

ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ประสิทธิภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซล

High Performance of Nanocalcium Oxide Catalyst for Biodiesel Production

ชวัตร์ฐ์ นาคแสงจันทร์ อัมราวดี จันทร์ศรี อมรรัตน์ อินทร์นาง และภาวะเกด เทศศรี*

Shawatrat naksengchan, Ammaravadee Chansri, Amonrat Innang and Karaked Tedsree*

ห้องปฏิบัติการตัวเร่งปฏิกิริยานาโน ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา

Nanocatalysis Laboratory, Department of Chemistry, Faculty of Science, Burapha University

วันที่รับบทความ 17 กรกฎาคม พ.ศ. 2557

วันที่ตอบรับตีพิมพ์ 11 พฤศจิกายน พ.ศ. 2557

บทคัดย่อ

อนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์ สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาการสลายตัวโดยใช้ความร้อนของอนุภาคนาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของแคลเซียมไนเตรท ภายใต้สภาวะที่เป็นเบส ในตัวกลางเอทิลีนไกลคอล การวิเคราะห์ขนาด รูปร่าง และสมบัติเชิงพื้นผิว แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมภายใต้สภาวะที่มีการเติมพอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP) เป็นสารช่วยเสถียร มีรูปร่างเป็นทรงกลม และมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าการเตรียมโดยไม่เติมสารช่วยเสถียร การกระจายตัวของขนาดอนุภาคพบในช่วง 13-26 นาโนเมตร พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าเท่ากับ $70.30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ และความเป็นเบสมีค่าในช่วง $15 < H_+ < 18.4$ การทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มที่สภาวะต่างๆ แสดงให้เห็นว่านาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้ มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูง โดยสามารถเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นเมทิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล) ด้วยร้อยละผลิตภัณฑ์เท่ากับ 98 ภายในเวลา 0.5-1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1-2 และอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 8:1

คำสำคัญ : อนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์ ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ไบโอดีเซล

Abstract

Calcium oxide nanoparticles were prepared by thermal decomposition of nanocalcium hydroxide which synthesized via controlled hydrolysis of calcium nitrate under basic condition in ethylene glycol medium. The analysis of particle size, shape and surface properties showed that calcium oxide prepared in the presence of poly(vinylpyrrolidone) (PVP) stabilizer has spherical in shape and particle sizes smaller than the samples prepared without added stabilizer. Their particle-size distribution is in the range of 13-26 nm. The specific surface area is $70.30 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$ and the basic strength is $15 < H_+ < 18.4$. The catalytic performance of calcium oxide for biodiesel production was investigated via transesterification of palm oil under various reaction conditions. The synthesized nanocalcium oxide showed high catalytic performance to converse triglycerides to methyl esters (biodiesel) of 98% in 0.5-1 hour with 1-2 %W of catalysts at reaction temperature of 60°C and 8:1 ratio of methanol to oil.

Keywords : calcium oxide nanoparticle, transesterification, biodiesel

*Corresponding author. E-mail : karaked@buu.ac.th

บทนำ

ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำเนื้อเดียวชนิดเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) นิยมใช้ในการผลิตไบโอดีเซล โดยสามารถเร่งปฏิกิริยาการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในไขมันหรือน้ำมันเป็นเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid methyl esters : FAMES) หรือไบโอดีเซลด้วยร้อยละผลิตภัณฑ์ที่สูง ภายใต้กระบวนการทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน อย่างไรก็ตามการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลมีข้อจำกัด คือ ทำให้เกิดน้ำเสียจากกระบวนการล้างในปริมาณมาก นอกจากนี้โซเดียมไฮดรอกไซด์ยังมีสมบัติการกัดกร่อน และไม่สามารถนำมาใช้ใหม่ได้ (Kouzu *et al.*, 2008) ดังนั้นการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำเนื้อผสมซึ่งสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ได้ง่าย สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ และเป็นมิตรกับระบบนิเวศวิทยาจึงเป็นทางเลือกที่ดี อย่างไรก็ตามข้อจำกัดที่สำคัญของใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำเนื้อผสม คือ การมีอัตราเร่งปฏิกิริยาที่ต่ำเนื่องจากปฏิกิริยาเกิดได้เฉพาะที่บริเวณพื้นผิว (Tang *et al.*, 2011)

ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนมีอัตราส่วนพื้นผิวต่อปริมาตรสูง และสามารถกระจายตัวในตัวกลางในรูปคอลลอยด์ จึงช่วยเพิ่มพื้นผิวสัมผัสระหว่างสารตั้งต้นและตัวเร่งปฏิกิริยา ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น นอกจากนี้ยังสามารถแยกออกจากปฏิกิริยาได้ง่ายเช่นเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำเนื้อผสม ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนจึงทำหน้าที่เสมือนสะพานเชื่อมระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำเนื้อเดียวและน้ำเนื้อผสม โดยยังคงรักษาข้อได้เปรียบของทั้งสองระบบไว้ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนยังมีสมบัติเชิงอิเล็กทรอนิกส์ที่แตกต่างจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกลุ่มก้อน เนื่องจากมีสมบัติที่ขึ้นกับขนาดและโครงสร้าง ทำให้ความแรงของเบสที่พื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนสามารถปรับเปลี่ยนได้ (Tedsree, 2013)

แคลเซียมออกไซด์ เป็นหนึ่งในตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งน้ำเนื้อผสมสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่มีการศึกษากันอย่างกว้างขวาง เนื่องจากมีความเป็นเบสสูง ราคาถูก ไม่กัดกร่อน การละลายในเมทานอลต่ำ คุ่มค่าในเชิงการค้า ง่ายต่อการจัดการมากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเบสแบบน้ำเนื้อเดียว และเป็นมิตรต่อระบบนิเวศวิทยา (Ibrahim *et al.*, 2013) แคลเซียมออกไซด์จึงเป็นตัวเลือกหนึ่งที่น่าสนใจสำหรับการผลิตไบโอดีเซลเชิงการค้า อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพในการผลิตไบโอดีเซลของตัวเร่งปฏิกิริยาน้ำเนื้อผสมขึ้นอยู่กับพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ความแรงของเบส (basic strength) และความเข้มข้นของบริเวณเร่งปฏิกิริยา (base site concentration) (Kouzu *et al.*, 2012) ปัจจุบันเริ่มมีรายงานการนำนาโนแคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาค 1-100 นาโนเมตร มาทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันชนิดต่างๆ แต่ยังคงมีจำนวนเพียงเล็กน้อย (Isahak *et al.*, 2010 และ Reddy *et al.*, 2006) ผลการทดสอบพบว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูง โดยความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับเทคนิคการสังเคราะห์และสภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์

นาโนแคลเซียมออกไซด์สามารถสังเคราะห์โดยวิธีต่างๆ เช่น การสลายตัวโดยใช้ความร้อนของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Tang, *et al.*, 2008 และ Mirghiasi, *et al.*, 2014) และแคลเซียมคาร์บอเนต (Zhu, *et al.* 2011) การใช้คลื่นไมโครเวฟ (Roy *et al.*, 2011) การใช้คลื่นความถี่สูง (Tang *et al.*, 2013) และกระบวนการโซล-เจล (Ghiasi *et al.*, 2012) ซึ่งแต่ละวิธีทำให้ได้แคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดและสัณฐานแตกต่างกัน และมีข้อดีข้อเสียแตกต่างกัน มีรายงานการใช้นาโนแคลเซียมออกไซด์ ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจำนวนไม่มาก เช่น Isahak และคณะ (2010) ศึกษาประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานส์ เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโดยใช้นาโนแคลเซียมออกไซด์ขนาดอนุภาคประมาณ 45 นาโนเมตร จากบริษัทซิกมา อัลดริช พบว่าสภาวะที่ทำให้ได้ร้อยละไบโอดีเซลสูงสุด (ร้อยละ 94) คือ สภาวะที่ใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อ น้ำมันเท่ากับ 15:1 ร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2.5 เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2.5 ชั่วโมง นอกจากนี้ Reddy และคณะ (2006) ทดลองใช้นาโนแคลเซียมออกไซด์ ขนาดอนุภาค 20 นาโนเมตร จากบริษัท NanoScale Materials จำกัด มาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ของน้ำมันถั่วเหลือง พบว่าสามารถผลิตไบโอดีเซลได้ร้อยละ 99

ภายในเวลา 24 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยใช้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 27:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 0.25 กรัมในน้ำมัน 22 มิลลิลิตร

รายงานนี้สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ ที่มีขนาดอนุภาคต่างๆ กัน จากปฏิกิริยาการสลายตัวโดยใช้ความร้อนของนาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมได้ ภายใต้สภาวะที่มีและไม่มีการเติมสารช่วยเสถียร และนำแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้ไปทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม และศึกษาสภาวะต่างๆ ที่ส่งผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา

วัตถุประสงค์และวิธีการวิจัย

1 สารเคมี

แคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรต โซเดียมไฮดรอกไซด์ และเอทานอลใช้เกรดห้องปฏิบัติการเมทานอลเอทิลีนไกลคอล และพอลิเมอร์พอลิไวนิลไพโรลิโดน (PVP; Mw 10000) ใช้เกรดงานวิเคราะห์ เมทานอลที่ปราศจากน้ำ เตรียมโดยแช่ในโมเลกุลาร์ซีฟ น้ำมันปาล์มโอดีนผ่านกรรมวิธีซื้อได้ตามท้องตลาด

2 เครื่องมือ

วิเคราะห์ขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของอนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้โดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน (TEM) ยี่ห้อ Phillips รุ่น TECNAI 20 วิเคราะห์โครงสร้างผลึก และเฟสองค์ประกอบโดยเครื่อง X-Ray diffractometer รุ่น Bruker D8 Advance X-ray วิเคราะห์ปริมาณพื้นที่ผิวโดยเครื่องวิเคราะห์พื้นที่ผิว (BET) รุ่น Belsorp-max และหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดย เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ รุ่น FT NMR บริษัท BRUKER 400 MHz

3 การสังเคราะห์นาโนแคลเซียมออกไซด์

ดวงเอทิลีนไกลคอลปริมาตร 100.0 มิลลิลิตร ใส่ขวด 3 คอขนาด 250 มิลลิลิตร ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เติมแคลเซียมไนเตรทเตตระไฮเดรต 48.00 กรัม คนสารละลายให้เป็นเนื้อเดียวกัน ค่อยๆ หยดสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 4.30 โมลาร์ ปริมาตร 50.0 มิลลิลิตรลงในสารละลายที่เตรียมไว้ด้วยอัตราเร็วประมาณ 3 มิลลิลิตร/นาที สารละลายมีลักษณะมีลักษณะขุ่นขาว คนต่อเป็นเวลา 10 นาที และปล่อยให้ของผสมที่ได้อยู่นิ่งที่อุณหภูมิของการทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 5 นาที ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นเจล กรองขณะร้อน ด้วย 2-โพพานอลโดยใช้ ultrasonic bath แยกตะกอนโดยวิธีเซนทริฟิวก์ อบตะกอนที่ได้ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำของแข็งที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิที่ต้องการศึกษาเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ในกรณีการสังเคราะห์ภายใต้สภาวะที่มีการเติมสารช่วยเสถียร สามารถทำเช่นเดียวกับวิธีข้างต้น แต่เติม PVP 6.5 กรัม ละลายในเอทิลีนไกลคอล ก่อนนำไปให้ความร้อน

4 การศึกษาพื้นผิว

การทดสอบความแรงของเบสโดย Hammett indicator

ซึ่งตัวอย่างแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้ 25 มิลลิกรัม ใส่ในหลอดทดลอง เติมเมทานอลปริมาตร 5.0 มิลลิลิตร และหยดสารละลายอินดิเคเตอร์ที่ต้องการศึกษา ได้แก่ ฟีนอล์ฟทาลีน 2,4-ไดไนโตรอนิซีน และ 4-ไนโตรอนิซีน ประมาณ 2-3 หยดลงในแต่ละหลอด คนสารละลายให้เข้ากัน สังเกตการเปลี่ยนแปลงสีภายในเวลา 2 ชั่วโมง

การหาปริมาณพื้นที่ผิวที่เป็นเบสโดย Hammett Titration

ซึ่งตัวอย่างแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้ 0.1 กรัม เตรียมให้อยู่ในรูปสารแขวนลอยในสารละลายฟีนอล์ฟทาลีนในโทลูอีนเข้มข้น 0.01 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 2.0 มิลลิลิตร คนเป็นเวลา 0.5 ชั่วโมง โทเทรตกับสารละลายกรดเบนโซอิกในโทลูอีนความเข้มข้น 0.1 โมลาร์ จนกระทั่งสารละลายเปลี่ยนเป็นใสไม่มีสี (Rahul, et.al. 2011)

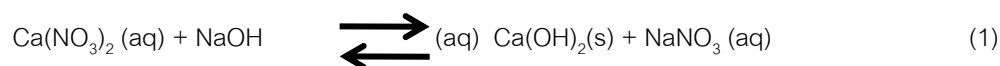
5 การผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

ตวงน้ำมันปาล์มตัวอย่างปริมาตร 30.0 มิลลิลิตร ใส่ในขวดก้นกลม 3 คอ ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตั้งทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องจนกระทั่งอุณหภูมิของน้ำมันลดลงเหลือที่ประมาณ 50 องศาเซลเซียส เติมนสารแขวนลอยของนาโนแคลเซียมออกไซด์ในเมทานอลตามปริมาณที่ต้องการศึกษา ให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ตามเวลาที่ต้องการศึกษา นำของผสมที่ได้ใส่ขวดรูปทรงกระบอกเพื่อดูการแยกชั้นของไบโอดีเซล แยกชั้นไบโอดีเซลที่ได้ไปล้างด้วยน้ำ และแยกโคลงสบู่โดยวิธีเซนทริฟิวก์ ล้างไบโอดีเซลที่ได้ด้วยน้ำประมาณ 3-4 รอบ จนกระทั่งไม่พบโคลงสบู่แยกออกมา กำจัดน้ำออกจากไบโอดีเซลโดยนำไปต้มระเหยใส่น้ำออกที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส และเติมโซเดียมซัลเฟตแอนไฮดรัส เพื่อลดความชื้น กรองด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ วิเคราะห์ร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันเป็นไบโอดีเซล (เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน) โดยเทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์ จากการวัดสัญญาณ $^1\text{H-NMR}$ ศึกษาสภาวะต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยแปรเปลี่ยนปัจจัยต่างๆ เช่น ร้อยละโดยน้ำหนักแคลเซียมออกไซด์ต่อน้ำมัน เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน

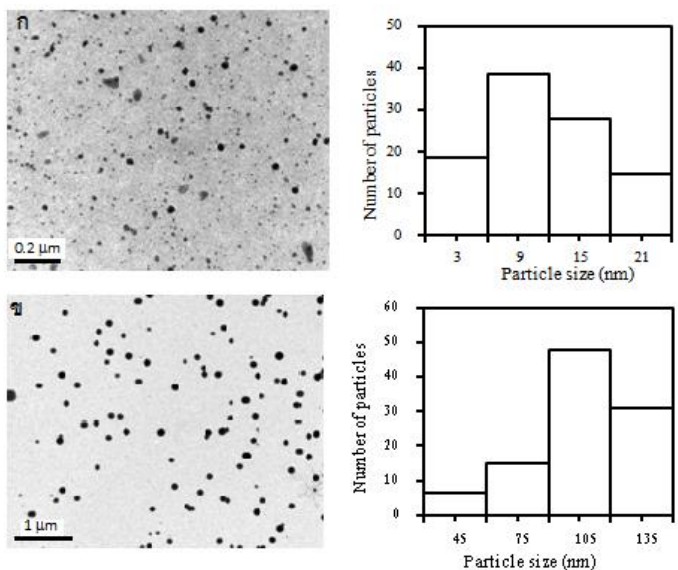
ผลการทดลองและอภิปราย

1 การสังเคราะห์และการวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะนาโนแคลเซียมออกไซด์

นาโนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ สามารถเตรียมได้จากการควบคุมปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ในสภาวะเบสดังสมการที่ 1



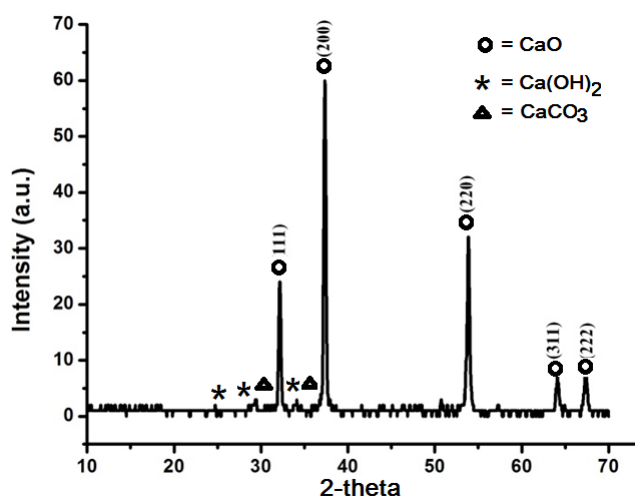
ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะเป็นเจลสีขาวขุ่นในตัวกลางเอทิลีนไกลคอล การกรองตะกอนควรทำขณะร้อนเนื่องจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์สามารถละลายได้ในเอทิลีนไกลคอล และละลายได้ขึ้นที่อุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้เอทิลีนไกลคอลสามารถดูดซับที่พื้นผิวของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ได้ดี ทำให้อนุภาคมีแนวโน้มเกาะรวมกันเป็นกลุ่มก้อนในระหว่างขั้นตอนการกรอง การล้างตะกอนที่กรองได้ด้วย 2- โพรพานอล ภายใต้คลื่นความถี่สูง จะช่วยให้อนุภาคกระจายตัวในรูปคอลลอยด์ โดยสามารถใช้เทคนิคเซนทริฟิวก์เพื่อแยกตะกอนออกไป เมื่อนำตะกอนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ได้ไปเผา (calcination) ผ่านปฏิกิริยาการสลายตัวโดยใช้ความร้อนเพื่อกำจัดน้ำ จะได้นาโนแคลเซียมออกไซด์ โดยแคลเซียมไฮดรอกไซด์จะสลายตัวเป็นแคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ 375-480 องศาเซลเซียส (Mirghiasi, *et al.*, 2014) โดยทั่วไป PVP ที่เกิดแรงกระทำกับโลหะออกไซด์จะสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวของ PVP บริสุทธิ์ (450 องศาเซลเซียส) (Borodko, *et al.*, 2012) ดังนั้นการเผาที่อุณหภูมิสูงกว่าจึงสามารถช่วยกำจัด PVP ออกจากโครงสร้างโดยคงเหลือไว้แต่เพียงแคลเซียมออกไซด์ การวิเคราะห์ขนาด รูปร่าง และการกระจายตัวของแคลเซียมออกไซด์ ใช้เทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน ภาพถ่ายที่ได้แสดงในภาพที่ 1



ภาพที่ 1 ภาพถ่าย TEM และกราฟการกระจายตัวของขนาดอนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์ ที่เตรียมภายใต้สภาวะ ก) ที่มีการเติมสารช่วยเสถียร PVP ข) ไม่มีการเติมสารช่วยเสถียร

จากภาพที่ 1 จะเห็นได้ว่าแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร มีการกระจายตัวที่ดี ไม่รวมกันเป็นกลุ่มก้อน การเตรียมภายใต้สภาวะที่มีและไม่มีการเติมสารช่วยเสถียร PVP ทำให้ได้นาโนแคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาค 12.6 ± 4.8 นาโนเมตร และ 106.3 ± 25.8 นาโนเมตร ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าการเติม PVP ช่วยให้แคลเซียมออกไซด์ที่ได้มีขนาดเล็กลง เนื่องจากผลความเกาะของโมเลกุลขนาดใหญ่ของ PVP จะช่วยป้องกันการรวมตัวของอนุภาคนาโนแคลเซียมออกไซด์ ทำให้อนุภาคสามารถกระจายตัวในรูปของคอลลอยด์ ขนาดเล็กที่มีเสถียรภาพสูงกว่า

ตัวอย่างรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างนาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมภายใต้สภาวะที่ไม่มีการเติมสารช่วยเสถียร PVP และเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส แสดงดังภาพที่ 2



ภาพที่ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของนาโนแคลเซียมออกไซด์ หลังจากเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส

จากรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ ในภาพที่ 2 ค่ามุมของการเลี้ยวเบน (2θ) ที่ 32.1, 37.3, 53.9, 64.1 และ 67.3 สอดคล้องกับรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแคลเซียมออกไซด์บนระนาบผลึก (111), (200), (220), (113) และ

(222) ตามลำดับ ซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกแบบลูกบาศก์ (face center cubic) นอกจากนี้สัญญาณที่ความเข้มของต่ำๆ (น้อยกว่า 5 %) ที่มุมของการเลี้ยวเบนเท่ากับ 28.8, 34.1, 36.9 และ 50.7 แสดงเฟสของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮดรชันของแคลเซียมออกไซด์เมื่อสัมผัสกับน้ำหรือความชื้นในอากาศ และสัญญาณที่มุมของการเลี้ยวเบน 29.2 และ 38.9 แสดงเฟสของแคลเซียมคาร์บอเนต เกิดจากการสัมผัสระหว่างแคลเซียมออกไซด์กับคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศ นาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้มีความหนาแน่นเท่ากับ 3.339 g/cm^3 ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับความหนาแน่นของแคลเซียมออกไซด์ประเภทกลุ่มก้อน (bulk) การหาขนาดของอนุภาคจากสมการเชียร์เรอร์ (Scherrer's equation) พบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้ ภายใต้สภาวะที่มีและไม่มีสารช่วยเสถียรมีขนาดของผลึกเท่ากับ 25.5 นาโนเมตร และ 74.4 นาโนเมตร ตามลำดับ โดยมีแนวโน้มไปในทิศทางเดียวกันกับการวิเคราะห์โดยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอน

2 สมบัติพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุน และขนาดของรูพรุน และความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส แสดงดังตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของนาโนแคลเซียมออกไซด์ วิเคราะห์โดยเทคนิค BET และ Hammett indicator

| สภาวะการเตรียม แคลเซียมออกไซด์ | ขนาด อนุภาค* (nm) | พื้นผิว จำเพาะ [$\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$] | ปริมาตร รูพรุน [$\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$] | ขนาด รูพรุน [nm] | ความเป็นเบส $15 < H_- < 18.4$ | ปริมาณพื้นผิว ที่เป็นเบส (mmol/g) |
|-----------------------------------|-------------------------|--|---|------------------------|----------------------------------|---|
| เติมสารช่วยเสถียร PVP | 26 | 70.30 | 0.06 | 2.50 | $15 < H_- < 18.4$ | 0.9 |
| ไม่เติมสารช่วยเสถียร PVP | 51 | 35.25 | 0.02 | 2.10 | $15 < H_- < 18.4$ | 0.6 |

*ขนาดอนุภาคเฉลี่ยจากการสมมติว่าอนุภาคเป็นรูปทรงกลมและไม่มีรูพรุน โดยคำนวณจากสมการ

พื้นที่ผิวจำเพาะ = $6000 / (\text{ความหนาแน่น CaO} \times \text{เส้นผ่านศูนย์กลางอนุภาค})$, ความหนาแน่นแคลเซียมออกไซด์ = 3.34 g/cm^3

จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าการเติมสารช่วยเสถียร PVP ช่วยให้นาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้มีขนาดอนุภาคเล็กกว่ากรณีที่ไม่เติม PVP โดยช่วยป้องกันการรวมตัวเป็นอนุภาคขนาดใหญ่ และทำให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังมีส่วนช่วยให้อนุภาคมีความพรุนสูงขึ้น เนื่องจาก PVP ที่ดูดซับบนพื้นผิวของนาโนแคลเซียมออกไซด์ จะสลายตัวในขั้นตอนการเผาและเกิดเป็นช่องว่างรูพรุนภายใน

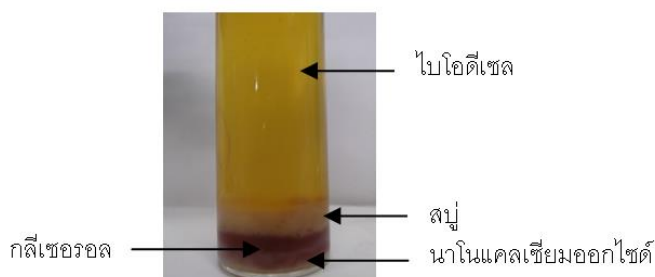
การทดสอบความแรงของเบส (H_-) บนพื้นผิว โดยใช้ Hammett indicator ในช่วง $9.8 < H_- < 18.4$ พบว่าให้สีชมพูเมื่อทดสอบกับฟีนอล์ฟทาลีน ($pK_a = 9.3$) แสดงว่านาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้มีความเป็นเบสมากกว่า 9.8 เมื่อทดสอบด้วย 2, 4 ไดไนโตรอนิซีน ($pK_a = 15$) พบว่าเปลี่ยนเป็นสีส้มเข้ม ในขณะที่การทดสอบด้วย 4-ไนโตรแอนาซีน ($pK_a = 18.4$) ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้มีความเป็นเบสช่วง $15.0 < H_- < 18.4$ การวิเคราะห์ปริมาณพื้นผิวที่เป็นเบสของแคลเซียมออกไซด์ในเมทานอล โดยวิธีการไทเทรต พบว่านาโนแคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคเล็กกว่าและมีพื้นผิวสูงกว่ามีจำนวนโมลของบริเวณเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสต่อกรัมสูงกว่าเช่นกัน

3.1 การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์

จากขั้นตอนการเตรียมน้ำมันโดยการต้มที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อกำจัดน้ำและความชื้น จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิที่ใช้สูงกว่าที่มีรายงาน ซึ่งโดยส่วนมากจะทำโดยการอุ่นน้ำมันในช่วงอุณหภูมิ 105-120°C เนื่องจากการต้มน้ำมันที่อุณหภูมิสูงมีส่วนทำให้น้ำมันเกิดปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสได้กรดไขมันอิสระและกลีเซอรอลเกิดขึ้น จากผลการวิเคราะห์

พบว่าปริมาณกรดไขมันอิสระก่อนและหลังการต้มมีค่าเท่ากับ 1.58 และ 3.57 มิลลิกรัมโซเดียมไฮดรอกไซด์/กรัมน้ำมัน ตามลำดับ เมื่อผสมสารแขวนลอยนาโนแคลเซียมออกไซด์ในเมทานอลลงในน้ำมันที่ผ่านการต้มและลดอุณหภูมิลงที่ประมาณ 50 องศาเซลเซียส จะได้ของผสมที่มีลักษณะขุ่นข้น มีสีเหลืองอ่อน แคลเซียมเมทอกไซด์ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมออกไซด์และเมทานอล จะเข้าทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันกับหมู่คาร์บอนิลในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมัน ได้โมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน และกลีเซอรอล (Masato *et al.*, 2012) เมื่อกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นมีปริมาณมากเพียงพอ สามารถทำปฏิกิริยากับแคลเซียมออกไซด์ได้แคลเซียมไกลเซอรอกไซด์ (calcium glyceroxide; $\text{Ca}[\text{O}(\text{OH})_2\text{CH}_2\text{H}_5]_2$) มีรายงานการค้นคว้าชี้ให้เห็นว่าแคลเซียมไกลเซอรอกไซด์เป็นสปีชีส์ที่มีประสิทธิภาพสูงกว่าแคลเซียมเมทอกไซด์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (Kouzu *et al.*, 2008) โดยช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยาแคลเซียมเมทอกไซด์เป็นสปีชีส์ที่มีผลในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน แต่เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปจนเกิดกลีเซอรอลในปริมาณที่เพียงพอ กลีเซอรอลสามารถทำปฏิกิริยากับแคลเซียมออกไซด์ได้แคลเซียมไกลเซอรอกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูง และว่องไวในการเกิดปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ จากการทดลอง ถึงแม้ว่าการต้มน้ำมันที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ทำให้น้ำมันส่วนหนึ่งเกิดการสลายตัวเป็นกรดไขมันอิสระและกลีเซอรอล อีกทั้งกรดไขมันอิสระเป็นสาเหตุหลักของการเกิดสบู่ อย่างไรก็ตามกลีเซอรอลที่ปนอยู่ในน้ำมันปริมาณหนึ่งตั้งแต่เริ่มต้นเกิดปฏิกิริยา อาจมีส่วนช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาในช่วงต้น ทำให้ปฏิกิริยาสามารถเกิดได้สมบูรณ์ในช่วงเวลาสั้นๆ

หลังจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ของผสมที่ได้จะแยกออกเป็นชั้นต่างๆ ดังภาพที่ 3 โดยตะกอนสีขาวในชั้นล่างสุดคือ ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ ของเหลวสีส้มในชั้นถัดไปคือ กลีเซอรอลอิสระ ชั้นถัดไปคือ อิมัลชันของสบู่ และชั้นบนสุดคือ เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันหรือไบโอดีเซล



ภาพที่ 3 การแยกชั้นขององค์ประกอบที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มเมื่อใช้นาโนแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การแยกชั้นระหว่างกลีเซอรอลกับไบโอดีเซลดังภาพที่ 3 จะเกิดสมบูรณ์ที่เวลาต่างๆ กันขึ้นอยู่กับปริมาณกรดไขมันอิสระที่ปนอยู่ และปริมาณสบู่ปนเปื้อนจากปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน นอกจากนี้การละลายของแคลเซียมออกไซด์ (leaching) จะทำให้ Ca^{2+} ที่เกิดขึ้นสามารถจับกับกลีเซอรอล และแขวนลอยอยู่ในไบโอดีเซลได้ดี ทำให้การแยกชั้นของกลีเซอรอลทำได้ยากเช่นกัน จากการทดลองพบว่าสามารถเห็นกลีเซอรอลแยกออกมาอยู่ที่ก้นหลอดภายใน 3 ชั่วโมง และแยกสมบูรณ์หลังจากทิ้งไว้ 1 คืน การล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำ จะได้โคลสบู่สีขาวจะแยกออกมาในชั้นน้ำหลังจากการเซนทริฟิวก์ จากการทดลอง การล้างด้วยน้ำที่อัตราส่วนน้ำต่อน้ำมันเท่ากับ 1:1 จำนวนประมาณ 3 ครั้ง จะไม่พบโคลสบู่แยกออกมา การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ทำโดยใช้เทคนิค ^1H NMR สเปกโทรสโกปี โดยคำนวณร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นเมทิลเอสเทอร์จากพื้นที่ใต้กราฟของสัญญาณโปรตอนในหมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_2-$) และหมู่เมทอกซี ($-\text{O}-\text{CH}_3$) ตามสมการที่ 2 (Gelbard *et al.*, 1995)

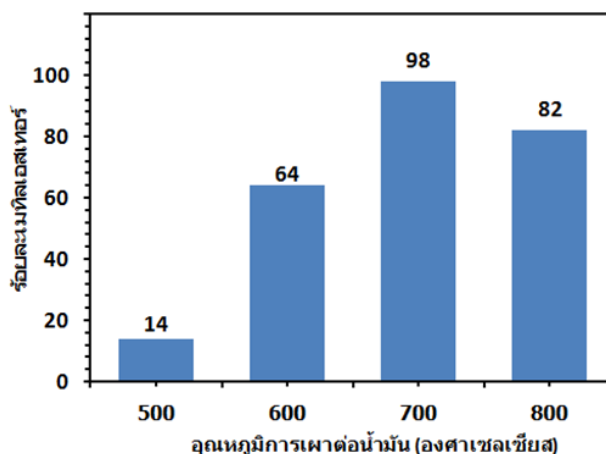
$$C = 100 \times \left(\frac{2 \times I_{ME}}{3 \times I_{CH_2}} \right) \quad (2)$$

ค่า C คือ ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (ไบโอดีเซล) I_{ME} คือ ค่าที่ได้จากการอินทิเกรตสัญญาณได้พีคของโปรตอนตรงหมู่เมทอกซีที่ตำแหน่ง 3.7 ppm และ I_{CH_2} คือ ค่าที่ได้จากการอินทิเกรตสัญญาณได้พีคของโปรตอนในหมู่เมทิลีนที่ตำแหน่ง 2.3 ppm ตัวเลข 2 และ 3 คือ จำนวนโปรตอนของหมู่เมทิลีนและหมู่เมทอกซีตามลำดับ

3.2 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาทรานเอส เทอริฟิเคชันของนาโนแคลเซียมออกไซด์

อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์

เนื่องจากพื้นผิวบริเวณเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์ว่างไวต่อน้ำ ความชื้น และคาร์บอนไดออกไซด์ในบรรยากาศ ดังนั้นเพื่อให้ได้ประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด จึงควรใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทันทีหลังจากการเผา หรือเก็บภายใต้บรรยากาศไนโตรเจน ความสัมพันธ์ระหว่างอุณหภูมิการเผาและร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่เกิดขึ้น แสดงดังกราฟในภาพที่ 4



ภาพที่ 4 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันจากปฏิกิริยาทรานเอส เทอริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม เมื่อใช้นาโนแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (สภาวะที่ใช้: อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ร้อยละโดยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 1 อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 8:1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมง)

จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิการเผาที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ การเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงที่สุด เนื่องจากการเผาที่อุณหภูมิต่ำ พบว่ายังมีเฟสของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมคาร์บอเนต ซึ่งมีประสิทธิภาพต่ำในการเร่งปฏิกิริยาปนอยู่ และอุณหภูมิการเผาที่สูงเกินไปอาจจะทำให้เกิดการรวมกันของอนุภาคทำให้พื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยาลดลง (Viriya-empikul, et al., 2012) จากรายงานการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคเชิงความร้อน (Mirghiasi, et al., 2014) เพื่อติดตามพฤติกรรมของการสลายตัวของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมคาร์บอเนต พบว่าเกิดแคลเซียมออกไซด์สมบูรณ์ที่อุณหภูมิประมาณ 375-480 และ 480-650 องศาเซลเซียส ตามลำดับ นอกจากนี้เพื่อศึกษาอิทธิพลของสารประกอบแคลเซียมชนิดต่างๆ ที่ปนในตัวเร่งปฏิกิริยา มีรายงานการนำสารประกอบแคลเซียมต่างๆ มาใช้เป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันน้ำมันพืช (Kouzu, *et al.*, 2008) พบว่า พบว่าแคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมคาร์บอเนต ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน เท่ากับ 93, 12 และ 0 ตามลำดับ

ร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์

การใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมทำให้ได้ร้อยละผลิตภัณฑ์ต่อมวลสูงสุด ความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ได้และร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ที่ใช้เทียบกับน้ำมัน เมื่อเวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างๆ กัน แสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เวลาในการทำปฏิกิริยาและร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ต่างๆ

| เวลา (นาที) | ร้อยละโดยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา | ร้อยละเฉลี่ยเมทิลเอสเทอร์* |
|-------------|----------------------------------|----------------------------|
| 30 | 0.5 | 51 |
| | 1 | 65 |
| | 2 | 98 |
| 60 | 1 | 98 |
| | 2 | 100 |
| 90 | 1 | 100 |
| | 2 | 100 |

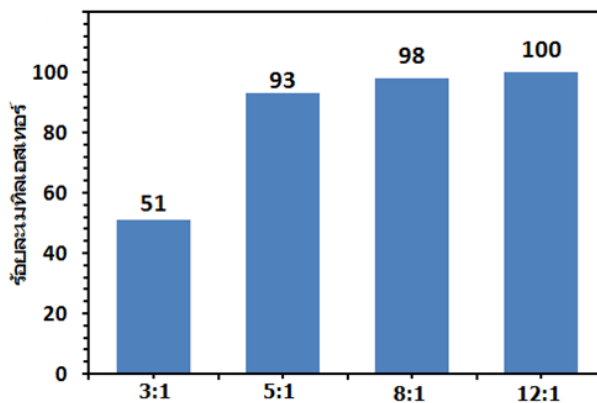
สภาวะที่ใช้: อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส อัตราส่วนจำนวนโมลเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 8:1

ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมีค่าไม่เกิน $\pm 2\%$

การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงขึ้น เมื่อใช้ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1 ทำให้ได้ร้อยละผลผลิตไบโอดีเซลที่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานของกรมธุรกิจพลังงาน (มากกว่าร้อยละ 96.5) ภายในเวลา 60 นาที เมื่อเพิ่มร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2 พบว่าใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาลดลงเหลือเพียง 30 นาที ดังนั้นการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพียงร้อยละ 1-2 และใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 30-60 นาที ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตไบโอดีเซล

อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน

ตามอัตราส่วนปริมาณสัมพันธ์ในการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ต้องใช้จำนวนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน เท่ากับ 3:1 แต่ด้วยปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ จึงต้องเติมเมทานอลในอัตราส่วนจำนวนโมลที่สูงกว่า เพื่อช่วยเร่งอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้า ผลการศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละเมทิลเอสเทอร์ และอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันแสดงดังกราฟในภาพที่ 5



ภาพที่ 5 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มเมื่อใช้อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันต่างๆ กัน และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมโดยไม่มีการเติมสารช่วยเสถียร (สภาวะที่ใช้: อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที ร้อยละโดยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2)

จากกราฟในภาพที่ 5 จะเห็นว่าอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันที่ทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ผ่านเกณฑ์มาตรฐานการผลิตไบโอดีเซลของกรมธุรกิจพลังงานคือ 8:1 และ 12:1 โดยที่อัตราส่วน 8:1 เป็นสภาวะที่เหมาะสมที่เลือกใช้ในการศึกษา แม้ว่าการเกิดปฏิกิริยาที่อัตราส่วน 12:1 ให้ผลร้อยละผลผลิตไบโอดีเซลที่สมบูรณ์ แต่ก็สิ้นเปลืองปริมาณเมทานอลมากกว่ากรณีอื่นๆ นอกจากนี้ยังทำให้การแยกชั้นระหว่างกลีเซอรอลและไบโอดีเซลใช้เวลานานกว่า เนื่องจากเมทานอลที่เหลือจะเป็นตัวประสานให้กลีเซอรอลสามารถละลายได้ในน้ำมัน

ขนาดอนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์

ด้วยอนุภาคนาโนมีสมบัติที่ขึ้นกับขนาด ผลการทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาของนาโนแคลเซียมออกไซด์ขนาดต่างๆ กัน ต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มแสดงดังตารางที่ 3

ตารางที่ 3 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคและร้อยละโดยน้ำหนักที่แตกต่างกัน

| ขนาดอนุภาคแคลเซียมออกไซด์* | ร้อยละโดยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา | ร้อยละเฉลี่ยเมทิลเอสเทอร์** |
|----------------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| 70-106 นาโนเมตร | 0.5 | 70 |
| (ไม่เติมสารช่วยเสถียร PVP) | 1 | 95 |
| | 2 | 98 |
| | 13-26 นาโนเมตร | 0.5 |
| (เติมสารช่วยเสถียร PVP) | 1 | 98 |
| | 2 | 100 |
| | กลุ่มก้อน(bulk) | 1 |

*วิเคราะห์โดยเทคนิค TEM, XRD และ BET **ค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมีค่าไม่เกิน ± 2%

สภาวะที่ใช้: อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 30 นาที อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 8:1

จากตารางที่ 3 จะเห็นได้ว่านาโนแคลเซียมออกไซด์มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันสูงกว่าแคลเซียมออกไซด์ทางการค้าแบบกลุ่มก้อนอย่างมาก สอดคล้องกับรายงานของ isahak และคณะ (isahak *et al.*, 2010) นาโนแคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดเล็กกว่ามีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงกว่า โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อทดสอบโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณต่ำๆ (ร้อยละ 0.5 โดยน้ำหนัก) นอกจากนี้จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสัมพันธ์กับผลการวิเคราะห์ขนาด และปริมาณพื้นผิวจำเพาะจากเทคนิค TEM และ BET การเติมสารช่วยเสถียรซึ่งช่วยให้อนุภาคมีขนาดเล็กลงพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้น และปริมาตรรูพรุนเพิ่มขึ้น ส่งผลให้มีปริมาณบริเวณเร่งปฏิกิริยามากขึ้น ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันจึงเกิดได้ในช่วงเวลาเพียงสั้นๆ โดยไม่ต้องการร้อยละตัวเร่งปฏิกิริยาที่สูง

นอกจากปริมาณบริเวณเร่งปฏิกิริยามีผลต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวข้างต้นแล้ว ความเป็นเบสของบริเวณเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกหนึ่งประเด็นที่สำคัญที่ควรพิจารณา เนื่องจากการเปลี่ยนแปลงขนาดมีผลต่อสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของอนุภาคนาโน จากโครงสร้างของแคลเซียมออกไซด์ซึ่งประกอบด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีสมบัติเป็นกรดลิวอิส ประพฤติตัวเป็นตัวรับอิเล็กตรอน และออกซิเจนไฮดรอกไซด์ซึ่งทำหน้าที่รับโปรตอนมีสมบัติเป็นเบสเบรอนสเตท มีรายงานว่าสมบัติความเป็นกรดลิวอิส และสมบัติความเป็นเบสเบรอนสเตทของโลหะออกไซด์ ขึ้นอยู่กับขนาดอนุภาค (Li *et al.*, 2006) การลดขนาดอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ ส่งผลให้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ในโครงผลึกมีความแข็งแรงของกรดลิวอิสสูงขึ้น จึงสามารถรับอิเล็กตรอนจากออกซิเจนในเมทานอล เกิดเป็นแคลเซียมเมทอกไซด์ได้ง่ายขึ้น และเป็นไปได้ว่าเมทานอลจะว่องไวในการทำปฏิกิริยากับแคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิห้อง (Kouzu *et al.*, 2010) การเกิดปริมาณเมทอกไซด์สปีชีส์ที่มากกว่าเนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอนุภาคนาโนมีปริมาณพื้นผิวสูงกว่า ทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันสูงกว่า

ข้อบกพร่อง (defect) ในโครงผลึกก็เป็นอีกปัจจัยที่ควรนำมาพิจารณาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา โลหะออกไซด์ที่มีอนุภาคขนาดเล็กมีแนวโน้มการจัดเรียงตัวของโครงผลึกที่ไม่สมบูรณ์ หรือมีปริมาณเลขโคออร์ดิเนชันต่ำกว่า (Roduner, 2006) จึงสามารถเกิดข้อบกพร่องในโครงผลึก เช่นการหายไปของออกซิเจนอะตอม (oxygen vacancy) ได้มากกว่า ซึ่งเป็นอีกเหตุผลที่เป็นไปได้ที่ทำให้แคลเซียมไฮดรอกไซด์มีความสามารถในการรับคู่อิเล็กตรอนจากเมทานอลและเกิดเป็นแคลเซียมเมทอกไซด์ได้ดีกว่า ส่งผลให้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเกิดได้ว่องไวกว่า ขั้นตอนการเกิดหมู่เมทอกไซด์ จึงเป็นขั้นตอนที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา นอกจากนี้ ขนาดอนุภาคที่เล็กกว่าสามารถลดข้อจำกัดเนื่องจากแรงต้านทานการแพร่ (diffusion resistance) ทำให้ทั้งสามเฟสองค์ประกอบ (น้ำมัน/ตัวเร่งปฏิกิริยา/เมทานอล) สามารถเกิดแรงกระทำได้ดี และมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น

การทดลองต้มน้ำมันที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เพื่อใช้ทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันภายใต้สภาวะเดียวกัน พบว่าได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำกว่าอย่างมีนัยสำคัญ จึงเป็นที่น่าสนใจว่ากลีเซอรอลที่ปนอยู่ในน้ำมันปริมาณหนึ่งจากปฏิกิริยาการสลายตัวของน้ำมัน อาจสามารถช่วยเร่งการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยสามารถเกิดเป็นแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์ ซึ่งมีรายงานว่าประสิทธิภาพสูงกว่าแคลเซียมเมทอกไซด์ ดังนั้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้อยู่ในรูปนาโนแคลเซียมกลีเซอรอกไซด์ หรือการเติมกลีเซอรอลเพิ่มลงในปฏิกิริยาร่วมกับเมทานอลจึงน่าสนใจที่จะทำการค้นคว้าต่อไป

ปริมาณสบู่นเป็นเอนจากปฏิกิริยาการเกิดสบู่น (sponification)

การเกิดสบู่นเป็นปัญหาสำคัญของการผลิตไบโอดีเซล นอกจากจะทำให้ร้อยละไบโอดีเซลที่ผลิตได้ลดลง ยังทำให้ขั้นตอนการแยกไบโอดีเซลออกทำได้ยาก และสูญเสียปริมาณมากในขั้นตอนการล้าง การหาปริมาณสบู่นที่เป็นผลิตภัณฑ์พลอยได้จากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ทำโดยการไทเทรตผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันกับสารละลาย

กรดไฮโดรคลอริก โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลินและโบรมิฟีนอลบลูเป็นอินดิเคเตอร์ ความสัมพันธ์ระหว่างขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นก่อนการล้าง แสดงดังตารางที่ 4

ตารางที่ 4 ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ และปริมาณสบู่ที่เกิดระหว่างกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

| ขนาดตัวเร่งปฏิกิริยา | ปริมาณสบู่ (mg/g _{oil}) |
|----------------------|-----------------------------------|
| 13-26 นาโนเมตร | 0.008 |
| 70-106 นาโนเมตร | 0.013 |
| กลุ่มก้อน | 0.025 |

สภาวะที่ใช้: ร้อยละโดยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 2 อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 8:1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 30 นาที

จากตารางที่ 4 จะเห็นได้ว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยานาโนในการผลิตไบโอดีเซล สามารถช่วยลดปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นซึ่งสาเหตุของการเกิดสบู่ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลคือ กรดไขมันอิสระ น้ำ และความชื้นที่ปนเปื้อนในปฏิกิริยา ซึ่งมีความสำคัญต่อการกำหนดทิศทางการเกิดปฏิกิริยา เมื่อแคลเซียมออกไซด์ทำปฏิกิริยากับน้ำ หรือความชื้น จะเกิดไฮดรอกไซด์สปีชีส์ที่พื้นผิว หรือเกิดแคลเซียมไฮดรอกไซด์ซึ่งมีความเป็นเบสสูงกว่า จึงเร่งปฏิกิริยาการเกิดสบู่มากกว่า ดังนั้นการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันอย่างรวดเร็วในช่วงเวลาสั้น จะช่วยลดโอกาสการเกิดแคลเซียมไฮดรอกไซด์ซึ่งเป็นสาเหตุของการเกิดสบู่ นอกจากนี้เป็นไปได้ว่า เมื่อมีอัตราการเกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าสูง ทำให้ปฏิกิริยาไฮโดรลิซิสของเมทิลเอสเทอร์เป็นกรดไขมันอิสระเกิดได้ลดลง ปริมาณสบู่จึงลดลงเช่นกัน

บทสรุป

นาโนแคลเซียมออกไซด์ขนาดประมาณ 13-26 นาโนเมตร สามารถเตรียมภายใต้สภาวะที่มีการเติม PVP เป็นสารช่วยเสถียร เมื่อนำมาทดสอบประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม พบว่ามีประสิทธิภาพสูง โดยสามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลได้ถึงร้อยละ 98 ภายในเวลาเพียง 0.5 - 1 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เมื่อใช้ร้อยละโดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเพียง 1-2 และพบว่าปริมาณสบู่ที่เกิดขึ้นสัมพันธ์กับขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยานาโนแคลเซียมออกไซด์

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยบูรพา สำหรับทุนสนับสนุนการทำโครงการเคมีนิสิตระดับปริญญาตรี ประจำปีการศึกษา 2554-2556

เอกสารอ้างอิง

การะเกด เทศศรี. (2556) .ตัวเร่งปฏิกิริยานาโน: เทคโนโลยีการเร่งปฏิกิริยายุคใหม่. วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา, 18 (2), 274-280.

Gelbard G., Bre's O., Vargas R. M., Vielfaure F, Schuchardt U.F. (1995). ¹H Nuclear magnetic resonance determination of the yield of the transesterification of rapeseed oil with methanol. *J Am Oil Chem Soc.*, 72,1239-1241

- Ghiasi, M.; Malekzadeh, A. (2012). Synthesis of CaCO_3 nanoparticles via citrate method and sequential preparation of CaO and Ca(OH)_2 nanoparticles. *Cryst. Res. Technol.*, 47, 471-478.
- Ibrahim, H., Ahmed, A. S., Bugaje I. M., Mohammed-Dabo, Ugwumma, C. D. (2013). Synthesis of bulk calcium oxide (CaO) catalyst and its efficiency for biodiesel production. *Journal of Energy Technologies and Policy*, 3(12), 14-16.
- Isahak, W.N.R., Ismail, M., Jahim, J.M., Salimon, J., Yarmo, M.A. (2010). Transesterification of palm oil using nano-calcium oxide as a solid base catalyst. *World applied Science (special Issue of Nanotechnology)*, 9, 17-22.
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Yamanaka S., Hidaka J. (2008). Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis A: General*, 334, 357–365.
- Kouzu, M., Tsunomori, M., Yamanaka, S., Hidaka, J., (2010). Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel. *Advanced power Technology*, 21(4), 488-494
- Li S., Dixon A D.(2006) Molecular and electronic structures, Bronsted basicities, and Lewis acidities of group VIB transition metal oxide clusters. *J. phys. Chem. A*, 6231–6244
- Masato Kouzu, Jyu-suke Hidaka. (2012). Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO : A review, *Fuel.*, 93, 1–12
- Mirghiasi, Z., Bakhtiari, F., Darezereshki, E., Esmaelzadeh, E. (2014). Preparation and characterization of CaO nanoparticles from Ca(OH)_2 by direct thermal decomposition method. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* . 20 (1), 113–117.
- Rahul, R., Satyarthi, J. K., Srinivas, D. (2011). Lanthanum and zinc incorporated hydrotalcites as solid base catalysts for biodiesel and biolubricants production. *Indian Journal of Chemistry* . 50A, 1017-1025
- Reddy, C. R. V., Oshel, R., Verkade, J. G. (2006). Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides. *Energy & Fuels*, 20, 1310-1314.
- Roduner E. (2006). Size matters: why nanomaterials are different, *Chem. Soc. Rev.*, 2006, 35, 583–592
- Roy, A., Bhattacharya, J. (2011). Microwave assisted synthesis and characterization of CaO nanoparticles. *International Journal of Nanoscience*, 10(3), 413-418.
- Sadeghi M., Hussein, M. H. (2013). A Novel Method for the Synthesis of CaO Nanoparticle for the Decomposition of Sulfurous Pollutant, *Journal of Applied Chemical Research*, 7(4), 39-49.
- Tang, Y., Chen, G., Zhang, J., Lu, Y. (2011). High active CaO for the transesterification to biodiesel production from rapeseed oil. *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, 25(1), 37-42.
- Tang, Z.-X., Yu, Z., Zhang, Z.-L., Zhang, X.-Y., Pan, Q.-Q., Shi, L.-E. (2013). Sonication-assisted preparation of CaO nanoparticles for antibacterial agents. *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 7, 933-936
- Tang, Z. X.; David, C.; Corcuff, R.; Belkacemi, K.; Arul, J. (2008). Preparation of nano- CaO using thermal-decomposition method. *Mater. Lett.*, 62, 2096.

- Viriya-empikul, N., Krasae, P., Nualpaeng, W., Yoosuk, B., Faungnawakij, K. (2012). Biodiesel production over Ca-based solid catalysts derived from industrial wastes. *Fuel*, 92, 239–244.
- Yuri Borodko, Y., Habas, S. E., Koebel, M., Yang, P., Frei, H, Somorjai G. A.(2006). Probing the Interaction of Poly(vinylpyrrolidone) with Platinum Nanocrystals by UV-Raman and FTIR. *J. Phys. Chem. B* 110, 23052-23059.
- Zhu, Y., Wu, X., Wang, X. (2011). Nano CaO grain characteristics and growth model under calcination. *Chemical Engineering Journal*, 175, 512 -518.