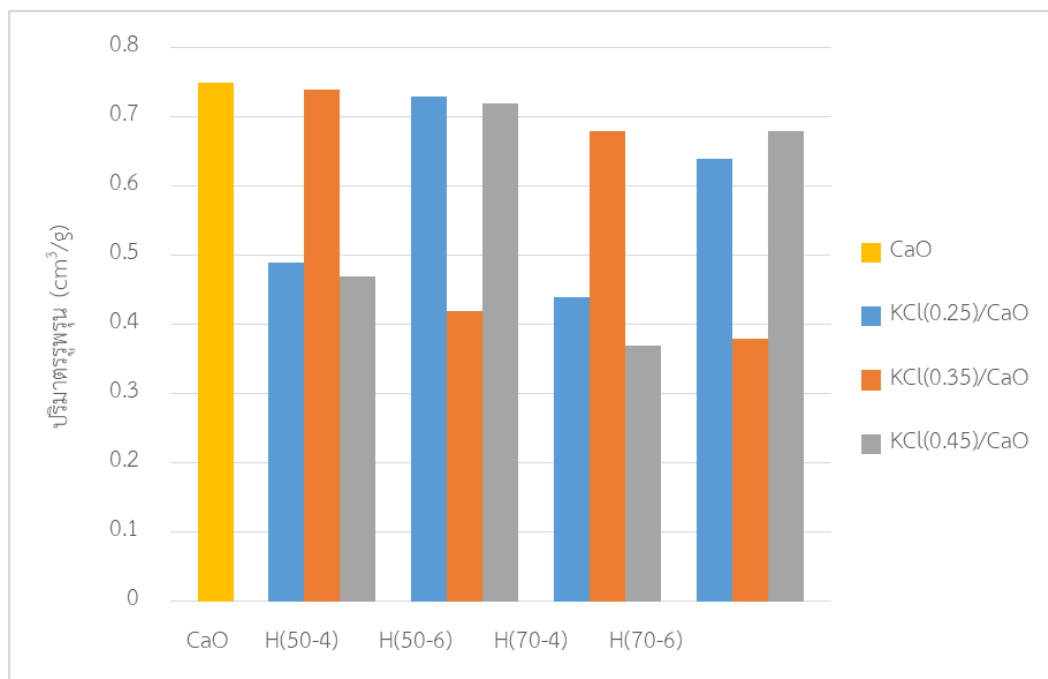
ดังนั้นเมื่ออุณหภูมิในกระบวนการไฮเดรตสูงขึ้นจะทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมลดลง และเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงเวลาในการไฮเดรตก็จะมีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งขึ้นกับอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในการเคลือบฝางอีกด้วย

ตารางที่ 3.3 พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิวจำเพาะ (m^2/g)	ปริมาตรรูพรุนรวม (cm^3/g)
CaO	980.51	0.75
H(50-4)-KCl(0.25)/CaO	570.78	0.49
H(50-4)-KCl(0.35)/CaO	945.83	0.74
H(50-4)-KCl(0.45)/CaO	614.79	0.47
H(50-6)-KCl(0.25)/CaO	939.53	0.73
H(50-6)-KCl(0.35)/CaO	506.12	0.42
H(50-6)-KCl(0.45)/CaO	847.62	0.72
H(70-4)-KCl(0.25)/CaO	474.62	0.44
H(70-4)-KCl(0.35)/CaO	841.65	0.68
H(70-4)-KCl(0.45)/CaO	418.30	0.37
H(70-6)-KCl(0.25)/CaO	742.39	0.64
H(70-6)-KCl(0.35)/CaO	419.84	0.38
H(70-6)-KCl(0.45)/CaO	830.31	0.68



ภาพที่ 3.5 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา



ภาพที่ 3.6 ปริมาตรรูพรุนรวมของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4 การวิเคราะห์หาความแรงเบสด้วยวิธี Hammett Indicator และวิเคราะห์หาปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธี Benzoic acid titration โดยใช้ Hammett Indicator

จากผลการทดสอบความแรงเบส ดังตารางที่ 3.4 แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่ไม่ผ่านการปรับสภาพมีความแรงเบสในช่วง 12.2 ถึง 15.0 เนื่องจากสามารถเปลี่ยนสีอินดิเคเตอร์ โบรโมไทมอลบลู ($H_{ind}=7.2$) จากสีเหลืองเป็นสีเขียว เปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาลีน ($H_{ind}=9.8$) จากไม่มีสีเป็นสีชมพู และเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์อินดิโกคาร์มีน ($H_{ind}=12.2$) จากสีน้ำเงินเป็นสีเหลือง แต่ไม่สามารถเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ 2, 4-ไดโนโตรอะนิลีน ($H_{ind}=15$) และอินดิเคเตอร์ 4-ไนโตรอะนิลีน ($H_{ind}=18.4$) ได้ เมื่อพิจารณาความแรงเบสของส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยวิธีไฮเดรชันและวิธีการเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) พบว่าทั้งหมดมีความแรงเบสอยู่ในช่วง 15.0 ถึง 18.4 เนื่องจากสามารถเปลี่ยนสีอินดิเคเตอร์โบรโมไทมอลบลู ($H_{ind}=7.2$) จากสีเหลืองเป็นสีเขียว เปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาลีน ($H_{ind}=9.8$) จากไม่มีสีเป็นสีชมพู เปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์อินดิโกคาร์มีน ($H_{ind}=12.2$) จากสีน้ำเงินเป็นสีเหลือง และเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ 2, 4-ไดโนโตรอะนิลีน ($H_{ind}=15$) จากสีเหลืองเป็นสีม่วง แต่ไม่สามารถเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์ 4-ไนโตรอะนิลีน ($H_{ind}=18.4$) ได้ ดังนั้นอุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮเดรชัน รวมทั้งอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในการเคลือบฝังมีผลต่อการเปลี่ยนแปลงช่วงความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ชัดเจน เนื่องจากค่าที่ได้เป็นช่วงความแรงเบสจึงต้องใช้การไทเทรตหาปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

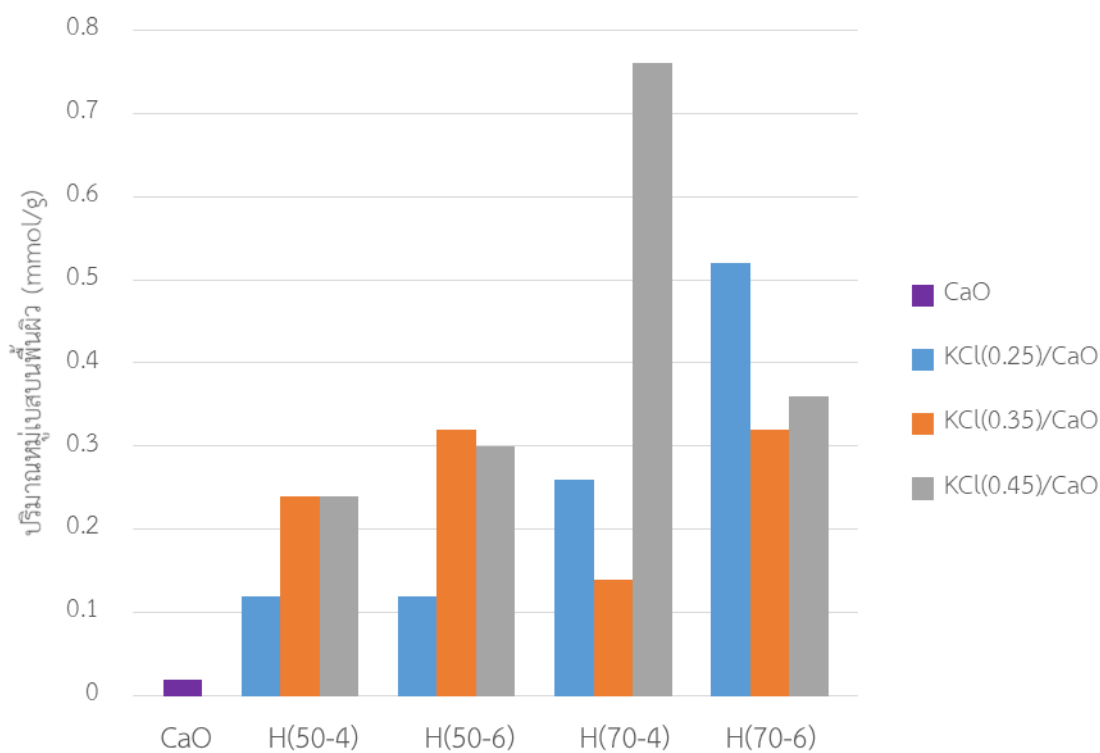
เมื่อวิเคราะห์ปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการไทเทรตด้วยสารละลายกรดเบนโซอิก ได้ผลดังตารางที่ 3.4 และภาพที่ 3.7 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับสภาพมีปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.02 มิลลิโมลต่อกรัม ซึ่งมีค่าต่ำที่สุด ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการไฮเดรชันและเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) มีปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น เมื่อพิจารณาจากอุณหภูมิที่ใช้ในการไฮเดรตที่เวลาเท่ากันและมีอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เดียวกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการไฮเดรตที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส ปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการไฮเดรตที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการไฮเดรตที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในการเคลือบฝังเท่ากับ 0.25 มีปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.12 มิลลิโมลต่อกรัม แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการไฮเดรตเป็น 70 องศาเซลเซียส ที่เวลาเท่ากันและมีอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เดียวกัน ปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 0.26 มิลลิโมลต่อกรัม เป็นต้น

ตารางที่ 3.4 ความแรงเบสและปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวอย่าง	ความแรงเบส	ปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิว (mmol/g)
CaO	12.2<H_<15.0	0.02
H(50-4)-KCl(0.25)/CaO	15.0<H_<18.4	0.12
H(50-4)-KCl(0.35)/CaO	15.0<H_<18.4	0.24
H(50-4)-KCl(0.45)/CaO	15.0<H_<18.4	0.24
H(50-6)-KCl(0.25)/CaO	15.0<H_<18.4	0.12
H(50-6)-KCl(0.35)/CaO	15.0<H_<18.4	0.32
H(50-6)-KCl(0.45)/CaO	15.0<H_<18.4	0.30
H(70-4)-KCl(0.25)/CaO	15.0<H_<18.4	0.26
H(70-4)-KCl(0.35)/CaO	15.0<H_<18.4	0.14
H(70-4)-KCl(0.45)/CaO	15.0<H_<18.4	0.76
H(70-6)-KCl(0.25)/CaO	15.0<H_<18.4	0.52
H(70-6)-KCl(0.35)/CaO	15.0<H_<18.4	0.32
H(70-6)-KCl(0.45)/CaO	15.0<H_<18.4	0.36

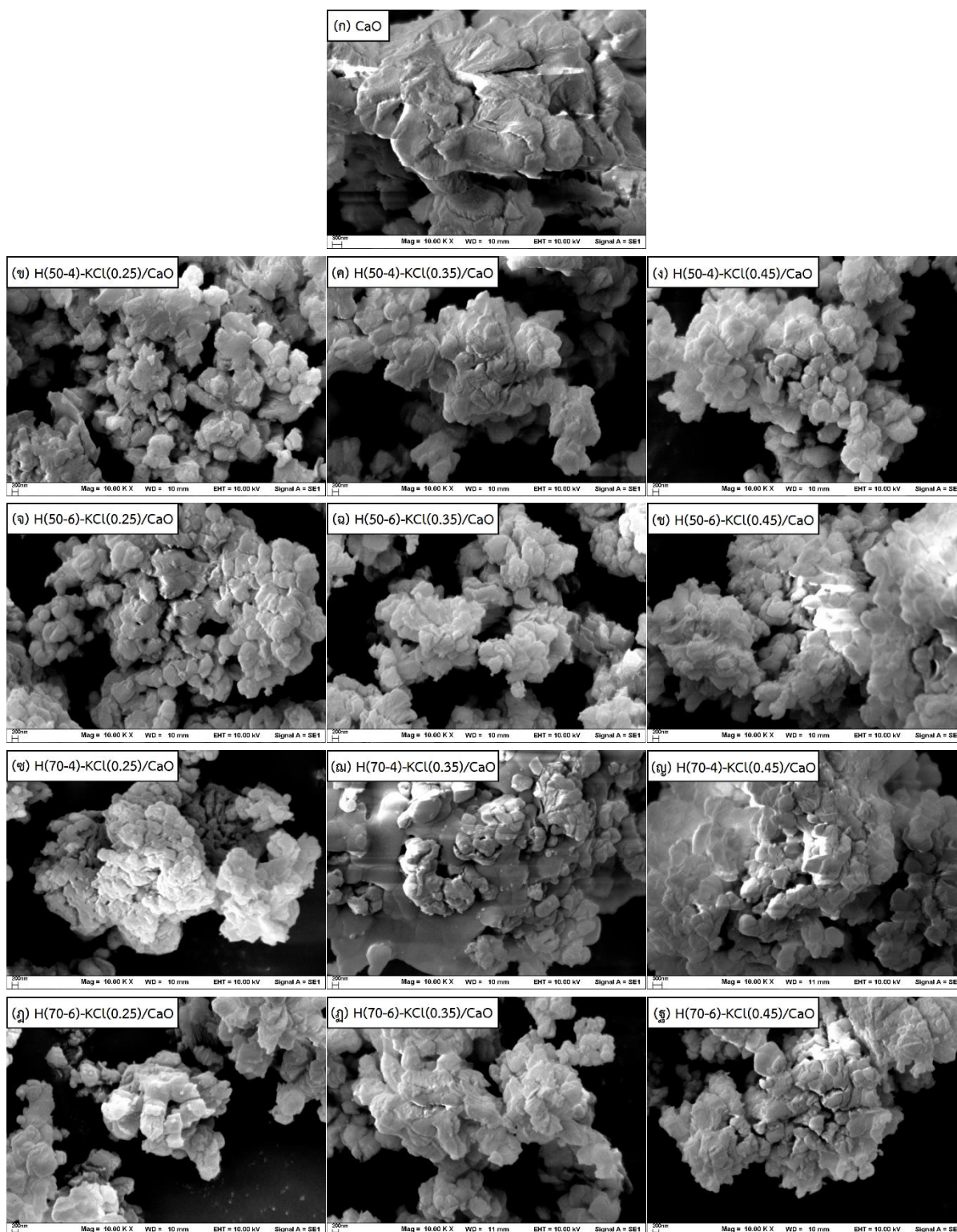
เมื่อพิจารณาจากเวลาที่ใช้ในการไฮเดรตที่อุณหภูมิเท่ากันและมีอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เดียวกัน พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไฮเดรตเป็นเวลา 4 ชั่วโมง ปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มต่ำกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไฮเดรตเป็นเวลา 6 ชั่วโมง เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการไฮเดรตที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อ

ไรต์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในการเคลือบฝังเท่ากับ 0.35 มีปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.24 มิลลิโมลต่อกรัม แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการไฮเดรตเป็น 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิเท่ากันและมีอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เดียวกัน ปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 0.32 มิลลิโมลต่อกรัม เป็นต้น และเมื่อพิจารณาจากอัตราส่วนของโพแทสเซียม คลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิและเวลาในการไฮเดรตเดียวกัน พบว่าเมื่ออัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เพิ่มขึ้น ปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยามีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน อย่างไรก็ตาม อุณหภูมิและเวลาในกระบวนการไฮเดรชัน รวมทั้งอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ที่เคลือบฝังลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์มีผลต่อปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่มีแนวโน้มชัดเจน แต่เมื่อพิจารณาในภาพรวมอุณหภูมิในการไฮเดรตมีอิทธิพลมากที่สุด (Degirmenbasi, *et al.*, 2015)



ภาพที่ 3.7 ปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.5 การวิเคราะห์ภาพถ่ายสัณฐานของวัสดุในระดับจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM)



ภาพที่ 3.8 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของตัวเร่งปฏิกิริยากำลังขยาย 10,000 เท่า

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด Scanning Electron Microscope (SEM) ของตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังภาพที่ 3.8 ซึ่งเป็นการเปรียบเทียบความแตกต่างลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่ไม่ผ่านการปรับสภาพและตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับสภาพด้วยวิธีไฮเดรชันที่มีอุณหภูมิและเวลาต่างกัน และเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ (KCl) โดยมีอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ต่างกัน จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับสภาพ (ภาพที่ 3.8 ก) มีลักษณะเป็นก้อนใหญ่ๆ มีพื้นผิวเรียบ ไม่มีความพรุน เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการไฮเดรชันและเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ (ภาพที่ 3.8 ข ถึง จ) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านกระบวนการไฮเดรชันจะมีลักษณะเป็นก้อนเล็กๆ มาซ้อนทับกัน มีความพรุนค่อนข้างมาก และเมื่อไฮเดรตที่อุณหภูมิสูงขึ้น จะทำให้มีลักษณะเป็นก้อนเล็กๆ มาซ้อนทับกันเป็นปึกแผ่นที่ไม่ค่อยมีความพรุน แต่เวลาในการไฮเดรตที่ต่างกันนั้น ไม่ค่อยเห็นความเปลี่ยนแปลงที่ชัดเจน ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์พบว่า มีผลึกของโพแทสเซียมคลอไรด์มาเกาะบนพื้นผิว ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ไม่มีผลึกของโพแทสเซียมคลอไรด์มาเกาะบนพื้นผิว แต่ไม่เห็นความแตกต่างที่ชัดเจนเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์

3.6 การทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

ผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยใช้ น้ำมันดอกทานตะวันเป็นน้ำมันตั้งต้น แสดงดังตารางที่ 3.5 ผลการเร่งปฏิกิริยาแสดงอยู่ในรูปของร้อยละผลได้ของการเปลี่ยนน้ำมันตั้งต้นเป็นไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเทอร์ และร้อยละกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ที่ตรวจสอบได้ในผลิตภัณฑ์ ซึ่งผลที่ได้แสดงให้เห็นว่า ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้สูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการปรับสภาพใดๆ แต่ในภาพรวมถือว่า ยังมีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา ค่อนข้างต่ำและเมื่อเปรียบเทียบกับในกลุ่มของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยากลุ่มที่ผ่านการไฮเดรชันที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง จะให้ร้อยละผลได้และร้อยละกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ที่ดีที่สุด และพิจารณาแนวโน้มในภาพรวมพบว่า การโหลดโพแทสเซียมคลอไรด์ในปริมาณไม่มาก คือ ที่อัตราส่วน 0.25 จะค่อนข้างให้ผลของร้อยละกรดไขมันเมทิลเอสเทอร์ที่สูงกว่าอัตราส่วนอื่นๆ อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยายังถือว่า มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างต่ำดังที่กล่าวมาแล้ว ซึ่งสถานะในการเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ อัตราส่วนระหว่างเมทานอลกับน้ำมันตั้งต้น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา การกวนผสม เวลาในการทำปฏิกิริยา เป็นปัจจัยที่สำคัญที่มีผลต่อปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ทั้งสิ้น ซึ่งจำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

ตารางที่ 3.5 ผลการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน

ตัวอย่าง		พื้นที่ผิว จำเพาะ (m ² /g)	ปริมาตรรู พรุน (cm ³ /g)	ปริมาณหมู่ เบสบนพื้นผิว (mmol/g)	ร้อยละกรด ไขมันเมทิล เอสเทอร์ (%FAME)	ร้อยละ ผลได้ (%Yield)
H(50-4)	KCl(0.25)/CaO	570.78	0.49	0.12	16.86	12.23
	KCl(0.35)/CaO	945.83	0.74	0.24	10.69	17.46
	KCl(0.45)/CaO	614.79	0.47	0.24	35.51	23.15
H(50-6)	KCl(0.25)/CaO	939.53	0.73	0.12	12.40	6.67
	KCl(0.35)/CaO	506.12	0.42	0.32	15.06	8.20
	KCl(0.45)/CaO	847.62	0.72	0.30	9.13	3.87
H(70-4)	KCl(0.25)/CaO	474.62	0.44	0.26	9.86	6.29
	KCl(0.35)/CaO	841.65	0.68	0.14	12.31	1.49
	KCl(0.45)/CaO	418.3	0.37	0.76	11.49	4.28
H(70-6)	KCl(0.25)/CaO	742.39	0.64	0.52	16.77	7.44
	KCl(0.35)/CaO	419.84	0.38	0.32	6.34	2.85
	KCl(0.45)/CaO	830.31	0.68	0.36	6.82	2.22
CaO	CaO	980.51	0.75	0.02	4.27	1.93

4. สรุปผลการวิจัย ข้อเสนอแนะ และประโยชน์ในทางประยุกต์ของงานวิจัย

4.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษากระบวนการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่า การแคลไซน์ภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจน จะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีโครงสร้างผลึกชัดเจน มีความบริสุทธิ์สูง มีขนาดผลึกที่เหมาะสมกับการนำไปใช้งาน และในกระบวนการเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส จะได้ผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีพีคของโพแทสเซียมคลอไรด์ชัดเจน และไม่มีผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนตเจือปน สำหรับในขั้นตอนการไฮเดรชันนั้น อุณหภูมิและเวลาในการทำไฮเดรชัน มีผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุน ซึ่งจะต้องพิจารณาร่วมกับการเคลือบฝังโพแทสเซียมคลอไรด์ด้วย

การปรับสภาพและเคลือบฝังโพแทสเซียมคลอไรด์นั้น ส่งผลให้ความแรงเบสและปริมาณหมู่เบสบนพื้นผิวตัวเร่งปฏิกิริยานั้นเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการปรับสภาพใดๆ ซึ่งสภาวะในการทำไฮเดรชันที่อุณหภูมิและเวลาสูงขึ้นส่งผลให้ปริมาณหมู่เบสสูงขึ้น รวมถึงการปริมาณโพแทสเซียมคลอไรด์ในการเคลือบฝังให้ผลในแนวโน้มเดียวกัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการปรับสภาพและเคลือบฝังนั้นจะมีการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้ดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการปรับสภาพใดๆ แต่อย่างไรก็ตาม ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยานั้นยังค่อนข้างต่ำ ซึ่งจำเป็นต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมต่อไป

4.2 ข้อเสนอแนะ

การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นสองวิธีที่ใช้ร่วมกัน ดังนั้นผลการวิเคราะห์ที่ได้จึงเป็นผลที่เกิดจากปัจจัยร่วมของวิธีการปรับสภาพทั้งสองวิธี หากมีการวิเคราะห์ของวิธีการปรับสภาพแต่ละวิธีแยกจากกัน จะทำให้สามารถพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อคุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ชัดเจนมากขึ้น และสำหรับการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา ดังผลที่แสดงนั้น พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากงานวิจัยนี้ยังค่อนข้างต่ำ และจากที่ได้กล่าวมาแล้วว่า ปัจจัยที่มีผลในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันนั้นมีหลายปัจจัย ได้แก่ อัตราส่วนระหว่างเมทานอลและน้ำมันตั้งต้น, ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้, อุณหภูมิของปฏิกิริยา, เวลาในการทำปฏิกิริยา, ลักษณะการกวนผสมและความเร็วรอบในการกวนผสม หากมีการวิเคราะห์ปัจจัยต่างๆ เหล่านี้ จะทำให้งานวิจัยสมบูรณ์มากขึ้น

4.3 ประโยชน์ในทางประยุกต์ของงานวิจัย

งานวิจัยนี้ เน้นการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาจากของเสียในชุมชน และปรับสภาพด้วยสารเคมีที่มีราคาไม่สูงมากนัก เพื่อที่จะสามารถประยุกต์ใช้ในเชิงพาณิชย์ได้โดยไม่ต้องลงทุนสูง อย่างไรก็ตาม ยังคงจะต้องมีการวิจัยมากกว่านี้จึงจะสามารถนำไปประยุกต์ใช้จริงได้

5. ผลผลิต

ผลงานตีพิมพ์ในรายงานสืบเนื่องจากการประชุมวิชาการระดับชาติ

ศรีสุดา นิเทศน์ธรรม, พนิดา โตสำลี และ นภัสกร ศรีมโนรณ. (2560). การปรับสภาพตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกไข่ไก่ ด้วยวิธีไฮเดรชันร่วมกับการเคลือบฝังด้วยโพแทสเซียมคลอไรด์ เพื่อเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน. ใน *การประชุมวิชาการเครือข่ายพลังงานแห่งประเทศไทย ครั้งที่ 13* (หน้า 790-795). เชียงใหม่: มหาวิทยาลัยแม่โจ้.

รายงานสรุปการเงิน

เลขที่โครงการระบบบริหารงานวิจัย 2559A10802004 สัญญาเลขที่ 167/2559
โครงการวิจัยประเภทงบประมาณเงินรายได้จากเงินอุดหนุนรัฐบาล (งบประมาณแผ่นดิน)
ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2559
มหาวิทยาลัยบูรพา

ชื่อโครงการ การเพิ่มความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ในการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่ง
ปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เตรียมจากวัสดุเหลือทิ้ง

ชื่อหัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน ดร.ศรีสุดา นิเทศน์ธรรม

รายงานในช่วงตั้งแต่ วันที่ 1 ตุลาคม พ.ศ. 2558 ถึงวันที่ 31 มีนาคม พ.ศ. 2562

ระยะเวลาดำเนินการ 3 ปี 6 เดือน ตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม พ.ศ. 2558

รายรับ

จำนวนเงินที่ได้รับ

งวดที่ 1 (50%)	225,130 บาท	เมื่อวันที่ 8 มีนาคม พ.ศ. 2559
งวดที่ 2 (40%)	180,104 บาท	เมื่อวันที่ 1 กันยายน พ.ศ. 2559
งวดที่ 3 (10%)	45,026 บาท	เมื่อวันที่ (หลังจากการส่งรายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์)
รวม	450,260 บาท	(สี่แสนห้าหมื่นสองร้อยหกสิบบาทถ้วน)

รายจ่าย

รายการ	งบประมาณ ที่ตั้งไว้ (บาท)	งบประมาณ ที่ใช้จริง (บาท)	จำนวนเงิน คงเหลือ/ เกิน (บาท)
1. ค่าตอบแทน			
- ค่าตอบแทนผู้วิจัย	35,000	35,000	0
- ค่าตอบแทนปฏิบัติงานนอกเวลาราชการ (นิสิตผู้ช่วยวิจัย)	90,000	90,000	0
2. ค่าวัสดุ			
- ค่าสารเคมี เครื่องแก้ว วัสดุสิ้นเปลืองในการทดลอง วัสดุ สำหรับใช้ในชุดเตาเผา	175,471	175,471	0
- วัสดุสำนักงาน วัสดุคอมพิวเตอร์ ค่าถ่ายเอกสารเข้าเล่ม	11,000	11,000	0

รายการ	งบประมาณ ที่ตั้งไว้ (บาท)	งบประมาณ ที่ใช้จริง (บาท)	จำนวนเงิน คงเหลือ/ เกิน (บาท)
3. ค่าใช้สอย			
- ค่าเดินทาง (ส่งตัวอย่างวิเคราะห์ ซึ้ออุปกรณ์ ไปสัมมนา)	5,000	5,000	0
- ค่าจ้างวิเคราะห์และทดสอบวัสดุ	45,000	45,000	0
4. ค่าครุภัณฑ์ (ท่ออลูมินาและเตาให้ความร้อน)	43,763	43,763	0
5. ค่าธรรมเนียมอุดหนุนสถาบัน	45,026	45,026	0
รวม	450,260	450,260	0

(ดร.ศรีสุตา นิเทศน์ธรรม)

หัวหน้าโครงการวิจัยผู้รับทุน

บรรณานุกรม

- วิมลลักษณ์ สุตะพันธ์ และคณะ. (2554). การเตรียมพอลิเมอร์คอมโพสิตจากเปลือกไข่ไก่. สาขาวิศวกรรมพอลิเมอร์ สำนักวิชาวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี.
- สุภกร บุญยี่น และคณะ. (2558). การสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตในเปลือกหอย. Thai Journal of Science and Technology. ฉบับที่ 2.
- Albuquerque, M.C.G., Jimenez-Urbistonda, I., Santamaria-Gonzalez, J., Merida-Robles, J.M., Moreno-Tost, R., Rodriguez-Castellon, E., Jimenez-Lopez, A., Azevedo, D.C.S., Cavalcante Jr., C.L., Maireles-Torres, P. (2008) CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions. Applied Catalysis A: General, 334, 35–43.
- Baskar, G., Aiswarya, R. (2015). Biodiesel production from waste cooking oil using copper doped zinc oxide nanocomposite as heterogeneous catalyst. Bioresource Technology, 188, 124-127.
- Boey, P.-L., Maniam, G.P., Hamid, S.A. (2009) Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. Bioresource Technology, 100, 6362-6368.
- Boey, P.-L., Maniam, G.P., Hamid, S.A. (2011) Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review. Chemical Engineering Journal, 186, 15–22.
- Boro, J., Deka, D., Thakur, A.J. (2012) A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 16, 904–910.
- Degirmenbasi, N., Coskun, S., Boz, N. and Kalyon, D.M. (2015). Biodiesel synthesis from canola oil via heterogeneous catalysis using functionalized CaO nanoparticles. Fuel 153. pp. 620-627.
- Dehkoda, A.M., Ellis, N. (2013) Biochar-based catalyst for simultaneous reactions of esterification and transesterification. Catalysis Today, 207, 86–92.
- Encinar, J.M., Gonzalz, J.F., Pardal, A. (2012) Transesterification of castor oil under ultrasonic irradiation conditions. Preliminary results. Fuel Processing Technology, 103, 9-15.
- Fan, M., Zhang, P., Ma, Q. (2012) Enhancement of biodiesel synthesis from soybean oil by potassium fluoride modification of a calcium magnesium oxides catalyst. Bioresource Technology, 104, 447–450.

- Guo, F., Fang, Z. (2011) Biodiesel Production with Solid Catalysts. In Biodiesel-Feedstocks and Processing Technologies (ed. M. Stoytcheva and G. Montero) Pp. 339-358. Rijeka: InTech.
- Jairam, S., Kolar, P., Sharma-Shivappa, R., Osborne, J.A., Davis, J.P. (2012) KI-impregnated oyster shell as a solid catalyst for soybean oil transesterification. *Bioresource Technology*, 104, 329–335.
- Koranyi, T.I., Vit, Z. and Nagy, J.B. (2008). Support and pretreatment effects on the hydrotreating activity of SBA-15 and CMK-5 supported nickel phosphide catalysts. *ScienceDirect* 130. pp. 80-85.
- Lee, S.L., Wong, Y.C. Tan, Y.P., Yew, S.Y. (2015) Transesterification of palm oil to biodiesel by using waste obtuse horn shell-derived CaO catalyst. *Energy Conversion and Management*, 93, 282-288.
- Leung, D.Y.C., Wu, X. and Leung, M.K.H. (2010) A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87, 1083–1095.
- Niju, S., Meera, K.M., Begum, S., Anatharaman, N. (2014) Modification of egg shell and its application in biodiesel production. *Journal of Saudi Chemical Society*, 18, 702-706.
- Nurfitri, I., Maniam, G.P., Hindryawati, N., Yusoff, M.M., Ganesan, S. (2013) Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: A review. *Energy Conversion and Management*, 74, 395–402.
- Manzanera, M. *Alternative fuel*, 2011. InTech, Croatia.
- Mar, W.W., Somsook, E. (2012) Methanolysis of soybean oil over KCl/CaO solid base catalyst for biodiesel production. *Science Asia*, 38, 90–94.
- Rezaei, R., Mohadesi, M., Moradi, G. (2013). Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst. *Fuel*, 109, 534-541.
- Silvaa, L.F.D., Maiab, L.J.Q., Bernardia, M.I.B., Andr sc, J.A., Mastelaroa, V.R. (2011). An improved method for preparation of SrTiO₃ nanoparticles. *Materials Chemistry and Physics* 125. pp. 168-173.

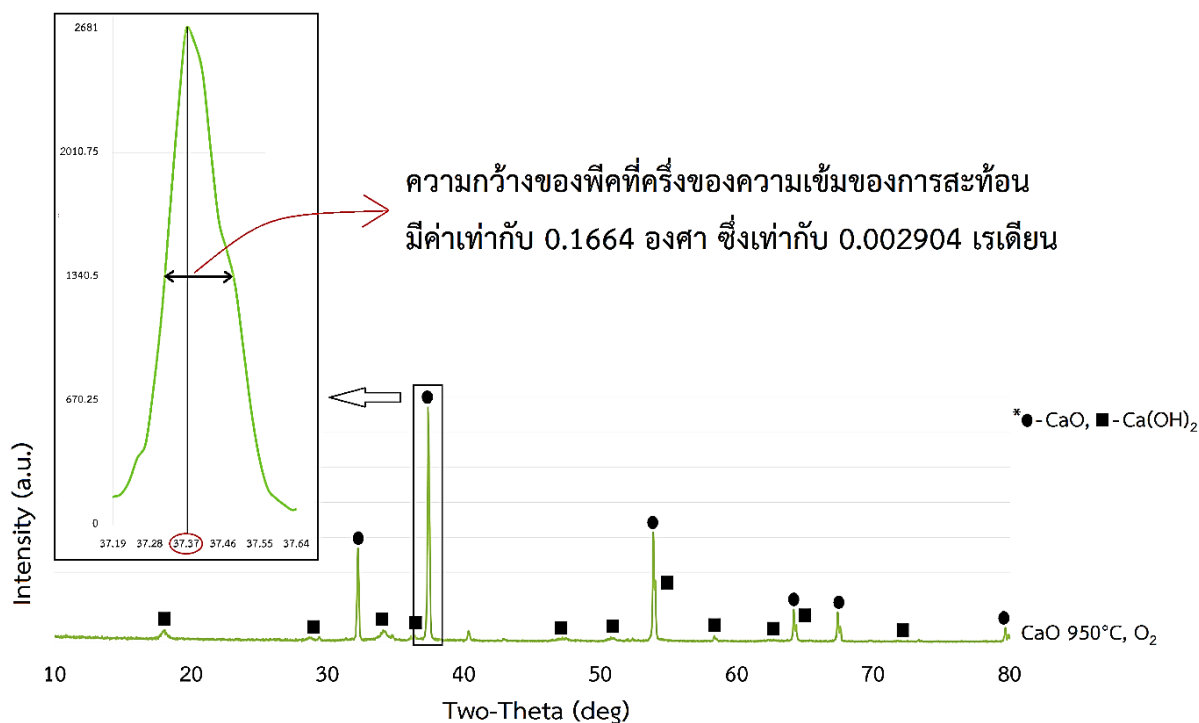
- Sirisomboonchai, S., Abuduwayiti, M., Guan, G., Samart, C., Abliz, S., Hao, X., Kusakabe, K., Abudula, A. (2015) Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst. *Energy Conversion and Management*, 95, 242-247.
- Shin, H.-Y., Lee, S.-H., Ryu, J.-H., Bae, S.-Y. (2012) Biodiesel production from waste lard using supercritical methanol. *The Journal of Supercritical Fluids*, 61, 134-138.
- Thitsartarn, W., Maneerung, T., Kawi, S. (2015). Highly active and durable Ca-doped Ce-SBA-15 catalyst for biodiesel production. *Energy*, 89, 946-956.
- Wen, L., Wan, Y., Lu, D., Hu, S., and Han, H. (2010). Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil. *Fuel* 89. pp. 2267-2271.
- Xu, W., Gao, L., Wang, S., Xiao, G. (2014) Biodiesel production in a membrane reactor using MCM-41 supported solid acid catalyst. *Bioresource Technology*, 159, 286-291.
- Yan, S., Lu, H., Liang, B. (2008) Supported CaO Catalysts Used in the Transesterification of Rapeseed Oil for the Purpose of Biodiesel Production. *Energy and Fuels*, 22, 646-651.
- Yoosuk, B., Udomsap, P., Puttasawat, B., Krasae, P. (2010) Improving transesterification activity of CaO with hydration technique. *Bioresource Technology*, 101, 3784-3786.
- Zabeti, M., Daud, W.M.A.W., Aroua, M.K. (2010) Biodiesel production using alumina-supported calcium oxide: An optimization study. *Fuel Processing Technology*, 91, 243-248.
- Zhou, Q., Zhang, H., Chang, F., Li, H., Pan, H., Xue, W., Hu, D.-Y., Yang, S. (2015) Nano La_2O_3 as a heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis by transesterification of *Jatropha curcas* L. oil. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 31, 385-392.

ภาคผนวก

ตัวอย่างการคำนวณ

1. การคำนวณหาขนาดเฉลี่ยของผลึก

การคำนวณหาขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่ได้จากการแคลไซน์เปลือกไข่ไก่ที่อุณหภูมิ 950°C ภายใต้บรรยากาศของก๊าซออกซิเจน (O₂) จากกราฟ X-ray Diffraction โดยที่ความเข้มของการสะท้อนของผลึกแคลเซียมออกไซด์ที่สูงที่สุดอยู่ที่ตำแหน่ง 2θ เท่ากับ 37.37 องศา ดังภาพที่ ก.1 ด้วย Scherrer's Equation



ภาพที่ ก.1 กราฟ X-ray Diffraction ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 950°C, O₂

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

สามารถแทนค่าตัวแปรในสมการดังนี้

D คือ ขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์

k คือ ค่าคงที่ มีค่าเท่ากับ 0.94

λ คือ ความยาวคลื่นของรังสีเอ็กซ์ มีค่าเท่ากับ 1.5406 Å

β คือ ความกว้างของพีคที่ครึ่งของความเข้มของการสะท้อน ได้จากกราฟ X-ray Diffraction มีค่าเท่ากับ 0.002904 เรเดียน

θ คือ มุมสะท้อน มีค่าเท่ากับ 18.685 องศา (จากกราฟ X-ray Diffraction 2θ เท่ากับ 37.37 องศา)

$$D = \frac{0.94 \times (1.5406 \times 10^{-10})}{0.002904 \times \cos 18.685}$$

$$D = 52.64 \text{ nm}$$

ดังนั้นขนาดเฉลี่ยของผลึกแคลเซียมออกไซด์มีค่าเท่ากับ 52.64 นาโนเมตร

2. การคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะ

การคำนวณหาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านกระบวนการไฮเดรชันที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเคลือบฝังโพแทสเซียมคลอไรด์ด้วยอัตราส่วนของโพแทสเซียมคลอไรด์ต่อแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 0.25 ปริมาณ 0.1019 กรัม

ตารางที่ ก.1 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Gas Sorption Analyzer

P/P	$1/(W[(P/P-1)])$
0.045373	3.153140
0.093731	3.074879
0.144540	3.183322
0.195431	3.350336
0.246282	3.556971
0.296770	3.802234
0.347497	4.089823

นำข้อมูลที่ได้จากตารางที่ ก.1 มาสร้างกราฟได้ดังภาพที่ ก.2 จะได้ค่าความชัน (slope, s) เท่ากับ 3.2856 และจุดตัดแกน y (y-intercept, i) เท่ากับ 2.8158

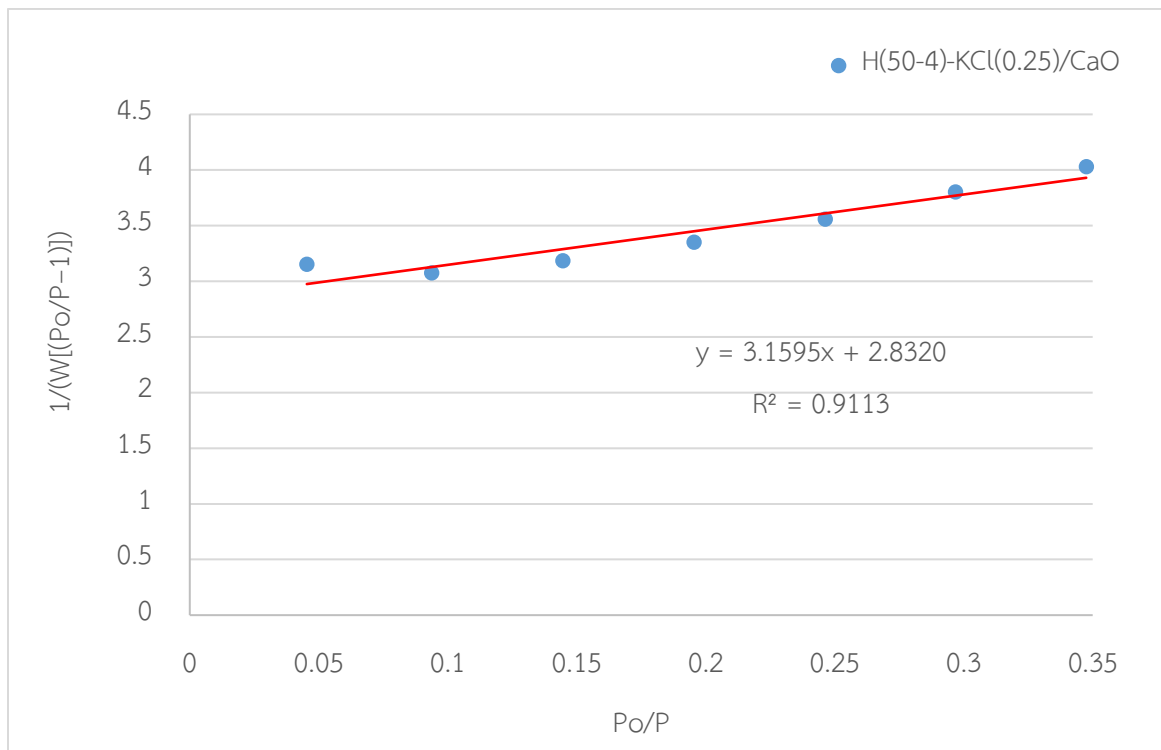
เมื่อแทนค่าความชันและค่าจุดตัดแกน y ในสมการ

$$W_m = \frac{1}{s + i}$$

จะได้ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว

$$W_m = \frac{1}{3.1595 + 2.8320}$$

$$W_m = 0.166903 \text{ กรัม}$$



ภาพที่ ก.2 กราฟ BET ของตัวเร่งปฏิกิริยา H(50-4)-KCl(0.25)/CaO

$$S_t = \frac{W_m NA_{cs}}{M}$$

แทนตัวแปรในสมการดังนี้

S_t คือ พื้นที่ผิวของวัสดุ (ตารางเมตร)

N คือ เลขอาโวกาโดร มีค่าเท่ากับ 6.023×10^{23} โมเลกุลต่อโมล

M คือ น้ำหนักโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจน มีค่าเท่ากับ 28 กรัมต่อโมล

A_{cs} คือ พื้นที่หน้าตัดของโมเลกุลของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับ มีค่าเท่ากับ 16.2×10^{-20} ตารางเมตรต่อโมเลกุล

W_m คือ ปริมาณของแก๊สไนโตรเจนที่ถูกดูดซับบนผิวของวัสดุในลักษณะที่เป็นโมเลกุลชั้นเดียว มีค่าเท่ากับ

0.166903 กรัม

$$S_t = \frac{0.166903 \times (6.023 \times 10^{23}) \times (16.2 \times 10^{-23})}{28}$$

$$S_t = 58.1613 \text{ ตารางเมตร}$$

แทนน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ทำการทดสอบ (0.1019 กรัม) และค่าพื้นที่ผิวของวัสดุ (58.1613 ตารางเมตร)

ในสมการ

$$S = \frac{S_t}{w}$$

$$S = \frac{58.1613}{0.1019}$$

$$S = 570.77 \text{ ตารางเมตรต่อกรัม}$$

ดังนั้นพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา H(50-4)-KCl(0.25)/CaO มีค่าเท่ากับ 570.77 ตารางเมตรต่อกรัม