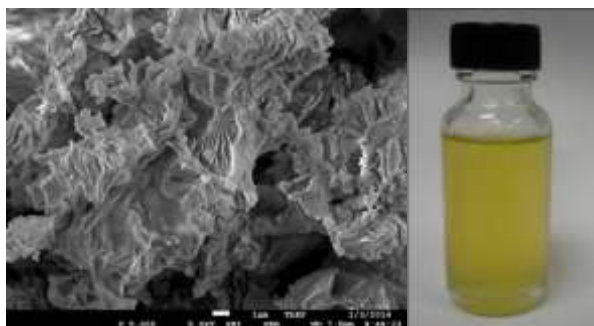




รายงานการวิจัย

นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่มะลิทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล
(Innovative Processes for Biodiesel Production and Selective Separation of Glycerol from Biodiesel by Porous Calcium Carbonate/Calcium Oxide Manufactured from Wasted Green Mussel shells from Seafood Industry)



โครงการวิจัยภายใต้แผนงานวิจัย นวัตกรรมการสร้างมูลค่าให้แก่เปลือกหอยแมลงภู่มะลิทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเลโดยการแปรรูปเป็นเกรตประกายมุกและผลิตภัณฑ์ต่อเนื่อง
(Innovation on Value Creation of Wasted Green-Mussel-Shells from Seafood Industries by Transforming to Pearlescent Materials and Related Products)

อาจารย์ ดร.นำพล อินสิน
นายกรกฎ นิยมสัตย์

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยภายใต้กรอบแผนงานวิจัย 15 กลุ่มเรื่องเร่งด่วน
สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ (วช.)
ประจำปีงบประมาณ 2555

โครงการวิจัย	นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล Innovative Processes for Biodiesel Production and Selective Separation of Glycerol from Biodiesel by Porous Calcium Carbonate/Calcium Oxide Manufactured from Wasted Green Mussel shells from Seafood Industry
แผนงานวิจัย	นวัตกรรมการสร้างมูลค่าให้แก่เปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดจากอุตสาหกรรมอาหารทะเลโดยการแปรรูปเป็นเกร็ดประกายมุกและผลิตภัณฑ์ต่อเนื่อง Innovation on Value Creation of Wasted Green-Mussel-Shells from Seafood Industries by Transforming to Pearlescent Materials and Related Products
คณะผู้วิจัย	1.นายนำพล อินสิน คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 02-218-7620 2.นายกรกฎ นิยมสัจย์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย 02-218-7620
ได้รับทุนอุดหนุนประเภท	ทุนอุดหนุนการวิจัยภายใต้กรอบแผนงานวิจัย 15 กลุ่มเรื่องเร่งด่วน
จำนวนเงิน	782,200 บาท
ระยะเวลาทำการวิจัย	1 ปี 3 เดือน (20 กรกฎาคม พ.ศ.2555 ถึง 30 ตุลาคม พ.ศ.2556)

บทคัดย่อ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูกและเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมได้ถูกเตรียมขึ้นจากเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ ได้มาจากการนำเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดที่ประกอบด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตไปเผาที่อุณหภูมิ 900 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จนเปลี่ยนไปเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนตและตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ได้ผ่านการพิสูจน์เอกลักษณ์โดยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เทคนิคอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และการวิเคราะห์พื้นที่ผิวแบบ Brunauer-Emmett-Teller (BET) จากการทดลองพบว่าได้ผลิตผลไบโอดีเซลสูงถึง 98.04 % และร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นสูงถึง 96.46 % เมื่อใช้สภาวะในการเกิดปฏิกิริยา คือ อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มเท่ากับ 6:1 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 5.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 64°C และอัตราในการกวนที่ 500 รอบต่อนาที นอกจากนี้ ยังพบว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจะสูงที่สุดเมื่อใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยาเป็นเวลานานอย่างน้อย 2 ชั่วโมง ร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นจากไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันปาล์มเป็นไบโอดีเซลสามารถตรวจวัดได้โดยการวิเคราะห์โปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรแนนซ์ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยานี้ สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้สูงถึง 7 ครั้ง โดยมีประสิทธิภาพลดลงเพียงเล็กน้อย และยังให้ร้อยละการเปลี่ยนสารตั้งต้นสูงกว่า 90% แผ่นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดที่ผลิตได้สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ในโครงการย่อยอื่นภายใต้แผนงานวิจัย นวัตกรรมสร้างมูลค่า

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

ให้แก่เปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดที่จากอุตสาหกรรมอาหารทะเล โดยการแปรรูปเป็นเกร็ดประกายมุกและผลิตภัณฑ์ต่อเนื่อง เช่น (1) สารกักเก็บกลิ่นหอม (2) วัสดุรองรับสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (3) สารตั้งต้นสำหรับผลิตดินจุฬาฯ (ดินปั้นประกายมุกคุณภาพสูงสำหรับงานศิลปะหัตถกรรมและเครื่องประดับตกแต่ง) (4) เกล็ดประกายมุกสำหรับการผลิตสีประกายมุก (5) ใช้เป็นวัสดุสำหรับการผลิต Security Marker (6) สารเติมแต่งสำหรับพอลิเมอร์โปร่งแสง (7) ทราเยอะราโกไนต์ ผลผลิตจากโครงการวิจัย ประกอบด้วย (1) ผลงานนำเสนอในการประชุมทางวิชาการ 2 ครั้ง, (2) นักวิจัยใหม่ซึ่งเป็นนิสิตที่สำเร็จการศึกษาจากการทำวิจัยในโครงการ เป็นนิสิตปริญญาโท 1 คน

คำสำคัญ เปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืด แคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนต น้ำมันปาล์ม ตัวเร่งปฏิกิริยา-
วิธีพันธ์ ไบโอดีเซล ปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดที่จากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

Abstract: A low-cost and environmentally friendly catalyst derived from waste Green-mussel shell was utilized as a high performance catalyst for transesterification reaction in the production of biodiesel from palm oil. After calcination process at 900 °C for 5h, the calcium carbonate (CaCO_3) phase in the waste green-mussel shell was converted into calcium oxide (CaO) catalyst. The CaCO_3 starting materials and CaO catalyst were characterized by using X-ray powder diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), Scanning electron microscope (SEM) and Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis. From the experiment, high yield (98.04 %) and percent conversion (96.46 %) of biodiesel were obtained at a the condition of 6:1 molar ratio of methanol to oil, 5.0 wt% catalyst, at 64 °C and agitation speed at 500 rpm. It was found that the best catalytic activity was achieved when the reaction was carried out for 2 h. The percent conversion of triglyceride from palm oil to biodiesel was determined by Proton nuclear magnetic resonance ($^1\text{H-NMR}$). Furthermore, the prepared catalyst was able to be reused up to 7 cycles with little decrease in its activity yielding the percent biodiesel conversion of above 90 %. We supplied calcium carbonate powder and calcium carbonate flake to other sub-projects under the research plan **Innovation on Value Creation of Wasted Green-Mussel-Shells from Seafood Industries by Transforming to Pearlescent Materials and Related Products** in order to make product prototypes including (1) calcium carbonate encapsulation, (2) solid support for biodiesel production, (3) Chula clay (4) Pearlescent flake for the production of pearlescent colors, (5) a filler of security marker, (6) an additive for transparent polymer, and (7) aragonite sand. Outputs from this sub-projects included (1) 2 presentation in national and international meetings, (2) 2 young scientists working in the projects (1 master graduate).

Keywords: Green Mussel Shell, Calcium oxide, Calcium Carbonate, Palm oil, Heterogeneous catalyst, Biodiesel, Transesterification

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับสนับสนุนการวิจัยจากสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ ทุนอุดหนุนการวิจัย ภายใต้กรอบแผนงานวิจัย 15 กลุ่มเรื่องเร่งด่วน ประจำปีงบประมาณ 2555 คณะผู้วิจัยขอขอบคุณ คณะกรรมการผู้ทรงคุณวุฒิของสำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติที่สละเวลาในการพิจารณาให้การสนับสนุนโครงการนวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซล และสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างเคลือบคาร์บอน/เคลือบออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล ทำให้ผู้วิจัยได้ความองค์รู้ในการผลิต ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในการผลิตไบโอดีเซลในครั้งนี้ ซึ่งเป็นองค์ความรู้ที่สามารถนำไปต่อยอดใช้กับ คร่าวเรือน เกษตรกร และอุตสาหกรรมขนาดย่อม รวมทั้งสร้างความรู้ใหม่เกี่ยวกับปฏิกิริยาเคมีที่ใช้ผลิตไบโอดีเซลที่มีประสิทธิภาพจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีราคาถูกในงานวิจัยครั้งนี้

คณะนักวิจัย

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างเคลือบคาร์บอน/เคลือบออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่น้ำจืดจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญ	1
1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 ข้อมูลทั่วไปของไบโอดีเซล	5
2.1.1 ความหมายของไบโอดีเซล	5
2.1.2 ความเป็นมาของไบโอดีเซล	6
2.1.3 ประเภทของไบโอดีเซล	6
2.1.4 วัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลของประเทศไทย	7
2.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล	9
2.2.1 กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis)	9
2.2.2 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน	10
2.2.3 การใช้โดยตรงและการผสม	13
2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน	13
2.3.1 ผลของอัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์	13
2.3.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ	14
2.3.3 ผลของอุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	14
2.3.4 ผลของอัตราการปั่นกวนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	15
2.4 แคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยแมลงภู่	15
2.5 เทคนิคที่เกี่ยวข้องสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลสำหรับงานวิจัย	16
2.5.1 เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี	16
2.5.2 เทคนิคฟูรีเยร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโตรสโกปี	17
2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	17

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

เรื่อง	สารบัญ (ต่อ)	หน้า
บทที่ 3 วิธีการทดลอง		20
3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ		20
3.2 สารเคมี (Chemical)		20
3.3 วิธีการทดลอง		21
3.3.1 สังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) บริสุทธิ์จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง		21
3.3.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO)		21
3.3.3 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มรีไฟน์โดยใช้เทคนิค- การไทเทรต		22
3.4 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จาก- เปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน		23
3.4.1 การคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อนำมาใช้- ในการผลิตไบโอดีเซล		23
3.4.2 ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์		24
3.4.3 ศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอลมีผลต่อ- ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์		25
3.4.4 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์		26
3.4.5 ศึกษาผลของระยะเวลาที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์		27
3.4.6 ศึกษาผลของอัตราเร็วการปั่นกวนที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิล- เอสเทอร์		28
3.4.7 ศึกษาผลของปริมาณน้ำที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์		28
3.4.8 ศึกษาผลการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีผลต่อร้อยละ ความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์		29
3.5 การหาค่าร้อยละการเปลี่ยน (%Conversion) ไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์หรือ- ไบโอดีเซล		30
3.6 ศึกษาความแรงของเบส (Basic strength (H_+)) จากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ โดยวิธี Hammett indicators		31
3.7 การวิเคราะห์เอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์		32

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและ
สกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปร
รูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

สารบัญ (ต่อ)

เรื่อง	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง	33
4.1 การสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง	33
4.2 การวิเคราะห์เอกลักษณ์เพื่อพิสูจน์ทราบโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์- ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง	35
4.2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (FTIR)	35
4.2.2 เทคนิคเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชัน (X-ray powder diffraction; XRD)	39
4.2.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) จากแคลเซียมคาร์บอเนต- บริสุทธิ์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง	43
4.2.4 ศึกษาความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์โดยใช้วิธี Hammett- indicator	44
4.2.5 เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)	45
4.2.6 เทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis	46
4.3 การศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มรีไฟน์	48
4.4 การนำแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งมาประยุกต์ใช้เป็น- ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน	49
4.4.1 การคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อนำมาใช้- ในการผลิตไบโอดีเซล	49
4.4.2 ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	50
4.4.3 ศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอลที่มีผลต่อ- ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	51
4.4.4 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	52
4.4.5 ศึกษาผลของระยะเวลาที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	53
4.4.6 ศึกษาผลของอัตราเร็วการปั่นกวนที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิล- เอสเทอร์	54
4.4.7 ศึกษาผลของปริมาณน้ำที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	55
4.4.8 ศึกษาผลการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีต่อร้อยละความ- บริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์	56

เรื่อง	สารบัญ (ต่อ)	หน้า
	4.5 การวิเคราะห์เอกลักษณ์ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้	58
	4.5.1 เทคนิคโปรตรอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี	58
	4.5.2 เทคนิค ^{13}C นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (^{13}C NMR)	59
	4.5.3 เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี	60
บทที่ 5 สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ		62
ข้อเสนอแนะ		63
บรรณานุกรม		64

สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
รูปที่ 2-1 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	5
รูปที่ 2-2 พฏิกศาสตร์ของปาล์มน้ำมันในส่วนองต้นและผล	9
รูปที่ 2-3 กลไกของกระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน	10
รูปที่ 2-4 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	10
รูปที่ 2-5 อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ (เมทานอล) ที่มีผลต่อร้อยละของไบโอดีเซล จากงานวิจัยของ Boro J. และคณะ	14
รูปที่ 2-6 a) ผลของอุณหภูมิ b) ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล ของ Xue และคณะ	15
รูปที่ 2.7 องค์ประกอบของเปลือกหอยแมลงภูที่ระดับความลึกในแต่ละชั้น	16
รูปที่ 3-1 ชุดอุปกรณ์รีฟลักซ์สำหรับสังเคราะห์ไบโอดีเซล	23
รูปที่ 4-1 เปลือกหอยแมลงภูเหลือทิ้ง a) ก่อนทำการสกัด b) หลังสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์	33
รูปที่ 4-2 เปลือกหอยแมลงภูเหลือทิ้งที่ผ่าน a) สกัดด้วยวิธีที่ 1 b) สกัดด้วยวิธีที่ 2	34
รูปที่ 4-3 ลักษณะทางกายภาพของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สกัดได้จากเปลือกหอยแมลงภูเหลือทิ้ง a) ไม่ผ่านการสกัดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง b) ผ่านการสกัดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง	35
รูปที่ 4-4 FTIR pattern ของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแมลงภู เหลือทิ้ง	36
รูปที่ 4-5 FTIR pattern ของแคลเซียมออกไซด์ (CaO) a) CaO ที่สังเคราะห์ได้จากการเผา เปลือกหอยแมลงภูที่อุณหภูมิ 900°C (green line) b) สารมาตรฐาน CaO Commercial (red line)	37
รูปที่ 4-6 FTIR spectra ของ a) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3 from natural shell) ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภูเหลือทิ้ง b) แคลเซียมออกไซด์ (CaO900AR) ที่สังเคราะห์ได้จากการเผาเปลือกหอยแมลงภูที่อุณหภูมิ 900°C	38
รูปที่ 4-7 X-ray pattern ของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภูเหลือทิ้ง	40

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4-8 X-ray pattern ของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 - 1000 °C	41
รูปที่ 4-9 X-ray pattern ของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C ที่ระยะเวลา a) 5 ชั่วโมง b) 3.5 ชั่วโมง c) 2.5 ชั่วโมง d) 1.5 ชั่วโมง และ e) 0.5 ชั่วโมง	42
รูปที่ 4-10 a) อินดิเคเตอร์ที่นำมาใช้ในการเปรียบเทียบความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา b) การเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์แต่ละชนิด	44
รูปที่ 4-11 ลักษณะสัณฐานของแคลเซียมคาร์บอเนตในรูปของแร่อะราโกไนต์ที่สังเคราะห์ได้ จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง	45
รูปที่ 4-12 ลักษณะสัณฐานของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C 5 ชั่วโมง	45
รูปที่ 4-13 a) สารอินทรีย์บนเปลือกหอยแมลงภู่ก่อนเผา b) สารอินทรีย์บนเปลือกหอยแมลงภู่ หลังเผาที่อุณหภูมิ 900 °C 5 ชั่วโมง	46
รูปที่ 4-14 ลักษณะสัณฐานและไอโซเทอร์มของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุง	47
รูปที่ 4-15 ลักษณะทางกายภาพของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้อง	48
รูปที่ 4-16 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อค่า % Conversion และ % Yield ของการผลิต ไบโอดีเซล	49
รูปที่ 4-17 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ ต่อเมทานอลเท่ากับ 1:6 อุณหภูมิ 64 °C ระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 2 ชั่วโมง และอัตราเร็วในการปั่นกว 500 rpm	50
รูปที่ 4-18 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5 % wt อุณหภูมิ 64 °C ระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 2 ชั่วโมง และอัตราเร็วในการ ปั่นกว 500 rpm	51
รูปที่ 4-19 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะอัตราส่วนโมลน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล 1:6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5 % wt ระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 2 ชั่วโมง อัตราเร็วในการปั่นกว 500 rpm	52
รูปที่ 4-20 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะอัตราส่วนโมลน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล 1:6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5% wt อุณหภูมิ 64 °C อัตราการ ปั่นกว 500 rpm	53

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและ
สกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปร
รูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่	หน้า
รูปที่ 4-21 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะอัตราส่วนโมลน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล 1:6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5 % wt อุณหภูมิ 64 °C และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง	54
รูปที่ 4-22 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะอัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล 1:6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5 % wt อุณหภูมิ 64 °C ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมงและอัตราการปั่นกว 500 rpm	55
รูปที่ 4-23 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะอัตราส่วนโมลน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล 1:6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5 % wt อุณหภูมิ 64 °C ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมงและอัตราการปั่นกว 500 rpm	56
รูปที่ 4-24 X-ray pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์หลังผ่านการใช้ซ้ำ 3 ครั้ง สำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	57
รูปที่ 4-25 สเปกตรัม ^1H NMR ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมันปาล์มรีไฟน์	59
รูปที่ 4-26 สเปกตรัมของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค ^{13}C -NMR ในการพิสูจน์เอกลักษณ์	60
รูปที่ 4-27 FTIR pattern ของไบโอดีเซลที่ได้จากการสังเคราะห์	61

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2-1 รายชื่อโรงงานและบริษัทผู้ผลิตผลิตไบโอดีเซลที่ขึ้นทะเบียนกับกรมธุรกิจพลังงาน	8
3-1 สภาวะที่ใช้ในการคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	23
3-2 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	24
3-3 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	25
3-4 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	26
3-5 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	27
3-6 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	28
3-7 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	29
3-8 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	30
4-1 ปริมาณน้ำหนักของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแมลงภู่ม้วนแห้ง โดยผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในช่วง 600 – 1000 °C	43
4-2 แสดงความเป็นเบสที่แรงของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 °C	44
4-3 พื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ระยะเวลาในการเผาที่แตกต่างกัน	46
4-4 พื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์จากรายงานวิจัยก่อนหน้านี้	47
4-5 การวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มรีไฟน์	48

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ปัจจุบันปัญหาวิกฤตการณ์ของราคาน้ำมันดิบจากแหล่งปิโตรเลียมในตลาดโลกมีราคาผันผวนและสูงขึ้นอย่างต่อเนื่องทุก ๆ ปี ดังนั้นจึงส่งผลกระทบต่อระบบเศรษฐกิจของนานาประเทศและส่งผลกระทบต่อในด้านต่าง ๆ เช่น ค่าครองชีพ ค่าขนส่งในการเดินทาง และราคาสินค้าหลากหลายชนิดมีแนวโน้มที่สูงขึ้นจากเดิม เป็นต้น จากปัญหาดังกล่าวส่งผลให้น้ำมันเชื้อเพลิงกลายเป็นแหล่งพลังงานหลักที่มีความสำคัญยิ่งในการดำรงชีพของประชากรในแต่ละประเทศ โดยเฉพาะประเทศไทยซึ่งในแต่ละปีต้องมีการนำเข้าน้ำมันและเชื้อเพลิงปิโตรเลียมจำนวนมากจากต่างประเทศ เนื่องจากไม่มีแหล่งวัตถุดิบโดยตรงที่จะนำมาผลิตเป็นพลังงานที่ใช้ภายในประเทศ ดังนั้นการแก้ไขปัญหาที่เกิดขึ้นเบื้องต้นสามารถทำได้ โดยการหาแหล่งพลังงานอื่น ๆ มาทดแทนแหล่งพลังงานจากน้ำมันปิโตรเลียม จากแหล่งทำเลที่ตั้งทางภูมิศาสตร์ของประเทศไทยพบว่า มีข้อได้เปรียบในการปลูกพืชเศรษฐกิจชนิดต่าง ๆ ที่สามารถนำมาใช้ผลิตเป็นวัตถุดิบตั้งต้นสำหรับการผลิตไบโอดีเซล (biodiesel) ได้ เช่น การสกัดน้ำมันจากพืชน้ำมันชนิดต่าง ๆ เช่น ปาล์ม สบู่ดำ ถั่วเหลือง ถั่วลิสง มะพร้าว ละหุ่ง และ งา เป็นต้น ดังนั้นทางเลือกหนึ่งที่สามารถแก้ไขปัญหาวิกฤตการณ์เหล่านี้ได้อย่างรวดเร็วและตรงประเด็นมากที่สุด คือ การนำไบโอดีเซลเป็นแหล่งพลังงานทดแทนน้ำมันดิบจากแหล่งปิโตรเลียมโดยตรง ซึ่งไบโอดีเซลเป็นพลังงานทดแทนที่ได้จากผลิตผลทางการเกษตรที่ประเทศไทยสามารถผลิตได้เอง

ไบโอดีเซลเป็นจัดพลังงานทางเลือกหนึ่งผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันจากพืชหรือไขมันจากสัตว์ และน้ำมันพืชที่ผ่านการใช้งานมาแล้ว เป็นต้น โดยพบว่าคุณสมบัติของไบโอดีเซลมีการเผาไหม้เหมือนกับน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียมซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงสำหรับยานพาหนะแทนกันได้ แต่ไบโอดีเซลนั้นมีข้อดีมากกว่าน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียมหลายประการ เช่น จุดวาบไฟของไบโอดีเซลมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลทำให้มีความปลอดภัยในการใช้งาน อีกทั้งค่าซีเทน (cetane number) สูงกว่าน้ำมันดีเซลซึ่งค่าซีเทนเป็นดัชนีบ่งบอกถึงคุณภาพการติดไฟของไบโอดีเซล สามารถย่อยสลายได้เองตามกระบวนการทางชีวภาพ (biodegradable) ดังนั้นจึงไม่ส่งผลกระทบต่อระบบนิเวศและสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังจัดเป็นพลังงานเชื้อเพลิงที่สะอาด เนื่องจากไม่มีธาตุกำมะถันเป็นองค์ประกอบจึงไม่มีปัญหาเรื่องสารประกอบซัลเฟอร์ (sulphur compounds) ที่ปลดปล่อยออกสู่ชั้นบรรยากาศ เช่น แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ที่สามารถก่อให้เกิดฝนกรดได้ เป็นต้น

นอกจากนี้ไบโอดีเซลมีการเผาไหม้ที่สมบูรณ์สูงกว่าน้ำมันดีเซลทำให้ไอเสียมีคุณภาพที่ดีกว่าเนื่องจากในน้ำมันไบโอดีเซลมีปริมาณออกซิเจนสูงถึงร้อยละ 10 จึงเกิดการสันดาปอย่างสมบูรณ์และไม่มีพิษ (non toxic) สำหรับปริมาณก๊าซคาร์บอนมอนนอกไซด์ (CO) และสารประกอบไฮโดรคาร์บอนที่หลงเหลือจากการใช้งานในยานพาหนะซึ่งเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เกิดเขม่าควันปริมาณสูงที่ปะปนออกมามีปริมาณน้อย ปัจจุบันมีการนำไบโอดีเซลมาประยุกต์ใช้เป็นน้ำมันเพื่อเป็นพลังงานทดแทนสำหรับการผลิตเชื้อเพลิงชนิดต่าง ๆ เช่น การนำไบโอดีเซลมาผสมกับน้ำมันดีเซลในอัตราส่วนต่างๆ เพื่อลดปริมาณการใช้น้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียมโดยตรง โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

เช่น กรณีตัวอย่างของน้ำมันชนิด B5 ที่เกิดจากการนำน้ำมันดีเซล 95 ส่วนผสมกับไบโอดีเซลบริสุทธิ์ หรือ B100 5 ส่วน โดยปริมาตร (% v/v) [1] ทำให้ได้ น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีสมบัติที่ดีมากยิ่งขึ้น เช่น มีค่าความหนืดใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล (ความคงตัวความหนืดเปลี่ยนแปลงได้น้อยมากเมื่ออุณหภูมิเปลี่ยน)

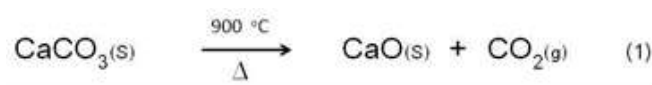
ประเทศไทยเป็นประเทศที่มีศักยภาพสูงในการปลูกและผลิตน้ำมันจากปาล์มน้ำมัน (oil palm tree) ซึ่งในแต่ละปีประเทศไทยสามารถผลิตน้ำมันปาล์ม (palm oil) ได้หลายล้านตันต่อปี ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ผู้วิจัยมีแนวคิดที่จะนำน้ำมันปาล์มมาใช้เป็นสารตั้งต้น (raw material) ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากมีปริมาณที่มากเพียงพอต่อการผลิตในแต่ละปีและสามารถหาได้ง่ายภายในประเทศ อีกทั้งยังเป็นการส่งเสริมเพื่อทำให้ระบบเศรษฐกิจของไทยมีการเจริญเติบโตจากการซื้อขายวัตถุดิบภายในประเทศอย่างระยะยาว โดยทั่วไปองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มมีทั้งกรดไขมันที่อิ่มตัวและไม่อิ่มตัวซึ่งส่วนใหญ่พบว่ามีกรดปาล์มมิก (palmitic acid) สูงถึงร้อยละ 41.1 และกรดโอเลอิก (oleic acid) ร้อยละ 44.1 [2] เป็นองค์ประกอบหลักสำคัญ อย่างไรก็ตามการเลือกใช้น้ำมันปาล์มมาเป็นสารตั้งต้นหรือวัตถุดิบหลักในการผลิตไบโอดีเซลจำเป็นต้องคำนึงถึงปริมาณกรดไขมัน (free fatty acid) ที่เป็นองค์ประกอบหลักด้วย เนื่องจากการที่มีกรดไขมันไม่อิ่มตัวมากจะช่วยให้ไบโอดีเซลที่ผลิตได้เป็นสารผลิตภัณฑ์ชนิดแอลคิลเอสเทอร์ที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated alkylester) ซึ่งจะได้ไบโอดีเซลมีคุณภาพดีและมีคุณสมบัติของค่าความหนืดไม่เกินจากค่ามาตรฐานสากลกำหนด

การผลิตไบโอดีเซลสามารถผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (transesterification reaction) [3,4] ซึ่งข้อดีสำหรับปฏิกิริยานี้คือ สามารถเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งกรดและเบสได้หลายชนิดและนอกจากนี้ยังมีงานวิจัยที่ได้ศึกษาเกี่ยวกับการนำเอนไซม์ (enzyme) มาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น เอนไซม์ไลเปส (lipid enzyme) [5] เป็นต้น จากการศึกษาเกี่ยวกับการเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าจากงานวิจัยก่อนหน้านี้มีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ที่นิยมใช้อย่างแพร่หลาย คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสชนิดเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) และสารประกอบแอลคอกไซด์ของโลหะหมู่ 1 และ หมู่ 2 เช่น โซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH₃) เป็นต้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอกพันธ์พบว่ามีความข้อจำกัดหลายประการ เช่น ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ อีกทั้งยังต้องใช้น้ำปริมาณมากในการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือหลังจากปฏิกิริยาลิ้นสุดลงออกจากไบโอดีเซลที่เป็นสารผลิตภัณฑ์ เช่น การล้างซ้ำด้วยน้ำหลาย ๆ ครั้งทำให้เป็นการเพิ่มต้นทุนการผลิตและสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสีย นอกจากนี้ ยังส่งผลกระทบทำให้เกิดมลพิษทางสิ่งแวดล้อมได้ง่าย ดังนั้นเพื่อเป็นการลดปัญหาดังกล่าวจึงได้มีการศึกษาเพิ่มเติมเกี่ยวกับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาเบสชนิดวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) เพื่อนำมาประยุกต์ใช้สำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเบสชนิดวิวิธพันธุ์มีข้อดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเบสชนิดเอกพันธ์หลายประการ เช่น หาง่าย ราคาถูก ไม่เกิดปฏิกิริยารุนแรง อีกทั้งสามารถแยกออกจากระบบได้ง่ายซึ่งไม่จำเป็นต้องล้างผลิตภัณฑ์ด้วยน้ำ และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ในระบบการผลิตได้หลายครั้ง ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยารวิวิธพันธุ์ชนิดเบสที่นิยมใช้อย่างกว้างขวาง เช่น แคลเซียมออกไซด์ (CaO) แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) สตรอนเทียมออกไซด์ (SrO) เป็นต้น

อีกมุมมองหนึ่งในปัจจุบันที่กำลังได้รับความสนใจในขณะนี้ คือ การผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ จากแหล่งธรรมชาติในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซล ตัวอย่างเช่น โดโลไมต์ (dolomite) [6] ปะการัง (coral) [7] กระดูกสัตว์ (animal bone) [8] และเปลือกหอยชนิดต่าง ๆ [9,10] เช่น

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

หอยแครง หอยแมลงภู่ หอยลาย และ หอยนางรม เป็นต้น พบว่าองค์ประกอบหลักที่สำคัญเหมือนกัน คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ (CaO) โดยการนำแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีความบริสุทธิ์มาผ่านกระบวนการเผาให้แตกตัว (calcination) ด้วยความร้อน จะสามารถผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ซึ่งสามารถนำมาประยุกต์ใช้สำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ได้ ดังแสดงจากสมการที่ (1) [11]



ซึ่งในประเทศไทยนั้นมีโรงงานอุตสาหกรรมอาหารทางทะเลเป็นจำนวนมาก ทำให้ปริมาณของเสียชนิดต่าง ๆ ที่หลงเหลือหลังจากกระบวนการแปรรูปอาหารจึงมีปริมาณสูงเพิ่มมากยิ่งขึ้นในแต่ละปี และยากต่อการกำจัด นอกจากนี้ยังส่งผลทำให้เปลืองพื้นที่ในการจัดเก็บของเสียเพื่อรอระยะเวลาในการทำลายภายหลัง โดยเฉพาะเปลือกหอยแมลงภู่ที่มีปริมาณสูงถึงหลายหมื่นตันต่อปี ดังนั้นถ้าหากสามารถนำเปลือกหอยแมลงภู่ที่เป็นของเสียเหลือทิ้งเหล่านี้มาใช้โดยการสกัดเอาเฉพาะแคลเซียมคาร์บอเนตที่เป็นองค์ประกอบหลักของเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งมาผ่านกรรมวิธีที่ทำให้มีบริสุทธิ์จนสามารถนำกลับมาใช้ประโยชน์ได้ซึ่งจะเป็นการเพิ่มมูลค่าของขยะเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมอาหารและนอกจากนี้ยังได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีราคาถูก สามารถนำมาประยุกต์ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลได้อย่างมีประสิทธิภาพ

ดังนั้นสำหรับงานวิจัยนี้ได้ศึกษาวิธีการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตบริสุทธิ์จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เพื่อนำมาประยุกต์ใช้สำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยมีน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (palm refined oil) และเมทานอล (Methanol) เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.2 วัตถุประสงค์งานวิจัย

1. เพื่อสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่มีความบริสุทธิ์จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมอาหารทะเล
2. เพื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน (Transesterification reaction)

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

1. ศึกษาวิธีการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตและตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์บริสุทธิ์จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง
2. ศึกษาวิธีการปรับปรุงบริเวณพื้นผิวที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (active site on surface) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง
3. ศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันปาล์มรีไฟน์เป็นสารตั้งต้นโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันจากการนำแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบการผลิต

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

4. ศึกษาร้อยละความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลโดยพิจารณาจากร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ (methyl ester)
5. ศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลกระทบต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซล เช่น อัตราส่วนระหว่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอล ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ อุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ ปริมาณน้ำในระบบ ฯลฯ
6. ศึกษาวิธีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์กลับมาใช้ซ้ำในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่มีความบริสุทธิ์จากเปลือกหอยแมลงภู่ที่เป็นขยะเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมอาหารทางทะเล
2. สามารถสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่มีความบริสุทธิ์สูงจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งมาประยุกต์ใช้ในระบบการผลิต
3. สามารถต่อยอดกระบวนการผลิตไบโอดีเซลเพื่อประยุกต์ใช้ในระบบอุตสาหกรรมทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูง ราคาถูก และเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

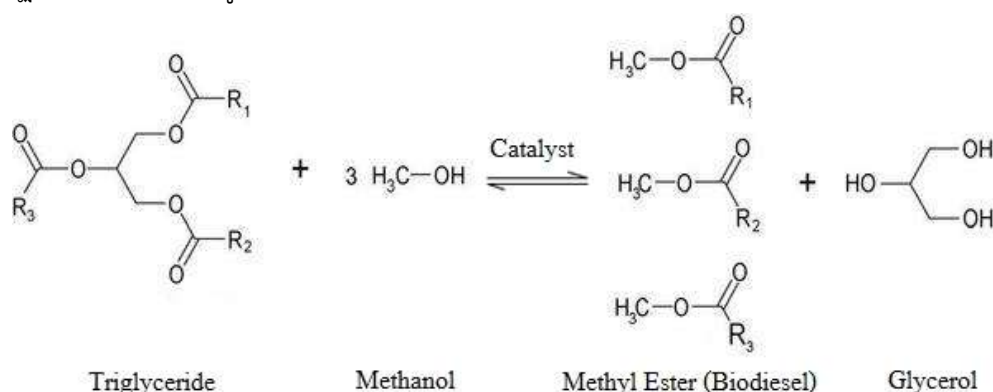
บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ข้อมูลทั่วไปของไบโอดีเซล

2.1.1 ความหมายของไบโอดีเซล (Biodiesel)

ไบโอดีเซล หมายถึง สารประกอบโมโนอัลคิลเอสเทอร์ (Mono-alkyl ester) ซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์ที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ประเภทไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) ทำปฏิกิริยาร่วมกับแอลกอฮอล์ (Alcohol) โดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (Transesterification reaction) ซึ่งใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) ที่เบสชนิดต่างๆ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH), แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (CaO) เป็นต้น และมีผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ คือ กลีเซอรอล (Glycerol) ร่วมในระบบหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2-1



รูปที่ 2-1 ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

การเรียกชื่อของไบโอดีเซลขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ที่นำมาใช้ในการทำปฏิกิริยา เช่น เมทิลเอสเทอร์ (Fatty Acid Methyl Ester ; FAMES) เป็นเอสเทอร์ (Ester) ที่ได้จากการใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา หรือ เอทิลเอสเทอร์ เป็นเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้เอทานอล เป็นสารตั้งต้นในการทำปฏิกิริยา เป็นต้น ไบโอดีเซลโดยทั่วไปหมายถึงไบโอดีเซลบริสุทธิ์จะใช้สัญลักษณ์ B100 หมายถึง น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีไบโอดีเซลอย่างเดียว แต่ถ้าเป็นไบโอดีเซลชนิดลูกผสมจะใช้สัญลักษณ์ BXX หมายถึง เชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยไบโอดีเซลร้อยละ XX และดีเซลร้อยละ 100-XX เช่น B20 หมายถึง น้ำมันเชื้อเพลิงที่ประกอบด้วยไบโอดีเซลร้อยละ 20 ผสมกับน้ำมันดีเซลร้อยละ 80 สำหรับคุณภาพของไบโอดีเซลนอกจากจะขึ้นกับกระบวนการผลิตแล้วยังขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันที่ใช้ในการสังเคราะห์ เนื่องจากน้ำมันพืช น้ำมันสัตว์ หรือ ไขมันสัตว์แต่ละชนิดจะประกอบด้วยกรดไขมันประเภทต่างๆในปริมาณสัดส่วนที่แตกต่างกัน โดยทั่วไปกรดไขมันที่พบในไบโอดีเซลจะมีสายโซ่มากกว่า 10 ชนิด (คือมีคาร์บอน C 12-C 22) และร้อยละ 90 จะมี สายโซ่คาร์บอนระหว่าง 16-18 ซึ่งอาจจะอยู่ในรูปของกรดไขมันอิ่มตัว (Saturated) หรือ

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงเดี่ยว (Monounsaturated) หรือ กรดไขมันไม่อิ่มตัวเชิงพหุ (Polyunsaturated)) โดยชนิดและปริมาณที่แตกต่างกันซึ่งจะมีอิทธิพลต่อสมบัติของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ โดยไบโอดีเซลที่ดีควรจะผลิตโดยใช้น้ำมันหรือไขมันจากพืชและสัตว์ที่มีเฉพาะกรดไขมันอิ่มตัวเท่านั้น เนื่องจากเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีลักษณะและสมบัติที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลที่กลั่นจากแหล่งปิโตรเลียม ดังนั้นจึงเรียกเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ได้ว่า “ไบโอดีเซล” ซึ่งสามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ต้องทำการดัดแปลงเครื่องยนต์

2.1.2 ความเป็นมาของไบโอดีเซล

ไบโอดีเซลเป็นที่รู้จักตั้งแต่สมัยสงครามโลกครั้งที่ 2 โดยประเทศแอฟริกาใต้ ได้นำน้ำมันพืชมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในการขับเคลื่อนเครื่องยนต์ แต่ด้วยในช่วงเวลานั้น น้ำมันปิโตรเลียมยังหาง่ายและราคาถูกจึงไม่ได้รับความสนใจมากนัก จนกระทั่งปี พ.ศ. 2513 เกิดวิกฤติการณ์น้ำมันขึ้นทำให้หน่วยงานในภาครัฐรวมทั้งสถาบันต่าง ๆ ของกลุ่มประเทศผู้ใช้น้ำมันได้ทำการวิจัยและพัฒนาเชื้อเพลิงชนิดนี้จนกระทั่งขยายการผลิตในเชิงพาณิชย์ได้ จึงทำให้ไบโอดีเซลกลายเป็นพลังงานทดแทนจากน้ำมันพืชเพื่อใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลต่อมา ปฏิบัติการที่ใช้ในกระบวนการการผลิตเพื่อให้ได้สารเอสเทอร์ มี 2 กระบวนการด้วยกันคือ ปฏิบัติการเอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification reaction) ซึ่งเป็นปฏิบัติการที่มีการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิบัติการและปฏิบัติการทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification reaction) ซึ่งเป็นปฏิบัติการที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิบัติการ

นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบไบโอดีเซลพบว่า มีข้อดีที่ได้เปรียบมากกว่าน้ำมันดีเซลหลายด้าน เช่น มีการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ทำให้ไอเสียมีคุณภาพดีกว่าโดยพบว่ามีปริมาณของออกซิเจนสูงถึงร้อยละ 11 ในไบโอดีเซล ซึ่งมีส่วนช่วยทำให้เกิดการสันดาปที่สมบูรณ์มากกว่าน้ำมันดีเซลปกติ ดังนั้นเมื่อนำไปใช้ในเครื่องยนต์หรือยานพาหนะส่งผลให้ปริมาณของแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ที่ปลดปล่อยออกมาสู่ชั้นบรรยากาศได้น้อยและนอกจากนี้ยังมีสารประกอบไฮโดรคาร์บอน (Hydrocarbon compounds) ในปริมาณน้อย จึงช่วยลดสาเหตุการเกิดเขม่าที่อุดตันระบบท่อไอเสียของเครื่องยนต์ทำให้ยืดอายุการใช้งานของยานพาหนะได้เป็นอย่างดี นอกจากนี้ในไบโอดีเซลไม่มีธาตุกำมะถันเป็นองค์ประกอบทำให้ลดปัญหาเรื่องสารประกอบซัลเฟอร์ที่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม เป็นต้น ด้วยเหตุนี้ในปัจจุบันจึงนิยมการใช้ไบโอดีเซลเป็นพลังงานในด้านต่างๆ โดยเฉพาะอุตสาหกรรมทางการเกษตรที่จำเป็นต้องอาศัยพลังงานจากไบโอดีเซลเนื่องจากมีราคาถูกและหาได้ง่ายภายในประเทศ

2.1.3 ประเภทของไบโอดีเซล [12]

ไบโอดีเซลที่มีการผลิตกันมากที่สุดมีอยู่ด้วยกัน 3 ประเภทใหญ่ๆ ได้แก่

2.1.3.1 ไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันของพืชหรือไขมันจากสัตว์โดยตรง เช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันสุบดำ หรือน้ำมันจากไขสัตว์ เช่น น้ำมันหมู เป็นต้น ป้อนลงไปเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่ต้องผสมหรือเติมสารเคมีใด ๆ อย่างไรก็ดี สิ่งสำคัญของการใช้น้ำมันพืชโดยตรงคือ ต้องมีการอุ่นน้ำมันในทุกๆ จุดที่น้ำมันผ่าน ได้แก่ ถังน้ำมัน ท่อทางเดินน้ำมัน ชุดกรองน้ำมัน ซึ่งวิธีการใช้น้ำมันประเภทนี้เป็นวิธีที่ได้น้ำมันในราคาถูก แต่การนำมาใช้อย่างเหมาะสมจำเป็นต้องอาศัยความร้อนในการหลอมเหลวไขแข็ง และลดความหนืดของน้ำมันที่อุณหภูมิต่ำ น้ำมันพืชยังมีความหนืดสูงขึ้นจนเกิดเป็นไข ทำให้หัวฉีดทำการฉีดน้ำมันให้เป็นฝอยได้ยากและเกิดการสันดาปไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้ น้ำมันพืชยังมีคุณสมบัติที่ระเหยตัวกลายเป็นไอน้ำได้น้อยมาก ยิ่งทำให้การจุด

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

ระเบิดเกิดขึ้นได้ยาก ส่งผลให้เครื่องยนต์ติดยากและหลงเหลือคราบเขม่าเกาะที่หัวฉีด ผนังลูกสูบ แหวนและวาล์ว ซึ่งถือเป็นความยุ่งยากที่เกิดขึ้นเมื่อใช้น้ำมันพืชโดยตรงในเครื่องยนต์ดีเซล

2.1.3.2 ไบโอดีเซลแบบลูกผสม เป็นการผสมน้ำมันพืชหรือน้ำมันสัตว์เข้ากับน้ำมันก๊าดหรือน้ำมันดีเซลจากปิโตรเคมีเข้าด้วยกัน เพื่อลดความหนืดของน้ำมันพืชลงทำให้ได้น้ำมันไบโอดีเซลที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลให้มากที่สุด ตัวอย่างของน้ำมันไบโอดีเซลประเภทนี้ เช่น โคโคดีเซล (Cocodiesel) ที่ได้จากการผสมดีเซลกับน้ำมันมะพร้าว เป็นต้น อย่างไรก็ตาม น้ำมันที่ได้จากวิธีการนี้เหมาะสำหรับกรณีที่ต้องการน้ำมันอย่างเร่งด่วนและเหมาะกับเครื่องยนต์ที่ใช้งานหนักและควรเป็นเครื่องยนต์ประเภทที่ใช้งานที่อุณหภูมิอากาศเขตร้อน

2.1.3.3 ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์ คือไบโอดีเซลได้จากการเปลี่ยนแปลงโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ตามธรรมชาติไปเป็นเอสเทอร์ของไตรกลีเซอไรด์ โดยที่ไบโอดีเซลชนิดนี้ถือเป็นที่ยอมรับและผลิตกันโดยทั่วไป เช่น ในสหพันธรัฐเยอรมัน และสหรัฐอเมริกา เป็นต้น ไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์นี้มีสมบัติทางกายภาพใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลมากที่สุด และน้ำมันที่ได้มีความคงตัวมากขึ้น ทำให้เมื่อนำมาใช้งานกับเครื่องยนต์แล้วไม่เกิดปัญหา และสามารถเติมเข้ากับเครื่องยนต์ดีเซลได้ทุกชนิดทั้งเติมโดยตรงหรือผสมในอัตราส่วนต่างๆ

อย่างไรก็ตาม ในการผลิตไบโอดีเซลแบบเอสเทอร์นี้ยังต้องการต้นทุนการผลิตที่มีราคาสูงกว่าน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซลชนิดอื่น ส่งผลให้ปัจจุบันไบโอดีเซลยังคงมีราคาสูงกว่าน้ำมันดีเซลถึง 1-2 เท่าตัว ด้วยเหตุนี้ในการใช้ไบโอดีเซลกับเครื่องยนต์มักจะนำน้ำมันดีเซลมาผสมด้วยซึ่งปัจจุบันได้รับความนิยมเป็นอย่างมากในระบบขนส่งมวลชน เนื่องจากมีราคาที่ไม่ต่างจากน้ำมันดีเซลมากนัก นอกจากนี้การเผาไหม้ยังหมดจดไม่ไหม้เขม่าหลงเหลือและจุดวาบไฟของไบโอดีเซลมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลทำให้ความปลอดภัยในระบบขนส่งและเก็บรักษามากขึ้น โดยในการเปรียบเทียบคุณภาพจะใช้ค่าซีเทนของไบโอดีเซลเป็นดัชนีบ่งบอกถึงคุณภาพการติดไฟของน้ำมันซึ่งยังคงมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซล

2.1.4 วัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลของประเทศไทย

วัตถุดิบที่นิยมนำมาใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลที่พบมากในประเทศไทยที่นอกเหนือจากการนำน้ำมันพืช น้ำมันสัตว์ และไขมันสัตว์มาใช้ พบว่ามีการใช้พืชน้ำมันหลัก 6 ชนิด คือ ถั่วเหลือง ปาล์ม น้ำมัน มะพร้าว ถั่วลิสง งา และละหุ่ง และนอกจากน้ำมันทั้ง 6 ชนิดนี้แล้ว ยังมีแหล่งน้ำมันอื่นๆ เช่น สบู่ดำ เป็นต้น ประเทศไทยนั้นมีความได้เปรียบทางภูมิศาสตร์ในการปลูกพืชเศรษฐกิจชนิดต่างๆ ในบรรดาพืชน้ำมันทั้ง 6 ชนิดนี้ ปาล์มน้ำมันนับเป็นพืชที่มีปริมาณผลผลิตสูงที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับพืชให้น้ำมันชนิดอื่นๆ รองลงมาคือ มะพร้าว ในปัจจุบันการผลิตไบโอดีเซลนิยมใช้แหล่งสารตั้งต้นโดยการนำน้ำมันจาก 3 แหล่ง คือ น้ำมันปาล์ม น้ำมันสบู่ดำ และ น้ำมันใช้แล้ว เนื่องจากเป็นแหล่งน้ำมันที่มีปริมาณมาก ให้ผลผลิตตลอดทั้งปีและสามารถหาวัตถุดิบที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในกระบวนการผลิตได้ง่าย ซึ่งในการพิจารณาจำเป็นต้องคำนึงถึง ราคา ปริมาณ และองค์ประกอบของน้ำมันในพืชชนิดนั้นและความเหมาะสมของปริมาณการปลูกพืชน้ำมันในแหล่งพื้นที่แต่ละที่เช่นกัน

2.1.4.1 ปาล์มน้ำมัน

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีศักยภาพในการแข่งขันสูงกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่นๆ ทั้งด้านการผลิตและการตลาด อีกทั้งต้นทุนในการผลิตและแปรรูปไม่สูงมากนัก ดังนั้นปาล์มน้ำมันจึงเป็นที่ต้องการเป็นปริมาณมากสำหรับนำไปใช้งานด้านต่าง ๆ นอกจากนี้ปาล์มน้ำมันยังสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลายทั้งใน

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

สินค้าอุปโภคบริโภค เครื่องสำอางชนิดต่างๆ หรือการนำมาประยุกต์ใช้เป็นพลังงานทดแทน เช่น ไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม เป็นต้น ปัจจุบันน้ำมันปาล์มที่เหลือจากการบริโภคภายในประเทศสามารถนำมาผลิตไบโอดีเซลได้มากกว่าพืชชนิดอื่นๆ โดยมีกำลังในการผลิตสูงกว่า 500,000 ลิตร/วัน ดังตารางที่ 2-1

ตารางที่ 2-1 รายชื่อโรงงานและบริษัทผู้ผลิตผลิตไบโอดีเซลที่ขึ้นทะเบียนกับกรมธุรกิจพลังงาน(สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงสหกรณ์, 2547)

โรงงานบริษัทผู้ผลิต	กำลังการผลิต (ลิตร/วัน)
ไบโอเอ็นเนอร์ยีพลัส	100,000
น้ำมันพืชปทุม	300,000
กรุงเทพพลังงานทดแทน	200,000
กรีนเพาเวอร์คอร์ปอเรชั่น	200,000
เอไอ เอ็นเนอร์จี	250,000
บางจาก ปีโตรเลียม	50,000
ไทยโอลิโอเคมี จำกัด (TOL)	685,800
รวม	1,785,800

ที่มา: วารสารนโยบายพลังงานเดือนมกราคม - มีนาคม พ.ศ. 2551 การกำหนดราคาไบโอดีเซล

ข้อมูลทั่วไปเกี่ยวกับปาล์มน้ำมัน[13]

ชื่อสามัญ: ปาล์มน้ำมัน (Oil palm) สำหรับน้ำมันปาล์ม (crude palm oil) เรียกว่า CPO

ชื่อวิทยาศาสตร์: *Elaeis guineensis* Jacq.

ถิ่นกำเนิด: แอฟริกา แพร่กระจายพันธุ์ปลูกอยู่ในเขตภูมิอากาศร้อนชื้น หรือระหว่างเส้นรุ้ง 10 องศาเหนือ-ใต้

แหล่งผลิตใหญ่ของโลก

มาเลเซีย อินโดนีเซีย (พื้นที่ปลูกประมาณ 80 เปอร์เซ็นต์ของโลกแหล่งปลูกปัจจุบัน)ไนจีเรีย ไทย โคลัมเบีย

อินเดีย และ แหล่งปลูกใหม่ของประเทศในภูมิภาคเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ เช่น พม่า กัมพูชา

ลักษณะทางพฤกษศาสตร์ของปาล์มน้ำมัน ปาล์มน้ำมันจัดอยู่ในพืชตระกูลปาล์ม (Palmae หรือ Recaceae) ตระกูลย่อยเดียวกันกับมะพร้าว โดยปาล์มชนิด *Elaeis guineensis* มีความสำคัญทางเศรษฐกิจมากที่สุด

ลักษณะของ ราก ลำต้น ใบ

ราก เกิดขึ้นตรงฐานโคนของลำต้นเป็นระบบแขนง

ลำต้น มีลักษณะเป็นต้นเดี่ยวตั้งตรงรูปร่างทรงกระบอกมีเนื้อเยื่อเจริญเฉพาะตรงปลายยอด

ใบ ใบเกิดขึ้นรอบยอดประมาณ 40-50 ทาง

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล



รูปที่ 2-2 พฤกษศาสตร์ของปาล์มน้ำมันในส่วนของต้นและผล

วิธีการแปรรูปปาล์มน้ำมัน

การแปรรูปน้ำมันปาล์มในอุตสาหกรรมประกอบด้วย 3 กระบวนการ คือ การบีบเอาน้ำมันจากส่วนเปลือกและส่วนเมล็ดภายในซึ่งจะได้ส่วนของน้ำมันปาล์มดิบ, กระบวนการกลั่นเพื่อให้ น้ำมันปาล์มใสบริสุทธิ์และการแปรรูปเป็นผลิตภัณฑ์โดยการนำน้ำมันที่ได้จากการกลั่นใสมาผลิตต่อ โดยขึ้นอยู่กับชนิดที่ใช้ทางการค้าของน้ำมันปาล์มในประเทศ ดังนี้

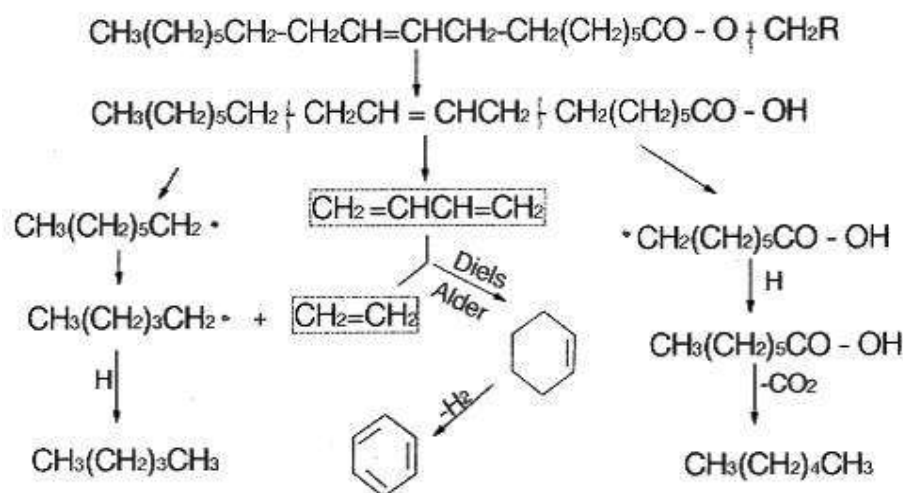
- กรดไขมันอิสระ ไม่เกินร้อยละ 5
- ความชื้นไม่เกินร้อยละ 0.5
- สิ่งเจือปนไม่เกินร้อยละ 0.05

2.2 กระบวนการผลิตไบโอดีเซล[14]

2.2.1 กระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน (Pyrolysis)

กระบวนการไพโรไลซิส คือ กระบวนการเปลี่ยนจากสารตั้งต้นชนิดหนึ่งไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ชนิดอื่นๆได้มากกว่าหนึ่งชนิดโดยอาศัยความร้อน กระบวนการนี้จำเป็นต้องมีการจำกัดปริมาณอากาศหรือออกซิเจนที่ใช้ในกระบวนการเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ สารประกอบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะถูกทำให้มีขนาดโมเลกุลที่เล็กลงซึ่งอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการที่อุณหภูมิ 450 - 600 องศาเซลเซียส แต่ข้อเสียของกระบวนการนี้ คือ การยากที่จะควบคุมปฏิกิริยาเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ตามต้องการได้ เนื่องจากปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการมีความหลากหลาย สำหรับวัตถุดิบที่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสได้แก่ น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติ (Natural Fatty Acid) และเมทิลเอสเตอ์จากกรดไขมัน แสดงกลไกของกระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน ดังรูปที่ 2-3

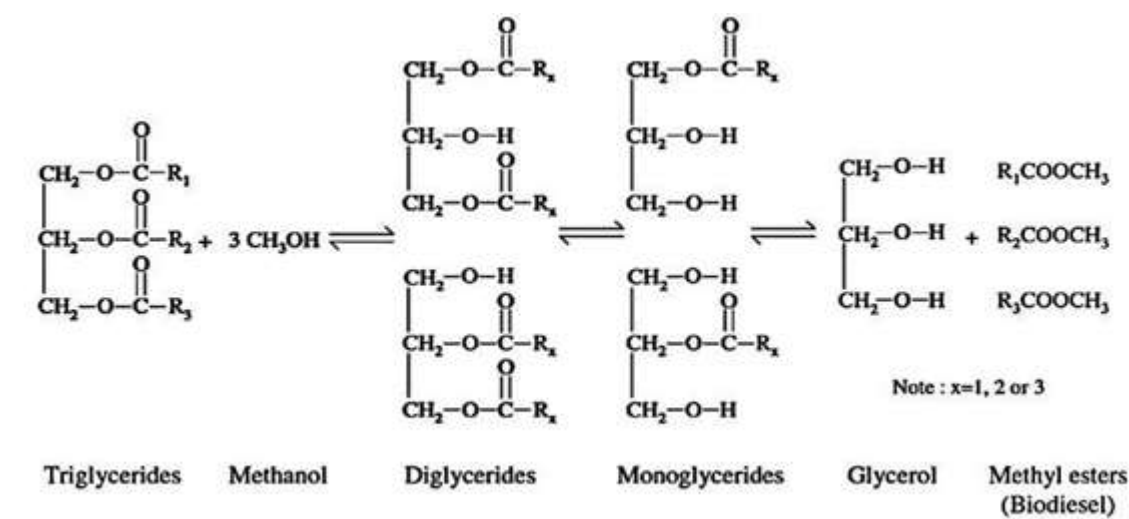
โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล



รูปที่ 2-3 กลไกของกระบวนการแตกสลายด้วยความร้อน

2.2.2 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน [15]

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันหรือที่รู้จักอีกชื่อหนึ่ง คือ ปฏิกิริยาแอลกอฮอล์ไลซิส (Alcoholysis Reaction) เป็นปฏิกิริยาที่มีการใช้ไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) จากน้ำมันพืช น้ำมันสัตว์ หรือไขมันสัตว์ รวมทั้งน้ำมันที่ผ่านการใช้งาน (*Used Cooking Oil*) มาทำปฏิกิริยาร่วมกับแอลกอฮอล์ เช่น เมทานอล (Methanol; CH_3OH) เอทานอล (Ethanol; Ethanol) เป็นต้น โดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เอนไซม์ไลเปส ฯลฯ เพื่อช่วยเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว สำหรับผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน คือ สารประกอบเอสเตอร์หรือไบโอดีเซล และมีผลิตภัณฑ์ร่วมอีกหนึ่งชนิด คือ กลีเซอรอล ดังแสดงในรูปที่ 2-4



รูปที่ 2-4 ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอลในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาเคลือบออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัด
แยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างเคลือบคาร์บอน/เคลือบออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจาก
เปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

10

2.2.2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันประกอบด้วยปฏิกิริยาย่อยแบบผันกลับได้ 3 ขั้นตอนย่อยโดยเริ่มต้นจากไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาร่วมกับเมทานอลเปลี่ยนเป็นไดกลีเซอไรด์ และโมโนกลีเซอไรด์ ตามลำดับ และสุดท้ายได้เป็นผลิตภัณฑ์ คือ สารประกอบเอสเทอร์กับกลีเซอรอล ซึ่งในแต่ละขั้นตอนย่อยจะได้สารประกอบเอสเทอร์ 1 โมล ดังแสดงในสมการ



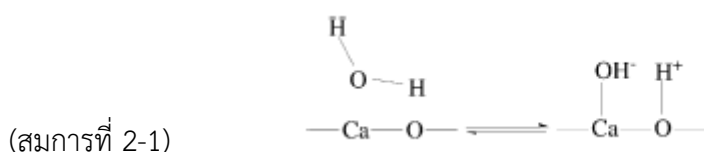
2.2.2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเมื่อมีปริมาณน้ำในเมทานอลในระบบ

โดยทั่วไปน้ำจะส่งผลกระทบต่อร้อยละความบริสุทธิ์และร้อยละผลได้ของไบโอดีเซล โดยจะส่งผลให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลและร้อยละผลได้ลดลง เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาข้างเคียงของน้ำกับไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นกรดไขมันอิสระและสามารถทำปฏิกิริยาต่อกับเบสในระบบได้เป็นสบู่แต่ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นแคลเซียมออกไซด์

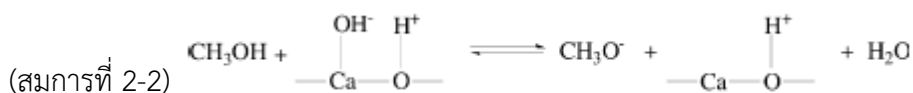
Liu และคณะ [16] ได้เสนอกลไก (mechanism) การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในระบบที่มีปริมาณน้ำในเมทานอล ดังนี้

ขั้นตอนการเกิดเมทอกไซด์ไอออน (CH_3O^-)

เริ่มต้นการเกิดปฏิกิริยาจะเกิดที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ซึ่งเป็นตำแหน่ง basic site ที่มีออกไซด์ไอออน (O^{2-}) ทำหน้าที่ให้คู่อิเล็กตรอนกับโปรตอน (H^+) ซึ่งเป็นไอออนที่ได้จากกระบวนการแตกตัวของโมเลกุลของน้ำ (H_2O) โดยแสดงกลไกขั้นตอนที่ 1 ดังสมการที่ 2-1



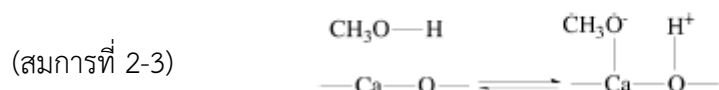
หลังจากนั้นโมเลกุลเมทานอล (CH_3OH) ที่มีอยู่ในระบบเกิดปฏิกิริยาร่วมกับไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) จากขั้นตอนที่ 1 โดย CH_3OH เกิดการแตกพันธะระหว่างออกซิเจนและไฮโดรเจน (O---H) ที่มีอยู่ในโมเลกุลเมื่อพันธะแตกออกจะได้เมทอกไซด์ไอออน (CH_3O^-) และน้ำ โดยแสดงกลไกขั้นตอนที่ 2 ดังสมการที่ 2-2



นอกจากนี้ออกไซด์ไอออน (O^{2-}) บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์สามารถเข้าทำปฏิกิริยาร่วมกับโมเลกุลของเมทานอลได้โดยตรง จากการดึงไฮโดรเจนไอออน (เกิดโปรตอนขึ้น) ออกจาก

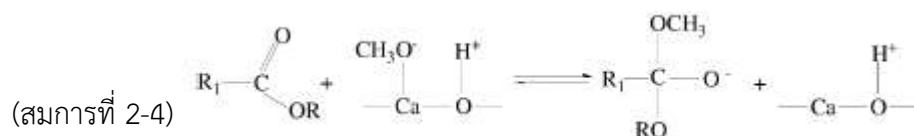
โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

โมเลกุลเมทานอลได้เมทอกไซด์ไอออนเช่นเดียวกันกับขั้นตอนที่ 2 ซึ่งเมทอกไซด์ไอออนที่เกิดขึ้นมีความแรงของเบสค่อนข้างสูง โดยแสดงกลไกขั้นตอนที่ 3 ดังสมการที่ 2-3



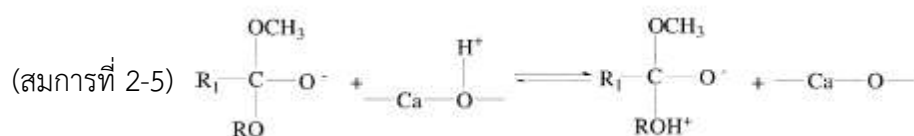
ขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน

สำหรับการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชัน เริ่มต้นเมทอกไซด์ไอออน ($-\text{OCH}_3$) ที่เกิดขึ้นในระบบจากขั้นตอนที่ 3 เข้าชนตรงตำแหน่งของคาร์บอนอะตอมจากหมู่คาร์บอนิล ($-\text{C}=\text{O}$) ที่มาจากโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ได้สารมัธยันต์มีรูปร่างแบบทรงสี่หน้า (Tetrahedral intermediate) โดยแสดงกลไกขั้นตอนที่ 4 ดังสมการที่ 2-4

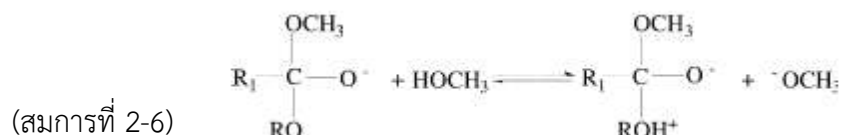


Tetrahedral intermediate

สารมัธยันต์จากขั้นตอนที่ 4 สามารถดึงโปรตอนไอออนที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ซึ่งเป็นตำแหน่งของ basic site โดยแสดงกลไกขั้นตอนที่ 5 ดังสมการที่ 2-5

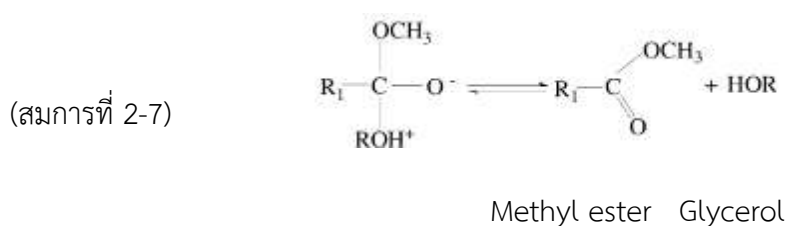


นอกจากนี้สารมัธยันต์ยังสามารถทำปฏิกิริยาร่วมกับโมเลกุลของเมทานอลในระบบได้โดยตรง ซึ่งจะทำให้เกิดเมทอกไซด์ไอออนเพิ่มขึ้นในระบบและเกิดปฏิกิริยาต่อไปได้ โดยแสดงกลไกขั้นตอนที่ 6 ดังสมการที่ 2-6



โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

ขั้นตอนสุดท้ายโมเลกุลของสารมัธยันต์มีการจัดเรียงตัวใหม่ (rearrangement) เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างเป็นโมเลกุลเมทิลเอสเทอร์ (Methyl ester) หรือไบโอดีเซลและกลีเซอรอล (Glycerol) โดยแสดงกลไกขั้นตอนที่ 7 ดังสมการที่ 2-7



2.2.3 การใช้โดยตรงและการผสม [17]

การใช้โดยตรงคือ น้ำมันไบโอดีเซลที่เกิดจากการนำน้ำมันพืช เช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันหมู มาใช้ได้โดยตรงกับเครื่องยนต์ดีเซลโดยไม่ต้องมีการต้องผสมหรือใส่สารเติมแต่งประเภทสารเคมีชนิดอื่นๆ หรือ กล่าวคือสามารถนำมาใช้ได้โดยตรงโดยไม่ต้องนำมาเปลี่ยนแปลงคุณสมบัติของน้ำมันบริสุทธิ์ที่ได้จากการกลั่น

ส่วนการนำมาใช้แบบผสม คือ การนำน้ำมันพืช น้ำมันหรือไขมันจากสัตว์มาผสมระหว่างน้ำมันก๊าดหรือน้ำมันดีเซลชนิดอื่นๆ เพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่ได้มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลให้มากที่สุด เช่น โคโคดีเซลซึ่งเป็นการผสมระหว่างน้ำมันมะพร้าวกับน้ำมันก๊าด หรือไบโอดีเซลที่เรียกกันปาล์มดีเซล ที่ผลิตที่จังหวัดประจวบคีรีขันธ์ เป็นต้น

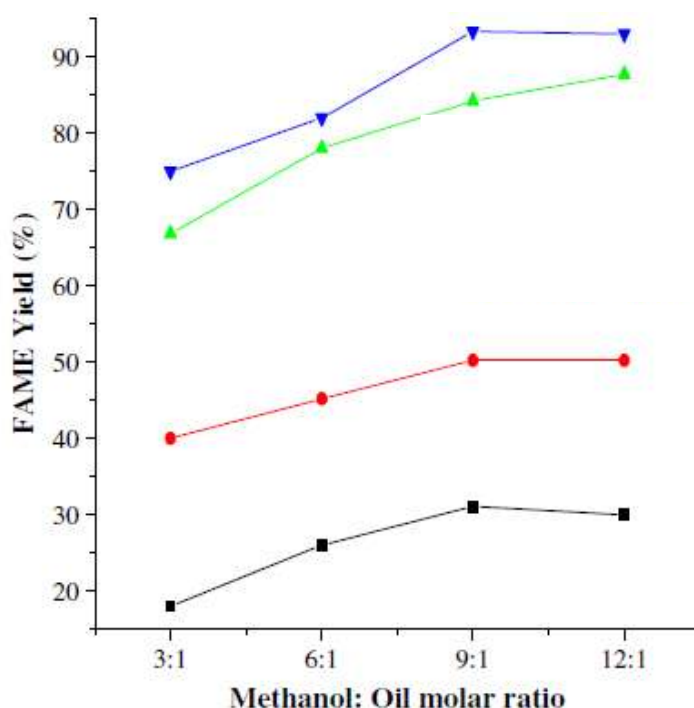
2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

2.3.1 ผลของอัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์

สำหรับอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์นับเป็นปัจจัยหลักที่ส่งผลกระทบต่อร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลโดยตรง เนื่องจากตามทฤษฎีพบว่า อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ที่พอกับการเกิดไบโอดีเซล คือ อัตราส่วนของไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมัน 1 โมลต่อแอลกอฮอล์ 3 โมล [18] แต่ในทางปฏิบัตินั้น อัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ควรจะมากกว่าทางทฤษฎีเพื่อให้เกิดทรานส์เอสเทอริฟิเคชันได้ดีขึ้น

จากงานวิจัยของ Boro J. และคณะ [18] พบว่าในทางปฏิบัติอัตราส่วนตามทฤษฎีดังกล่าวให้ผลผลิตร้อยละของไบโอดีเซลน้อยกว่าเมื่อเทียบกับอัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ที่มีการเพิ่มแอลกอฮอล์ในสัดส่วนที่สูงขึ้นมากกว่า 3 โมล ดังแสดงในรูปที่ 2-5 เนื่องจากระหว่างการทำปฏิกิริยามีการสูญเสียแอลกอฮอล์ในระบบจากการใช้อุณหภูมิที่ใกล้เคียงกับจุดเดือดของแอลกอฮอล์แต่ละชนิดที่นำมาใช้ นอกจากนี้การสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันซึ่งจัดเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนแบบผันกลับได้ จำเป็นต้องใช้แอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากเกินไปเพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้มากยิ่งขึ้น ดังนั้นเมื่อเพิ่มปริมาณอัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เพิ่มมากยิ่งขึ้นจะส่งผลทำให้ได้ร้อยละไบโอดีเซลมากยิ่งขึ้น

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล



รูปที่ 2-5 อัตราส่วนระหว่างน้ำมันต่อแอลกอฮอล์ (เมทานอล) ที่มีผลต่อร้อยละของไบโอดีเซล จากงานวิจัยของ Boro J. และคณะ

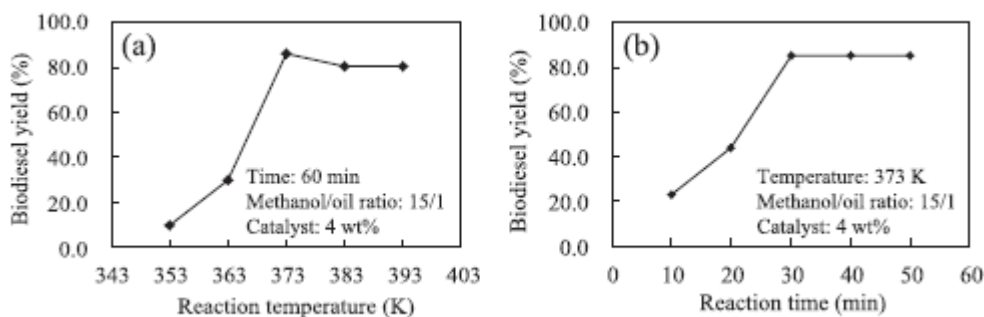
2.3.2 ผลของตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ [19]

การเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่าง ๆ สำหรับการนำมาใช้เพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซลนั้นมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง ซึ่งควรเลือกใช้ตามความเหมาะสมโดยจะพิจารณาจากปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ เช่น ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน หรือ ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน ดังนั้นประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่นำมาใช้จึงมีความแตกต่างกันออกไป เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous catalyst) เมื่อนำมาใช้สามารถเกิดปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็ว แต่มีข้อเสียคือปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรุนแรงและต้องใช้น้ำปริมาณมากเพื่อกำจัดออกเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา เช่น H_2SO_4 , NaOH , KOH , $\text{Ba}(\text{OH})_2$ เป็นต้น ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous catalyst) สามารถแยกออกจากระบบได้ง่ายและนำกลับมาใช้ซ้ำใหม่ได้หลายครั้ง เช่น MgO , CaO , SrO เป็นต้น

2.3.3 ผลของอุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล [20]

อุณหภูมิเป็นปัจจัยหนึ่งที่ส่งผลกระทบต่ออัตราการสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยทั่วไปสำหรับปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันจะนิยมใช้อุณหภูมิที่มีค่าใกล้เคียงกับจุดเดือดของแอลกอฮอล์ที่นำมาใช้ในกระบวนการสังเคราะห์ เช่น เมทานอล (Methanol; CH_3OH) และ เอทานอล (Ethanol; $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

ซึ่งอุณหภูมิที่ใช้จะอยู่ในช่วง 60-70 °C ที่ความดันบรรยากาศ โดยมีตัวเร่งเบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้การสังเคราะห์ไบโอดีเซลยังขึ้นอยู่กับระยะเวลาที่ใช้กล่าวคือ อัตราการเกิดไบโอดีเซลจะแปรผันโดยตรงกับระยะเวลา หากใช้ระยะเวลาในการสังเคราะห์มากจะส่งผลให้อัตราการเกิดไบโอดีเซลเพิ่มมากยิ่งขึ้น ดังนั้น ทำให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลเพิ่มมากยิ่งขึ้นด้วยหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา ดังเช่นตัวอย่างจากงานวิจัยของ Xue และคณะ ที่ได้มีการศึกษาก่อนหน้านี้เกี่ยวกับอุณหภูมิและระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยมี CaFe_2O_4 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังแสดงในรูปที่ 2-6



รูปที่ 2-6 a) ผลของอุณหภูมิ b) ผลของระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลของ Xue และคณะ

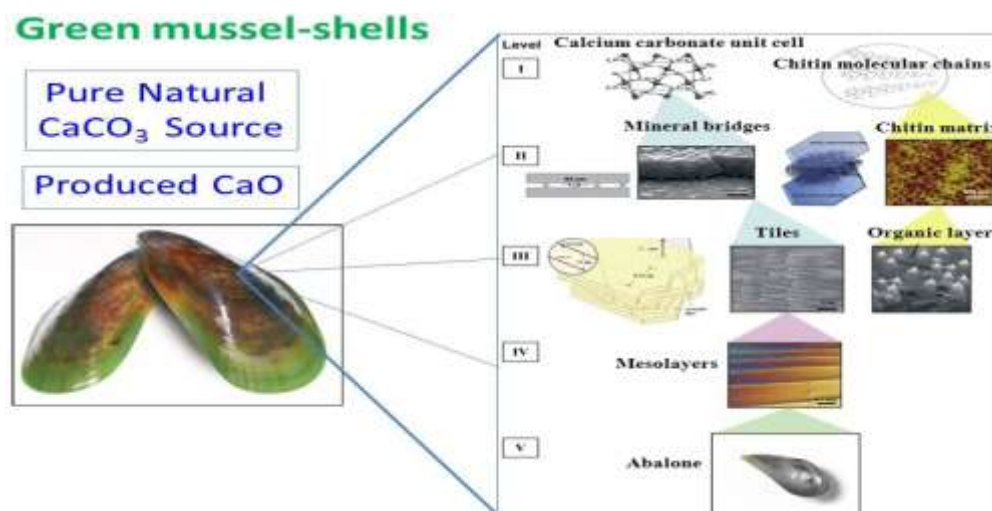
2.3.4 ผลของอัตราการป้อนที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล [21]

ผลของอัตราการป้อนในระบบระหว่างการดำเนินการสังเคราะห์ไบโอดีเซลเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ต้องให้ความสำคัญระหว่างการสังเคราะห์ไบโอดีเซล เนื่องจากการใช้ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันซึ่งส่วนใหญ่นิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวีวรีพันธ์ชนิดเบส เช่น CaO ซึ่งมีลักษณะเป็นของแข็ง ดังนั้นหากพิจารณาในระบบจะประกอบไปด้วยสารตั้งต้นที่ไม่สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ (น้ำมัน, แอลกอฮอล์และตัวเร่งปฏิกิริยา) ดังนั้นจึงต้องอาศัยการป้อนเข้ามาช่วยในการสังเคราะห์เพื่อเพิ่มอัตราการเกิดไบโอดีเซล นอกจากนี้ข้อดีของการป้อนคือช่วยลดระยะเวลาในการสังเคราะห์เนื่องจากสารตั้งต้นในระบบสามารถสัมผัสกันได้อย่างทั่วถึงเมื่อเปรียบเทียบกับระบบการสังเคราะห์ที่ไม่ได้ป้อน

2.4 แคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยแมลงภู่

หอยแมลงภู่จัดเป็นสัตว์เศรษฐกิจที่นิยมเลี้ยงมากชนิดหนึ่งในประเทศไทย ดังนั้นโรงงานอุตสาหกรรมทางอาหารทะเลส่วนใหญ่จะนิยมนำหอยแมลงภู่มาผลิตเป็นอาหารทะเลในรูปแบบต่างๆ ซึ่งทำให้ของเสียเหลือทิ้งที่ทิ้งโดยเฉพาะเปลือกหอยแมลงภู่มีปริมาณสูงถึงหลายหมื่นตันต่อปี ทำให้ยากต่อการจัดเก็บและทำลายอีกทั้งหากกำจัดไม่ถูกวิธียังส่งผลกระทบต่อธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม เช่น การฝังกลบที่ต้องใช้ระยะเวลาในการย่อยสลายเป็นเวลานานทำให้ส่งผลต่อความอุดมสมบูรณ์ของดินที่ใช้ในการเพาะปลูก หรือการทำลายโดยวิธีเผาไหม้ซึ่งอาจจะส่งผลทำให้เกิดสภาวะเรือนกระจก อีกทั้งยังทำให้สิ่งแวดล้อมเกิดมลพิษในด้านต่าง ๆ ซึ่งส่งผลกระทบต่อโดยตรงต่อมนุษย์และสิ่งมีชีวิตในระบบนิเวศน์ เป็นต้น จากข้อมูลทางชีววิทยาพบว่าองค์ประกอบหลักของเปลือกหอยแมลงภู่ คือ แคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate, CaCO_3) สูงถึงร้อยละ 95 - 99 ซึ่งอยู่ในรูปของแร่อะราโกไนต์ (aragonite) ลักษณะที่พบจะมีการก่อตัวเป็นชั้นๆ โดยมีขนาดเล็กประมาณ 10 ไมโครเมตร และมีความหนาในแต่ละชั้นไม่เกิน 0.5 ไมโครเมตร นอกจากนี้ยังพบว่าในแต่ละชั้นโครงสร้างการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

ยังมีการยึดเหนี่ยวกันด้วยโปรตีน เช่น β -(1-4)-linked N-acetyl-D-glucosamine มีหน้าที่เป็นสารยึดเหนี่ยว ทำให้เปลือกหอยมีรูปร่างที่สมบูรณ์ ดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 องค์ประกอบของเปลือกหอยแมลงภู่วัดระดับความลึกในแต่ละชั้น [22]

สำหรับชั้นแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแมลงภู่วัดแต่ละชั้นมีความบริสุทธิ์สูงเนื่องจากการเลือกคัดสรรโดยธรรมชาติ (natural selection) ดังนั้นจึงมีสมบัติที่ดีหลายประการ เช่น ความบริสุทธิ์สูง (high purity) ความขาว (brightness) ความเสถียรทางเคมี (chemical Stability) และไม่เป็นพิษ (non-toxic) ต่อสิ่งแวดล้อม เป็นต้น ซึ่งหากสามารถสกัดส่วนที่เป็นโปรตีนและสารอินทรีย์ออกจนหมดจะทำให้ได้แคลเซียมคาร์บอเนตบริสุทธิ์

สำหรับการผลิตไบโอดีเซลซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ คือ แคลเซียมออกไซด์ หรือ ปูนสุก เนื่องจากสามารถกำจัดออกจากกระบวนการผลิตได้ง่าย อีกทั้งยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ในระบบการผลิตได้หลายครั้ง ในส่วนของวิธีการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์นั้นมีการบวนการผลิตที่ไม่ซับซ้อนแต่จำเป็นต้องมีแหล่งของวัตถุดิบหลักซึ่งก็คือ แคลเซียมคาร์บอเนตบริสุทธิ์ซึ่งสามารถเตรียมได้จากการสกัดโปรตีนและสารอินทรีย์ชนิดต่างๆที่เกาะอยู่บนเปลือกหอยแมลงภู่ออก แล้วนำมาผ่านกระบวนการให้ความร้อนดังแสดงในสมการที่ 2-8 [5]



สมการที่ 2-8

2.5 เทคนิคที่เกี่ยวข้องสำหรับการวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลสำหรับงานวิจัย

2.5.1. เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรสโกปี (Proton nuclear magnetic resonance spectroscopy; ^1H -NMR)

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้มีการใช้เทคนิค ^1H -NMR สำหรับการหาค่าร้อยละของการเปลี่ยนสารไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ (% Conversion) ซึ่งเทคนิคนี้เป็นเทคนิคที่สะดวก รวดเร็ว และการเตรียมสารตัวอย่างไม่ยุ่งยากซึ่งง่ายต่อการวิเคราะห์ในเวลาระยะสั้น

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่วัดเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

Roschat W. และคณะ [23] ได้ตีพิมพ์บทความงานวิจัยเกี่ยวกับเทคนิคในการหาปริมาณผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล โดยใช้ค่าพื้นที่ใต้พีคของโปรตอนของหมู่เมทิลีน ($-\text{CH}_2-$) ที่อยู่ในตำแหน่งถัดจากหมู่เอสเทอร์ของสารไตรกลีเซอไรด์โดยมีค่า Chemical shift เท่ากับ 2.28-2.30 ppm และเมื่อสารไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันพืชหรือสัตว์ ทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน กับ เมทานอล จะทำให้เกิด หมู่เมทอกซีโปรตอน ($-\text{OCH}_3$) ในสารเมทิลเอสเทอร์ที่ตำแหน่งของเคมีคอลชิฟเท่ากับ 3.65-3.70 ppm ซึ่งทำให้สามารถคำนวณหาเปอร์เซ็นต์ของการเปลี่ยนสารไตรกลีเซอไรด์เป็นเมทิลเอสเทอร์ (% Conversion) ได้จากการใช้ความสัมพันธ์ระหว่างพื้นที่ใต้กราฟของโปรตอนตรงหมู่เมทิลีน (2.28-2.30 ppm) และหมู่เมทอกซี (3.65-3.70 ppm) ดังนี้

$$\% \text{ Conversion (C)} = \frac{3A_{\text{Me}} \times 100 \%}{2A_{\alpha\text{-CH}_2}}$$

โดยค่า C คือ ค่าร้อยละของการเปลี่ยนสารไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันไปเป็นเมทิลเอสเทอร์

A_{Me} คือ พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากอินทิเกรตพีคของโปรตอนตรงตำแหน่งหมู่เมทอกซี

A_{CH_2} คือ พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากการอินทิเกรตพีคของโปรตอนตรงหมู่เมทิลีน (triplet)

ส่วนตัวเลข 2 และ 3 คือจำนวนโปรตอนของหมู่เมทิลีนและหมู่เมทอกซีตามลำดับ

2.5.2 เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้ได้มีการนำเทคนิค FTIR มาใช้ในการวิเคราะห์เชิงคุณภาพ (Qualitative Analysis) สำหรับการ pattern ของสเปกตรัมจากสารตั้งต้นที่เป็นน้ำมันชนิดต่างๆ ที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์สารประกอบเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล โดยได้ทำการเปรียบเทียบกับ pattern ของสเปกตรัมจากสารประกอบเอสเทอร์ พบว่าเทคนิคนี้สามารถทำให้ทราบถึงการเปลี่ยนจากไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้โดยใช้พีคที่ตำแหน่งเลขคลื่นที่ $1700\text{--}1800 \text{ cm}^{-1}$ เป็นพีคอ้างอิง ซึ่งเป็นจะปรากฏพีคของการสั่นแบบยืด (stretching vibration) ของหมู่คาร์บอนิล $\text{C}=\text{O}$ ที่พบเฉพาะในสารประกอบเอสเทอร์ [24] เท่านั้น

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

สำหรับตัวอย่างงานวิจัยก่อนหน้านี้ที่มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากธรรมชาติ มาประยุกต์ในระบบการผลิตไบโอดีเซลด้วยเทคนิคและวิธีการต่างๆ มีดังนี้

Kouzu และคณะ (2008) [25] ทำการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์จาก Pulverized lime stone (CaCO_3) โดยทำการเผาที่อุณหภูมิ 900°C เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมงที่สภาวะบรรยากาศแก๊สฮีเลียม พบว่าเมื่อนำแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะให้ค่า % Conversion สูงถึงร้อยละ 93 ภายใน 1 ชั่วโมง

Kawasshima และคณะ (2009) [26] ศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์เพื่อพัฒนาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 0.1 โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

กรัม เมทานอล 3.9 กรัม และน้ำมัน 15 กรัม เวลาที่ใช้ในการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา 1.5 ชั่วโมงที่อุณหภูมิห้อง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ซึ่งจากผลการทดลองที่สภาวะดังกล่าวได้เมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 90 โดยใช้เวลาทั้งสิ้น 3 ชั่วโมง นอกจากนี้ยังได้ทำการศึกษาระบวนการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ด้วยเมทานอล โดยแคลเซียมออกไซด์จะเปลี่ยนเป็นแคลเซียมเมทอกไซด์ (CaOCH_3) ซึ่งจะเป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันทำให้ได้ผลพลอยได้เป็นกลีเซอรอล

Ngamcharussrivichai และคณะ (2010) [27] ศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้น้ำมันที่ได้จากเมล็ดปาล์มร่วมกับเมทานอล (CH_3OH) และใช้ CaO ที่ได้จากแร่ธรรมชาติ (calcite, cuttlebone, hydroxyapatite, dicalcium phosphate, dolomite) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาใช้ คือ สัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันจากเมล็ดปาล์มเท่ากับ 30:1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 6 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 60 °C และระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ผลการศึกษาของสภาวะดังกล่าวได้ไบโอดีเซลเป็นผลิตภัณฑ์ในระบบที่มีความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ร้อยละ 98 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถนำมาใช้ซ้ำได้ถึง 10 ครั้ง ซึ่งส่งผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลหรือเมทิลเอสเทอร์ไม่มากนัก นอกจากนี้ได้ศึกษาสมบัติบางประการของไบโอดีเซลที่เป็นผลผลิตจากการสังเคราะห์พบว่ามีสมบัติผ่านมาตรฐานไบโอดีเซลของกรมธุรกิจพลังงาน

Hu และคณะ (2011) [28] ศึกษาการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมซึ่งเตรียมจากเปลือกหอยน้ำจืด (freshwater mussel shell) โดยใช้วิธีการเตรียม คือ calcination-impregnation-activation method และเผาเปลือกหอยน้ำจืดที่อุณหภูมิ 900 °C หลังสิ้นสุดการเผาพบว่าเกิดแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์หลัก นอกจากนี้ผู้วิจัยได้ทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเผาซ้ำอีกครั้งที่อุณหภูมิ 600 °C พบว่าตัวเร่งมีพื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้นมากกว่าเดิม หลังจากนั้นนำแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน สำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ทางผู้วิจัยได้รายงานสภาวะที่ใช้ในระบบ คือ อัตราส่วนโดยโมลของ Chinese tallow oil : เมทานอลเท่ากับ 12:1 ปริมาณตัวเร่งที่ใช้ร้อยละ 5 โดยน้ำหนัก อุณหภูมิ 70 °C และระยะเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 1.5 ชั่วโมง พบว่าเมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยาได้ไบโอดีเซลสูงกว่าร้อยละ 90

Suryaputra และคณะ (2013) [29] ศึกษาเปลือกหอย Capiz เหลือทิ้ง (waste Capiz shell or *Amusium cristatum*) ในการนำมาใช้เป็นวัสดุเริ่มต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งพบว่า CaCO_3 ที่เป็นองค์ประกอบในเปลือกหอย Capiz สามารถเปลี่ยนไปเป็น CaO ได้เมื่อผ่านกระบวนการเผา หลังจากนั้นผู้วิจัยได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มาใช้ในการกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งสภาวะการทดลองที่ใช้คืออัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลกับน้ำมันปาล์ม คือ 8:1 อุณหภูมิที่ใช้ 60 °C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 6 ชั่วโมง ซึ่งพบว่าให้ร้อยละของไบโอดีเซลเท่ากับ 93 ± 2

นอกจากนี้ยังพบว่ามิงงานวิจัยอื่นๆที่ประสบความสำเร็จจากการใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ดังนี้

Cho และคณะ (2009) [30] ได้ทำการศึกษาเกี่ยวกับการใช้สารประกอบแคลเซียมชนิดต่างๆ เช่น แคลเซียมอะซิเตต (Calcium Acetate; $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$) แคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Calcium hydroxide; $\text{Ca}(\text{OH})_2$) แคลเซียมไนเตรต (Calcium Nitrate; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) และแคลเซียมออกซาเลต (Calcium Oxalate; $\text{Ca}(\text{COO})_2$) มาเป็นตัวเริ่มต้น (precursor) เพื่อใช้ในการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ โดยพบว่า

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

แคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่เป็นตัวเริ่มต้นมีประสิทธิภาพสูงที่สุดเมื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบที่มี Tributyrin ทำปฏิกิริยาร่วมกับเมทานอลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันที่เวลา 1 ชั่วโมงสามารถให้ค่า % Conversion สูงถึงร้อยละ 82

Tang Y. และคณะ (2011) [31] ศึกษาเกี่ยวกับวิธีการปรับปรุงแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า (commercial grade) โดยใช้ Trimethylchlorosilane (TMCS) เพื่อนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันเรพซีด (rapeseed oil) ร่วมกับเมทานอลเพื่อสังเคราะห์ไบโอดีเซล ซึ่งพบปริมาณร้อยละผลได้ (% yield) ของเมทิลเอสเทอร์มีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 85.4 ไปเป็น 94.6 เมื่อเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ก่อนการปรับปรุงและหลังการปรับปรุง

จากงานวิจัยเหล่านี้ แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากเปลือกหอยแมลงภู่ได้ อย่างไรก็ตาม พบว่ายังมีข้อจำกัดบางประการในการนำเปลือกหอยมาผลิตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ความบริสุทธิ์ของแคลเซียมคาร์บอเนตต่ำเนื่องจากการปะปนของสารอินทรีย์และโปรตีนที่มาจากเปลือกหอยในปริมาณสูงมากซึ่งส่งผลทำให้ปริมาณแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้มีปริมาณลดน้อยลงหลังจากการผลิต การมีพื้นที่ผิว (surface area) และรูพรุนน้อย หลังจากการนำมาผลิตเป็นแคลเซียมออกไซด์เป็นต้น งานวิจัยนี้ จะเป็นการพัฒนาองค์ความรู้สำหรับการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพในด้านต่าง ๆ เช่น มีพื้นที่ผิวสูงมาก มีความเป็นเบสที่ใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และมีข้อดีกว่า คือ สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง ดังรายงานในบทต่อไป

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

บทที่ 3

วิธีการทดลอง

3.1 อุปกรณ์และเครื่องมือ

- 3.1.1 ขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร
- 3.1.2 กระบอกตวง ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 3.1.3 บิวเรต ขนาด 25 หรือ 50 มิลลิลิตร
- 3.1.4 ขวดวัดปริมาตร ขนาด 50, 100, 1000 มิลลิลิตร
- 3.1.5 ขวดกั่นกลม 2 คอ ขนาด 250 มิลลิลิตร จาก Harmony, Japan
- 3.1.6 ปีกเกอร์ (Beaker) ขนาด 25, 100, 1000 มิลลิลิตร
- 3.1.6 ครุชีเบล (Crucible) ขนาด 50 มิลลิลิตร
- 3.1.7 คอนเดนเซอร์ (Condenser)
- 3.1.8 แท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar) ขนาด 1 นิ้ว
- 3.1.9 ภาชนะโลหะสำหรับใส่น้ำมันซิลิโคน
- 3.1.10 สายยางซิลิโคน
- 3.1.11 หลอดทดลอง (Test tube)
- 3.1.12 อ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ (Water bath)
- 3.1.13 ไมโครปิเปต (Micropipette) ขนาด 100 , 1000 ไมโครลิตร
- 3.1.14 เครื่องกลั่นแบบลดความดัน (Rotary vacuum evaporator)
- 3.1.15 เครื่องชั่งทศนิยม 2 ตำแหน่ง
- 3.1.16 เครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง
- 3.1.17 ตู้อบไฟฟ้า
- 3.1.18 เตาเผาไฟฟ้า
- 3.1.19 เครื่อง Nuclear Magnetic Resonance (Varian mercury plus 400)
- 3.1.20 เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrometer (FTIR)
- 3.1.21 เครื่อง Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analyzer
- 3.1.22 เครื่อง X-ray Powder Diffractometer

3.2 สารเคมี (Chemical)

- 3.2.1 น้ำมันปาล์มรีไฟน์ ยี่ห้อโอลีน จากบริษัทโอลีน จำกัด
- 3.2.2 เมทานอล (ความเข้มข้นร้อยละ 99.9)
- 3.2.3 โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH)
- 3.2.4 กรดไฮโดรคลอริก (HCl)
- 3.2.5 แคลเซียมออกไซด์ (CaO)

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

- 3.2.6 ฟีนอล์ฟทาลีน อินดิเคเตอร์
- 3.2.7 โบรโมฟีนอลบลู อินดิเคเตอร์
- 3.2.8 เมทิลเรด อินดิเคเตอร์
- 3.2.9 ฟีนอลเรด อินดิเคเตอร์
- 3.2.10 อินดิโกคาร์มีน อินดิเคเตอร์
- 3.2.11 โบรโมไทมอลบลู อินดิเคเตอร์
- 3.2.12 นีวทรัลเรด อินดิเคเตอร์
- 3.2.13 2,4-dinitroaniline
- 3.2.14 เฮกเซน (C₆H₁₄)
- 3.2.15 คลอโรฟอร์มดี (Chloroform-D; CDCl₃)

3.3 วิธีการทดลอง

3.3.1 สังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) บริสุทธิ์จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง

วิธีการทดลอง

1. เตรียมตัวอย่างโดยล้างเปลือกหอยแมลงภู่ (Green mussel shell) ที่ผ่านการทำความสะอาด 100 กรัม
2. นำเปลือกหอยแมลงภู่แช่ลงในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 3 โมลาร์ ปริมาตร 500 มิลลิลิตร เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นทำการต้มเปลือกหอยที่แช่ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์โดยใช้อุณหภูมิ 80 องศาเป็นเวลา 30 นาที
3. ล้างเปลือกหอยที่ผ่านการแช่สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออน (Deionized water) จนสารละลายเป็นกลาง (โดยการตรวจสอบด้วยกระดาษลิตมัส)
4. นำเปลือกหอยที่ผ่านการล้างทำความสะอาดใส่ลงในบีกเกอร์ขนาด 1000 mL เติมสารละลายกรดไฮโดรคลอริก (HCl) 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 500 มิลลิลิตร แช่ทิ้งไว้ 5 นาที ค่อย ๆ คนด้วยแท่งแก้ว ทำซ้ำ 2 ครั้ง หลังจากนั้นนำเปลือกหอยมาล้างด้วยน้ำกลั่นปราศจากไอออนปริมาตร 250 มิลลิลิตร ทำซ้ำ 3 ครั้ง จนสารละลายเป็นกลาง (โดยการตรวจสอบด้วยกระดาษลิตมัส)
5. นำเปลือกหอยแมลงภู่ไปอบที่อุณหภูมิ 80 °C จนน้ำหนักคงที่ (ประมาณ 5 ชั่วโมง)
6. นำเปลือกหอยแมลงภู่ที่เตรียมได้มาบดจนเปลือกหอยแมลงภู่มีลักษณะเป็นผงละเอียดคล้ายแป้ง หลังจากนั้นทำการคัดแยกขนาดเปลือกหอยแมลงภู่ที่ผ่านการบดแล้วด้วยตะแกรงร่อนที่มีรูขนาด 150 ไมโครเมตร (μm) ซึ่งจะได้แคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยแมลงภู่
7. ทำการเก็บแคลเซียมออกไซด์ในขวดโพลีเอทิลีนและไว้ในเดซิเคเตอร์ที่อุณหภูมิห้อง

3.3.2 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO)

วิธีการทดลอง

1. ชั่งแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแมลงภู่ 10 กรัมใส่ลงในเตาเผา (crucible) ขนาด 25 มิลลิลิตร
2. นำตัวอย่างที่เตรียมในข้อ 1 ใส่ลงในเตาเผา โดยอุณหภูมิที่เลือกใช้คือ 600, 700, 800, 900 และ 1000 °C ทำการเผาแต่ละตัวอย่างเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (O₂ flow rate 6 L/min)

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

3. นำสารตัวอย่างหลังการเผาที่ได้มาบดและคัดแยกขนาดด้วยตะแกรงที่มีรูขนาด 150 ไมโครเมตร และทำการเก็บตัวอย่างที่ผ่านการบดและการคัดแยกขนาดแล้วไว้ในเคซิเคเตอร์ที่มีสภาวะบรรยากาศไนโตรเจน

3.3.3 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มรีไฟน์โดยใช้เทคนิคการไทเทรต

เนื่องจากปริมาณกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) ในน้ำมันที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นนั้นส่งผลกระทบต่อปริมาณร้อยละของไบโอดีเซล (biodiesel) ที่สังเคราะห์ได้ ดังนั้นสำหรับในขั้นตอนนี้เป็นการศึกษาคุณสมบัติของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (refined palm oil) เพื่อตรวจสอบค่าปริมาณกรดไขมันอิสระก่อนนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยทำการทดลองตามวิธีการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มรีไฟน์ด้วยเทคนิคการไทเทรตที่อ้างอิงจากวิธีมาตรฐาน AOCS Official Method Ca 5a-40 [32] ดังนี้

วิธีการทดลอง

1. ชั่งน้ำมันปาล์มรีไฟน์มา 50 กรัม นำมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 100 - 105 °C เป็นเวลา 10 นาที เพื่อระเหยน้ำในน้ำมันปาล์มรีไฟน์ออกก่อนนำไปวิเคราะห์ในขั้นตอนต่อไป
2. เตรียมสารละลายอินดิเคเตอร์ในเอทานอล (ethanol, CH₃CH₂OH) โดยนำเอทานอลมาปรับสภาพให้มีความเป็นกลางก่อนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 0.25 นอร์มัล โดยเติมอินดิเคเตอร์ฟีนอล์ฟทาลีน 1 มิลลิลิตรและเติมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.25 นอร์มัลที่ละลายโดยใช้ปิปรตขนาด 125 มิลลิลิตร พร้อมทั้งเขย่าจนได้สารละลายสีชมพูถาวร (สีสารละลายเริ่มต้นมีสีส้ม)
3. เตรียมสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ทราบความเข้มข้นที่แน่นอน โดยการนำโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.25 นอร์มัลไปไทเทรตร่วมกับสารละลายมาตรฐานโซเดียมไฮโดรเจนฟทาเลต (KHP) ความเข้มข้น 0.25 นอร์มอล โดยใช้ฟีนอล์ฟทาลีนเป็นอินดิเคเตอร์
4. ชั่งน้ำมันปาล์มที่ผ่านการระเหยน้ำออกแล้วมา 10.0000 ± 0.0005 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ขนาด 125 มิลลิลิตร จากนั้นเติมสารละลายเอทานอลที่ผ่านการปรับสภาพให้เป็นกลางแล้ว 50 มิลลิลิตร เขย่าจนสารละลายรวมกันเป็นเนื้อเดียวกัน (ถ้าหากไม่เข้ากันสามารถนำไปให้ความร้อนจนสารละลายรวมกันเป็นเนื้อเดียว)
5. นำสารละลายที่เตรียมได้ในข้อ 4 เติมฟีนอล์ฟทาลีน 1 มิลลิลิตรและนำไปไทเทรตกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.25 นอร์มัล จนกระทั่งได้สารละลายที่มีสีชมพูถาวร
6. บันทึกผลการทดลองและคำนวณปริมาณกรดไขมันอิสระดังสมการ

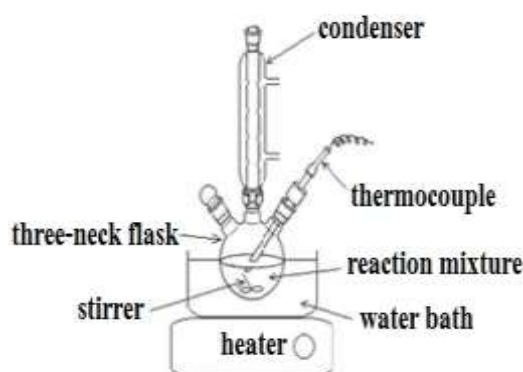
$$\% \text{ กรดไขมันอิสระ} = \frac{\text{ปริมาณของสารละลาย NaOH (ml)} \times \text{ความเข้มข้นของสารละลาย NaOH (N)} \times 25.6}{\text{น้ำหนักน้ำมันปาล์มรีไฟน์ (g)}}$$

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

3.4 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง โดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน

3.4.1 การคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อนำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซล วิธีการทดลอง

1. เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 600, 700, 800, 900 และ 1000 °C ที่ผ่านการเผาเป็นเวลา 5 ชั่วโมง (โดยเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่จะศึกษาสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลทีละหนึ่งชนิด) และทำการเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้าที่เป็นสารมาตรฐาน (CaOStd.ref)
2. ชั่งตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้ 1 กรัม (10 % wt โดยเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์) ใส่ลงในขวดก้นกลมสามคอขนาด 100 มิลลิลิตร
3. ชั่งเมทานอล 4.56 กรัม (12 โมล) ใส่ลงในบีเกอร์ขนาด 25 มิลลิลิตร จากนั้นเทใส่ขวดก้นกลมสามคอใบเดิมที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากการชั่งในข้อที่ 1 จากนั้นคนจนสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน
4. ทำการติดตั้งชุดอุปกรณ์รีฟลักซ์สำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล ดังรูปที่ 3-1



รูปที่ 3-1 ชุดอุปกรณ์รีฟลักซ์สำหรับสังเคราะห์ไบโอดีเซล

5. ดำเนินปฏิกิริยาภายในขวดก้นกลม 3 คอตามสภาวะ (Condition) การทดลองดังตารางที่ 3-1

ตารางที่ 3-1 สภาวะที่ใช้ในการคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	
พารามิเตอร์ที่ศึกษา	สภาวะการทดลอง
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล	1:12
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (%wt)	10
อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (°C)	64
ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	2
ความเร็วในการปั่นกววน (รอบต่อนาที; rpm)	700

จากนั้นดำเนินปฏิกิริยาในขวดแก้วก้นกลม 3 คอ ขนาดปริมาตร 100 มิลลิลิตร โดยติดตั้งชุดอุปกรณ์ในการรีฟลักซ์ เทอร์โมมิเตอร์ คอนเดนเซอร์ แท่งแม่เหล็ก สายยางซิลิโคน ชุดขาตั้งขาจับ โดยใช้

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

เครื่องให้ความร้อนและกวนผสมที่ความเร็วรอบ 700 รอบต่อนาที (rpm) และภาชนะสำหรับใส่น้ำมันซิลิโคนเพื่อเป็นตัวกลางถ่ายเทความร้อนระหว่างทำปฏิกิริยา สำหรับการจัดอุปกรณ์รีฟลักซ์ทั้งหมดแสดงดังภาพที่ 3-1 ชุดคอนเดนเซอร์มีน้ำหล่อเย็นไหลผ่านตลอดการทำปฏิกิริยาเพื่อให้เมทานอลที่ระเหยขึ้นไปควบแน่นกลับสู่ระบบตลอดการทำปฏิกิริยาอย่างต่อเนื่อง ขั้นตอนแรกเริ่มกระบวนการโดยป้อนน้ำมันปาล์มรีไฟน์ 10 กรัม (1 โมล) และเมทานอล 4.56 กรัม (12 โมล) โดยมีปริมาณแคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ในการนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดำเนินปฏิกิริยาที่อุณหภูมิคงที่ 64 องศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ทำการปั่นกวนเพื่อผสมสารตั้งต้นทั้งหมดในระบบให้เป็นเนื้อเดียวกันด้วยอัตราเร็วอย่างสม่ำเสมอและต่อเนื่องด้วยแท่งแม่เหล็ก (Magnetic bar) ที่ความเร็วรอบ 700 รอบต่อนาที

เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาผ่านการกรองเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ออกจากระบบ โดยใช้วิธีการกรองแบบลดความดัน หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังผ่านการกรองไประเหยเมทานอลที่มากเกินไปด้วยเครื่องกลั่นแบบลดความดัน ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของผสมโดยปราศจากเมทานอล หลังจากนั้นนำของผสมที่ได้มาผ่านกระบวนการล้างด้วยน้ำร้อนอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 90-100 องศาเซลเซียส (ล้างจนกว่าของผสมเป็นกลาง) นำของผสมที่ผ่านกระบวนการล้างไปอบในตู้อบอุณหภูมิที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อระเหยน้ำออกจนหมด หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาค่า % Conversion ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton Nuclear Magnetic Resonance ; $^1\text{H-NMR}$)

3.4.2 ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

สำหรับขั้นตอนนี้เป็นการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล โดยทำการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 1 ถึงร้อยละ 8 โดยน้ำหนักน้ำมันปาล์มรีไฟน์และทำการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้สภาวะการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3-2

ตารางที่ 3-2 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	
พารามิเตอร์ที่ศึกษา	สภาวะการทดลอง
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล	1:12
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (% wt)	1-8
อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)	64
ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	2
ความเร็วในการปั่นกวน (รอบต่อนาที ; rpm)	700

วิธีการทดลอง

ชั่งน้ำมันปาล์มรีไฟน์ 10 กรัม (1 โมล) ปริมาณเมทานอล 4.56 กรัม (12 โมล) และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในอัตราส่วนที่แตกต่างกันดังแสดงในตารางที่ 3-2 โดยเริ่มต้นอุ่นน้ำมันปาล์มโครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยขั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

รีไฟน์ให้ได้อุณหภูมิประมาณ 64 องศาเซลเซียส ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์สำหรับใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเติมเมทานอลที่เตรียมไว้ใส่ในขวดสามคอปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่มี ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากนั้นผสมให้เข้ากัน โดยการปั่นกวนด้วยอัตราความเร็วคงที่ 700 รอบต่อนาที หลังจากนั้นเติมสารตั้งต้นทั้งหมดลงในขวดแก้วกันกลม 3 คอ ที่บรรจุน้ำมันปาล์มรีไฟน์ไบโอดีเซล ดำเนินปฏิกิริยาต่อโดยใช้สภาวะการสังเคราะห์ไบโอดีเซลในตารางที่ 3-2 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยานำของผสมที่เป็น สารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปทำการกรอง เมื่อปฏิกิริยาสิ้นสุดลงนำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้มาผ่านการกรองเพื่อแยกตัวเร่ง ปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ออกจากระบบ โดยใช้วิธีการกรองแบบลดความดัน หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ หลังผ่านการกรองไประเหยเมทานอลที่มากเกินพอด้วยเครื่องกลั่นแบบลดความดันซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ที่เป็นของ ผสมโดยปราศจากเมทานอล ต่อมานำของผสมที่ได้มาผ่านกระบวนการล้างด้วยน้ำร้อนที่อุณหภูมิ 90-100 องศาเซลเซียส (ล้างจนกว่าของผสมเป็นกลาง) จากนั้นนำของผสมที่ผ่านกระบวนการล้างไปอบในตู้อบอุณหภูมิ ที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง เพื่อระเหยน้ำในออกจนหมด หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ ที่ได้ไปวิเคราะห์หาค่า % Conversion ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ โดยใช้เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมก เนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton Nuclear Magnetic Resonance ; $^1\text{H-NMR}$)

3.4.3 ศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอลที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ ของเมทิลเอสเทอร์

การทดลองนี้เป็นการศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอล ที่มี ผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ร้อยละตามผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลองที่ 3.4.2 สำหรับการศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนเชิงโมล ระหว่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอลได้ศึกษาในช่วง 1:3-1:15 โดยโมลต่อโมล (ศึกษาโดยทำการทดลองซ้ำ มากกว่าหรือเท่ากับ 3 ครั้ง) และทำการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้สภาวะ การทดลอง ดัง แสดงในตารางที่ 3-3

ตารางที่ 3-3 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	
พารามิเตอร์ที่ศึกษา	สภาวะการทดลอง
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (%wt)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.2
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล	1:3 – 1:15
อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)	64
ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	2
ความเร็วในการปั่นกวน (รอบต่อนาที ; rpm)	700

วิธีการทดลอง

ชั่งน้ำมันปาล์มรีไฟน์ 10 กรัม (1 โมล) ปริมาณเมทานอล 4.56 กรัม (12 โมล) และปริมาณตัวเร่ง ปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์โดยใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.2 โดยเริ่มต้นอุ่นน้ำมันปาล์ม รีไฟน์ให้ได้อุณหภูมิประมาณ 64 องศาเซลเซียส จากนั้นทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์สำหรับ

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัด แยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจาก เปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเติมเมทานอลที่เตรียมไว้ลงในขวดสามคอปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากนั้นผสมให้เข้ากัน โดยการปั่นกวนด้วยอัตราความเร็วคงที่ 700 รอบต่อนาที หลังจากนั้นเติมสารตั้งต้นทั้งหมดลงในขวดแก้วก้นกลม 3 คอ ที่บรรจุน้ำมันปาล์มรีไฟน์ไบเดิม ดำเนินปฏิกิริยาต่อโดยใช้สภาวะการสังเคราะห์ไบโอดีเซลในตารางที่ 3-3 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยานำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยใช้วิธีการทดลองเหมือนการทดลองที่ 3.4.2 หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาค่า % Conversion ของไบโอดีเซล โดยใช้เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton Nuclear Magnetic Resonance ; $^1\text{H-NMR}$)

3.4.4 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

เนื่องจากผลของอุณหภูมิมีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ ดังนั้น การทดลองในส่วนนี้เป็นการศึกษาผลกระทบของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันซึ่งมีแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบ ทำการศึกษาที่อุณหภูมิ 30.0 35.0 40.0 45.0 50.0 55.0 60.0 65.0 70.0 และ 75.0 $^{\circ}\text{C}$ และทำการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้สภาวะการทดลองดังแสดงในตารางที่ 3-4

ตารางที่ 3-4 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	
พารามิเตอร์ที่ศึกษา	สภาวะการทดลอง
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (%wt)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.2
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.3
อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)	30.0 35.0 40.0 45.0 50.0 55.0 60.0 65.0 70.0 และ 75.0
ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	2
ความเร็วในการปั่นกวน (รอบต่อนาที; rpm)	700

วิธีการทดลอง

เตรียมน้ำมันปาล์มรีไฟน์และเมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.3 และเตรียมปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ โดยใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.2 เริ่มต้นอุ่นน้ำมันปาล์มรีไฟน์ให้ได้อุณหภูมิตามที่ต้องการศึกษาแต่ละอุณหภูมิ ดังแสดงในตารางที่ 3-4 ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเติมเมทานอลที่เตรียมไว้ลงในขวดสามคอปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากนั้นผสมให้เข้ากัน โดยการปั่นกวนด้วยอัตราความเร็วคงที่ 700 รอบต่อนาที หลังจากนั้นเติมสารตั้งต้นทั้งหมดลงในขวดแก้วก้นกลม 3 คอ ที่บรรจุน้ำมันปาล์มรีไฟน์ไบเดิม ดำเนินปฏิกิริยาต่อโดยใช้สภาวะการสังเคราะห์ไบโอดีเซลในตารางที่ 3-3 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยานำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยใช้วิธีการทดลองเหมือนการทดลองที่ 3.4.2 หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาค่า % Conversion

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

ของโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton Nuclear Magnetic Resonance ; $^1\text{H-NMR}$)

3.4.5 ศึกษาผลของระยะเวลาที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

การสังเคราะห์โปรตีนจำเป็นต้องศึกษาผลของระยะเวลาในการดำเนินปฏิกิริยาซึ่งส่งผลโดยตรงต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ในโปรตีนที่สังเคราะห์ได้ โดยระยะเวลาที่ใช้ในการศึกษา คือ 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 และ 4.5 ชั่วโมง และสำหรับการทดลองในขั้นตอนนี้ได้ทำการทดลองโดยใช้สภาวะการทดลองดังตารางที่ 3-5

ตารางที่ 3-5 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์โปรตีน

ปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์โปรตีน	
พารามิเตอร์ที่ศึกษา	สภาวะการทดลอง
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (%wt)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.2
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.3
อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.4
ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 และ 4.5
ความเร็วในการปั่นกว (รอบต่อนาที; rpm)	700

วิธีการทดลอง

เตรียมน้ำมันปาล์มรีไฟน์และเมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.3 และเตรียมปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ โดยใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.2 ทำการอุ่นน้ำมันปาล์มรีไฟน์โดยเลือกใช้ข้อมูลผลการทดลองสำหรับอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์โปรตีนจากการทดลอง 3.4.4 ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเติมเมทานอลที่เตรียมไว้ลงในขวดสามคอปริมาตร 100 มิลลิลิตรที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ จากนั้นผสมให้เข้ากันโดยการปั่นกวด้วยอัตราความเร็วคงที่ 700 รอบต่อนาที หลังจากนั้นเติมสารตั้งต้นทั้งหมดลงในขวดแก้วกันกลม 3 คอ ที่บรรจุน้ำมันปาล์ม รีไฟน์ไบโอดีเมทิล ดำเนินปฏิกิริยาต่อโดยใช้สภาวะการสังเคราะห์โปรตีนในตารางที่ 3-5 ทำการเก็บสารผลิตภัณฑ์ตามระยะเวลาที่ศึกษา คือ 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4 และ 4.5 ชั่วโมงตามลำดับ โดยใช้วิธีการ sampling ในการดูสารผลิตภัณฑ์ออกจากระบบครั้งละ 10 มิลลิลิตรโดยใช้ปิเปตขนาด 10 มิลลิลิตร

เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยานำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยใช้วิธีการทดลองเหมือนการทดลองที่ 3.4.2 หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาค่า % Conversion ของโปรตีน โดยใช้เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton Nuclear Magnetic Resonance ; $^1\text{H-NMR}$)

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตโปรตีนและสกัดแยกกลีเซอรอลจากโปรตีนด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

3.4.6 ศึกษาผลของอัตราเร็วการปั่นกวนที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

สำหรับอัตราเร็วการปั่นกวนนับเป็นอีกปัจจัยหลักที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ เนื่องจากเป็น การปั่นกวนสารตั้งต้นที่มีในระบบขณะเกิดปฏิกิริยาเพื่อให้สารตั้งต้นมีการสัมผัสกันมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้ยังส่งผล ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาในการเปลี่ยนสารตั้งต้นไปเป็นสารผลิตภัณฑ์ ดังนั้นการทดลองในส่วนนี้จึงได้ ทำการศึกษาอัตราเร็วการปั่นกวนที่ 100, 300, 500, 700, 900 และ 1100 รอบต่อนาที (rpm) เพื่อหาอัตรา การ ปั่นกวนที่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลและใช้สภาวะการทดลองดังตารางที่ 3-6

ตารางที่ 3-6 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	
พารามิเตอร์ที่ศึกษา	สภาวะการทดลอง
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (%wt)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.2
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.3
อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (°C)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.4
ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.5
ความเร็วในการปั่นกวน (รอบต่อนาที; rpm)	100, 300, 500, 700, 900 และ 1100

วิธีการทดลอง

เตรียมน้ำมันปาล์มรีไฟน์และเมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากผลการทดลองที่ดีที่สุดจาก การทดลอง 3.4.3 และเตรียมปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ โดยใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการ ทดลอง 3.4.2 ทำการอุ่นน้ำมันปาล์มรีไฟน์โดยเลือกใช้ข้อมูลผลการทดลองสำหรับอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการ สังเคราะห์ไบโอดีเซลจากการทดลอง 3.4.4 ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์สำหรับใช้เป็น ตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการเติมเมทานอลที่เตรียมไว้ใส่ในขวดสามคอปริมาตร 100 มิลลิลิตร ที่มี ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากนั้นผสมให้เข้ากัน โดยการปั่นกวนด้วยอัตราเร็วคงที่ที่ทำการศึกษาคือ 100, 300, 500, 700, 900 และ 1100 รอบต่อนาที หลังจากนั้นเติมสารตั้งต้นทั้งหมดลงในขวดแก้วกัน กลม 3 คอ ที่บรรจุน้ำมันปาล์มรีไฟน์ไบโอดีเซล ดำเนินปฏิกิริยาต่อโดยใช้สภาวะการสังเคราะห์ไบโอดีเซลใน ตารางที่ 3-6 และเลือกใช้ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้ผลการทดลอง ที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.5

เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยานำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยใช้วิธีการทดลองเหมือน การทดลองที่ 3.4.2 หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาค่า % Conversion ของไบโอดีเซล โดยใช้ เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton Nuclear Magnetic Resonance ; $^1\text{H-NMR}$)

3.4.7 ศึกษาผลของปริมาณน้ำที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

สำหรับการทดลองนี้เป็นการศึกษาเพิ่มเติมเพื่อเกี่ยวกับอิทธิพลของปริมาณน้ำในระบบที่ส่งผลต่อ ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ โดยทำการศึกษาระดับน้ำที่ร้อยละ 0, 1, 1.5, 2, 2.5 และ 3 โดย

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัด แยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจาก เปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล นอกจากนี้ยังดำเนินปฏิกิริยาภายใต้สภาวะการทดลองดังในตารางที่ 3-7

ตารางที่ 3-7 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	
พารามิเตอร์ที่ศึกษา	สภาวะการทดลอง
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (%wt)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.2
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.3
อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.4
ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.5
ความเร็วในการปั่นกว (รอบต่อนาที; rpm)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.6
ปริมาณน้ำในระบบ (%wt)	0, 1, 1.5, 2, 2.5 และ 3

วิธีการทดลอง

เตรียมน้ำมันปาล์มรีไฟน์และเมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.3 และเตรียมปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ โดยใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.2 ทำการอุ่นน้ำมันปาล์มรีไฟน์โดยเลือกใช้ข้อมูลผลการทดลองสำหรับอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากการทดลอง 3.4.4 ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมเมทานอลที่เตรียมไว้ใส่ในขวดสามคอปริมาตร 100 มิลลิลิตรที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากนั้นผสมให้เข้ากัน โดยการปั่นกวด้วยอัตราความเร็วคงที่ โดยเลือกผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.6 หลังจากนั้นเติมสารตั้งต้นทั้งหมดลงในขวดแก้วก้นกลม 3 คอ ที่บรรจุน้ำมันปาล์มรีไฟน์ไบโอดีเซล ดำเนินปฏิกิริยาต่อโดยใช้สภาวะการสังเคราะห์ไบโอดีเซลในตารางที่ 3-7 และเลือกใช้ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.5

เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยานำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยใช้วิธีการทดลองเหมือนการทดลองที่ 3.4.2 หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาค่า % Conversion ของไบโอดีเซล โดยใช้เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton Nuclear Magnetic Resonance ; $^1\text{H-NMR}$)

3.4.8 ศึกษาผลการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

สำหรับการทดลองนี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์โดยการนำกลับมาใช้ซ้ำใหม่ในระบบซึ่งอาจส่งผลกระทบต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ที่สังเคราะห์ได้ ดังนั้นจะดำเนินการทดลองตามสภาวะการทดลองดังตารางที่ 3-8

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

ตารางที่ 3-8 สภาวะที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

ปัจจัยต่าง ๆ ที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล	
พารามิเตอร์ที่ศึกษา	สภาวะการทดลอง
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (%wt)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.2
อัตราส่วนโดยโมลของน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.3
อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ($^{\circ}\text{C}$)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.4
ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.5
ความเร็วในการปั่นกว (รอบต่อนาที; rpm)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.6
ปริมาณน้ำในระบบ (%wt)	ใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากผลการทดลอง 3.4.7

วิธีการทดลอง

เตรียมน้ำมันปาล์มรีไฟน์และเมทานอลในอัตราส่วนโดยโมลที่ได้จากผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.3 และเตรียมปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ โดยใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.2 ทำการอุ่นน้ำมันปาล์มรีไฟน์โดยเลือกใช้ข้อมูลผลการทดลองสำหรับอุณหภูมิที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากการทดลอง 3.4.4 ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์สำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเติมเมทานอลที่เตรียมไว้ใส่ในขวดสามคอปริมาตร 100 มิลลิลิตรที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากนั้นผสมให้เข้ากัน โดยการปั่นกวด้วยอัตราความเร็วคงที่ โดยเลือกผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.6 หลังจากนั้นเติมสารตั้งต้นทั้งหมดลงในขวดแก้วกันกลม 3 คอที่บรรจุน้ำมันปาล์มรีไฟน์ใบเดิม ดำเนินปฏิกิริยาต่อโดยใช้สภาวะการสังเคราะห์ไบโอดีเซลในตารางที่ 3-8 และเลือกใช้ระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้ผลการทดลองที่ดีที่สุดจากการทดลอง 3.4.5 เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยานำสารผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์โดยใช้วิธีการทดลองเหมือนการทดลองที่ 3.4.2 หลังจากนั้นนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปวิเคราะห์หาค่า % Conversion ของไบโอดีเซลโดยใช้เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton Nuclear Magnetic Resonance ; $^1\text{H-NMR}$) สำหรับในส่วนของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เมื่อผ่านการกรองให้นำมาล้างด้วยตัวทำละลายเฮกเซน (Hexane) เพื่อกำจัดสารผลิตภัณฑ์ที่เป็นเมทิลเอสเทอร์ออกไปเสียก่อน จากนั้นนำไปผ่านการกรองซ้ำอีกครั้งโดยใช้วิธีการกรองแบบลดความดัน นำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการล้างแล้วมาอบที่อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที หลังจากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปบดเพื่อให้อยู่ในรูปผง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแล้วกลับมาใช้ซ้ำโดยการนำมาทำปฏิกิริยาร่วมกับสารตั้งต้นซ้ำใหม่อีกครั้ง และนำสารผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละไปทำการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ เพื่อเปรียบเทียบค่า % Conversion ของเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้

3.5 การหาคร่าวร้อยละการเปลี่ยน (% Conversion) ไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซล โดยใช้เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton Nuclear Magnetic Resonance ; $^1\text{H-NMR}$) [33]

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

สำหรับการวิเคราะห์หาค่า % Conversion ของปริมาณไบโอดีเซลที่ได้ทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค NMR ด้วยเครื่องสเปกโตรมิเตอร์ รุ่น Varian mercury plus 400 ในส่วนแรกจะเป็นวิธีการเตรียมสารตัวอย่างเพื่อทำการวิเคราะห์โดยการนำตัวอย่างสารผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันมาซึ่งให้น้ำหนักประมาณ 0.1 mg ใส่ลงในหลอด NMR จากนั้นทำการเติม Chloroform-D (CDCl_3) สำหรับเป็นตัวทำละลาย โดยวัดความสูงของตัวทำละลายในหลอด NMR ให้ได้ความสูงประมาณ 3.5 - 4 เซนติเมตร จากนั้นนำไปวัดด้วยเครื่อง NMR และทำการบันทึกข้อมูลสเปกตรัมของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้เพื่อนำไปใช้สำหรับการวิเคราะห์หาค่า % Conversion สำหรับการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์โดยใช้โปรแกรม Mestrenova ในการหาค่าพื้นที่ใต้กราฟ

วิธีการหาค่า % Conversion ของเมทิลเอสเทอร์ที่จะถูกกำหนดโดยความสัมพันธ์ของอัตราส่วนระหว่างพีคสัญญาณที่มีค่า chemical shift ระหว่าง 3.65 - 3.67 ppm ซึ่งเป็นส่วนของโปรตอนจากหมู่เมทอกซี (methoxy proton; $-\text{OCH}_3$) ที่เป็นหมู่ฟังก์ชันอลของเอสเทอร์ในไบโอดีเซลและพีคสัญญาณที่มีค่า chemical shift 2.29 - 2.31 ppm ซึ่งเป็นของโปรตอนจากเมทิลลิ้นตรงตำแหน่งแอลฟา (α -methylene proton; $-\text{CH}_2-\text{COCH}_3$) ของอนุพันธ์ของกรดไขมันทั้งหมดที่พบจากสารประกอบเอสเทอร์ในไบโอดีเซลนั้น ดังนั้นค่าร้อยละการเปลี่ยน (% Conversion) ไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ของไบโอดีเซลสามารถคำนวณได้ดังสมการที่ 3-1

$$\% \text{ Conversion (C)} = \frac{3A_{\text{Me}}}{2A_{\alpha\text{-CH}_2}} \times 100 \% \quad (3-1)$$

เมื่อ A_{Me} คือ พื้นที่ใต้กราฟของโปรตอนจากหมู่เมทอกซี ($-\text{OCH}_3$) ที่มีค่า chemical shift 3.65 - 3.67 ppm

A_{CH_2} คือ พื้นที่ใต้กราฟของโปรตอนจากเมทิลลิ้นตรงตำแหน่งแอลฟา ($-\text{CH}_2-\text{COCH}_3$) ที่มีค่า chemical shift 2.29 - 2.31 ppm

3.6 ศึกษาความแรงของเบส (Basic strength (H_+)) จากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ โดยวิธี Hammett

indicators [34]

สำหรับการศึกษาความแรงของเบสหรือค่า Basic strength (H_+) จากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง เริ่มต้นซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900°C เวลา 5 ชั่วโมง มาประมาณ 50 มิลลิกรัมใส่ลงในหลอดทดลอง จากนั้น เติมนินดิเคเตอร์แต่ละชนิด (สารเคมี 3.2.6 - 3.2.12) ปริมาณ 10 มิลลิลิตรตามวิธีของ Hammett indicators จากนั้นเขย่าสารละลายให้เกิดการกระจายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาประมาณ 5 นาที ทำการสังเกตสีของอินดิเคเตอร์แต่ละชนิดในหลอดทดลองที่มีการเปลี่ยนสีของอินดิเคเตอร์เมื่อระยะเวลาผ่านไป 2 ชั่วโมง เปรียบเทียบ pK_a ของอินดิเคเตอร์แต่ละชนิดเพื่อระบุความแรงของเบสของตัวเร่งปฏิกิริยานี้

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

3.7 การวิเคราะห์เอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์

3.7.1 แคลเซียมคาร์บอเนตและตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ โดยใช้เทคนิคต่างๆ ดังนี้

- เทคนิค Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR)
- เทคนิค X-ray powder diffraction (XRD)
- เทคนิค BET surface area analysis
- เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)

3.7.2 น้ำมันปาล์มรีไฟน์และไบโอดีเซล โดยใช้เทคนิคต่างๆ ดังนี้

- เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton Nuclear Magnetic Resonance ; $^1\text{H-NMR}$)
- เทคนิค ^{13}C นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (^{13}C Nuclear Magnetic Resonance ; $^{13}\text{C-NMR}$)

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

บทที่ 4

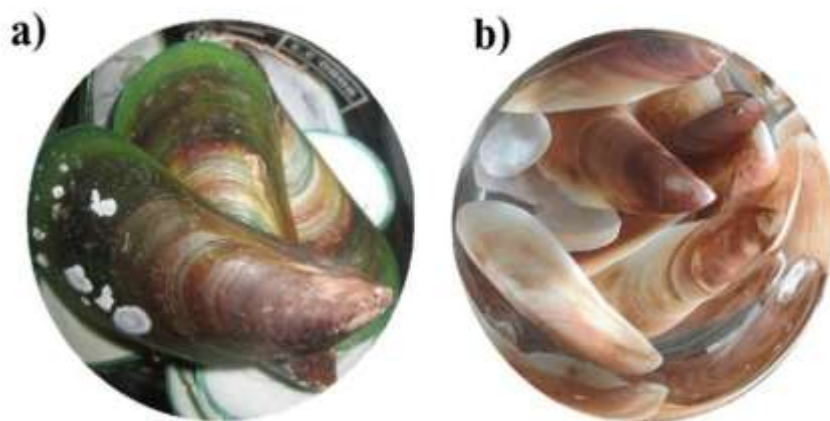
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

แผนงานวิจัยของโครงการวิจัยนี้มุ่งเน้นไปที่กระบวนการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากการแปรรูปเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมอาหารทะเลเพื่อประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มรีไฟน์ โดยเริ่มต้นนำเปลือกหอยแมลงภู่มาผ่านการสกัดเพื่อสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ที่มีความบริสุทธิ์สำหรับใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา และการศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ขึ้น ดังรายละเอียดต่อไปนี้

4.1 การสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง

4.1.1 ลักษณะทางกายภาพของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง

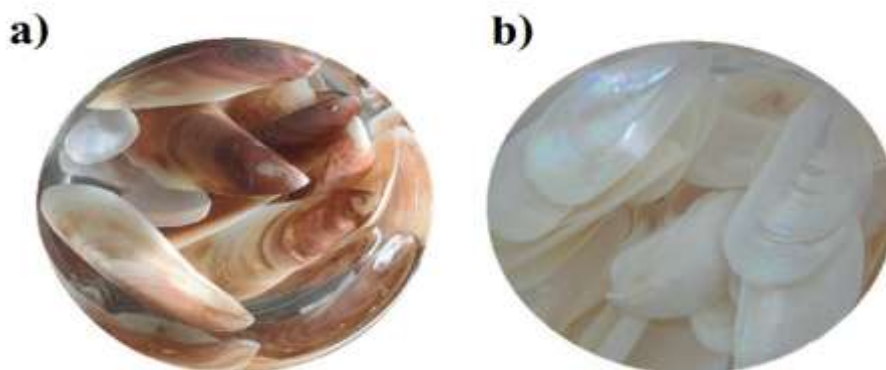
สำหรับวิธีการสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งในงานวิจัยนี้ได้ใช้วิธีการสังเคราะห์ที่แตกต่างกัน 2 วิธี ดังนี้ วิธีที่ 1 คือ การสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตที่ไม่ผ่านการฟอกขาวจากสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง (0.5 โมลาร์) โดยเริ่มต้นทำการสกัดโปรตีนและสารอินทรีย์ (ส่วนที่เป็นสีเขียว) ออกจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 3 โมลาร์ และใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal method) ในการกำจัดโปรตีนและสารอินทรีย์ส่วนที่เหลือ (อุณหภูมิประมาณ 80 องศาเซลเซียส ($^{\circ}\text{C}$) เป็นเวลา 30 นาที) จากผลการทดลองพบว่าโปรตีนบางส่วนที่เหลืออยู่บนเปลือกหอยแมลงภู่ แสดงดังรูปที่ 4-1



รูปที่ 4-1 เปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง a) ก่อนทำการสกัด b) หลังสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์

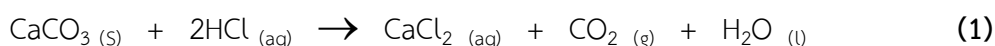
สำหรับการสังเคราะห์วิธีที่ 2 คือ การสังเคราะห์แคลเซียมคาร์บอเนตที่ผ่านการฟอกขาว โดยผู้วิจัยได้เพิ่มเติมในส่วนของวิธีการทำให้แคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งมีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้น โดยนำสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง (0.5 โมลาร์) มาใช้ในโครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

การกำจัดโปรตีนและสารอินทรีย์ที่เหลือ บนเปลือกหอยแมลงภู (ส่วนที่มีสีน้ำตาล) หลังจากการสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3 โมลาร์ (ทำต่อจากการสังเคราะห์แบบวิธีที่ 1) ซึ่งพบว่าสามารถกำจัดส่วนของสารที่เหลือออกจากเปลือกหอยแมลงภูได้เป็นอย่างดีทำให้เปลือกหอยแมลงภูหลังฟอกขาวมีความสะอาดมากยิ่งขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 4-2



รูปที่ 4-2 เปลือกหอยแมลงภูเหลือทิ้งที่ผ่าน a) สกัดด้วยวิธีที่ 1 b) สกัดด้วยวิธีที่ 2

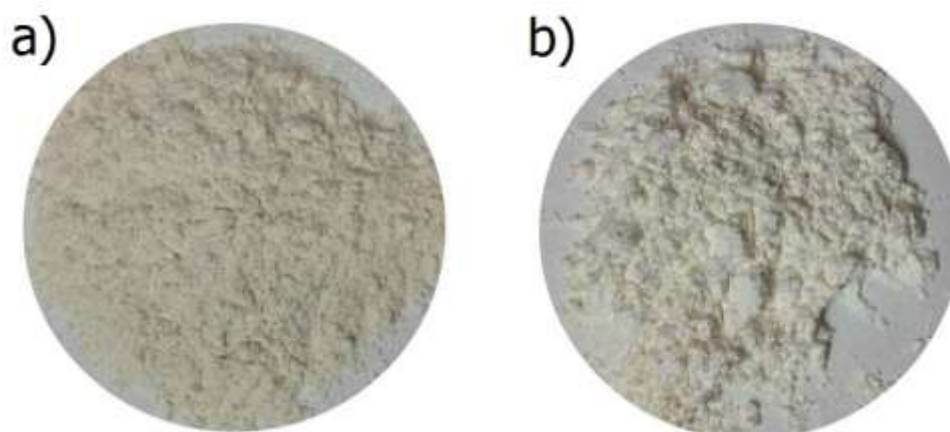
เมื่อเปรียบเทียบน้ำหนักของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากเปลือกหอยแมลงภูเหลือทิ้ง จากการใช้วิธีการสังเคราะห์ 2 วิธีที่ต่างกัน พบว่าร้อยละของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ผ่านการสกัดโดยไม่ฟอกขาวให้ ร้อยละของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สูงกว่าวิธีการสกัดแบบใช้กรดไฮโดรคลอริกฟอกขาว โดยเปรียบเทียบจากการใช้เปลือกหอยแมลงภูเหลือทิ้งประมาณ 100 กรัม สามารถสกัดแคลเซียมคาร์บอเนตก่อนผ่านการฟอกขาวได้น้ำหนักสูงถึง 94.06 กรัม คิดเป็นร้อยละ 94.18 เมื่อเทียบกับน้ำหนักของเปลือกหอยแมลงภูเหลือทิ้งที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้น หลังจากนั้นทำการฟอกขาวด้วยกรดไฮโดรคลอริกเจือจางพบว่าปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตลดลงจากเดิมเหลือ 90.67 กรัม คิดเป็นร้อยละ 90.26 ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าปริมาณของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์นั้นได้ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของ กรดไฮโดรคลอริกและระยะเวลาที่ใช้ในขั้นตอนการฟอกขาวของเปลือกหอยแมลงภู (หลังผ่านการสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้ว) โดยแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากการสังเคราะห์จากเปลือกหอยแมลงภูสามารถทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกได้ แสดงดังสมการที่ (1)



จากสมการ (1) หากใช้ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกและระยะเวลาในการฟอกขาวนานเกินไปจะทำให้แคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้มีน้ำหนักลดลงตามไปด้วย ซึ่งจุดประสงค์ในการใช้กรดไฮโดรคลอริกเจือจางสำหรับขั้นตอนการฟอกขาวนั้นเพื่อใช้ในการช่วยกำจัดมลทินที่เหลือบนเปลือกหอยแมลงภู เช่น โปรตีนที่เป็นคราบสีน้ำตาลและมลทินพวกทรายหรือเศษจากแม่เพรียง เป็นต้น ทำให้เปลือกหอยแมลงภูมีความบริสุทธิ์มากยิ่งขึ้นซึ่งส่งผลทำให้แคลเซียมที่สังเคราะห์ได้มีความบริสุทธิ์เพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน แสดงลักษณะทางกายภาพของ

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภูเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

แคลเซียมคาร์บอเนตที่ผ่านการบดละเอียดจากการสกัดจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งโดยใช้วิธีการสกัดที่แตกต่างกัน 2 วิธี ดังรูปที่ 4-3



รูปที่ 4-3 ลักษณะทางกายภาพของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สกัดได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง a) ไม่ผ่านการสกัดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง b) ผ่านการสกัดด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกเจือจาง

4.2 การวิเคราะห์เอกลักษณ์เพื่อพิสูจน์ทราบโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง

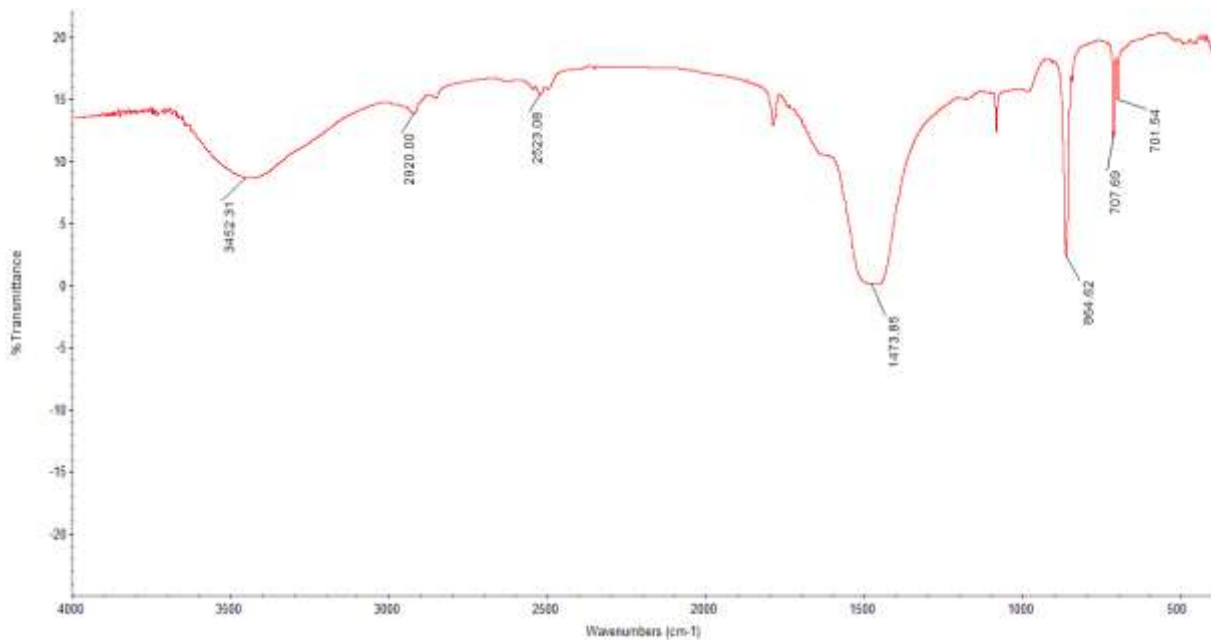
สำหรับงานวิจัยนี้ผู้วิจัยได้นำเทคนิคต่าง ๆ มาประยุกต์ใช้สำหรับการวิเคราะห์เอกลักษณ์เพื่อพิสูจน์ทราบโครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนตและตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สกัดได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งเพื่อนำข้อมูลมาใช้ในการศึกษาคุณสมบัติต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาในขั้นต่อไป

4.2.1 เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีเป็นเทคนิคที่สามารถระบุตำแหน่งของหมู่ฟังก์ชัน (functional group) ต่าง ๆ ที่มีในสารตัวอย่างได้ เริ่มต้นโดยผู้วิจัยนำแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่ที่ผ่านการสกัดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 3 โมลาร์มาทำการวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปีจากข้อมูลที่แสดงดังในรูปที่ 4-4 ซึ่งเป็นข้อมูลที่ได้จาก FTIR spectra ของแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้พบว่าพีกที่แสดงเอกลักษณ์ (Characteristic peak) เฉพาะของแคลเซียมคาร์บอเนต คือ พีกที่ตำแหน่ง 1479.35 863.88 และ 706.93 ซึ่งเป็นพีกที่แสดง C-O ที่มีสมมาตรแบบ stretching mode และแบบ bending mode ของ CaCO_3 [35] โดยเมื่อพิจารณา FTIR pattern ตรงตำแหน่งพีกที่ 1473.85 คือ พีกที่แสดงสมมาตรการสั่นแบบ asymmetric stretch ของหมู่ CO_3^{2-} จาก CaCO_3 นอกจากนี้พีกที่ตำแหน่ง 864.62 และ 707.69 แสดง สมมาตรการสั่นแบบ out-of-plane band และ in-plane

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

band ตามลำดับ จากผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ Boro และคณะ จึงเป็นการยืนยันว่า ในตัวอย่างที่สกัดได้มีหมู่ฟังก์ชันที่สอดคล้องกับ CaCO_3 ดังต้องการ [18]



รูปที่ 4-4 FTIR pattern ของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง

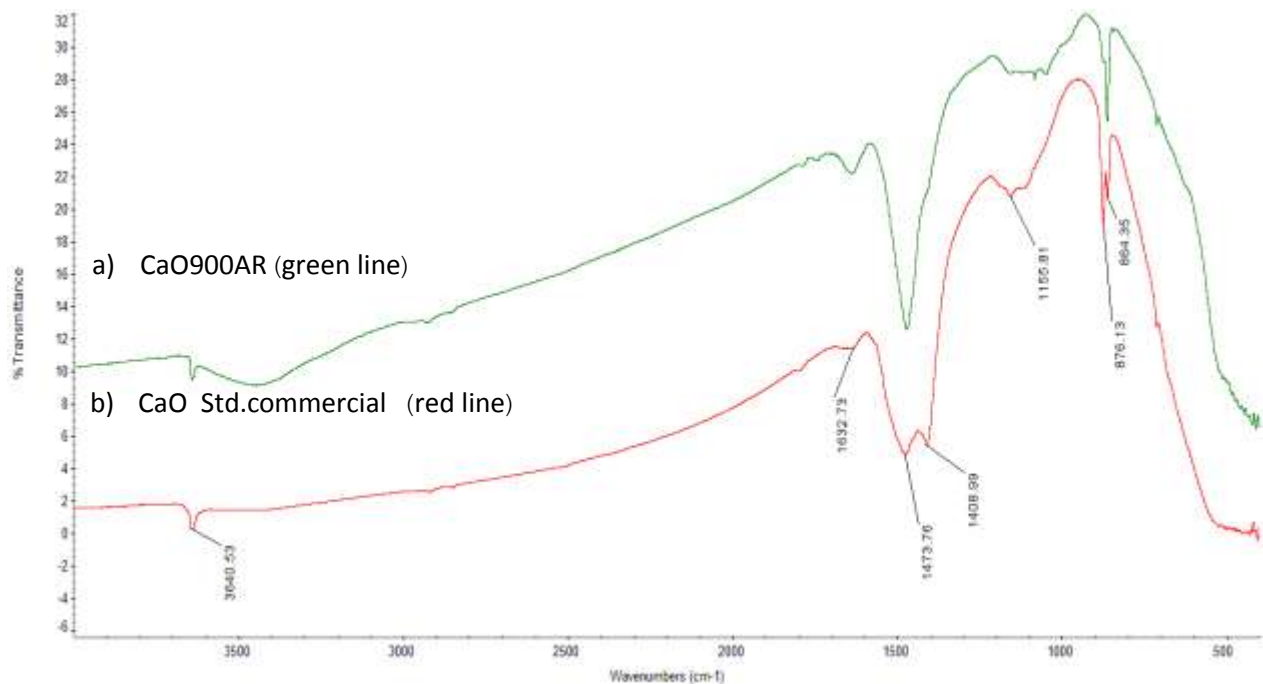
เมื่อนำแคลเซียมคาร์บอเนตที่เตรียมได้จากเปลือกหอยแมลงภู่ที่ผ่านการสกัดไปเผาที่อุณหภูมิ 600, 700, 800, 900, 1000 และ 1100 °C พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) เกิดการสลายตัวได้เป็นสารผลิตภัณฑ์คือ แคลเซียมออกไซด์ (CaO) มีลักษณะเป็นของแข็งสีขาวและแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) แสดงปฏิกิริยาดังสมการที่ (2) [36]



หลังจากนั้นนำแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการเผาแคลเซียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 900 °C มาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคฟูเรียร์ทรานฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี จากรูปที่ 4-5 พบว่าจาก FTIR spectrum เมื่อพิจารณาพีคที่ตำแหน่ง 1632.73, 1473.76, 1408.99, 1155.81, 876.13, 864.35 และ 3640.53 cm^{-1} ของแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้ (CaO900AR) มีตำแหน่งของพีคที่แสดงเอกลักษณ์เฉพาะของแคลเซียมออกไซด์ หรือพีคอ้างอิง (reference peak) ที่มีลักษณะเช่นเดียวกับพีคของสารมาตรฐานแคลเซียมออกไซด์ ($\text{CaO Std.Commercial}$) สำหรับพีคที่แสดงเอกลักษณ์เฉพาะของแคลเซียมออกไซด์ คือ พีคที่ตำแหน่ง 1473.76 cm^{-1} ที่เกิดจากการสั่นแบบ asymmetric stretch ส่วนพีคที่ตำแหน่ง 876.13 cm^{-1} จากการสั่นแบบ out-of plane bend ของโมเลกุล CO_3^{2-} ที่เกิดการสลายตัวของ CaCO_3 และพีคที่ตำแหน่ง 3640.53 cm^{-1}

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

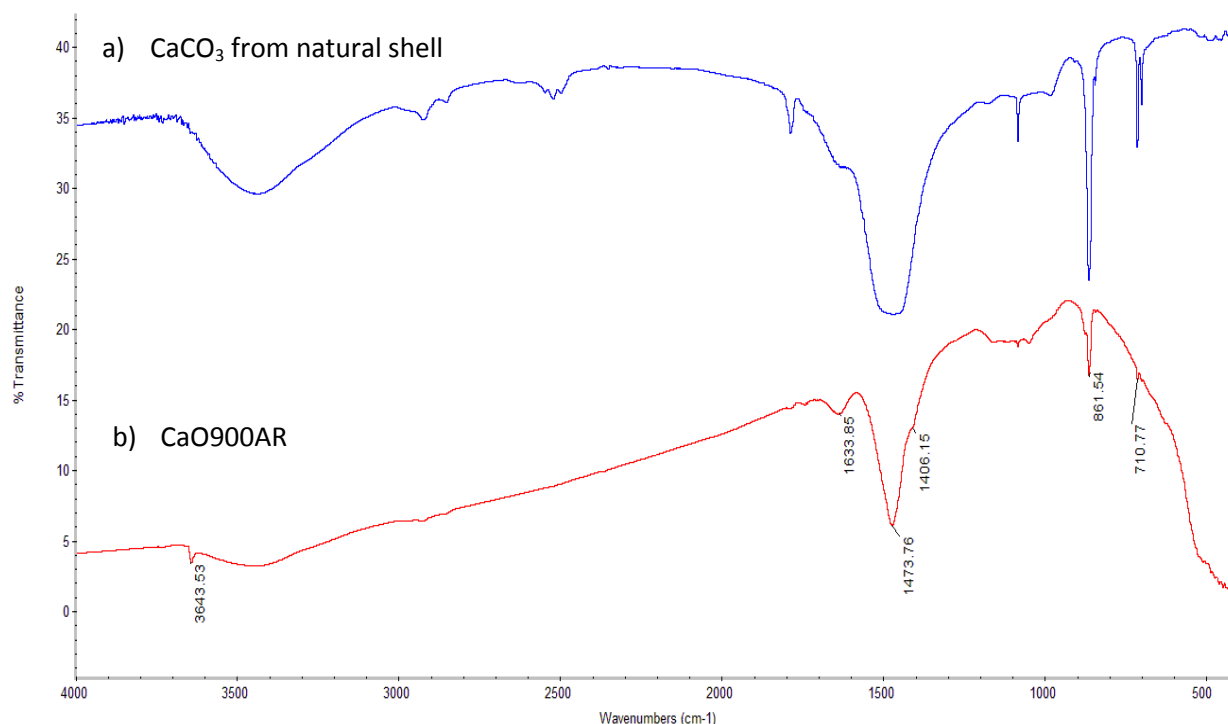
¹ เป็นพีคของหมู่ OH^- แบบ stretching band ของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ที่เกิดจากการดูดซับ (adsorption) โมเลกุลของน้ำที่มาจากความชื้นในอากาศ (atmospheric air) บริเวณพื้นผิว (surface area) ของแคลเซียมออกไซด์ [37]



รูปที่ 4-5 FTIR pattern ของแคลเซียมออกไซด์ (CaO) a) CaO ที่สังเคราะห์ได้จากการเผาเปลือกหอยแมลงภู่อุณหภูมิ 900 °C (green line) b) สารมาตรฐาน CaO Commercial (red line)

จากผลการทดลองพบว่ามีความสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ Sharma และคณะ ซึ่งพบว่าตำแหน่งพีคของแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากการเผาเปลือกหอยเชอร์รี่ (Apple snail) ที่อุณหภูมิ 900 °C มีลักษณะของพีคที่สอดคล้องกัน คือ ที่ตำแหน่ง 1474, 820 และ 3640 cm^{-1} [38] เมื่อทราบข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากการเผาเปลือกหอยแมลงภู่อุณหภูมิ 900 °C แล้ว หลังจากนั้นผู้วิจัยจึงได้นำข้อมูลของ FTIR spectra ระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการเผาเปลือกหอยแมลงภู่อื่นๆ มาทำการเปรียบเทียบลักษณะของพีคที่บริเวณตำแหน่งต่าง ๆ โดยจากข้อมูลพบว่า FTIR spectra ของสารตัวอย่างทั้ง 2 ชนิดมีความแตกต่างกันอย่างเห็นได้ชัด

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่อื่นๆ จากอุตสาหกรรมอาหารทะเล



รูปที่ 4-6 FTIR spectra ของ a) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃ from natural shell ; blue line)

ที่

สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่มะพร้าวทั้ง b) แคลเซียมออกไซด์ (CaO900AR; red line) ที่สังเคราะห์ได้จากการเผาเปลือกหอยแมลงภู่มะพร้าวที่อุณหภูมิ 900 °C

เมื่อพิจารณาพิกของแคลเซียมออกไซด์ (red line) ที่บริเวณตำแหน่ง 1406.15 และ 1473.76 cm⁻¹ ในรูปที่ 4-6 พบว่ามีลักษณะที่แหลม (sharp peak) ซึ่งแตกต่างจากพิกของแคลเซียมคาร์บอเนต (blue line) ที่มีลักษณะเป็นพิกบroadกว้าง (broad band) ซึ่งผลมาจากการสลายตัวของโมเลกุล CO₃²⁻ จากแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นแคลเซียมออกไซด์เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 °C นอกจากนี้ยังมีพิกใหม่ปรากฏขึ้นหลังการเผา เช่น พิกที่ตำแหน่ง 1633.85 cm⁻¹ และพิกที่ตำแหน่ง 3640.53 cm⁻¹ เป็นต้น

หลักฐานที่นำมาสนับสนุนการสลายตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นแคลเซียมออกไซด์ ได้แก่ Absorption band ของโมเลกุล CO₃²⁻ มีการเลื่อนตำแหน่ง (shift) ไปทางด้านที่มีค่าเลขคลื่น (wave number) ที่สูงขึ้นหรือมีการเลื่อนตำแหน่งของพิกไปทางด้านที่มีระดับพลังงานสูงขึ้น (shift to higher energy) [40] โดยสังเกตได้จากพิกที่บริเวณตำแหน่ง 710.77, 861.54, 1406.15 และ 1633.85 cm⁻¹ ที่มีการเลื่อนของพิกไปทางด้านหน้าจากตำแหน่งพิกเดิมเมื่อเปรียบเทียบกับพิกในรูป 3a) และ 3b) นอกจากนี้พิกของแคลเซียมคาร์บอเนตก่อนเผามีบางพิกหายไป เช่น พิกตรงตำแหน่ง 701.54 และ 707.69 cm⁻¹ ซึ่งเป็นพิกที่แสดงสมมาตรแบบ in-plane band ของโมเลกุล CO₃²⁻ จากแคลเซียมคาร์บอเนต ดังนั้นเบื้องต้นเทคนิคนี้สามารถบอกความแตกต่างระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่มะพร้าวและแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากการเผาแคลเซียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 900 °C ได้ โดยพิจารณาจากโครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่มะพร้าวเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

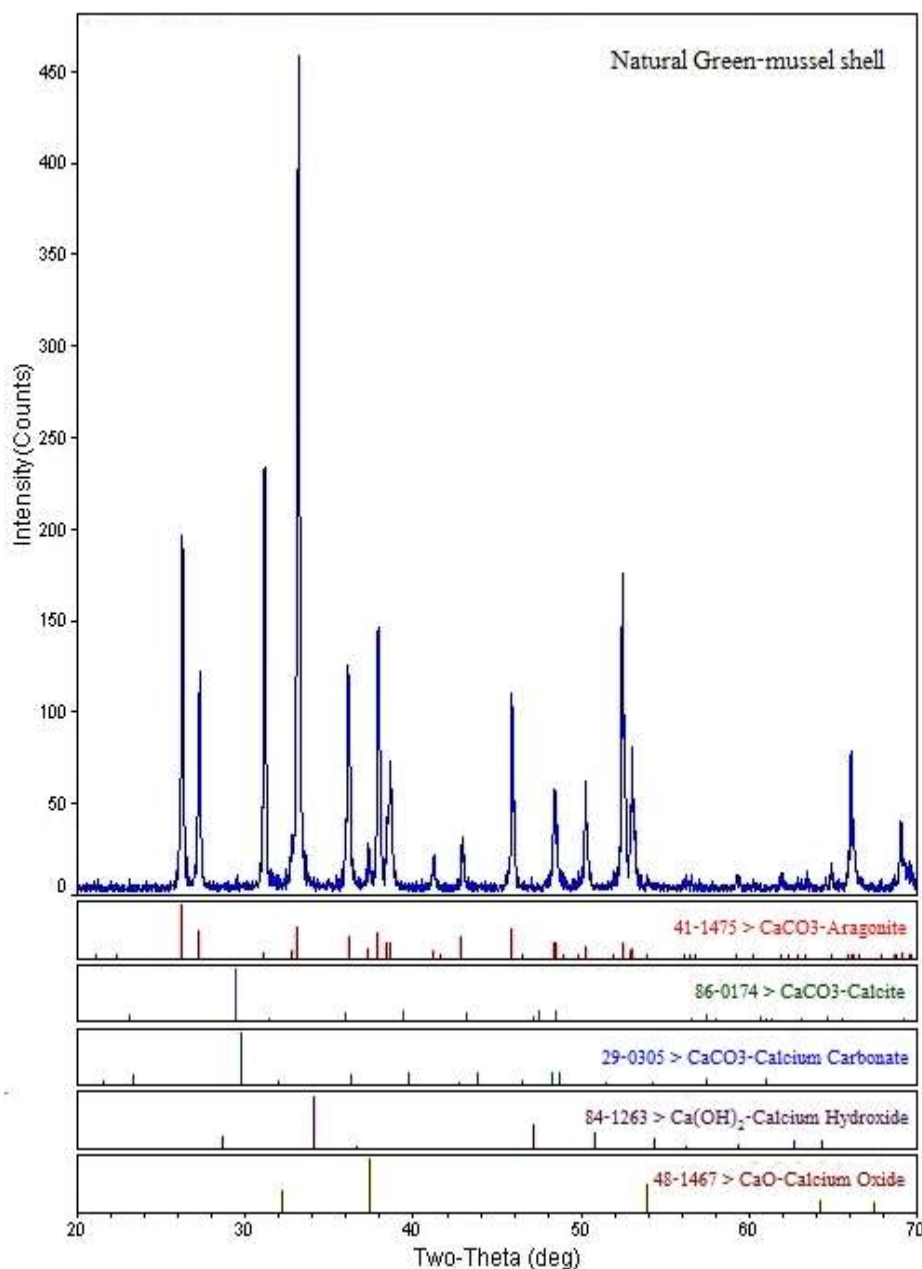
การเปรียบเทียบข้อมูลของ FTIR spectra ของสารตัวอย่างทั้ง 2 ตัวอย่าง ซึ่งมีความแตกต่างกันในรายละเอียดส่วนต่าง ๆ ที่ได้รายงานข้างต้น

ก่อนหน้านี้จากงานวิจัยของ Rahim A. และคณะ ในปี 2011 [41] พบว่าเมื่อทำการเปรียบเทียบพีคที่บริเวณตำแหน่ง 3640.00 cm^{-1} ระหว่างแคลเซียมออกไซด์ (CaO) และ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)_2) ที่เตรียมจากแคลเซียมออกไซด์ที่นำละลายน้ำ จากผลการทดลองพบว่าทั้งแคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ในตอนเริ่มต้นมีพีคที่มีลักษณะแหลมและแคบที่บริเวณตำแหน่ง 3640.00 cm^{-1} เหมือนกัน แต่มีค่า intensity ของพีคที่ต่างกัน โดยในส่วนของค่า intensity ที่มีความแตกต่างสำหรับสารทั้ง 2 ชนิดมีผลมาจาก physisorbed และ adsorbed water ในการดูดซับโมเลกุลของน้ำในอากาศ เนื่องจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์จะเกิด hydrogen-bonded เกิดเป็นหมู่ $-\text{OH}$ หลังจากนำแคลเซียมออกไซด์ละลายน้ำแล้วและนำไปเผาที่อุณหภูมิที่ 500°C พบว่าจาก FTIR spectra มีค่า intensity ของพีคที่ตำแหน่ง 3640.00 cm^{-1} ลดลง ซึ่งเป็นพีคของหมู่ $-\text{OH}$ ที่ปรากฏในแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ดังนั้นจากผลการทดลองของ Rahim A. และคณะ สามารถช่วยสนับสนุนผลการทดลองที่สอดคล้องกับของผลการทดลองของผู้วิจัยในครั้งนี้ อีกทั้งช่วยระบุเพื่อยืนยันว่าพีคของแคลเซียมออกไซด์และพีคของแคลเซียมไฮดรอกไซด์จะขึ้นที่ตำแหน่งเดียวกันคือตำแหน่งที่ wave number ประมาณ 3640.00 cm^{-1} แต่จะมีค่า intensity ที่แตกต่างกัน

4.2.2 เทคนิคเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชัน (X-ray powder diffraction; XRD)

จากการนำแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งมาวิเคราะห์โดยใช้เทคนิคเอกซเรย์พาวเดอร์ดิฟแฟรกชันเพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์ในการยืนยันโครงสร้างของสารตัวอย่าง จากผลการทดลองสามารถพิสูจน์ได้ว่าแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้นั้นมีโครงสร้างอัญรูปแบบแร่อะราโกไนต์ (Aragonite; CaCO_3) โดยนำค่า 2θ ของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้มาเปรียบเทียบกับค่า 2θ ของไฟล์ JCPDS Card No. 41-1475 ที่เป็นไฟล์มาตรฐานของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีโครงสร้างแบบแร่อะราโกไนต์ซึ่งพบว่ามีพีคหลัก (parent peak) ขึ้นตรงที่ตำแหน่งเดียวกันคือ ที่ 2θ มีค่าเท่ากับ 33.10, 31.09, 52.40, 37.86, 26.19, 27.22 และ 36.08 แสดงดังรูปที่ 4-7

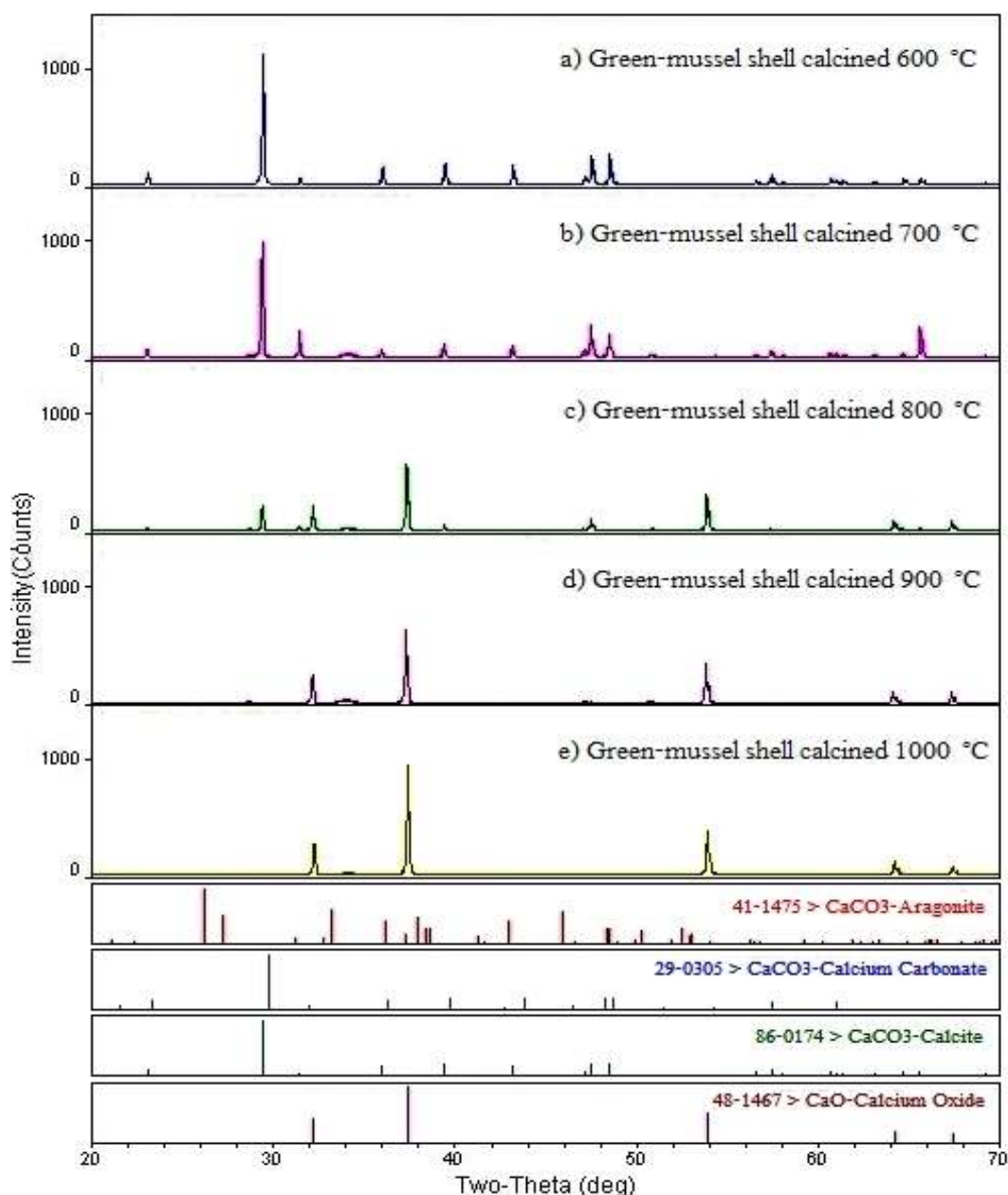
โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล



รูปที่ 4-7 X-ray pattern ของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่มะลิทิ้ง

หลังจากนั้นนำแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้มาผ่านกระบวนการเผาที่อุณหภูมิ 600 , 700, 800, 900, และ 1000 °C จากผลการวิเคราะห์พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้มีโครงสร้างเริ่มต้นของอัญรูปแบบแร่อะราโกไนต์ (Aragonite) เมื่อผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 และ 700 °C จะเปลี่ยนโครงสร้างเป็นอัญรูปแบบแร่แคลไซต์ (Calcite; CaCO_3) โดยสามารถเปรียบเทียบกับค่า 2 θ ของไฟล์ JCPDS Card No. 86-0174 ที่เป็นไฟล์มาตรฐานของแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีโครงสร้างแบบแร่แคลไซต์ โดยพบว่ามีค่า 2 θ ของพีคหลักขึ้นตรงที่ตำแหน่งเดียวกันคือ 29.48, 48.58, 47.58, 39.49, 43.25 และ 36.06 แสดงดังรูปที่ 4-8

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่มะลิทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล



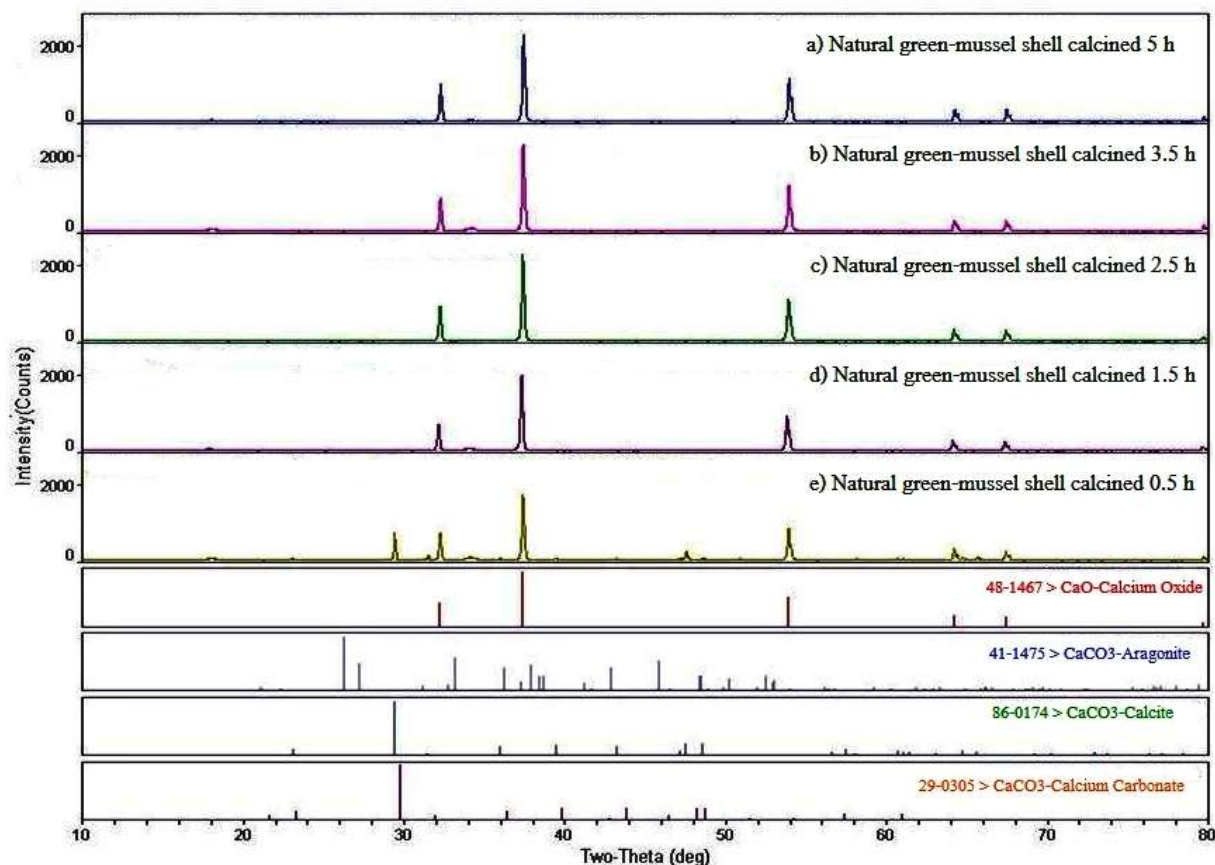
รูปที่ 4-8 X-ray pattern ของแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่มะลิทิ้งหลังผ่าน

การเผาที่อุณหภูมิ 600 - 1000 °C

สำหรับที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 °C เมื่อเผาแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีอยู่รูปแบบแร่แคลไซต์โดยใช้อุณหภูมิสูงกว่า 800 °C ขึ้นไปพบว่าการเปลี่ยนจากแคลไซต์ไปเป็นแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ซึ่งตำแหน่งของพีคสำหรับเปลือกหอยที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิพบว่าที่ $2\theta = 37.38, 53.88, 32.22, 64.19$ และ 67.44 เป็นตำแหน่งของพีคที่แสดงเอกลักษณ์ของแคลเซียมออกไซด์โดยเฉพาะเมื่อทำการเปรียบเทียบกับ

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่มะลิทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

JCPDS file no.48-1467 ที่เป็นไฟล์มาตรฐานของแคลเซียมออกไซด์ นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมสำหรับระยะเวลาในการเผาแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อให้เป็นแคลเซียมออกไซด์อย่างสมบูรณ์ซึ่งพบว่าต้องใช้ระยะเวลาตั้งแต่ 0.5 ชั่วโมงขึ้นไป แสดงดังรูปที่ 4-9



รูปที่ 4-9 X-ray pattern ของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C ที่ระยะเวลา
a) 5 ชั่วโมง b) 3.5 ชั่วโมง c) 2.5 ชั่วโมง d) 1.5 ชั่วโมง และ e) 0.5 ชั่วโมง

ดังนั้นเราสามารถสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งได้โดยการเตรียมผ่านแคลเซียมคาร์บอเนตผ่านการสกัดทั้ง 2 วิธีได้และเมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 800 °C ขึ้นไปสามารถเตรียมแคลเซียมออกไซด์ซึ่งเป็นสารผลิตภัณฑ์ที่เราต้องการได้ โดยอาศัยเทคนิค *X-ray powder diffraction* ช่วยในการยืนยันผลการทดลองทางโครงสร้างที่แสดงเอกลักษณ์เฉพาะของแคลเซียมคาร์บอเนตที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นและแคลเซียมออกไซด์ที่นำมาใช้เป็นสารผลิตภัณฑ์

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

4.2.3 การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (CaO) จากแคลเซียมคาร์บอเนตบริสุทธิ์ที่สังเคราะห์

ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่ม้วนแห้ง

จากข้อมูลทางเทคนิค XRD สามารถช่วยในการยืนยันชนิดของสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นได้ เมื่อมีการใช้อุณหภูมิที่เหมาะสมในการเผาแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ โดยที่อุณหภูมิ 600 และ 700 °C พบว่าสารผลิตภัณฑ์อยู่ในรูปของแร่แคลไซต์ ดังนั้นจึงไม่สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ได้ นอกจากนี้งานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ได้จากแคลเซียมคาร์บอเนตที่สกัดโดยใช้เปลือกหอยแมลงภู่ม้วนแห้งเป็นสารตั้งต้น โดยนำมาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 °C ขึ้นไป จากข้อมูลในตารางที่ 4-2 พบว่าปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้อยู่ในช่วงร้อยละ 97 - 99 (เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำหนักของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากทฤษฎี) ดังนั้นโอกาสที่น่าจะเปลือกหอยแมลงภู่ม้วนแห้งผลิตเป็นสารตั้งต้นแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ สำหรับการนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการการผลิตไบโอดีเซลสามารถทำได้และเพียงพอต่อการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว

ตารางที่ 4-1 ปริมาณน้ำหนักของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแมลงภู่ม้วนแห้ง โดยผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ในช่วง 600 – 1000 °C

ตัวอย่างที่	อุณหภูมิ (°C)	น้ำหนักแคลเซียมคาร์บอเนต ก่อนเผา (g)		น้ำหนักแคลเซียมคาร์บอเนต หลังเผา (g)		ผลได้ร้อยละ (% yield)	
		ก่อนฟอกขาว	หลังฟอกขาว	ก่อนฟอกขาว	หลังฟอกขาว	ก่อนฟอกขาว	หลังฟอกขาว
1	600	5.01	5.02	4.58	4.64	N.A	N.A
2	700	5.03	5.01	4.46	4.42	N.A	N.A
3	800	5.02	5.00	2.79	2.74	99.64	97.86
4	900	5.03	5.01	2.78	2.76	99.29	98.57
5	1000	5.02	5.02	2.77	2.75	98.93	98.21

หมายเหตุ: N.A. ไม่ได้ทำการศึกษาเนื่องจากผลการทดลองที่ได้จากข้อมูลทางเทคนิค XRD ยืนยันโครงสร้างของแคลเซียมคาร์บอเนตที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 และ 700 °C เป็นแร่แคลไซต์ (CaCO₃)

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่ม้วนแห้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

4.2.4 ศึกษาความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์โดยใช้วิธี Hammett indicator

การศึกษาความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ทำโดยวิธี Hammett Indicator ซึ่งศึกษาการเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์ 8 ชนิด ดังแสดงในตารางที่ 4-3 และรูปที่ 4-10

ตารางที่ 4-2 แสดงความเป็นเบสที่แรงของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800, 900 และ 1000 °C

ตัวอย่าง	การเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์แต่ละชนิด								Basic strength (H_-)
	Bromophenol blue ($pK_s =$)	Methyl red ($pK_s = 4.2$)	Phenol red ($pK_s = 7.4$)	Phenolphthalein ($pK_s = 9.8$)	Indigo carmine ($pK_s = 12.2$)	Bromothymol blue ($pK_s = 7.2$)	Neutral red ($pK_s = 6.8$)	2,4-dinitroaniline ($pK_s = 15.0$)	
CaO800AR	√	√	√	√	√	√	√	X	$9.8 < H_- < 12.2$
CaO900AR	√	√	√	√	√	√	√	√	$9.8 < H_- < 15.0$
CaO1000AR	√	√	√	√	√	√	√	√	$9.8 < H_- < 15.0$

จากผลการทดลองสำหรับการศึกษาความแรงของเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้พบว่าสามารถเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์แต่ละชนิดได้แตกต่างกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 °C มีความแรงของเบสน้อยที่สุด ($9.8 < H_- < 12.2$) และเมื่อเปรียบเทียบความแรงของเบสพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C และ 1000 °C มีความแรงของเบสเท่ากันซึ่งมีความเป็นเบสอยู่ในช่วง $9.8 < H_- < 15.0$ ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้ ซึ่งจากผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของ Mar w.w และคณะ [41] ที่สามารถเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความแรงของเบสได้อยู่ในช่วง $9.7 < H_- < 15.0$ จากรูปที่ 4-10 เป็นการแสดงสีของอินดิเคเตอร์ที่ทำมาทดสอบความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา

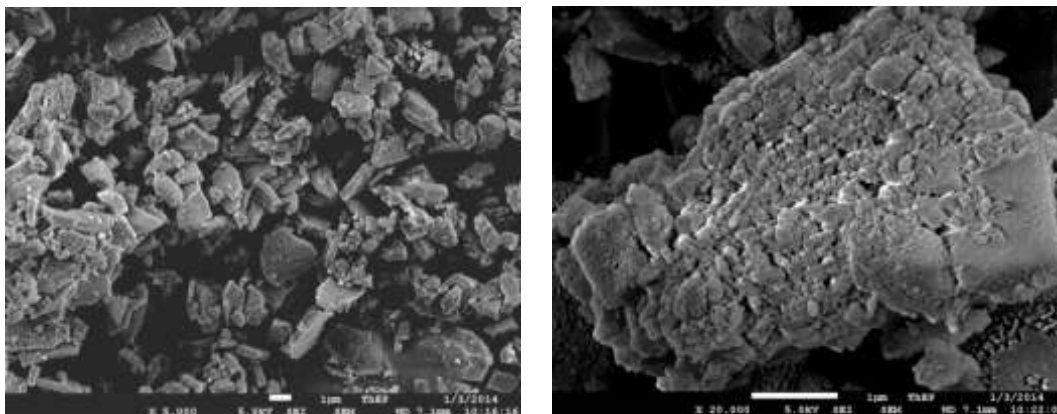


รูปที่ 4-10 a) อินดิเคเตอร์ที่นำมาใช้ในการเปรียบเทียบความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา b) การเปลี่ยนแปลงสีของอินดิเคเตอร์แต่ละชนิด 1) Bromophenol blue 2) Methyl red 3) Phenol red 4) Phenolphthalein 5) Indigo carmine 6) Bromothymol blue 7) Neutral red 8) 2,4-dinitroaniline เมื่อนำมาใช้ทดสอบความเป็นเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

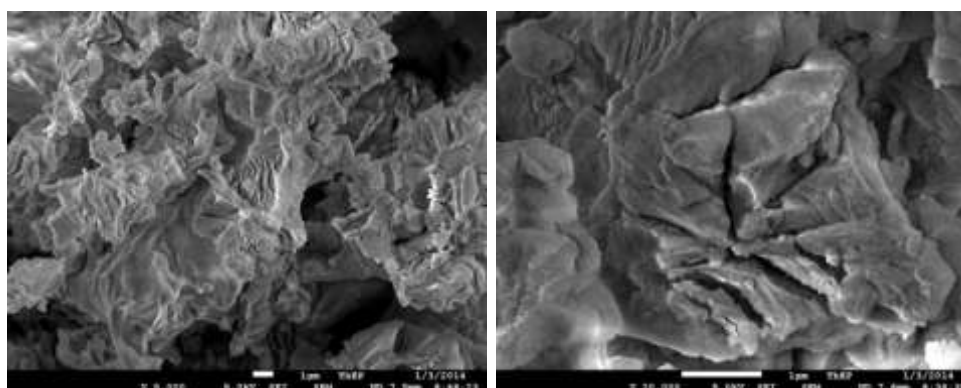
4.2.5 เทคนิค Scanning Electron Microscope (SEM)

สำหรับการวิเคราะห์ตัวอย่างแคลเซียมคาร์บอเนตและตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการนำเปลือกหอยแมลงภู่มะลิทิ้งมาประยุกต์ใช้เป็นสารตั้งต้นนั้น ในเบื้องต้นผู้วิจัยได้ทำการศึกษา โดยนำเทคนิค SEM มาใช้ในการพิจารณาเกี่ยวกับรูปร่างสัณฐานของผลิตภัณฑ์ที่ได้เพื่อดูความแตกต่างระหว่างแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่มะลิทิ้ง โดยพบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตที่มีอัญรูปแบบอะราโกไนต์มีลักษณะเป็นแผ่นซ้อนกันแสดงดังรูปที่ 4-11



รูปที่ 4-11 ลักษณะสัณฐานของแคลเซียมคาร์บอเนตในรูปของแร่อะราโกไนต์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่มะลิทิ้ง

เมื่อนำแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการเผาแคลเซียมคาร์บอเนตจากเปลือกหอยแมลงภู่มะลิทิ้งมาเปรียบเทียบทางลักษณะสัณฐานพบว่ามีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างจากเดิม โดยพบว่าในส่วนขอบบริเวณพื้นผิวแต่ละบริเวณมีการปรากฏร่องลึกแตกออกเป็นรอยหยักในแต่ละชั้น ดังรูปที่ 4-12



รูปที่ 4-12 ลักษณะสัณฐานของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่มะลิทิ้งที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C 5 ชั่วโมง

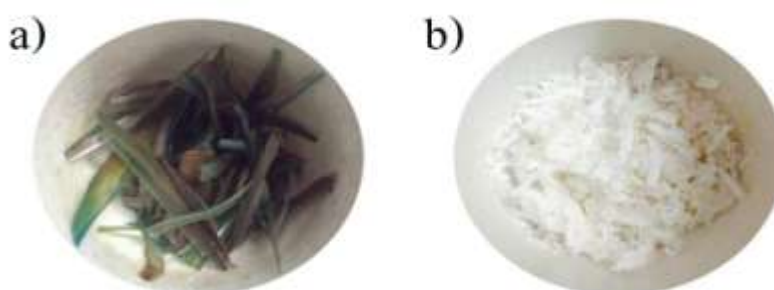
โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่มะลิทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

4.2.6 เทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area analysis

ตารางที่ 4-3 พื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ระยะเวลาในการเผาที่แตกต่างกัน

ตัวอย่างที่	เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ($^{\circ}\text{C}$)	BET surface area (m^2/g)	Mean pore diameter (nm)	Total pore volume (cm^3/g)
1	2.5	900	0.56	4.10	0.0129
2	3.5	900	4.72	2.76	0.0437
3	5.0	900	7.57	2.14	0.0221

จากข้อมูลในตารางที่ 4-4 พบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการเผาแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อเปลี่ยนไปเป็นแคลเซียมออกไซด์โดยใช้ระยะเวลา 2.5, 3.5 และ 5 ชั่วโมง สามารถทำให้พื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นจากเดิม 0.56 ไปเป็น 7.57 m^2/g โดยที่ระยะเวลา 5 ชั่วโมง เป็นระยะเวลาที่มีความเหมาะสมเมื่อนำมาใช้เป็นระยะเวลาในการเผาแคลเซียมคาร์บอเนตเพื่อเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์มากที่สุดเมื่อเปรียบเทียบกับที่ระยะเวลา 2.5 และ 3.5 ชั่วโมง ตามลำดับ เนื่องจากระยะเวลาในการเผาที่ใช้ไม่เพียงพออาจส่งผลทำให้มีแคลเซียมคาร์บอเนตบางส่วนที่เผาไหม้ไม่หมดเหลือปะปนร่วมกับเฟสของแคลเซียมออกไซด์ (สามารถยืนยันได้จากข้อมูลของเทคนิค XRD) ดังนั้นจึงทำให้พื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์มีค่าน้อยกว่าปกติเมื่อเปรียบเทียบกับที่ใช้ระยะเวลาในการเผาที่เพิ่มมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้แคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งที่นำมาใช้เป็นสารตั้งต้นอาจจะมีสารอินทรีย์ประเภทโปรตีนบางชนิดที่มีขนาดเล็กแทรกอยู่ภายในโครงสร้างทำให้ยากต่อการกำจัด ดังนั้นเมื่อใช้ระยะเวลาในการเผาที่น้อยกว่า 5 ชั่วโมงอาจส่งผลทำให้สารอินทรีย์เกิดการสลายตัวไม่หมด (แสดงดังรูปที่ 4-13) ส่งผลทำให้พื้นที่ผิวมีค่าน้อยกว่าปกติและเมื่อทำการเมื่อเปรียบเทียบค่า mean pore diameter ในหน่วยนาโนเมตร (nm) จากตารางที่ 4-4 ระหว่างแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเผาที่ระยะเวลา 3.5 และ 5 ชั่วโมง พบว่าสามารถยืนยันในส่วนของการทดลองในเบื้องต้นได้ว่าสารอินทรีย์ที่แทรกตัวอยู่ภายในโครงสร้างของแคลเซียมออกไซด์เกิดการสลายตัวเมื่อใช้ระยะเวลาที่เพิ่มมากยิ่งขึ้น โดยค่า mean pore diameter ลดจาก 4.10 ไปเป็น 2.76 และ 2.1400 nm เมื่อใช้ระยะเวลาในการเผาที่ 2.5, 3.5 และ 5 ชั่วโมงตามลำดับ



รูปที่ 4-13 a) สารอินทรีย์บนเปลือกหอยแมลงภู่ก่อนเผา b) สารอินทรีย์บนเปลือกหอยแมลงภู่หลังเผาที่อุณหภูมิ 900 $^{\circ}\text{C}$ 5 ชั่วโมง

จากงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากแหล่งต่างๆโดยใช้วิธีการเผาได้ถูกรายงานค่าพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 1 - 13 m^2/g ดังแสดงในตารางที่ 4-5 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยนี้ได้พื้นที่ผิว มีค่าสูงสุด 7.57 m^2/g สำหรับแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 900 $^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 5 ชั่วโมง

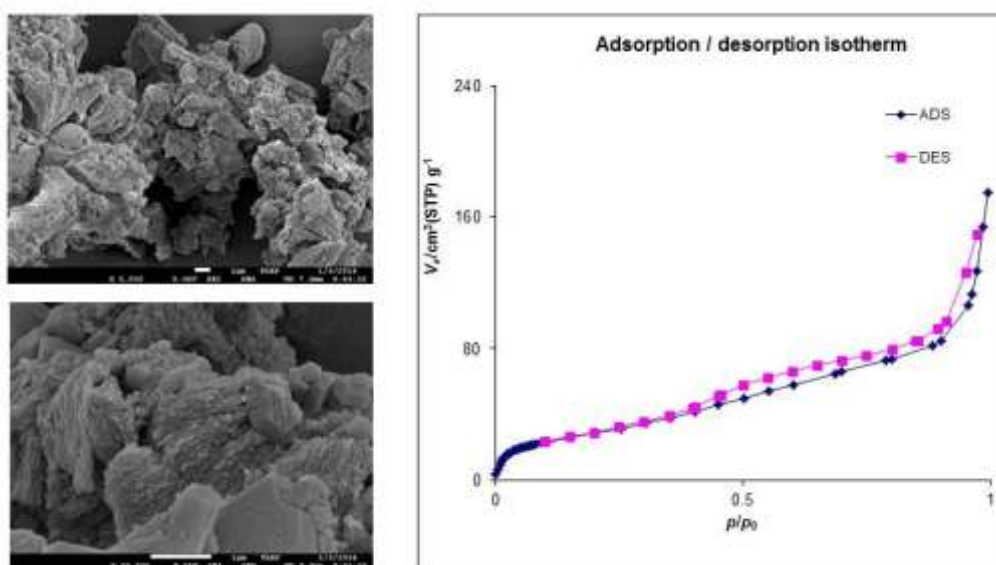
โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

ตารางที่ 4-4 พื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์จากรายงานวิจัยก่อนหน้านี้

สำหรับงานวิจัยนี้ได้พัฒนาวิธีการปรับปรุงพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มสูงขึ้น ซึ่งแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุงพบว่าพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 102.94-104.62 m^2/g

คณะผู้วิจัย	แหล่งที่มาของแคลเซียมออกไซด์	เวลา (ชั่วโมง)	อุณหภูมิที่ใช้ในการเผา ($^{\circ}\text{C}$)	BET surface area (m^2/g)	เอกสารอ้างอิง
Hu S. และคณะ	Freshwater mussel	5	900	1.5000	[27]
Vujicic DJ. และคณะ	CaO commercial	-	900	4.3000	[42]
Boro J. และคณะ	<i>Turbonilla striatula</i> shell	4	900	8.3590	[18]
Nair P. และคณะ	clamshell	2.5	900	2.6000	[43]
Choudhury H.A. และคณะ	CaO commercial	3	900	7.11	[44]

โดยแคลเซียมออกไซด์ที่ได้มีลักษณะเป็นผลึกและมีรูพรุนสูง ซึ่งพบว่ามีไอโซเทอรั่มตรงกับแบบที่ 4 ซึ่งเป็นวัสดุที่มีรูพรุนแบบมีโซพอร์ส (Mesoporous material) ภายในโครงสร้าง ดังแสดงในรูปที่ 4-14 นอกจากนี้พบว่ายังไม่คณะผู้วิจัยใดรายงานก่อนหน้านี้ในส่วนของวิธีการพัฒนาและปรับปรุงพื้นที่ผิวแคลเซียมออกไซด์ดังกล่าว



รูปที่ 4-14 ลักษณะสัณฐานและไอโซเทอรั่มของแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการปรับปรุง

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

4.3 การศึกษาองค์ประกอบของน้ำมันปาล์มรีไฟน์

ตัวอย่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่ใช้ในการศึกษาสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลผลิตจากบริษัทโอสิน จำกัด มีลักษณะเป็นของเหลวใสสีเหลืองและมีของแข็งสีเหลืองอ่อนเกาะอยู่บริเวณรอบๆ ขวดภาชนะที่ใส่ปริมาณน้อยซึ่งเกิดจากการแข็งตัวของไขมันที่ไม่อิ่มตัวเมื่อเก็บไว้ที่อุณหภูมิห้อง ดังแสดงในรูปที่ 4-15



รูปที่ 4-15 ลักษณะทางกายภาพของน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่เก็บไว้ที่อุณหภูมิห้อง

4.3.1 การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระในตัวอย่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ด้วยวิธีการไทเทรต

ตารางที่ 4-5 การวิเคราะห์หาปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันปาล์มรีไฟน์

ตัวอย่างที่	น้ำหนักน้ำมัน (กรัม)	ปริมาณของ NaOH ที่ใช้ (mL)	ร้อยละปริมาณ กรดไขมันอิสระ
1	1.0017	0.10	0.70
2	1.0016	0.10	0.70
3	1.0024	0.10	0.70
เฉลี่ย	1.0019	0.10	0.70

จากการทดลองเมื่อนำตัวอย่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์มาวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณกรดไขมันอิสระพบว่าในสารตัวอย่างมีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่ร้อยละ 0.70 ซึ่งสามารถนำมาใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลได้ โดยค่าปริมาณกรดไขมันอิสระ คือ จำนวนมิลลิกรัมของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ต้องใช้ในการทำให้น้ำมันเป็นกลางสำหรับปริมาณของตัวอย่างน้ำมันหนัก 1 กรัม ซึ่งในการเลือกตัวอย่างน้ำมันที่นำมาใช้สังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันไม่ควรมีค่าของปริมาณกรดไขมันอิสระสูงเกินกว่าร้อยละ 1 ดังนั้นถ้าตัวอย่างน้ำมันที่นำมาใช้มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงจะทำให้ใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สูงขึ้นเพิ่มตามไปด้วย เนื่องจากโซเดียมไฮดรอกไซด์จะเกิดปฏิกิริยาการสะเทิน (Neutralization reaction) กับกรดไขมันอิสระก่อนที่จะทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ต่อไปเพื่อเกิดเป็นไบโอดีเซล ซึ่งหากใช้ปริมาณของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สูงมากเกินไปจะส่งผลทำให้เกิดอิมัลชัน (Emulsion) ซึ่งจะเพิ่มความหนืดและ

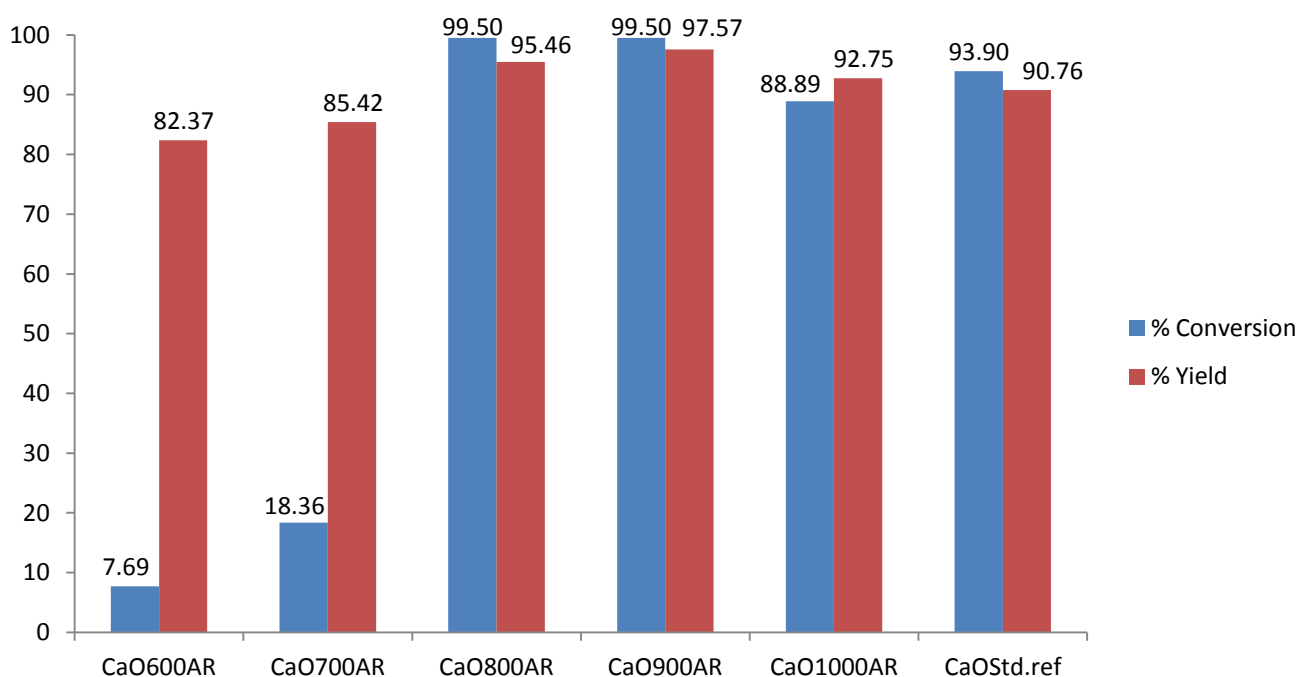
โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

จะขัดขวางการแยกตัวของกลีเซอรอลที่เกิดขึ้นในระบบและทำให้ร้อยละบริสุทธิ์ของไบโอดีเซลที่ได้จากการสังเคราะห์มีค่าลดลง

4.4 การนำแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

4.4.1 การคัดเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีประสิทธิภาพสูงเพื่อนำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซล

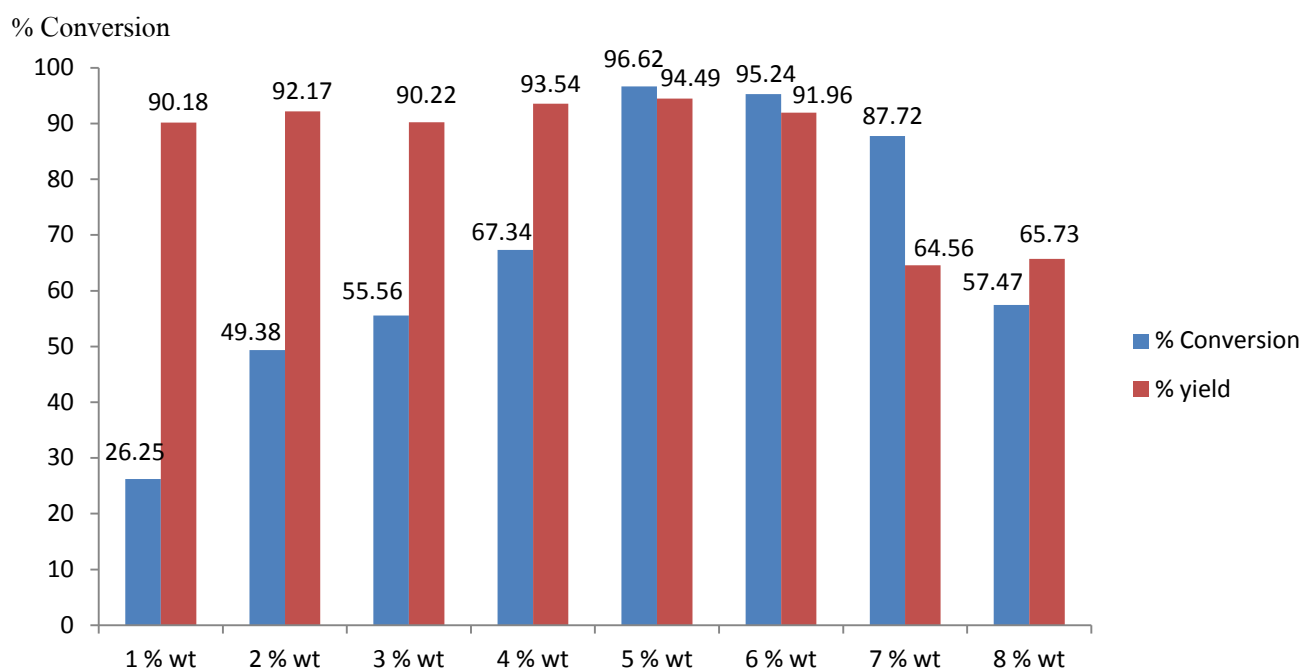
จากการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากแคลเซียมคาร์บอเนตที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันคือ 600, 700, 800, 900 และ 1000 °C เมื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลตามสภาวะการทดลองเริ่มต้นคือ อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอลเท่ากับ 1:12 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10 % wt เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม ระยะเวลาที่ใช้ อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 64 °C ระยะเวลาในการสังเคราะห์ 2 ชั่วโมง และอัตราเร็วการปั่นกว 700 rpm จากผลการทดลองพบว่าเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเผาแคลเซียมคาร์บอเนตที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิที่แตกต่างกันพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากการเผาแคลเซียม-คาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 900 °C ให้ค่า % Conversion และ % Yield สูงที่สุด คือ 99.50 และ 97.57 % ตามลำดับแสดงดังรูปที่ 4-16 ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมได้จากการเผาที่อุณหภูมิ 900 °C มาศึกษาต่อสำหรับการนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลต่อไป



รูปที่ 4-16 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อค่า % Conversion และ % Yield ของการผลิตไบโอดีเซล

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

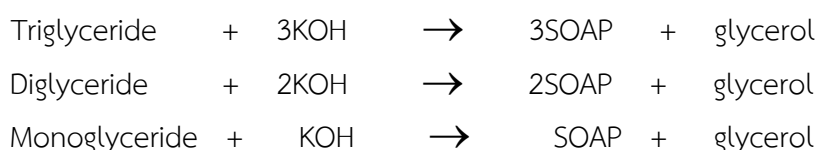
4.4.2 ศึกษาผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์



ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ (% wt)

รูปที่ 4-17 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอลเท่ากับ 1:6 อุณหภูมิ 64 °C ระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 2 ชั่วโมง และอัตราเร็วในการปั่นกว 500 rpm

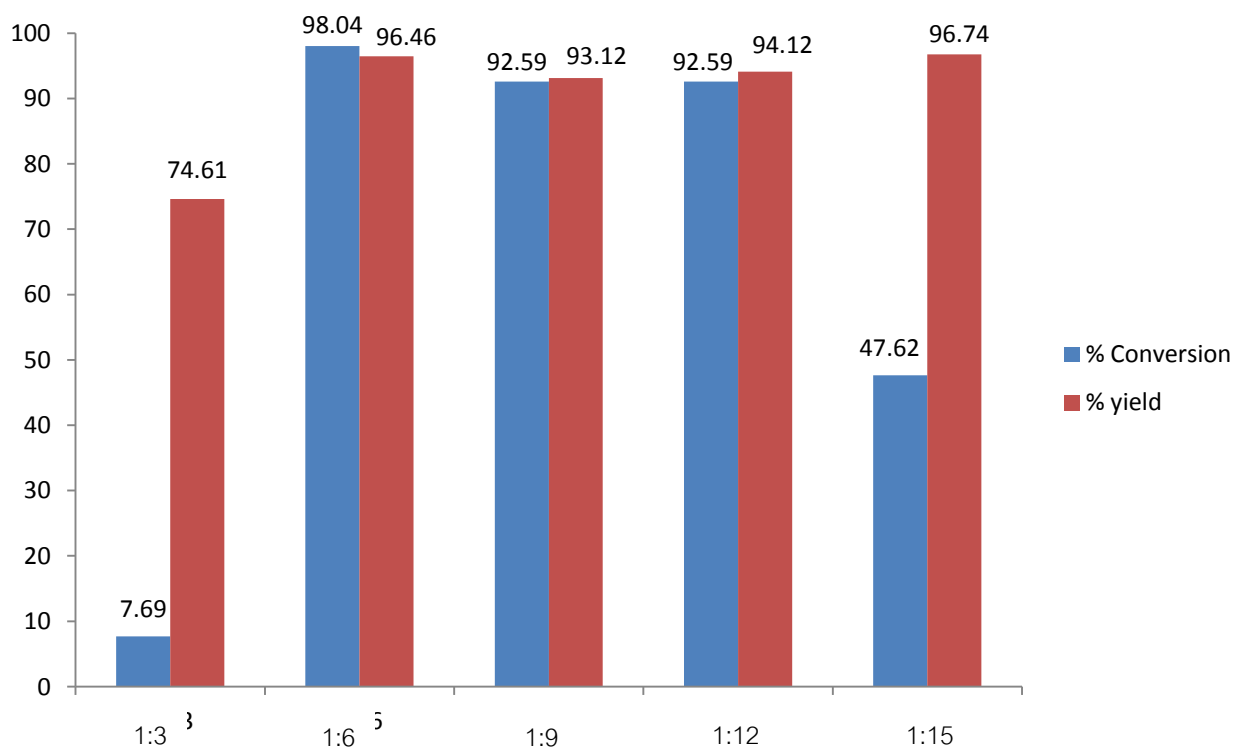
สำหรับการศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล จากผลการทดลองพบว่าค่า % Conversion มีค่าสูงขึ้นจาก 26.25 เป็น 96.62 % เมื่อมีการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จาก 1 % wt ถึง 5 % wt โดยเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์แสดงดังรูปที่ 4-17 ทั้งนี้เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีน้อยเกินไปในระบบทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาไม่สามารถปลดปล่อยเบสออกมาได้เพียงพอในการเข้าทำปฏิกิริยาร่วมกับกลีเซอไรด์จากน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ทำให้ไม่สามารถเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่เป็นสารผลิตภัณฑ์ได้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งส่งผลโดยตรงต่อค่า % Conversion นอกจากนี้การเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินไปในระบบจะส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาสะaponification reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาแข่งขันส่งผลทำให้เกิดไขมันที่เป็นผลิตภัณฑ์รบกวนในระบบมากกว่าดังนั้นผลิตภัณฑ์ที่ได้จึงมีความหนืดสูง ดังนั้นค่า % Yield ของเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้มีค่าลดลง นอกจากนี้การเกิดไขมัน [45] ในระบบยังส่งผลทำให้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์มีปริมาณลดลงซึ่งส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมีค่าลดลง แสดงดังสมการ [46]



โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

4.4.3 ศึกษาผลของอัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอลที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

% Conversion



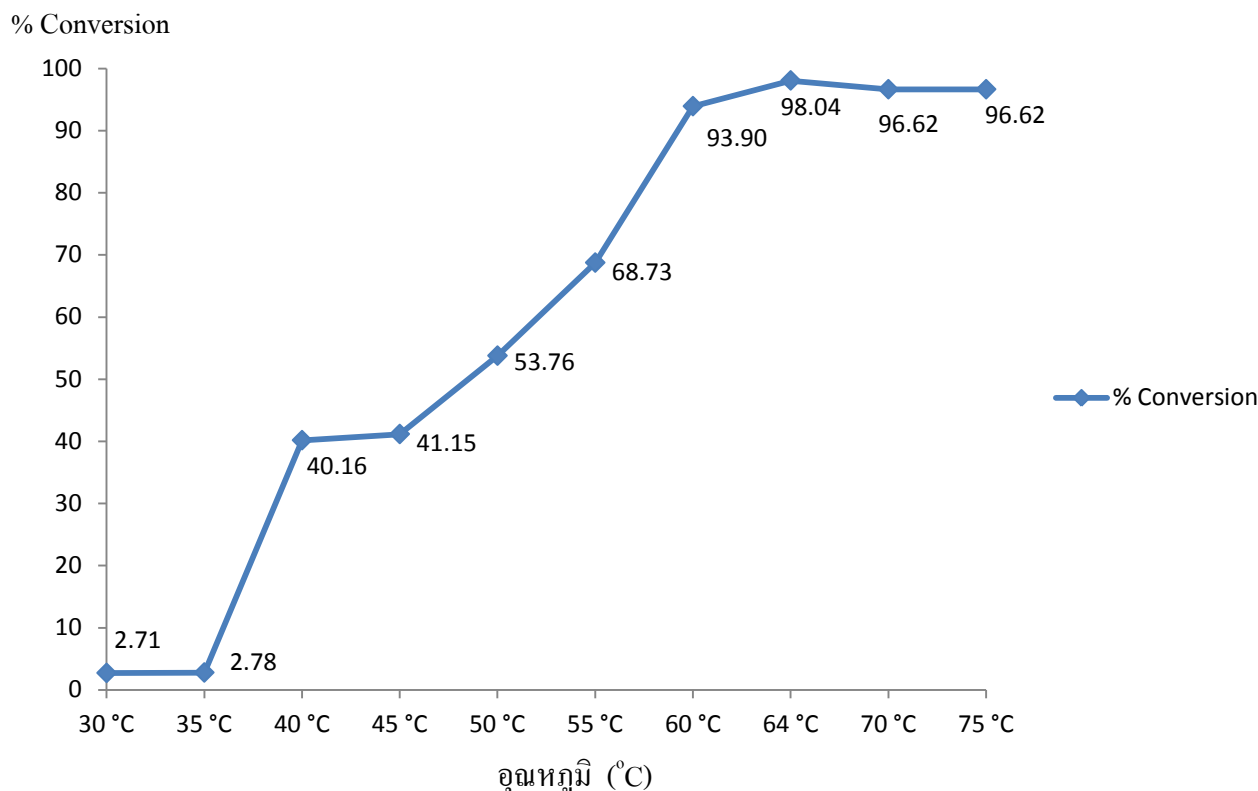
อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอล

รูปที่ 4-18 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5 % wt อุณหภูมิ 64 °C ระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 2 ชั่วโมง และอัตราเร็วในการปั่นกว 500 rpm

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอลที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลพบว่า % Conversion และ % Yield มีค่าเพิ่มสูงขึ้นเมื่อมีการเพิ่มปริมาณเมทานอลจากอัตราส่วน 1:3 เป็น 1:12 เนื่องจากปริมาณเมทานอลที่มีมากเกินไปในระบบจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้ดียิ่งส่งผลทำให้เกิดไบโอดีเซลที่เป็นสารผลิตภัณฑ์เพิ่มสูงมากยิ่งขึ้น แต่เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มต่อปริมาณเมทานอลเป็นอัตราส่วน 1:9, 1:12 และ 1:15 พบว่าจะส่งผลทำให้ค่า % Conversion และ % Yield มีค่าลดลง เนื่องจากปริมาณเมทานอลที่มีมากเกินไปในระบบจะทำให้เป็น ตัวทำละลาย (Solvent) ทำให้ความเข้มข้นของสารตั้งต้นในระบบลดต่ำลงจึงส่งผลทำให้โมเลกุลของสารตั้งต้นมีโอกาสเกิดการชนกันได้น้อยลง จากผลการทดลองมีความสอดคล้องเช่นเดียวกันกับงานวิจัยของ S.Rodrigues และคณะ[47] สำหรับที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลเท่ากับ 1:6 จะให้ค่า % Conversion และ % Yield สูงที่สุด คือ 98.04 และ 94.46 % ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4-18 ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมในการนำมาใช้สำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลต่อไป

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

4.4.4 ศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์



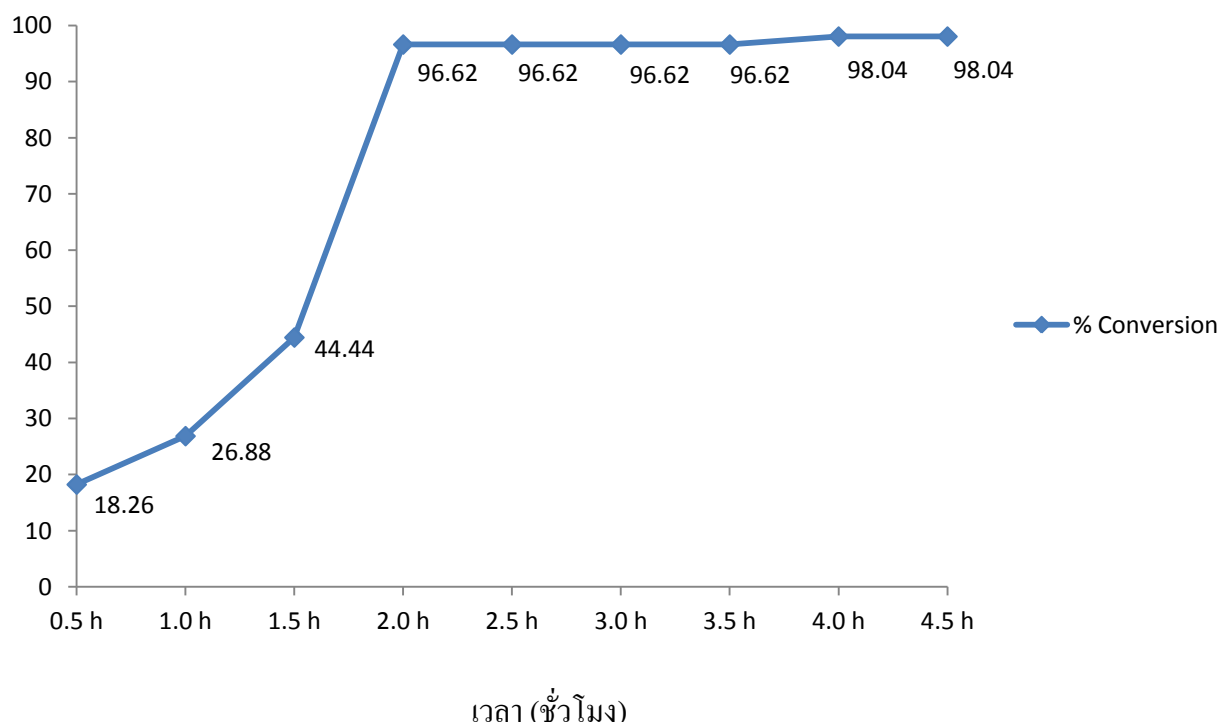
รูปที่ 4-19 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะอัตราส่วนโมลน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล 1:6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5 % wt ระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ 2 ชั่วโมง อัตราเร็วในการปั่น 500rpm

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีผลต่อการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้อุณหภูมิในช่วง 30 - 75 °C พบว่าที่อุณหภูมิ 64 °C จะให้ค่า % Conversion ที่สูงที่สุด คือ 98.04 % แสดงดังรูปที่ 4-19 จากการสังเคราะห์ ไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อน (endothermic reaction) ดังนั้นเมื่อมีการให้อุณหภูมิกับระบบสูงขึ้นจะส่งผลทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ดี [48] และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิเกินกว่า 64 °C ขึ้นไปเป็นการให้อุณหภูมิที่สูงเกินจุดเดือดของเมทานอล (64.5 °C) ส่งผลให้ค่า % Conversion ลดลงเนื่องจากระบบเกิดการสูญเสียเมทานอลในระหว่างการทำปฏิกิริยา ส่งผลให้ปริมาณเมทานอลไม่เพียงพอขณะเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน นอกจากนี้ผลการทดลองสอดยังมีความสอดคล้องกับงานวิจัยก่อนหน้านี้ของ Sharma และคณะ ที่มีการสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยพบว่าการใช้อุณหภูมิที่ 65 ± 5 °C จะให้ค่า % Conversion ของการเปลี่ยนกลีเซอรไรด์ให้เป็นเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลมีค่าสูงสุดเมื่อเทียบกับอุณหภูมิอื่น [49]

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

4.4.5 ศึกษาผลของระยะเวลาที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอร์

% Conversion

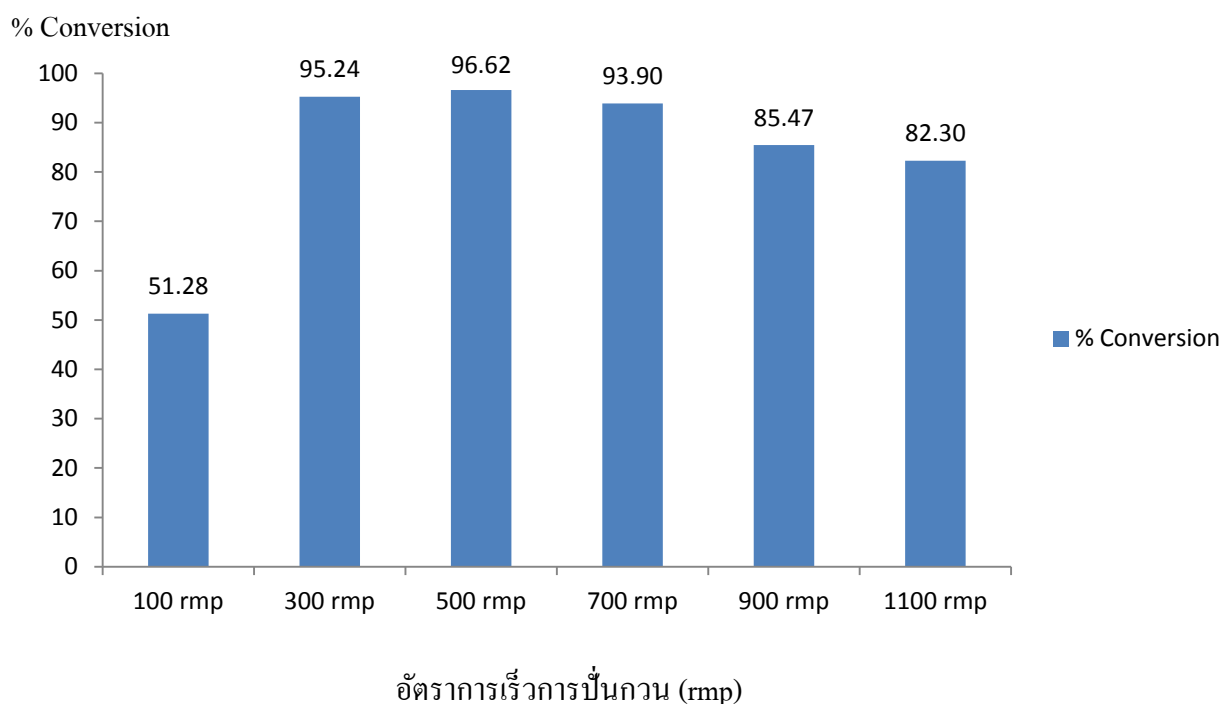


รูปที่ 4-20 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะอัตราส่วนโมลน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล 1:6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5% wt อุณหภูมิ 64 °C อัตราการปั่นกวน 500 rpm

สำหรับระยะเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่เลือกใช้ในการศึกษาสำหรับงานวิจัยนี้คือ ช่วงเวลาตั้งแต่ 0.5 ถึง 4.5 ชั่วโมง ดังแสดงในรูปที่ 4-20 จากข้อมูลผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลมากยิ่งขึ้นจะทำให้ค่า % Conversion ของไบโอดีเซลที่ได้จากการสังเคราะห์มีค่าเพิ่มสูงขึ้น นอกจากนี้การเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอร์ฟิเคชันตั้งแต่ 2 ชั่วโมงขึ้นไปจะให้ค่า % Conversion มีค่าสูงถึง 96.62 % ซึ่งเป็นระยะเวลาที่เหมาะสมในการเลือกนำมาใช้ในการสังเคราะห์ซึ่งเป็นผลมาจากระยะเวลาที่เหมาะสมในการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์สามารถละลายได้ดีในเมทานอล (CH_3OH) จึงทำให้เกิดหมู่เมทอกไซด์ไอออน ($-\text{OCH}_3$) ที่มาจากการที่ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกิดการโปรโตเนชัน (Protonation) ไฮโดรเจนในโมเลกุลของเมทานอลที่บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยหมู่ เมทอกไซด์ไอออนทำหน้าที่เป็นหมู่นิวคลีโอไฟล์ (Nucleophile group) ในการเข้าชนกับหมู่คาร์บอนิล ($-\text{C}=\text{O}$) ที่เป็นหมู่อิเล็กโตรไฟล์ (electrophile) ของกลีเซอไรด์ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นได้เป็นอย่างดี [50,51] อีกทั้งการเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์ที่เพิ่มขึ้นจะส่งผลให้มีการปลดปล่อยหมู่เมทอกไซด์ไอออนในระบบเพิ่มสูงขึ้นจึงทำให้เกิดการเปลี่ยนเป็นเมทิลเอสเตอร์หรือไบโอดีเซลได้อย่างสมบูรณ์ที่ระยะเวลาดังกล่าวตั้งแต่ 2 ชั่วโมง เมื่อเปรียบเทียบกับที่ระยะเวลาดังกล่าวตั้งแต่ 4 ชั่วโมงขึ้นไปซึ่งมีค่า % Conversion สูงกว่าประมาณ 2 % เท่านั้น

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

4.4.6 ศึกษาผลของอัตราเร็วการปั่นกวนที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์



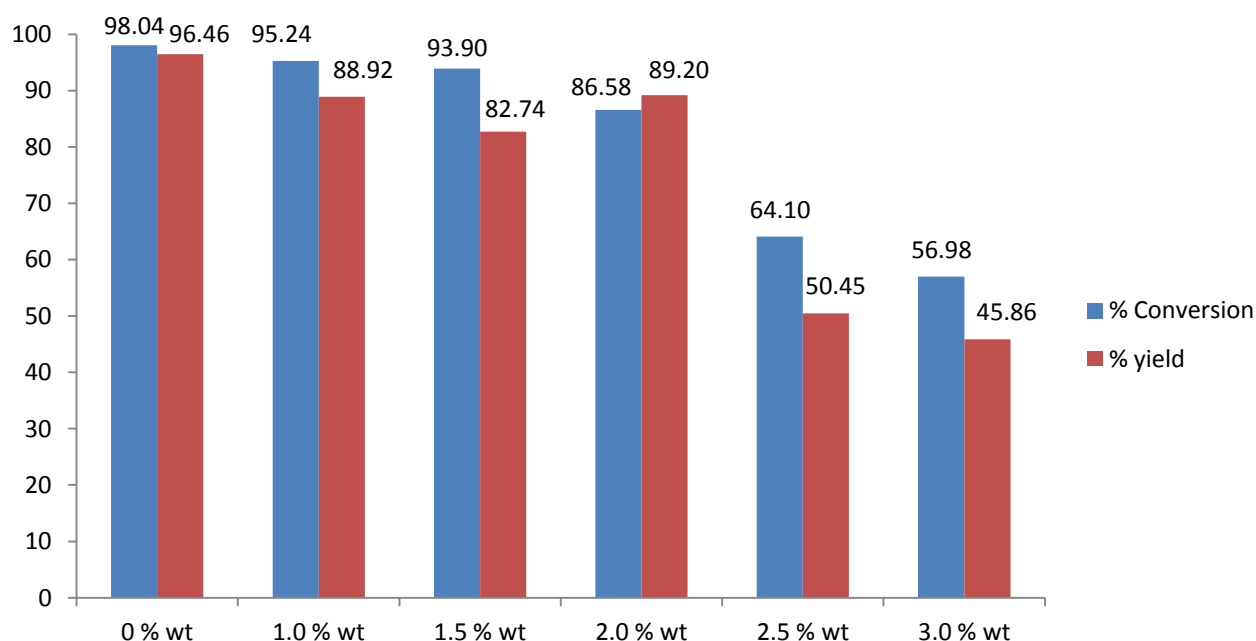
รูปที่ 4-21 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะอัตราส่วนเมลานามีนปาล์มรีไฟน์:เมทานอล 1:6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5 % wt อุณหภูมิ 64 °C และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง

สำหรับอัตราเร็วการปั่นกวนนับเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล เนื่องจากน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่นำมาใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะไม่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกันร่วมกับเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ได้อย่างสมบูรณ์ ดังนั้นจึงจำเป็นต้องอาศัยการปั่นกวนสารตั้งต้นทั้งหมดในระบบให้เข้ากันเป็นเนื้อเดียวระหว่างการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ซึ่งอัตราการปั่นกวนที่เหมาะสมที่ดีจะส่งผลให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่เพิ่มสูงขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ % Conversion ของสารผลิตภัณฑ์มีค่าสูงมากยิ่งขึ้น จากผลการทดลองพบว่าเมื่อเพิ่มอัตราเร็วในการปั่นกวนสำหรับสารตั้งต้นทั้งหมดในระบบระหว่างการสังเคราะห์ไบโอดีเซลในเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันจะทำให้มีค่า % Conversion เพิ่มขึ้นเมื่อใช้อัตราเร็วการปั่นกวนที่ 100 จนถึง 500 rpm ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มอัตราเร็วการปั่นกวนสูงเกินกว่า 500 rpm พบว่าค่า % Conversion มีค่าลดลง แสดงดังรูปที่ 4-21 เนื่องจากขณะที่มีการใช้อัตราการปั่นกวนในระบบสูงเกินไปจะทำให้สารตั้งต้นทั้งหมดในระบบสัมผัสกันได้น้อยลงเนื่องจากอิทธิพลของแรงเหวี่ยงที่สูงหรือน้อยเกินไป จะส่งผลทำให้อิทธิพลการถ่ายโอนมวลระหว่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์และเมทานอลในระบบสัมผัสกับตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ได้ยาก ทำให้เกิดไขสบู่และกลีเซอรอลก่อนในปริมาณที่สูงมากกว่าที่จะมีการเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลที่เป็นสารผลิตภัณฑ์หลักที่ต้องการ ทำให้สารผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความหนืดซึ่งส่งผลต่อการแยกไบโอดีเซลได้ยากหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

4.4.7 ศึกษาผลของปริมาณน้ำที่มีผลต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์

% Conversion



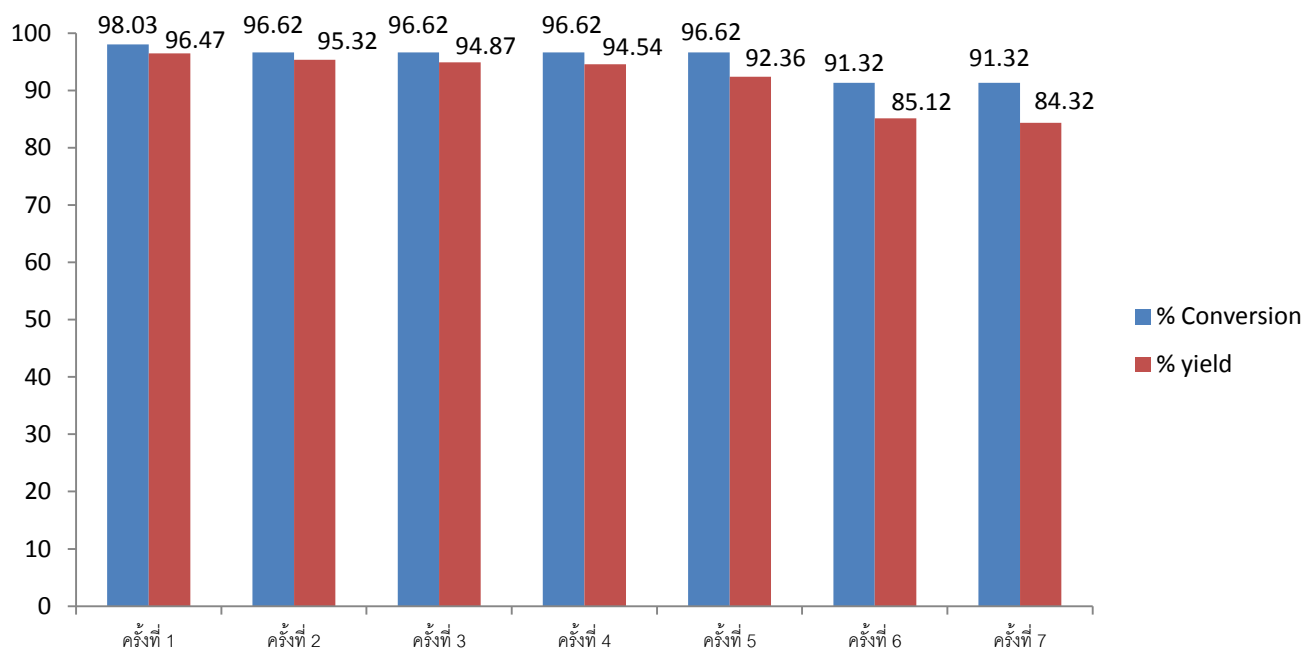
รูปที่ 4-22 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะอัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล 1:6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5 % wt อุณหภูมิ 64 °C ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง และอัตราการปั่นกววน 500 rpm

จากผลการทดลองเมื่อเติมน้ำลงในระบบที่มีสภาวะการทดลองที่ใช้ คือ อัตราส่วนโดยโมลน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอลเท่ากับ 1:6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5 % wt อุณหภูมิ 64 °C ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมงและอัตราการปั่นกววน 500 rpm พบว่าการเติมน้ำลงในระบบส่งผลทำให้ค่า % Yield ของไบโอดีเซลมีค่าลดลงเมื่อเทียบกับระบบที่ไม่มีการเติมน้ำ (0 % wt) ลงในระบบ ดังแสดงในรูปที่ 4-22 เนื่องจากปริมาณน้ำในระบบที่สูงเกิน (2.5-3.0% wt) จะทำให้เกิดการปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสทำให้โดยน้ำจะทำหน้าที่ไฮโดรไลซ์น้ำมันปาล์มรีไฟน์ซึ่งส่งผลให้มีปริมาณกรดไขมันอิสระเพิ่มสูงขึ้นในระบบ ทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาแข่งขันสูงกว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน [52] ดังนั้นจึงพบไขสบู่เป็นผลิตภัณฑ์ร่วมในปริมาณที่สูงกว่าปะปนมากับไบโอดีเซลหลังสิ้นสุดปฏิกิริยา ซึ่งสังเกตได้จากลักษณะทางกายภาพของสารผลิตภัณฑ์ที่มีความหนืดคล้ายเจล

นอกจากนี้เมื่อในระบบมีปริมาณไขมันที่สูงเกินจะส่งผลทำให้เมทานอลไม่สามารถละลายตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ได้อย่างเดิมทำให้ยากต่อการเกิดหมู่ $-OCH_3$ ในการเข้าทำปฏิกิริยาร่วมกับหมู่ $-C=O$ ของกลีเซอรไรด์เพื่อเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้ เนื่องจากเมทานอลบางส่วนปะปนอยู่ในชั้นไขมัน [55] ดังนั้นจึงส่งผลทำให้ค่า % Conversion ในการเปลี่ยนไตรกลีเซอรไรด์ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลง

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

4.4.8 ศึกษาผลการใช้ซ้ำของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่มีต่อร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเตอร์

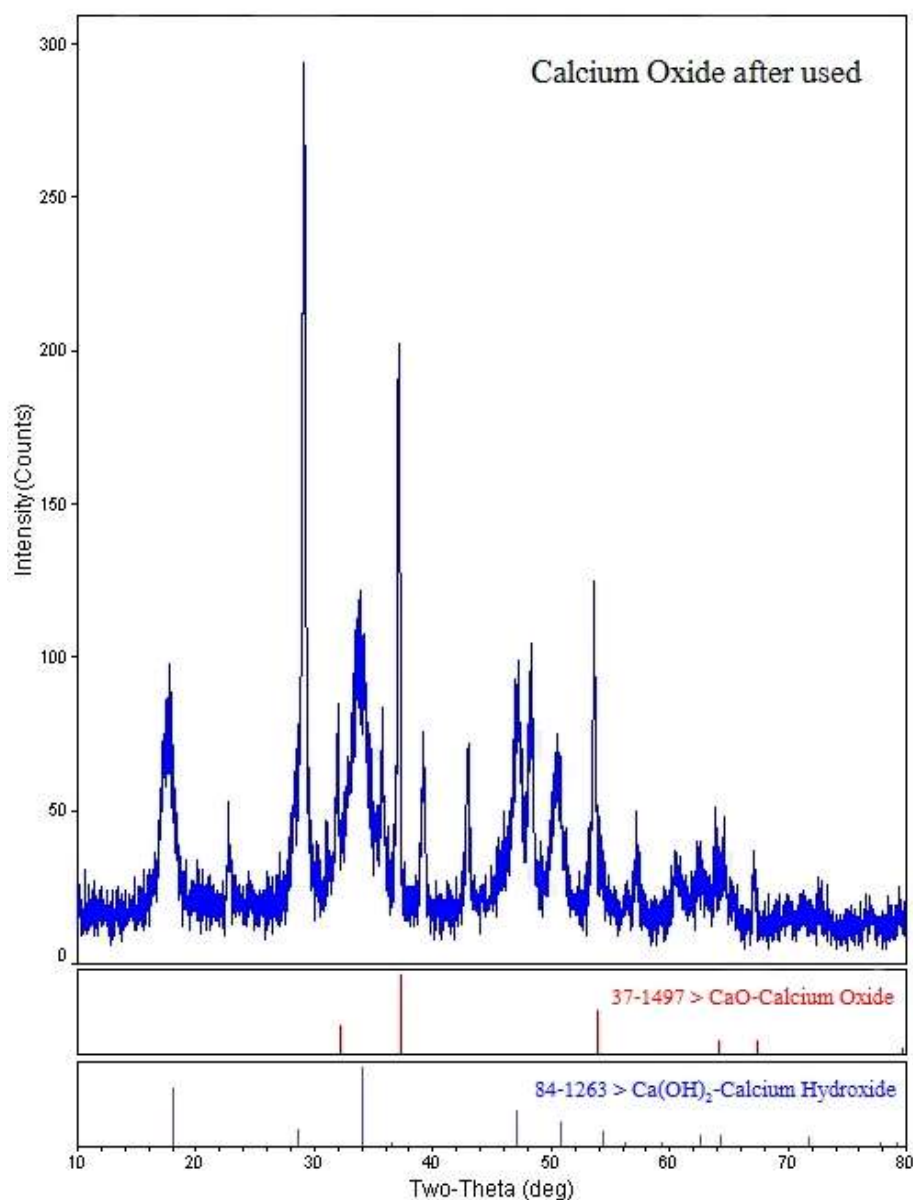


จำนวนครั้งที่สามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำ

รูปที่ 4-23 การสังเคราะห์ไบโอดีเซลที่สภาวะอัตราส่วนโมลน้ำมันปาล์มรีไฟน์:เมทานอล 1:6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5 % wt อุณหภูมิ 64 °C ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมงและอัตราการปั่นกววน 500 rpm

การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำใหม่ในระบบพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมจากการสังเคราะห์โดยใช้เปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งเป็นสารตั้งต้นสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำใหม่ได้ประมาณ 7 ครั้ง ซึ่งจากผลการทดลองพบว่าทั้ง 7 ครั้งมีค่า % Conversion ที่สูงคืออยู่ในช่วง 91 - 98 % ดังแสดงในรูปที่ 4-23 แต่เนื่องจากการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำใหม่ในระบบพบว่าการสูญเสียปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนไปกับการเกิดปฏิกิริยาสะปอนิฟิเคชันที่ทำให้เกิดไขสบู่และมีตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนปะปนอยู่ในไบโอดีเซลหลังจากการแยกสารผลิตภัณฑ์ออกจากระบบ ดังนั้นเมื่อนำกลับมาใช้ซ้ำใหม่ในครั้งต่อไปจึงส่งผลต่อค่า % Yield ของไบโอดีเซลทำให้มีค่าลดลง นอกจากนี้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือมีปริมาณน้อย ดังนั้นจึงไม่สามารถทำให้เกิดหมู่ - OCH₃ [53,54] เพื่อเข้าทำปฏิกิริยากับกลีเซอรอลจากน้ำมันปาล์มรีไฟน์ที่เป็นสารตั้งต้นได้ จึงทำให้เกิดไบโอดีเซลในปริมาณที่ลดลงหลังจากสิ้นสุดปฏิกิริยา นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนมีการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างจากแคลเซียมออกไซด์ไปเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)₂) แสดงดังรูปที่ 4-24 ซึ่งส่งผลทำให้ประสิทธิภาพในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงจากเดิม เนื่องจากบริเวณ basic site ที่ตำแหน่งพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์มีค่าลดลง

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล



รูปที่ 4-24 X-ray pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์หลังผ่านการใช้ซ้ำ 3 ครั้ง สำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซล

จากเทคนิค X-ray powder diffraction สามารถยืนยันโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์หลังผ่านการใช้ซ้ำ 3 ครั้งได้ โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างไปเป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์บางส่วนซึ่งพิจารณาจากค่า 2θ ที่ตำแหน่ง 29.20, 37.18, 53.66, 33.76 และ 48.32 ทำการเปรียบเทียบกับ JCPDS file no. 84-1263 ที่เป็นไฟล์มาตรฐานของแคลเซียมออกไซด์ ดังนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ซ้ำใหม่ได้นั้นจำเป็นต้องอาศัยวิธีการเผาซ้ำเพื่อเปลี่ยนเฟสของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ให้

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

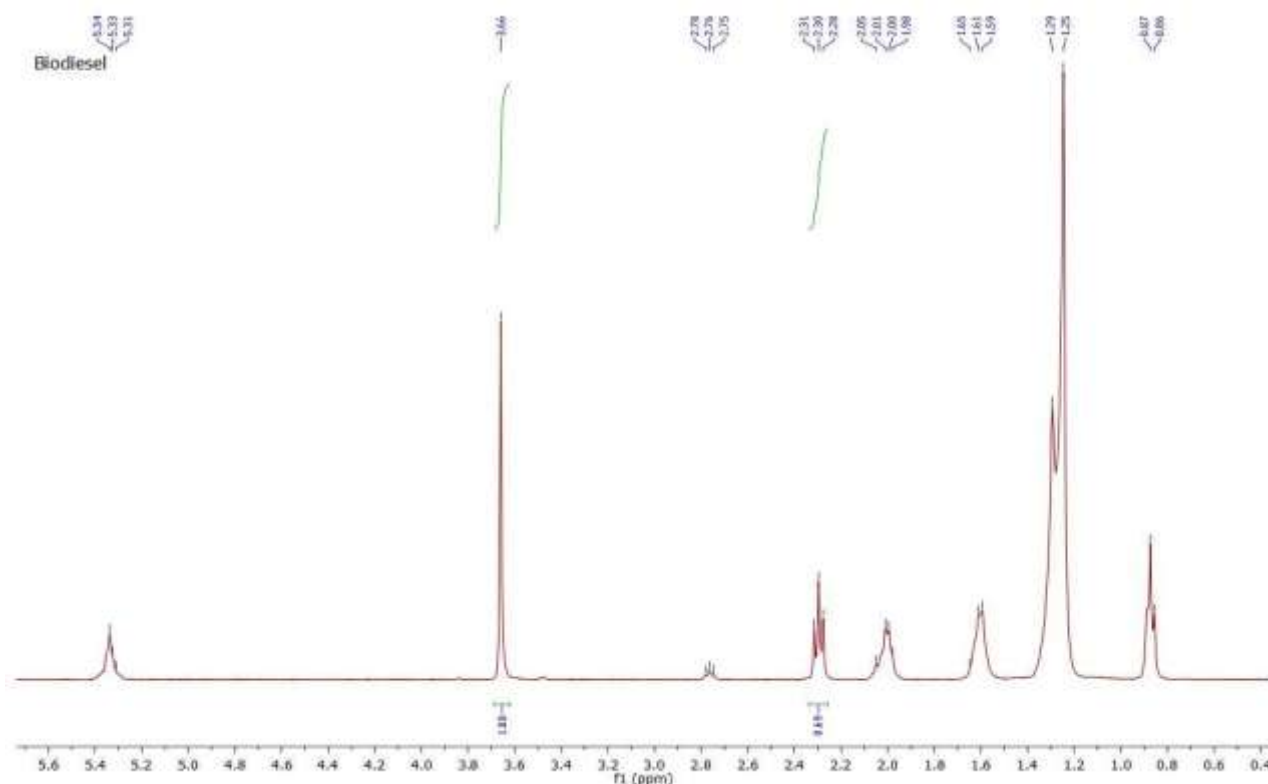
กลับมาอยู่ในรูปของแคลเซียมออกไซด์อีกครั้ง จึงจะสามารถนำกลับมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบสำหรับการผลิตไบโอดีเซลได้ในครั้งต่อไป

4.5 การวิเคราะห์เอกลักษณ์ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้

4.5.1 เทคนิคโปรตอนนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (Proton Nuclear Magnetic Resonance ; $^1\text{H-NMR}$)

สำหรับเทคนิค $^1\text{H-NMR}$ สามารถนำไปใช้ในการยืนยันโครงสร้างซึ่งคือเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซลได้โดยพบว่าค่าเคมีคอลชิฟท์ที่ 3.66 ppm จะปรากฏ singlet signal ของโปรตอนจากหมู่เมทอกซี (methoxy proton; $-\text{OCH}_3$) ที่เป็นหมู่ฟังก์ชันอลของเอสเทอร์ในไบโอดีเซล นอกจากนี้ที่ค่าเคมีคอลชิฟท์ประมาณ 2.29 - 2.31 ppm เป็นของโปรตอนจากเมทิลลิ้นตรงตำแหน่งแอลฟา (α -methylene proton; $-\text{CH}_2-\text{COCH}_3$) ที่พบจากสารประกอบเอสเทอร์ในไบโอดีเซลเช่นกัน ซึ่งสเปกตรัมของหมู่ฟังก์ชันอลที่ค่าเคมีคอลชิฟท์ 2.29 และ 3.66 ppm [56] มีความสำคัญเป็นอย่างมากเพราะสามารถช่วยยืนยันเอกลักษณ์ของสารผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ คือ สารประกอบเอสเทอร์ที่สามารถพบได้ในไบโอดีเซล ในส่วนของสเปกตรัมตรงตำแหน่งที่มีค่าเคมีคอลชิฟท์ 5.31 - 5.34 ppm สามารถยืนยันได้ว่าเป็นส่วนของโปรตอนจากโอลีฟิน (Olefinic proton; $-\text{CH}=\text{CH}-$) ซึ่งจะปรากฏสเปกตรัมเป็นแบบ multiplet signal เมื่อพิจารณาที่ค่าเคมีคอลชิฟท์ 2.76 ppm เป็นส่วนของโปรตอนจาก $-\text{C}=\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$ (bis-allylic proton) ที่มาจากสายโซ่ของกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว (unsaturated fatty acid chain) ซึ่งจะปรากฏ triplet signal ที่ค่าเคมีคอลชิฟท์ 1.98 - 2.05 ppm เป็นส่วนที่มาจากโปรตอนของแอลฟาเมทิลลิ้นตรงตำแหน่งคาร์บอนที่สร้างพันธะคู่ (α -methylene proton to double bond; $-\text{CH}_2-\text{C}=\text{C}-$) ซึ่งจะปรากฏ multiplet signal และที่ค่าเคมีคอลชิฟท์ที่ 0.85 - 0.87 ppm เป็นส่วนของโปรตอนที่มาจากเทอร์มินอลจากหมู่เมทิล (terminal methyl proton; $\text{C}-\text{CH}_3$) ดังแสดงในรูปที่ 4-25

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

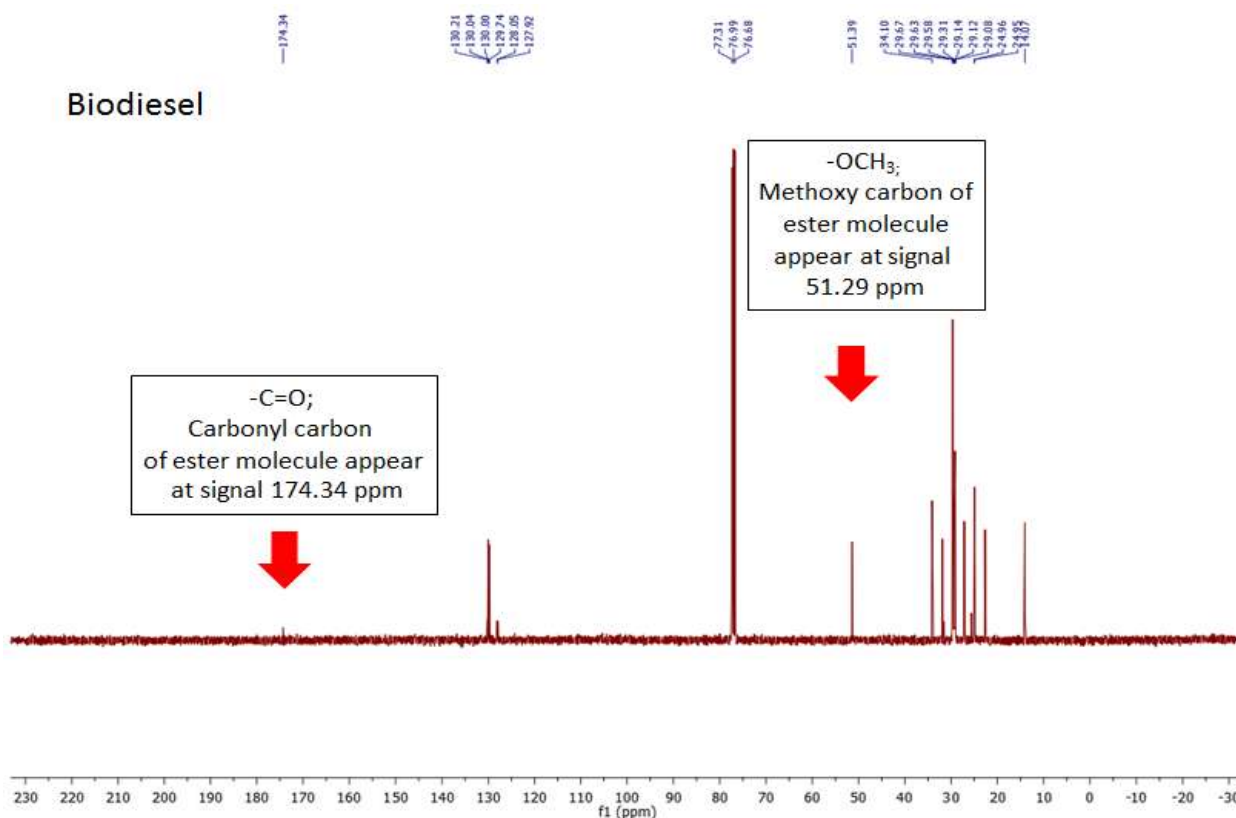


รูปที่ 4-25 สเปกตรัม ^1H NMR ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้จากน้ำมันปาล์มรีไฟน์

4.5.2 เทคนิค ^{13}C นิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโทรสโกปี (^{13}C Nuclear Magnetic Resonance ; ^{13}C NMR)

จากเทคนิค ^{13}C NMR พบว่าสเปกตรัมของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้ แสดงดังรูปที่ 4-26 โดยใช้สภาวะ คือ อัตราส่วนโดยโมลระหว่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอลกับ 1:6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ 5 % wt (เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์) อัตราเร็วในการปั่นกววน 500 rpm อุณหภูมิ 64 °C และระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง พบว่าพิกัดสัญญาณ (signal) ที่ปรากฏตรงตำแหน่ง 174.34 ppm เป็นพิกัดสเปกตรัมที่แสดงเอกลักษณ์เฉพาะของอะตอมคาร์บอนที่มาจากหมู่คาร์บอนิลคาร์บอน (Carbonyl carbon; -C=O) ในโมเลกุลเอสเทอร์ (Ester molecule) ของไบโอดีเซล นอกจากนี้พิกัดที่สัญญาณ 51.39 ppm เป็นพิกัดที่แสดงเอกลักษณ์เฉพาะของอะตอมคาร์บอนจากหมู่เมทอกซีคาร์บอน (Methoxy carbon; -OCH_3) ในโมเลกุลเอสเทอร์ด้วยเช่นเดียวกัน สำหรับพิกัดอื่น ๆ ที่ปรากฏตรงตำแหน่งสัญญาณ 127.92, 128.05, 129.74, 130.00, 130.04 และ 130.21 ppm คือ พิกัดของอะตอมคาร์บอนจากโอเลฟินโมเลกุล (Olefin molecule) และพิกัดที่พบบริเวณตำแหน่งสัญญาณ 14.07 ถึง 34.10 ppm เป็นพิกัดของอะตอมคาร์บอนที่มาจากโมเลกุลเมทิลีน (Methylene) และหมู่เมทิลคาร์บอน (Methyl carbon) ของกรดไขมันอิสระบางส่วน จากพิกัดสัญญาณทั้งหมดสามารถยืนยันเอกลักษณ์ของไบโอดีเซลที่เป็นสารผลิตภัณฑ์ได้ โดยผลการทดลองสอดคล้องกับงานของ Basumatary และคณะ [57] ที่มีการพิสูจน์เอกลักษณ์ของไบโอดีเซลโดยใช้เทคนิคเทคนิค ^{13}C NMR

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

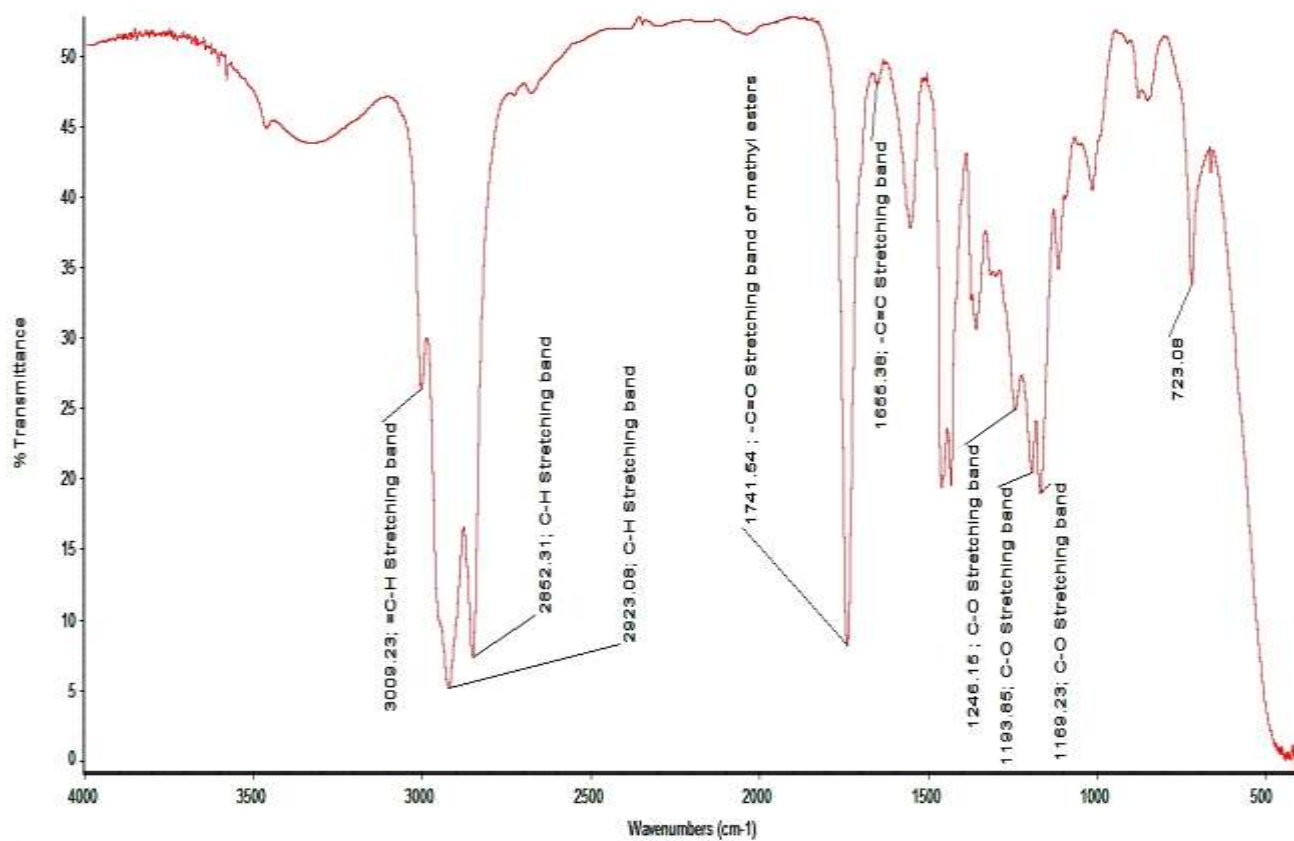


รูปที่ 4-26 สเปกตรัมของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค ^{13}C -NMR ในการพิสูจน์เอกลักษณ์

4.5.3 เทคนิคฟูริเยร์ทรานส์ฟอร์มอินฟราเรดสเปกโทรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy; FTIR)

สำหรับการวิเคราะห์เอกลักษณ์ของไบโอดีเซลที่สังเคราะห์ได้โดยใช้เทคนิค FTIR พบว่าพิกที่เป็นเอกลักษณ์ในการบ่งชี้ว่าสารผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการสังเคราะห์นั้นเป็นไบโอดีเซล คือ พิกที่ตำแหน่ง 1741.54 cm^{-1} ซึ่งเป็นพิกของหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl group; $-\text{C}=\text{O}$) มีสมมาตรแบบ stretching band และพิกที่ตำแหน่ง 1169.23 , 1193.85 และ 1246.15 cm^{-1} เป็นพิกของหมู่ $-\text{C}-\text{O}$ มีสมมาตรแบบ stretching band ซึ่งพิกของ $-\text{C}=\text{O}$ และ $-\text{C}-\text{O}$ ใช้เป็นพิกหลักในการอ้างอิงจากโมเลกุลเมทิลเอสเทอร์ในไบโอดีเซล สำหรับที่ตำแหน่ง 1655.38 cm^{-1} เป็นพิกของหมู่ $-\text{C}=\text{C}$ (weak signal) และที่ตำแหน่ง 3009.23 cm^{-1} เป็นพิกของ $=\text{C}-\text{H}$ โดยมีสมมาตรแบบ stretching band ทั้งคู่ ซึ่งทั้งคู่เป็นพิกที่แสดงตำแหน่งของพันธะคู่ในโมเลกุลของเมทิลเอสเทอร์ซึ่งจำเป็นต้องพบอย่างน้อย 1-2 ตำแหน่งภายในโมเลกุล นอกจากนี้ยังพบพิกอื่นๆ เช่น พิก $-\text{CH}_2$ ที่ตำแหน่ง 723.08 cm^{-1} มีสมมาตรแบบ rocking band และพิก $-\text{C}-\text{H}$ ที่มีสมมาตรแบบ stretching band สามารถพบได้ที่ตำแหน่ง 2852.13 และ 2923.08 cm^{-1} [58] ดังแสดงในรูปที่ 4-27

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล



รูปที่ 4-27 FTIR pattern ของไบโอดีเซลที่ได้จากการสังเคราะห์

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

บทที่ 5

สรุปผลการทดลองและข้อเสนอแนะ

สรุปผลการทดลอง

จากงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมโรงงานอาหารทะเลเพื่อนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ซึ่งจากผลการทดลองในเบื้องต้นพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ดังกล่าวนี้มีความสามารถในการนำมาเป็นใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซลได้อย่างมีประสิทธิภาพเทียบเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เกรดการค้า (Commercial grade) และเกรดวิเคราะห์ที่มีการขายทั่วไป

โดยงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่ส่งผลต่อการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มาประยุกต์ในระบบการผลิตไบโอดีเซลซึ่งพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล คือ อัตราส่วนเชิงโมลระหว่างน้ำมันปาล์มรีไฟน์ต่อเมทานอลเท่ากับ 1:6 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ร้อยละ 5 (เทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์) อุณหภูมิที่ใช้ในการดำเนินปฏิกิริยาเท่ากับ 64 °C ที่ระยะเวลา 2 ชั่วโมงและอัตราการปั่นกว 500 รอบต่อนาที (rpm) โดยพบว่าสามารถให้ค่า % Yield และ % Conversion ในการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลมีค่าสูงถึงร้อยละ 96 และ 98 ตามลำดับ นอกจากนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ดังกล่าวสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำใหม่ในระบบได้สูงถึง 7 ครั้ง โดยที่ค่า % Conversion มีค่าลดลงเพียงเล็กน้อย นอกจากนี้ได้ทำการศึกษาเพิ่มเติมในส่วนของอิทธิพลของการเติมน้ำลงในระบบ โดยพบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการดำเนินปฏิกิริยาสำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลไม่จำเป็นต้องเติมน้ำลงในระบบ ซึ่งสามารถให้ค่า % Conversion ที่มีค่าสูงเมื่อเทียบกับระบบที่มีการเติมน้ำ 1-3 % (ปริมาณน้ำที่เติมเทียบกับน้ำหนักของน้ำมันปาล์มรีไฟน์)

ดังนั้นแนวโน้มการนำตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้ง สามารถนำมาประยุกต์ใช้งานได้จริงสำหรับระบบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน เนื่องจากสามารถให้ผลผลิตที่มีประสิทธิภาพสูงเทียบเท่ากับตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ทั่วไป นอกจากนี้ยังเป็นแนวทางในการพัฒนาต่อยอดนวัตกรรมทางกระบวนการผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์เพื่อเพิ่มมูลค่าให้กับเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งซึ่งเป็นของเสียจากโรงงานอุตสาหกรรมโรงงานอาหารทะเลทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มี ราคาถูก ลดการนำเข้าวัตถุดิบจากต่างประเทศที่มีราคาแพง อีกทั้งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้งและไม่ก่อให้เกิดมลพิษต่อธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

ข้อเสนอแนะ

1. เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์โดยใช้แคลเซียมคาร์บอเนตบริสุทธิ์จากเปลือกหอยแมลงภู่ม้วนแห้งทิ้ง พบว่าหลังเผาเสร็จใหม่ๆ หากทิ้งไว้ที่อุณหภูมิต่ำจะส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์แพ็คตัวรวมกันแน่นในครุชีเบล ซึ่งจำเป็นต้องบดซ้ำอีกครั้งก่อนการนำไปใช้งานก่อนเสมอ เนื่องจากอาจจะส่งผลต่อพื้นที่ผิวสัมผัสของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว
2. ระยะเวลาในการรีฟลักซ์ (reflux) ของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ร่วมกับเมทานอลมีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน เนื่องจากความสามารถในการละลายของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จะส่งผลต่อการทำให้เกิดหมู่ $-OCH_3$ ในระบบ หากใช้ระยะเวลาที่ไม่เหมาะสมจะทำให้ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาดังกล่าวได้
3. ก่อนการรีฟลักซ์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ควรมีการกำจัดการกักน้ำที่ปะปนมากับเมทานอลให้มีปริมาณน้อยที่สุด เนื่องจากผลของปริมาณน้ำที่มีในระบบอาจจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาสะaponนิฟิเคชันซึ่งเป็นปฏิกิริยาแข่งขันในระบบก่อนซึ่งจะก่อให้เกิดผลิตภัณฑ์ที่เป็นไขสูงมาก ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้มีความหนืดสูงและยากต่อการแยกไปโอดีเซลออกจากระบบ นอกจากนี้ยังส่งผลทำให้ค่า % Conversion ในการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลง เนื่องจากมีปริมาณเมทานอลบางส่วนปะปนอยู่ในชั้นของไขสูงทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาละลายได้ในเมทานอลได้น้อยและทำให้ยากต่อการเกิดหมู่ $-OCH_3$ เพื่อเข้าทำปฏิกิริยาร่วมกับหมู่ $-C=O$ ของไตรกลีเซอไรด์ในน้ำมันปาล์มรีไฟน์ในการเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์
4. การนำตัวเร่งกลับมาใช้ซ้ำใหม่ควรทำการล้างด้วยตัวทำละลายเฮกเซนมากกว่าใช้เมทานอลเป็นตัวทำละลาย เนื่องจากการใช้เมทานอลในการล้างอย่างเดียวไม่สามารถกำจัดและละลายเมทิลเอสเทอร์บริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาออกได้หมดเมื่อเปรียบเทียบกับเฮกเซนซึ่งจะส่งผลต่อการนำมาใช้ใหม่ในครั้งต่อไป เพราะบริเวณพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่เป็นตำแหน่ง basic site ถูกปกคลุมด้วยเมทิลเอสเทอร์จึงส่งผลทำให้ค่า % Conversion ลดลงเมื่อมีการนำมาใช้สำหรับการสังเคราะห์ไปโอดีเซลซ้ำในรอบต่อไป

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไปโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไปโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่ม้วนแห้งทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

บรรณานุกรม

1. Ropkins, K., Quinn, R., Beebe, J., Li, H., Daham, B., Tate, J., Bell, M., Andrews, G. "Real-world comparison of probe vehicle emissions and fuel consumption using diesel and 5% biodiesel (B5) blend" *Science of the Total Environment*. **2007**, 376, 267-284.
2. Boey, P.L., Maniam, G.P., Hamid, S.A. " Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst" *Bioresource Technology*. **2009**, 100, 6362-6368.
3. Kouzu, M., Hidaka, J.S. "Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review" *Fuel*. **2012**, 93, 1-12.
4. Srilatha, K., Devi, B.L.A.P. "Biodiesel production from used cooking oil by two-step heterogeneous catalyzed process" *Bioresource Technology*. **2012**, 119, 306-311.
5. Boey, P.L., Maniam, G.P., Hamid, "Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review" *Chemical Engineering Journal*. **2011**, 168, 15-22.
6. Ilgen, O. "Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil" *Fuel Processing Technology*. **2011**, 92, 452-455.
7. Roschat, W., Kachaa, M., Yoosuk, B., Sudyoadsuk, T., Promarak, V. "Biodiesel production based on heterogeneous process catalyzed by solid waste coral fragment" *Fuel*. **2012**, 98, 194-202.
8. Obadijah, A., Swaroopa, G.A., Kumar, S.V., Jeganathan, K.R., Ramasubbu, A. "Biodiesel production from palm oil using calcined waste animal bone as catalyst" *Bioresource Technology*. **2012**, 116, 512-516.
9. Rezaei, R., Mohadesi, M., Moradi, G.R. "Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst" *Fuel*. **2013**, 109, 534-541.
10. Birla, A., Singh, B., Upadhyay, S.N., Sharma, Y.C. "Kinetics studies of synthesis of biodiesel from waste frying oil using a heterogeneous catalyst derived from snail shell" *Bioresource Technology*. **2012**, 106, 95-100.
11. Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., Hidaka, J. "Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production" *Fuel*. **2008**, 87, 2798-2806.
12. กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. (2554). สถานการณ์พลังงานของประเทศไทย. กลุ่มสถิติและข้อมูลพลังงาน: ศูนย์สารสนเทศข้อมูลพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน.
13. รักษ์ พลุกษชาติ. (2554). ปาล์มน้ำมัน คู่มือการปลูก-แปรรูปเชิงการค้า (พิมพ์ครั้งที่ 3). กรุงเทพมหานคร: นีออน บุ๊คมีเดีย.

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

14. Sivasamy, A., Cheah, K.Y., Fornasiero, P., Kemausuor, F., Zinoviev, S., Miertus, S. "Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils" *ChemSusChem*. **2009**, 2, 278-300.
15. Salamatina, B., Abdullah, A.Z., Bhatia, S. "Quality evaluation of biodiesel produced through ultrasound-assisted heterogeneous catalytic system" *Fuel Processing Technology*. **2012**, 97, 1-8.
16. Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Piao, X. "Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst" *Fuel*. 2008, 87, 216-221.
17. กองบรรณาธิการเทคนิค เครื่องกลไฟฟ้า อุตสาหกรรม. 2548. ไบโอดีเซล พลังงานทดแทนช่วยชาติ. 22 (256): 154-163.
18. Boro, J., Thakur, A.J., Deka, D. "Solid oxide derived from waste shells of *Turbonilla striatula* as a renewable catalyst for biodiesel production" *Fuel Processing Technology*. **2011**, 92, 2061-2067.
19. Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Aziz, A.R.A., Sulaiman, N.M.N. "The effects of catalysts in biodiesel production: A review" *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2013**, 19, 14-26.
20. Xue, B.J., Luo, J., Zhang, F., Fang, Z. "Biodiesel production from soybean and *Jatropha* oils by magnetic CaFe_2O_4 - $\text{Ca}_2\text{Fe}_2\text{O}_5$ -based catalyst" *Energy*. **2014**, 68, 584-591.
21. Meher, L.C., Sagar, D., Naik, S.N. "Technical aspects of biodiesel production by tranesterification - a review" **2006**, 10, 248-268.
22. Meyers, M., Chen, P., Lopez, M.I., Seki, Y., Lin Y.M.A; "Biological materials: A materials science approach" *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, **2011**, 4, 626 – 657.
23. Roschat, W., Kacha, M., Yoosuk, B., Sudyoasuk, T., Promarak, V. "Biodiesel production based on heterogeneous process catalyzed by solid waste coral fragment" *Fuel*. **2012**, 98, 194-202.
24. Zhang, W.B. "Review on analysis of biodiesel with infrared spectroscopy" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2012**, 16, 6048-6058.
25. Mohadesi, M.R.R., Moradi, G.R. "Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst" *Fuel*. **2013**, 109, 534-541.
26. Kawashima, A., Matsubara, K., Honda, K. "Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production" *Bioresource Technology*. **2009**, 100, 696-700.
27. Ngamcharussrivichai, C., Nunthasanti, P., Tanachai, S., Bunyakiat, K. "Biodiesel production through transesterification over natural calciums" *Fuel Processing Technology*. **2010**, 91, 1409-1415.

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

28. Hu, S., Wang, Y., Han, H. "Utilization of waste freshwater mussel shell as an economic catalyst for biodiesel production" *Biomass and Bioenergy*. **2011**, 35, 3627-3635.
29. Suryaputra, W., Winata, I., Indraswati, N., Ismadji, S. "Waste capiz (*Amusium cristatum*) shell as a new heterogeneous catalyst for biodiesel production" *Renewable Energy*. **2013**, 50, 795-799.
30. Cho, Y. B., Seo, G., Chang, D. R. "Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxide catalysts prepared from various precursors" *Fuel Processing Technology*. 2009, 90, 1252-1258.
31. Tang, Y., Meng, M., Zhang, J., Lu, Y. "Efficient preparation of biodiesel from rapeseed oil over modified CaO" *Applied Energy*. **2011**, 88, 2735-2739.
32. Official methods and recommended practices of the American oil chemists' society, 4th edn., edited by D. Firestone, American oil chemists' society, Champaign, 1989, Ca 5a-40.
33. Tariq, M., Ali, S., Ahmad, F., Ahmad, M., Zafar, M. "Identification, FT-IR, NMR (^1H and ^{13}C) and GC/MS studies of fatty acid methyl esters in biodiesel from rocket seed oil" *Fuel Processing Technology*. **2011**, 92, 336-341.
34. Wan, T., Yu, P., Wang, S., Luo, Y. "Application of Sodium Aluminate As a Heterogeneous Base Catalyst for Biodiesel Production from Soybean Oil" *Energy & Fuel*. **2009**, 23, 1089-1092.
35. Margaretha, Y.Y., Prastyo, H.S., Ayucitra, A., Ismadji, S. "Calcium oxide from *Pomacea* sp. shell as a catalyst for biodiesel production" *International Journal of Energy and Environmental Engineering*. **2012**, 3, 1-9.
36. Alonso, D.M., Vila, F., Mariscal, R., Ojeda, M., Granados, M.L., Santamaria-González, J. "Relevance of the physicochemical properties of CaO catalysts for the methanolysis of triglycerides to obtain biodiesel" *Catalysis Today*. 2010, 158, 114-120.
37. Huang, W., Tang, S., Zhao, H., Tian, S. "Activation of commercial CaO for biodiesel production from rapeseed oil using a novel deep eutectic solvent" *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2013, 52, 11943-11947.
38. Shama, Y.C., Singh, B., Korstad, J. "Application of an efficient nonconventional heterogeneous catalyst for biodiesel synthesis from *Pongamia pinnata* oil" *Energy Fuels*. **2010**, 24, 3223-3231.
39. Madhuvilakku, R., Mariappan, R., Jeyapal, S., Sundar, S., Piraman, S. "Transesterification of palm oil catalyzed by fresh water bivalve mollusk (*Margaritifera falcata*) shell as heterogeneous catalyst" *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2013**, 52, 17407-17413.

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

40. Yacob, A.R., Noordin, N.P., Sulaiman, N.F., Mustajab, M.K.A.A. "Single step transesterification of palm oil using prepared calcium oxide" *Journal of Materials Science and Engineering A*. **2011**, 1, 1004-1009.
41. Mar, W.W., Somsook, E. "Methanolysis of soybean oil over KCl/CaO solid base catalyst for biodiesel production" *ScienceAsia*. **2012**, 90-94.
42. Vujicic, D.J., Comic, D., Zarubica, A., Micic, R., Boskovic, G., "Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst" *Fuel*. **2010**, 89, 2054-2061.
43. Nair, P., Singh, Upadhyay, S.N., Sharma, Y.C., "Synthesis of biodiesel from low FFA waste frying oil using calcium oxide derived from *Meretrix meretrix* as a heterogeneous catalyst" *Journal of Cleaner Production*. **2012**, 30, 82-90.
44. Choudhury, H.A., Chakma, S., Moholkar, V.S. "Mechanistic insight into sonochemical biodiesel synthesis using heterogeneous base catalyst" *Ultrasonics Sonochemistry*. 2014, 21, 169-181.
45. Alba-Rubio, A.C., Castillo, M.L.A., Albuquerque, M.C.G., Mariscal, R., Cavalcante Jr., C.L., Granados, M.L., "A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst" *Fuel*. **2012**, 95, 464-470.
46. Lin, C.C., Hsiao, M.C. "Effects of catalyst amount, reaction temperature and methanol/oil molar ratio on conversion rate of soybean Oil assisted by ultrasonic mixing and closed microwave irradiation" *International Journal of Engineering Inventions*. **2012**, 1, 40-48.
47. Atadashi, I.M., Aroua, M.K., Aziz, A.R.A., Sulaiman, N.M.N. "The effects of water on biodiesel production and refining technologies: A review" *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012, 16 , 3456-3470.
48. Agrawal, S., Singh, B., Sharma, C.Y. "Exoskeleton of a mollusk (*Pila globosa*) as a heterogeneous catalyst for synthesis of biodiesel using used frying oil" *Industrial & Engineering Chemistry Research*. **2012**, 51, 11875-11880.
49. Nakatani, N., Takamori, H., Takeda, K., Sakugawa, H. "Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst" *Bioresource Technology*. **2009**, 100, 1510-1513.
50. Granados, M.L., Poves, M.D.Z., Alonso, D.M., Mariscal, R., Galisteo, F.C., Moreno-Tost, R., Santamaría, J., Fierro, J.L.G. "Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide" *Applied Catalysis B: Environmental*. **2007**, 73, 317-326.
51. Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Piao, X. "Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst" *Fuel*. **2008**, 87, 216-221.
52. Tang, Y., Xu, J., Zhanga, J., Lu, Y. "Biodiesel production from vegetable oil by using modified CaO as solid basic catalysts" *Journal of Cleaner Production*. 2013, 42, 198-203.

โครงการวิจัย นวัตกรรมการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คุณภาพสูงสำหรับการผลิตไบโอดีเซลและสกัดแยกกลีเซอรอลจากไบโอดีเซลด้วยชั้นโครงสร้างแคลเซียมคาร์บอเนต/แคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนสูงแปรรูปจากเปลือกหอยแมลงภู่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมอาหารทะเล

53. Verziu, M., Coman, S.M., Richards, R., Parvulescu, V.I. “Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts” *Catalysis Today*. **2011**, 167, 64-70.
54. Choudhury, H.A., Malani, R.S., Moholkar, V.S. “Acid catalyzed biodiesel synthesis from Jatropha oil: Mechanistic aspects of ultrasonic intensification” *Chemical Engineering Journal*. **2013**, 231, 262-272.
55. Berrios, M., Skelton, R.L. “Comparison of purification methods for biodiesel” *Chemical Engineering Journal*. **2008**, 144, 459-465.
56. Sánchez-Cantú, M., Pérez-Díaz, L.M., Pala-Rosas, I., Cadena-Torres, E., Juárez-Amador, L., Rubio-Rosas, E., Rodríguez-Acosta, M., Valente, S.J. “Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and methanol” *Fuel*. **2013**, 110, 54-62.
57. Boro, J., Konwar, L.J., Deka, D. “Transesterification of non edible feedstock with lithium incorporated egg shell derived CaO for biodiesel production” *Fuel Processing Technology*. **2014**, 122, 72-78.
58. Basumatary, S., Deka, D.C. “Identification of fatty acid methyl esters in biodiesel from *Pithecellobium monadelphum* seed oil” *Der Chemica Sinica*. **2012**, 3, 1384-1393.