



อภิธานนาการ
รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากกากปูนขาวสำหรับการผลิตไบโอดีเซล

Synthesis of calcium oxide catalyst from lime mud for biodiesel
 production



ผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปิยนันท์ บุญพยัคฆ์ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

ดร.โชคชัย ยาทองไชย คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

สำนักหอสมุด มหาวิทยาลัยนเรศวร	
วันลงทะเบียน.....	3 ม.ค. 2565
เลขทะเบียน.....	10 49399
เลขเรียกหนังสือ.....	

สนับสนุนโดย

งบประมาณรายได้คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

ปีงบประมาณ 2562

จ TP
 359
 0246
 12616
 2562

Executive summary

งานวิจัยนี้เป็นนำเสนอการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซล มีวัตถุประสงค์ในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และปรับปรุงประสิทธิภาพโดยการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบวัสดุผสม CaO-SiO_2 จากผลการทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-SiO_2 ถูกสังเคราะห์โดยวิธีไม่ซับซ้อนโดยการตกตะกอนทางเคมีด้วยการระเหยด้วยความร้อน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยควอตซ์และสารประกอบแคลเซียมอะซิเตต หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $950\text{ }^\circ\text{C}$ ตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายประกอบด้วย ควอตซ์ แคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งสามารถทำให้อัตราการเกิดไบโอดีเซลสูงถึงร้อยละ 94 อย่างไรก็ตาม พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาค่อยๆ ลดลงในการใช้งานสามครั้งแรก และลดลงอย่างมากหลังการใช้งานครั้งที่สี่ การใช้กากปูนขาวและกากดินขาวเป็นสารตั้งต้นในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา จะสามารถลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลและลดงบประมาณจากการกำจัดกากปูนขาวจากอุตสาหกรรมผลิตกระดาษในประเทศไทยตบโจทย์การพัฒนาเศรษฐกิจแบบองค์รวม (BCG model)

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้ได้นำเสนอการสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-SiO_2 โดยใช้กากปูนขาวและกากดินขาวเป็นสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกสังเคราะห์โดยวิธีการตกตะกอนทางเคมี ซึ่งจะทำให้เกิดการตกตะกอนของแคลเซียมอะซิเตต ไฮเดรตบนอนุภาคของกากดินขาว แล้วผ่านการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นทำการหาลักษณะเฉพาะโดยใช้เทคนิค XRD FTIR SEM BET และ TGA ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มีองค์ประกอบด้วยควอตซ์ แคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ โดยสัดส่วนขึ้นอยู่กับอัตราส่วน CaO:SiO_2 ratio ร้อยละการเกิดไบโอดีเซลสูงถึงร้อยละ 94 อย่างไรก็ตามพบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงตามจำนวนครั้งที่ใช้งาน

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.ปยุพันธ์ บุญพยัคฆ์

ดร.โชคชัย ยาทองไชย

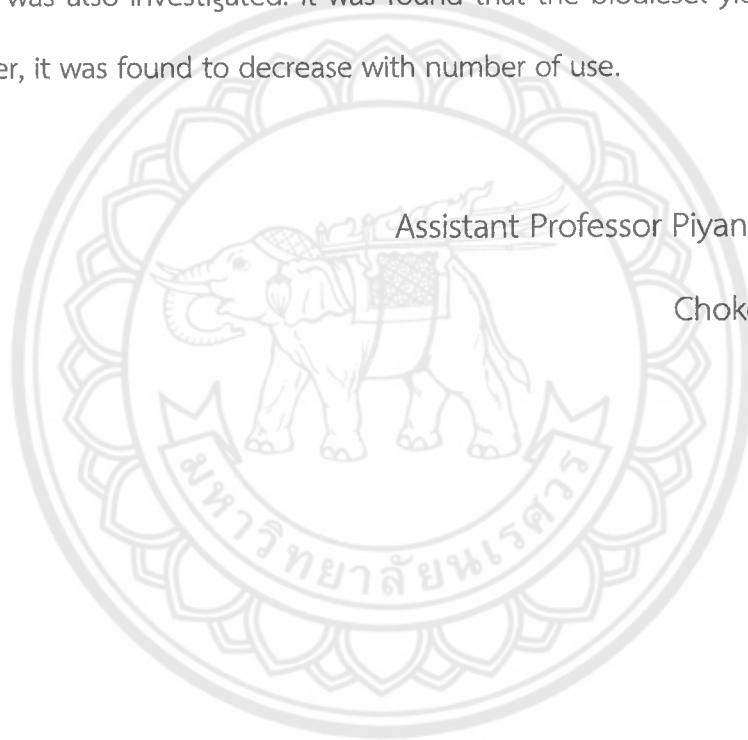


Abstract

In the present work, synthesis of CaO-SiO₂ catalysts using industrial wastes including lime mud and kaolin residue was proposed. The CaO-SiO₂ catalysts were synthesized through a simple precipitation causing deposition of calcium acetate hydrate on particles of kaolin residue, followed by calcination at 950 °C. The obtained catalysts were characterized by XRD, FTIR, SEM, BET analysis and TGA. The catalysts consisted of quartz, CaO and Ca(OH)₂ composition of which depended on CaO:SiO₂ ratio. The catalytic activity was also investigated. It was found that the biodiesel yield reached up to 94%. However, it was found to decrease with number of use.

Assistant Professor Piyanan Boonphayak, Ph.D

Chokchai Yatongchai, Ph.D



สารบัญ

	หน้า
Executive Summary	ก
บทคัดย่อภาษาไทย	ข
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	
สารบัญรูป	
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
1.3 เกณฑ์ชี้วัดผลงาน (Output)	2
1.4 เกณฑ์ชี้วัดผลสำเร็จ (Outcome)	2
1.5 สถานที่ในการดำเนินการวิจัย	2
บทที่ 2 หลักการ และทฤษฎีเบื้องต้น	3
2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย	3
2.1.1 กากปูนขาว	3
2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์	3
2.2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	
3.1 สารเคมีและอุปกรณ์	9
3.2 วิธีการทดลอง	10
3.2.1 การเตรียมสารตั้งต้น	10
3.2.2 การเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation)	10
3.2.3 การหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา	11
3.2.4 การศึกษากระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา	12

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2.5 การหาร้อยละการเกิดไบโอดีเซล (% Yield Biodiesel)	13
	หน้า
บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปรายผล	
4.1 ผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสารตั้งต้น	14
4.1.1 กากปูนขาวและกากดินขาวลำปาง	14
4.1.2 การหาลักษณะเฉพาะของกากดินขาวลำปาง	15
4.2 การหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการตกตะกอนทางเคมี	16
4.3 การหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเผาแคลไซน์	21
4.4 คุณสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	
บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	29
เอกสารอ้างอิง	30
ภาคผนวก ก	34
ภาคผนวก ข	45

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 3.1 แสดงอัตราส่วนของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา	13
ตารางที่ 4.1 แถบซึ่งเกิดจากสันของหมู่ฟังก์ชั้นที่พบในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการตกตะกอนทางเคมี	19
ตารางที่ 4.2 ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการตกตะกอนทางเคมี	21



สารบัญรูป

	หน้า	
รูปที่ 2.2	แผนภาพกลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน	4
รูปที่ 2.1	แผนภาพกลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันสเตอริโอฟิเคชัน	5
รูปที่ 4.1	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของกากปูนขาวก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิระหว่าง 900-1200 องศาเซลเซียส	15
รูปที่ 4.2	ภาพ SEM image (a) และรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (b) ของกากดินขาวหลังการบดย่อย	16
รูปที่ 4.3	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการตกตะกอนทางเคมีโดยใช้ (a) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0.5$ (b) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1$ และ (c) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2$	17
รูปที่ 4.4	รูปแบบ FTIR spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการตกตะกอนทางเคมี (a) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0.5$ (b) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1$ และ (c) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2$	18
รูปที่ 4.5	การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการตกตะกอนทางเคมี	20
รูปที่ 4.6	ภาพ SEM images ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเผาแคลไซน์ (a) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0.5$ (b) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1$ catalyst และ (c) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2$	22
รูปที่ 4.7	พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเผาแคลไซน์และอัตราส่วน $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ ratio	23
รูปที่ 4.8	รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเผาแคลไซน์ที่ 950 °C เวลา 1 ชั่วโมง (a) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0.5$ (b) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1$ และ (c) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2$	24
รูปที่ 4.9	กราฟ FTIR spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเผาแคลไซน์ที่ 950 °C เวลา 1 ชั่วโมง (a) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0.5$ (b) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1$ และ (c) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2$	26
รูปที่ 4.10	อิทธิพลของอัตราส่วน $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ ratio ต่อการเกิด FAME	27
รูปที่ 4.11	ร้อยละการเกิดไบโอดีเซลในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{CaO}-\text{SiO}_2$ สังเคราะห์	28

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมา และความสำคัญของปัญหา

ไบโอดีเซลคือน้ำมันจากพืชหรือสัตว์ซึ่งผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่าทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification) ที่ซึ่งไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์และมีสารประกอบต่างเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ไบโอดีเซลมีคุณสมบัติเหมือนน้ำมันดีเซล ทำให้สามารถใช้ทดแทนน้ำมันดีเซลซึ่งในแต่ละปีประเทศไทยเราต้องนำเข้าคิดเป็นมูลค่ามหาศาล การใช้ไบโอดีเซลจึงจะทำให้ความมั่นคงทางพลังงานของชาติเพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าไบโอดีเซลมีออกซิเจนเป็นองค์ประกอบอยู่ประมาณร้อยละ 10 ทำให้การเผาไหม้ภายในเครื่องยนต์สมบูรณ์ ดังนั้นการใช้ไบโอดีเซลภายในประเทศนอกจากจะสามารถลดการนำเข้าน้ำมันดิบจากต่างประเทศแล้ว ยังสามารถลดปริมาณมลพิษในอากาศได้อีกด้วย

ในการผลิตไบโอดีเซลนั้น ปัจจัยที่สำคัญอย่างมากปัจจัยหนึ่งคือตัวเร่งปฏิกิริยา (catalyst) ซึ่งจะไปเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยา transesterification ในกลุ่มของโลหะออกไซด์ที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกใช้อย่างแพร่หลายที่สุด เนื่องจากมีประสิทธิภาพในการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นเอสเทอร์สูง ยิ่งไปกว่านั้นคือแคลเซียมออกไซด์สามารถนำกลับมาใช้ซ้ำได้ แคลเซียมออกไซด์สามารถสังเคราะห์ได้จากแหล่งธรรมชาติ เช่น จากหินปูน แร่โดโลไมต์ และจากวัสดุเหลือทิ้ง เช่น จากเปลือกไข่ชนิดต่างๆ[1] เปลือกหอย[2] กระดุกสัตว์[3]และโดยเฉพาะอย่างยิ่งจากกากปูนขาว[4]

อุตสาหกรรมการผลิตกระดาษในประเทศไทยทำให้เกิดกากปูนขาวจำนวนมากว่า 100,000 ตันต่อปี สามารถทำให้เกิดปัญหาใหญ่ทางสิ่งแวดล้อม ได้แก่ ปัญหาพื้นที่ในการกำจัด การสะสมของเสียและปัญหาสิ่งแวดล้อมเป็นพิษ ซึ่งนำไปสู่งบประมาณในการกำจัดสูงเนื่องจากโดยธรรมชาติแล้วกากปูนขาวมีความเป็นด่างสูง[5] กากปูนขาวเป็นกากเหลือทิ้งจากกระบวนการนำสารเคมีกลับคืนของการต้มเยื่อกระดาษ[6] มีองค์ประกอบที่สำคัญคือแคลเซียมคาร์บอเนต[7] ซึ่งเป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตปูนซีเมนต์ การผลิตเซรามิกและอุตสาหกรรมวัสดุก่อสร้าง[8, 9] แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 840 องศาเซลเซียส จะเกิดการแตกตัวไปเป็นแคลเซียมออกไซด์ (CaO)[10] แคลเซียม

ออกไซด์จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ (Heterogeneous catalyst) สำหรับกระบวนการ transesterification ในการผลิตไบโอดีเซล ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์คือมีประสิทธิภาพที่เหมาะสมสำหรับการผลิตไบโอดีเซลระดับอุตสาหกรรม[11] สามารถทนต่อสภาพความเป็นกรดและความชื้น สามารถแยกเอาตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซลได้ง่ายและยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ซ้ำได้[12] อย่างไรก็ตาม ปัญหาอย่างหนึ่งของแคลเซียมออกไซด์ที่ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ มีประสิทธิภาพลดลงเมื่อใช้ซ้ำ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะ (1) สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากกากปุนขาวและ (2) เพิ่มประสิทธิภาพความเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้กากดินขาวร่วมในการสังเคราะห์

การใช้กากปุนขาวและกากดินขาวเป็นสารตั้งต้นในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา จะสามารถลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลและลดงบประมาณจากการกำจัดกากปุนขาวจากอุตสาหกรรมการผลิตกระดาษในประเทศไทย

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากกากปุนขาวสำหรับปฏิกิริยา Transesterification ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.3 เกณฑ์ชี้วัดผลงาน (Output)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากกากปุนขาวสำหรับปฏิกิริยา Transesterification ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล

1.4 เกณฑ์ชี้วัดผลสำเร็จ (Outcome)

ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากกากปุนขาวสำหรับปฏิกิริยา Transesterification สามารถใช้เร่งปฏิกิริยาในกระบวนการ

1.5 สถานที่ในการดำเนินการวิจัย

1.5.1 อาคารปฏิบัติการวิศวกรรมอุตสาหกรรม มหาวิทยาลัยนเรศวร

1.5.2 คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยแม่โจ้

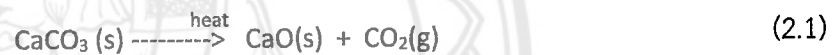
บทที่ 2

หลักการ และทฤษฎีเบื้องต้น

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้องกับงานวิจัย

2.1.1 กากปูนขาว

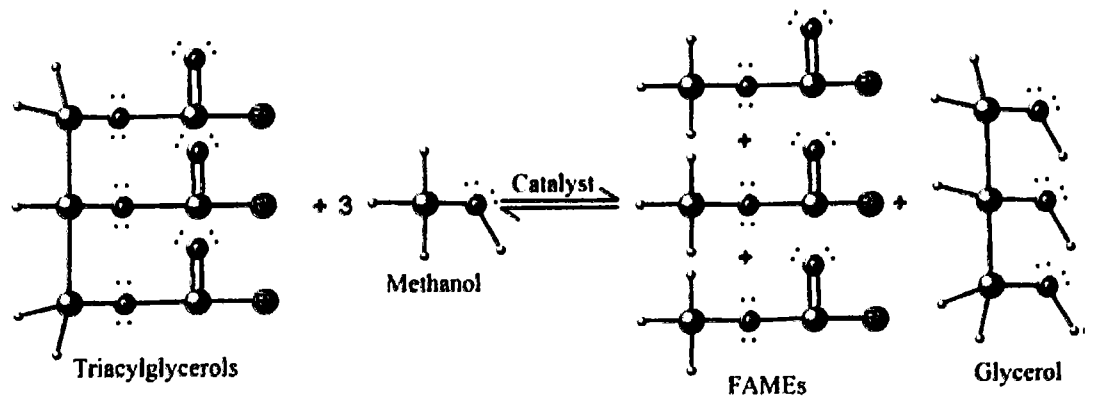
กากปูนขาวเป็นของเสียที่ได้จากโรงงานผลิตกระดาษ มีปริมาณมากที่สุดคิดเป็น ร้อยละ 84.46 ของปริมาณกากของเสียทั้งหมดและมากกว่ากากของเสียจากแหล่งที่มาอื่นๆ โดยกากปูนขาว (Lime Mud) เป็นของเหลือใช้จากกระบวนการนำสารเคมีกลับคืน (Chemical Recovery) ซึ่งนำปูนขาว (CaO) มาผสมกับโซเดียมคาร์บอเนต (NaCO₃) ทำให้ได้โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO₃) หรือกากปูนขาว แคลเซียมคาร์บอเนตสามารถแตกตัวไปเป็นแคลเซียมออกไซด์ เมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 840 องศาเซลเซียส[10] ตามสมการที่ 2.1



กากปูนขาวจึงเป็นแหล่งที่สำคัญของแคลเซียมออกไซด์ ทำให้มีการนำกากดินขาวไปใช้ประโยชน์หลายด้านด้วยกัน เช่น ใช้เป็นส่วนผสมในวัสดุก่อสร้าง[9] ปรับสภาพความเป็นกรดในดิน[5] วัตถุประสงค์ในการผลิตซีเมนต์[7] วัตถุประสงค์ในการผลิตเซรามิก[8] ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล[4] เป็นต้น

2.1.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์

แคลเซียมออกไซด์จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดวิวิธพันธุ์ซึ่งถูกใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ไบโอดีเซลได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันพืชหรือสัตว์ซึ่งมีไตรกลีเซอไรด์เป็นองค์ประกอบกับแอลกอฮอล์ ปฏิกิริยานี้จะทำให้เกิดไบโอดีเซลหรือเอสเทอร์และกรีเซอร์ออลดังแสดงในรูปที่ 2.1



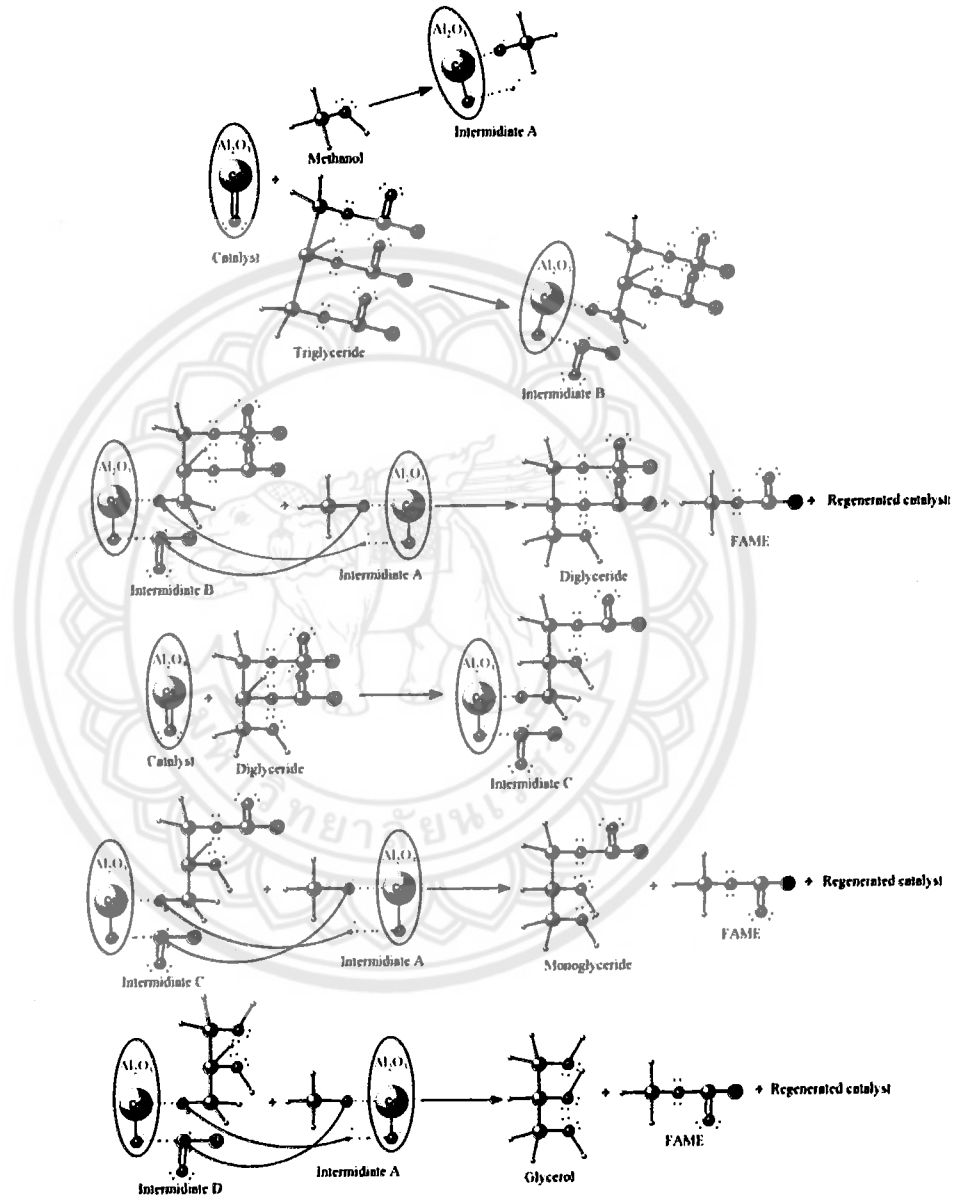
รูปที่ 2.1 แสดงการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันที่มีแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา[13]

จากรูปที่ 2.1 เอสเทอร์หรือไบโอดีเซลเกิดจากการทำลายหมู่ carbonyl group ของไตรกลีเซอรอลด้วยแอลกอฮอล์ การทำลายพันธะต่างๆนี้จะทำให้เกิดเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAMEs, fatty acid methyl esters) และกรีเซอรอล บทบาทของตัวเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันมาจากออกซิเจนซึ่งเป็นไอออนลบที่อยู่บนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์ ประจุลบบนผิวของอนุภาคแคลเซียมออกไซด์จะดึงโปรตอนจากสารประกอบอินทรีย์เกิดการทำลายพันธะขึ้น

นอกจากการใช้งานเดี่ยวๆแล้ว แคลเซียมออกไซด์ยังถูกใช้ในรูปวัสดุผสม โดยเป็นองค์ประกอบหลักร่วมกับสารประกอบออกไซด์ชนิดอื่นเช่น อลูมินา (Al_2O_3) การสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างอลูมินาและแคลเซียมออกไซด์จะทำให้แคลเซียมออกไซด์มีความเสถียรขึ้น สามารถใช้งานได้หลายครั้ง กลไกในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถอธิบายได้ในรูปที่ 2 ซึ่งมี 6 ขั้นตอนดังนี้

1. เกิดสารประกอบที่ไม่เสถียรพร้อมกัน 2 ชนิดคือ A กับ B โดยที่ A เกิดจากการยึดเหนี่ยวโปรตอนของแอลกอฮอล์กับไอออนลบของแคลเซียมออกไซด์และ B จากการยึดเหนี่ยวโปรตอนของไตรกรีเซอไรด์กับไอออนลบของแคลเซียมออกไซด์
2. สารประกอบ A กับ B ทำปฏิกิริยากันเกิดเป็นไตรกรีเซอไรด์ เอสเทอร์กรดไขมันและตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่
3. ไตรกรีเซอไรด์จากข้อ 2 จะทำปฏิกิริยากับไอออนลบของแคลเซียมออกไซด์เกิดเป็นสารประกอบ C

4. สารประกอบ C ทำปฏิกิริยากับ A เกิดเป็นโมโนกรีเซอไรด์ เอสเทอร์กรดไขมันและตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่
5. โมโนกรีเซอไรด์จากข้อ 4 จะทำปฏิกิริยากับไอออนลบของแคลเซียมออกไซด์เกิดเป็นสารประกอบ D
6. สารประกอบ D ทำปฏิกิริยากับ A ได้เอสเทอร์กรดไขมัน กรีเซอรอลและตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่



รูปที่ 2.2 แผนภาพกลไกการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน[14]

2.2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ออกไซด์ของธาตุหมู่ที่ 2 มีสมบัติที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากมีตำแหน่งเบส (basic sites) ที่เกิดจากคู่อิออนของ M^{2+} และ O^{2-} บนพื้นผิว ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของสารประกอบในกลุ่มนี้เรียงตามลำดับคือ $BaO > SrO > CaO$ [15] แบริยมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดแต่พบการปนเปื้อนในไบโอดีเซลที่มากเกินไป [16] ในขณะที่สตรอนเทียมออกไซด์จะถูกละลายเข้าไปในส่วนผสมจนหมดในระหว่างการผลิตปฏิกิริยา จึงไม่เหมาะที่จะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีได้ ดังนั้นแคลเซียมออกไซด์จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้กันโดยทั่วไปในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล มีราคาถูก การละลายในแอลกอฮอล์ต่ำ สังเคราะห์ได้ง่าย ไร้รอยละการเกิดเอสเทอร์สูง มีความเป็นพิษต่ำและสามารถพบได้ทั่วไปตามแหล่งธรรมชาติหรือจากของเสียอุตสาหกรรม แคลเซียมออกไซด์จากวัสดุเหลือทิ้งได้แก่ จากเปลือกไข่ [1, 17, 18] จากเปลือกหอย [2, 19, 20] จากเศษกระดูก [3] และจากกากปูนขาว [4, 21]

การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์สามารถทำได้หลายวิธี ได้แก่ การแตกตัวทางความร้อน [22] วิธีไฮโดรเทอร์มอล [23] วิธีไฮเดรชันและดีไฮเดรชัน [24] วิธีการแตกตัวทางความร้อนสามารถสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดในช่วงนาโนเมตรและสามารถขึ้นรูปแบบขึ้น วิธีไฮเดรชันและดีไฮเดรชันสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ขนาดนาโนเมตรและมีรอยละการเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 98 ขณะที่วิธีไฮโดรเทอร์มอลสามารถควบคุมขนาดและรูปร่างของแคลเซียมออกไซด์ได้

คุณสมบัติเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์ขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น อุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ การปรับสภาพและขนาดและรูปร่างของแคลเซียมออกไซด์

อิทธิพลของอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ต่อสมบัติของแคลเซียมออกไซด์

จากการศึกษาเกี่ยวกับการเผาแคลไซน์ที่ผ่านมาพบว่า ยังไม่มีข้อสรุปที่ชัดเจนว่าอุณหภูมิที่ดีที่สุดคือเท่าใด อย่างไรก็ตาม Granados และคณะพบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่ถูกเผาแคลไซน์ที่ 700 องศาเซลเซียส มีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุด [25] ในขณะที่ Veljkovic และคณะพบว่าอุณหภูมิแคลไซน์ที่ดีที่สุดคือ 550 องศาเซลเซียส [26] ส่วน Micic และคณะสรุปว่าสมบัติการเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียม

ออกไซด์ค่อนข้างซับซ้อนและขึ้นอยู่กับปัจจัยอื่นๆ ด้วยเช่น ความเป็นผลึกและโครงสร้างรูพรุนของแคลเซียมออกไซด์ โดยพวกเขาพบว่าอุณหภูมิในการเผาแคลไซน์ที่ดีที่สุดคือ 800 องศาเซลเซียส[27]

อิทธิพลของการปรับสภาพผิวต่อสมบัติของแคลเซียมออกไซด์

การปรับสภาพผิวของแคลเซียมออกไซด์มีอิทธิพลอย่างมากต่อการเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่ถูกปรับสภาพด้วยเมธานอลเป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที มีอัตราการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ไปเป็นเอสเทอร์อยู่ที่ร้อยละ 90 ในขณะที่แคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการปรับสภาพมีอัตราการเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์อยู่ที่ร้อยละ 5[28] การปรับสภาพด้วยเอทานอลจะทำให้เกิดแคลเซียมเมธอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$) ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้นและเกิดเป็นแคลเซียมไตรเอทอริกออกไซด์ซึ่งจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักต่อไป[28] แคลเซียมออกไซด์ยังสามารถปรับสภาพด้วยสารละลายแอมโมเนียมคาร์บอเนตแล้วเผาแคลไซน์ที่ 800 องศาเซลเซียส[29] และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้มีอัตราการเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์ที่ร้อยละ 93 นอกจากนี้ การเติมปริมาณน้ำเพียงเล็กน้อยในตัวเร่งแคลเซียมออกไซด์ทำให้อัตราการเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 95[30]

อิทธิพลของขนาดและรูปร่างของอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ต่อสมบัติของแคลเซียมออกไซด์

จากการศึกษาพบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดอนุภาคในช่วงนาโนเมตรเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีประสิทธิภาพสูงในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน เนื่องจากอนุภาคที่มีขนาดเล็กจะมีพื้นผิวในการทำปฏิกิริยาสูง[31] จากการเปรียบเทียบระหว่างแคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดในช่วงนาโนเมตรกับแคลเซียมออกไซด์ที่ขึ้นรูปเป็นชิ้น พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาขนาดนาโนเมตรมีอัตราการเปลี่ยนเป็นเอสเทอร์สูงกว่า[22] รูปร่างของอนุภาคแคลเซียมออกไซด์ก็มีผลต่อสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยพบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่มีรูปร่างคล้ายดอกไม้จะมีไอออนของ O^{2-} ที่ผิวโดยเฉพาะในทิศทางเดียวกับการโตของผลึก[23]

จากการทบทวนวรรณกรรมที่กล่าวมาข้างต้น จะเห็นได้ว่าแคลเซียมออกไซด์มีประสิทธิภาพสำหรับการผลิตไบโอดีเซล อย่างไรก็ตาม ปัญหาของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์คือ เกิดการละลายที่ผิวทำให้ประสิทธิภาพเสื่อมลงอย่างมากหลังจากการใช้งาน[21, 32-34] การเสื่อมสภาพเกิดขึ้นเนื่องจากเมื่อแคลเซียมออกไซด์สัมผัสกับอากาศหรือความชื้น พื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์จะดูดซับโมเลกุลของน้ำและคาร์ไดออกไซด์ทำให้คุณสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง[34] ยิ่งไปกว่านั้นคือพื้นที่

ผิวบางส่วนของแคลเซียมออกไซด์ละลายไประหว่างการทำปฏิกิริยาทำให้การนำกลับมาใช้ซ้ำทำได้น้อย [35] ดังนั้นจึงได้มีงานวิจัยต่อมาที่พยายามปรับปรุงเสถียรภาพของแคลเซียมออกไซด์ โดยการสังเคราะห์ ตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปแบบวัสดุผสมกับสารประกอบออกไซด์ชนิดอื่น โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบ ซิลิกอนไดออกไซด์หรือซิลิกา (SiO_2) [21, 36] ในปี 2015 Chen และคณะ [37] ได้ทำการศึกษา ความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์โดยมีตัวรองรับเป็นซิลิกา ซึ่งได้จากเปลือก ไข่ที่นำมาสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไบโอมิเมติกส์ซิลิฟิเคชัน (Biomimetic silicification) จากผลการ ทดลองพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างแคลเซียมออกไซด์และซิลิกามีความสามารถในการผลิตไบโอ ดีเซลได้น้อยกว่าแคลเซียมออกไซด์เดี่ยวๆ อย่างไรก็ตาม กลับพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาผสมระหว่างแคลเซียม ออกไซด์และซิลิกาสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ในจำนวนครั้งที่มากกว่าโดยที่ประสิทธิภาพเปลี่ยนแปลงไป เพียงเล็กน้อย

จากเอกสารงานวิจัยที่ได้กล่าวมาข้างต้นจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่รองรับด้วย ซิลิกามีประสิทธิภาพสูงในการเปลี่ยนน้ำมันพืชไปเป็นไบโอดีเซลและมีความเสถียร สามารถนำกลับมาใช้ ใหม่ได้หลายครั้ง ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์และ แคลเซียมออกไซด์ที่รองรับด้วยซิลิกา ซึ่งซิลิกาได้จากกากดินขาว ขณะที่แคลเซียมออกไซด์ได้จากกากปูน ขาว นอกจากจะเพิ่มมูลค่าให้กับขยะอุตสาหกรรมที่มีเป็นจำนวนมากแล้ว ยังเป็นการลดปัญหา สิ่งแวดล้อมได้อีกด้วย

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในบทนี้ได้กล่าวถึงวัตถุดิบและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง ขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบการทดสอบสมบัติทางกลและทางเคมีของวัตถุดิบ รวมถึงทดสอบสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เราสังเคราะห์ขึ้นมาโดยการนำไปทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเมทานอล

3.1 สารเคมีและอุปกรณ์

3.1.1 วัตถุดิบและสารเคมี

วัตถุดิบและสารเคมี	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
กากดินขาวลำปาง	ห้างหุ้นส่วนจำกัดอภิโชค	ประเทศไทย
กากปูนขาวจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ	ปัญญาพลเปเปอร์ อินดัสตรี จำกัด	ประเทศไทย
กรดอะซิติก (CH_3COOH)	RCI Labscan	ประเทศไทย
เมทานอล (CH_3OH)	J.T.Baker Analyzed	ประเทศสหรัฐอเมริกา
น้ำมันปาล์มโอเลอินจากเนื้อปาล์มผ่านกรรมวิธี	มรกต อินดัสตรีส์ จำกัด (มหาชน)	ประเทศไทย

3.1.2 เครื่องมือและอุปกรณ์

วัตถุดิบและสารเคมี	บริษัทผู้ผลิต	ประเทศ
เตาอบลมร้อน	BINDER ED Series	ประเทศเยอรมัน
เตาเผาไฟฟ้าอุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส	Sintering ED Series	ประเทศไทย
เครื่องเขย้าสาร	Marienfeld	ประเทศเยอรมัน
เครื่องกวนสาร(Hotplate Stirrer)	เมริทเทค จำกัด	ประเทศเยอรมัน

3.2 วิธีการทดลอง

3.2.1 การเตรียมสารตั้งต้น

กากดินขาว

กากดินขาวสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นที่ใช้ในการสังเคราะห์ซิลิกาได้ เนื่องจากในกากดินขาวลำปางมีองค์ประกอบทางเคมี คือ ซิลิกาและมีปริมาณสูงถึงร้อยละ 95 โดยนำกากดินขาวมาบดเป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำไปร่อนผ่านตะแกรง 325 mesh (45 nm) และจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

กากปูนขาว

โดยปกติแล้วการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ (CaO) จะได้จากการเผาวัสดุใดๆ ที่มีส่วนผสมของหินปูน (แคลเซียมคาร์บอเนต, CaCO_3) เป็นองค์ประกอบหลัก งานวิจัยนี้เราจึงเลือกกากปูนขาวที่เป็นของเหลือจากโรงงานผลิตกระดาษ นำมาบดจนได้เป็นผงละเอียด จากนั้นนำไปเผาแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง และนำไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส

3.2.2 การเคลือบฝังแบบเปียก (wet impregnation)

เตรียมสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)_2)

นำแคลเซียมออกไซด์มาแบ่งเป็นจำนวน 3 ส่วน คือ 5 10 และ 20 กรัม จากนั้นนำทั้ง 3 ส่วนมาผสมกับน้ำ DI 100 ml โดยค่อยๆ เติมกรดอะซิติกลงไป เพื่อช่วยให้แคลเซียมออกไซด์ละลายทั้งหมดจนได้เป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน

เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

นำกากดินขาวที่เตรียมไว้ 3 ส่วน ส่วนละ 10 กรัม มาผสมกับสารละลายแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่เตรียมไว้ทั้ง 3 ตัวอย่าง ด้วยเครื่องกวนสารที่ 80 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 4-6 ชั่วโมง จนน้ำละลายหายไปจนหมด จากนั้นจึงนำตัวอย่างที่ได้ทั้ง 3 ตัวอย่างไปอบทิ้งไว้ข้ามคืน แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 950 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง

3.2.3 การหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

หลังจากที่ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแล้วจึงนำสารที่ได้มาทำการหาลักษณะเฉพาะโดยเริ่มจากการตรวจสอบโครงสร้าง องค์ประกอบทางเคมี และพื้นที่ผิวจำเพาะ ด้วยการใช้เทคนิคต่างๆ ดังรายละเอียดต่อไปนี้

1. การตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราด (SEM) ร่วมกับเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS)

ตรวจสอบโครงสร้างจุลภาคโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราด ยี่ห้อ Tecnai G2 20 S-Twin สหรัฐอเมริกา ข้อมูลที่ได้จากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบสองกราดสามารถแสดงให้เห็นลักษณะพื้นผิวของวัสดุ ขนาด และ รูปร่างของอนุภาคผง ที่กำลังขยาย 2000-5000 เท่า โดยจะนำไปศึกษาต่อเพื่อหาลักษณะประกอบธาตุด้วยเทคนิคการวัดการกระจายพลังงานของรังสีเอกซ์ (EDS)

2. หาลักษณะประกอบของตัวอย่างด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์เรย์ (X-ray diffraction)

ศึกษาสารประกอบที่เกิดขึ้นและการเปลี่ยนแปลงเฟสของตัวเร่งปฏิกิริยาและวัสดุดิบโดยใช้เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer) ยี่ห้อ Panalytical รุ่น Expert มุมทดสอบรังสีเอกซ์ที่ 2θ : $20 - 70^\circ$ ความละเอียด $0.02^\circ/\text{step/s}$ รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ที่ได้ นำไปพลอตกราฟโดยใช้โปรแกรม Origin Pro Lab และวิเคราะห์องค์ประกอบโดยใช้ โปรแกรม X' pert High Score

3. การศึกษาสมบัติทางความร้อนของสารตั้งต้นและสารที่สังเคราะห์ได้

การศึกษาการเปลี่ยนแปลงสภาพของสารด้วยเครื่อง Simultaneous Thermal Analysis (TGA-DSC) ยี่ห้อ Mettler-Toledo รุ่น TGA-DSC II เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์ความเสถียรของวัสดุเมื่อได้รับความร้อนโดยการวัดน้ำหนักของวัสดุที่เปลี่ยนแปลงในแต่ละช่วงอุณหภูมิด้วยเครื่องซึ่งที่มีความไวสูงซึ่งในการวิเคราะห์ในครั้งนี้ให้อุณหภูมิในการวิเคราะห์ตั้งแต่ 100-1100 องศาเซลเซียส อัตราการให้ความร้อนที่ 10 องศาต่อนาที

4. การหาพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา

การศึกษาหาพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยเครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุนด้วยเครื่อง Surface area and porosity analyzer (BET) ยี่ห้อ Micromeritics รุ่น TriStar II 3020 เป็นเทคนิคการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว (Surface area) ของสารที่ต้องการวิเคราะห์ โดยอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้น ที่ผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจนใน ซึ่งในการวิเคราะห์ในครั้งนี้จะอยู่ช่วง 17-3,000 อังสตรอม (Å) และกำหนดให้ทำการวัดที่ความดันย่อย P/P₀ เท่ากับ 0.200449510

3.2.4 การศึกษากระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนที่ 1 เตรียมส่วนผสมที่จะใช้ในการทดลอง โดยเริ่มจากการอุ่นน้ำมันปาล์ม เมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3-4 ชั่วโมง

ขั้นตอนที่ 2 นำเมทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุ่นไว้แล้วมาผสมกันในเครื่องเขย่าสารเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นจึงนำน้ำมันปาล์มที่อุ่นไว้มาผสมกับเมทานอลที่ผสมอยู่กับตัวเร่งปฏิกิริยาและทำการเขย่าต่ออีก 3 ชั่วโมง โดยควบคุมอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 65 องศาเซลเซียส

ขั้นตอนที่ 3 เมื่อทำการเขย่าเสร็จแล้ว ตั้งสารตัวอย่างทิ้งไว้จนตัวเร่งปฏิกิริยาตกตะกอนและเกิดการแยกชั้นระหว่างกลีเซอรอลและไบโอดีเซล

ขั้นตอนที่ 4 ทำการแยกส่วนที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตัวอย่าง ในส่วนนี้จะได้สารตัวอย่างที่เป็นกลีเซอรอลและไบโอดีเซลที่ผสมกันอยู่

ขั้นตอนที่ 5 ทำการล้างสารตัวอย่างด้วยน้ำอุ่นเพื่อล้างกลีเซอรอลและสิ่งเจือปนออกจากไบโอดีเซล โดยทำการล้างซ้ำๆจนน้ำที่แยกชั้นระหว่างไบโอดีเซลมีสีใส จากนั้นนำไบโอดีเซล ที่ได้บดทิ้งไว้ข้ามคืนเพื่อไล่ น้ำที่แทรกอยู่ออกจนหมด เก็บตัวอย่างผลิตภัณฑ์ที่ได้เพื่อนำไปหาร้อยละของการเปลี่ยนแปลงไปเป็นน้ำมันไบโอดีเซล ซึ่งกระบวนการศึกษาความสามารถในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานี้จะกำหนดอัตราส่วนของน้ำมันปาล์ม เมทานอลและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาดังตารางที่ 2 ดังนี้

ตารางที่ 2 แสดงอัตราส่วนของน้ำมันปาล์มต่อเมทานอลและปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา	อัตราส่วนน้ำมัน : เมทานอล	ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (wt%)
SiO ₂ :CaO= 0.5	1:9	10
SiO ₂ :CaO= 1	1:9	10
SiO ₂ :CaO= 2	1:9	10

3.2.5 การหาค่าร้อยละการเกิดไบโอดีเซล (% Yield Biodiesel)

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้เครื่องนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (NMR) หรือเรียกสั้นๆว่า “เทคนิคโปรตอนเอ็นเอ็มอาร์ (¹H-NMR)” ยี่ห้อ Bruker NEO™ 500 MHz NMR เป็นเทคนิคเกี่ยวกับการวัดระดับพลังงานที่แตกต่างกันของนิวเคลียสที่อยู่ภายใต้อิทธิพลของสนามแม่เหล็ก ใช้ในการศึกษาวิเคราะห์เกี่ยวกับโครงสร้างทางเคมี เช่น การสังเคราะห์ทางเคมีและตรวจสอบปฏิกิริยาเคมี ซึ่งในการวิเคราะห์ในครั้งนี้ต้องการทราบค่าเคมีเคิลซิฟของสารตัวอย่าง โดยการหาค่าร้อยละการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นเมทิลเอสเทอร์ สามารถคำนวณได้จากพื้นที่ใต้กราฟของโปรตอนตรงหมู่เมทิลีน (2.3 ppm) และหมู่เมทอกซี (3.67 ppm) ดังสมการ

$$C = \frac{2A_{Me}}{3A_{CH_2}} \times 100$$

สมการที่ 4 การหาค่าร้อยละของการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์เป็นเมทิลเอสเทอร์

โดยค่า C คือ ค่าร้อยละของเมทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น

A_{Me} คือ พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากพื้นที่ใต้พีคโปรตอนตรงหมู่เมทอกซี

A_{CH₂} คือ พื้นที่ใต้กราฟที่ได้จากพื้นที่ใต้พีคโปรตอนตรงหมู่เมทิลีน

2 และ 3 คือจำนวนโปรตอนของหมู่เมทิลีนและหมู่เมทอกซีตามลำดับ

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผล

ในบทนี้จะนำเสนอรายละเอียดของผลการตรวจสอบหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เราสังเคราะห์ขึ้นและตรวจสอบหาร้อยละการเกิดไบโอดีเซลที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาพร้อมทั้งอภิปรายผล โดยเริ่มจากผลการตรวจสอบหาค่าประกอบทางเคมี ลักษณะสัณฐานโครงสร้างจุลภาค ซึ่งมีรายละเอียดแสดงไว้ดังนี้

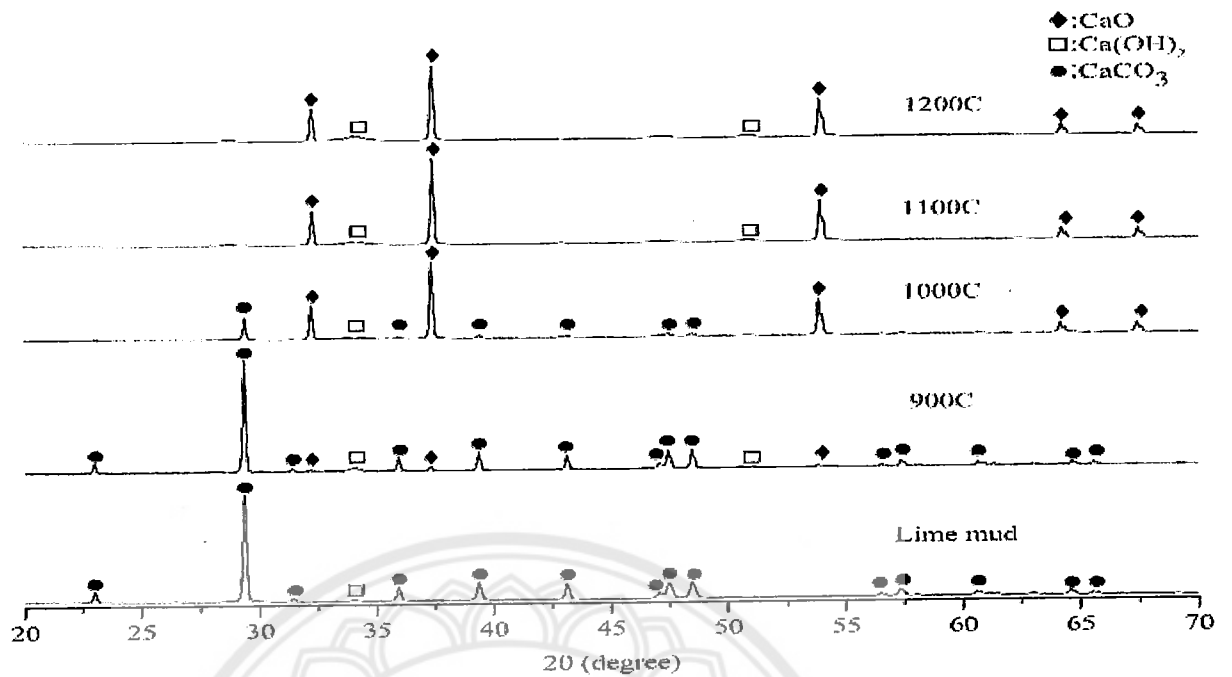
4.1 ผลการตรวจสอบลักษณะเฉพาะของสารตั้งต้น

4.1.1 กากปูนขาวและกากดินขาวลำปาง

ผลการตรวจสอบองค์ประกอบทางเคมีของกากปูนขาวที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆด้วย

รูปที่ 3 แสดงรูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่ได้จากการเตรียมกากปูนขาว โดยผลการตรวจสอบจะแสดงรูปแบบพีคที่ $2\theta = 20-70^\circ$ ตรงกับรูปแบบพีคหมายเลข pdf 02-0629 ซึ่งเป็นของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) แสดงให้เห็นว่าในกากปูนขาวประกอบไปด้วยแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นหลักและเมื่อทำการเผากากปูนขาวที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสจะเห็นว่านอกจากพีคของแคลเซียมคาร์บอเนตยังพบพีคที่ตำแหน่ง 35° 37.5° 58° 65° และ 67.5° ตรงกับรูปแบบพีคหมายเลข pdf 82-1690 ซึ่งเป็นของแคลเซียมออกไซด์ (CaO) โดยแคลเซียมออกไซด์เกิดจากการการแตกตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตดังสมการ 2.1

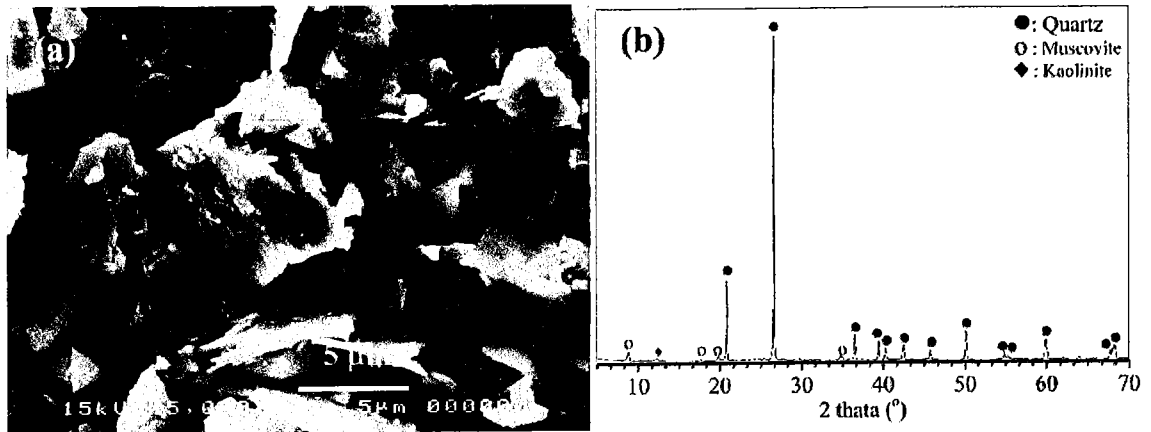
นอกจากนี้เมื่อทำการเผาที่อุณหภูมิที่สูงขึ้นตั้งแต่ 1000-1200 องศาเซลเซียส พบว่าแคลเซียมคาร์บอเนตเกิดการแตกตัวไปเป็นแคลเซียมออกไซด์มากขึ้น และเกิดการแตกตัวจนหมดที่อุณหภูมิสูงกว่า 1100 องศาเซลเซียส ดังนั้นในงานวิจัยนี้เราจะใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาที่ 1100 องศาเซลเซียส ในการทำการทดลองต่อไป



รูปที่ 4.1 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของกากปูนขาวก่อนและหลังเผาที่อุณหภูมิระหว่าง 900-1200 องศาเซลเซียส

4.1.2 การหาลักษณะเฉพาะของกากดินขาวลำปาง

กากดินขาวลำปางถูกบดย่อยในขวด HDPE ball mill เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ภาพ SEM ของกากดินขาวหลังบดถูกแสดงในรูปที่ 4.2a จะเห็นอนุภาคของกากดินขาวหลังบดมีรูปร่างที่ไม่แน่นอน มีขนาดเฉลี่ยประมาณ 5 ไมครอน ส่วนภาพรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงในรูปที่ 4.2b สังเกตได้ว่าพีคหลักที่เห็นมีรูปแบบใกล้เคียงกับรูปแบบมาตรฐานของ the ICDD standard pattern หมายเลข PDF 01-076-8320 ซึ่งให้เห็นว่ากากดินขาวมีองค์ประกอบหลักเป็นควอตซ์ (SiO_2) ส่วนพีครองเป็นของมีสโคไวท์ และเกาลินไนต์ ซึ่งตรงกับรูปแบบมาตรฐานหมายเลข PDF 58-0236 และ 06-0221 ตามลำดับ นอกจากนี้ การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะโดย BET analysis พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของกากดินขาวหลังบดมีค่า 4.64 ตารางเมตรต่อกรัม

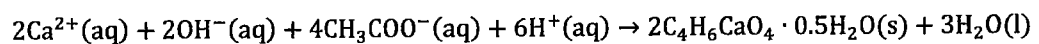


รูปที่ 4.2 ภาพ SEM image (a) และรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ (b) ของภาคดินขาวหลังการบดย่อย

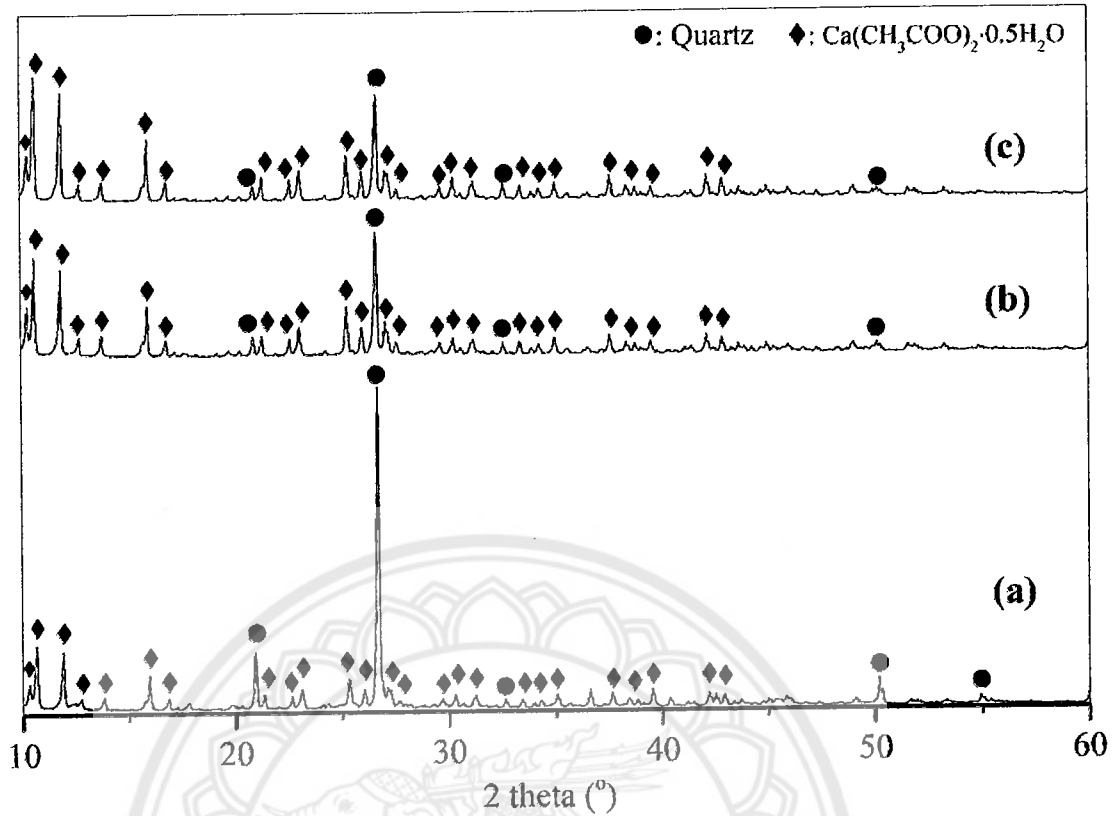
4.2 การหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการตกตะกอนทางเคมี

ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-SiO_2 ถูกสังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนทางเคมีซึ่งเป็นผลมาจากการระเหยทางความร้อนซึ่งรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ แสดงในรูปที่ 4.3 พบว่ามีสองแบบด้วยกับและตรงกับรูปแบบมาตรฐาน ICDD standard patterns หมายเลข PDF 01-076-8320 และ 019-01999 ซึ่งเป็นของควอตซ์ (SiO_2) และ แคลเซียมอะซิเตต เฮมิไฮเดรต ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) ตามลำดับ ผลการทดลองนี้สอดคล้องกับงานวิจัยของ Musumeci et al. ซึ่งสารประกอบแคลเซียมอะซิเตตถูกสังเคราะห์มาจาก CaCO_3 และสารละลายกรดอะซิติก [38] แคลเซียมอะซิเตตจัดว่าเป็นสารตั้งต้นที่มีประสิทธิภาพในการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูง[39]

สมการการเกิดแคลเซียมอะซิเตต ($\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$) สามารถเขียนได้ดังนี้



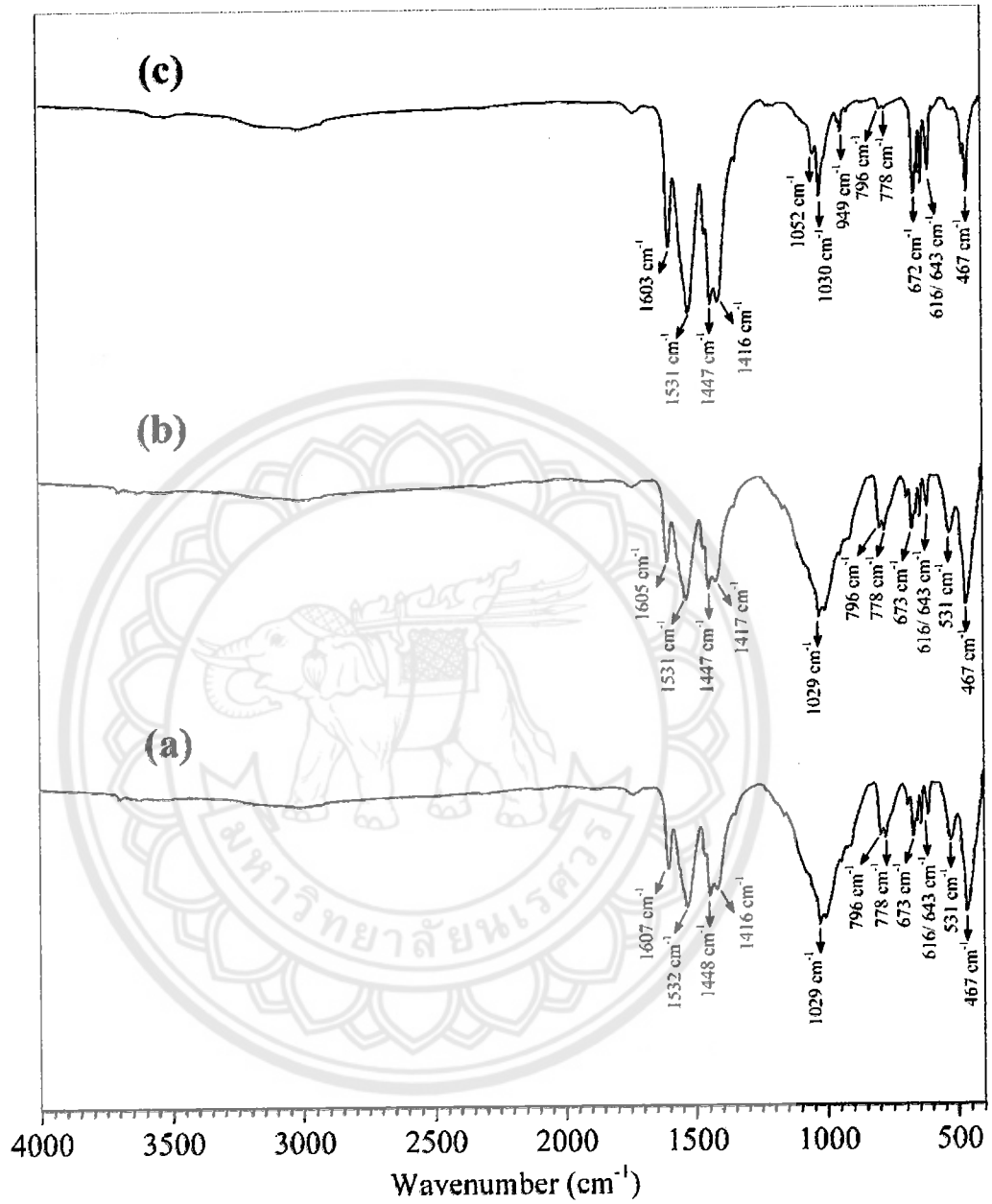
นอกจากนี้เราจะสังเกตได้ว่าพีคของ $\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ มีความเข้มมากขึ้น ซึ่งให้เห็นว่าปริมาณของ $\text{C}_4\text{H}_6\text{CaO}_4 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$ เพิ่มขึ้นตามอัตราส่วน $\text{CaO}:\text{SiO}_2$



รูปที่ 4.3 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการตกตะกอนทางเคมีโดยใช้ (a) CaO:SiO₂=0.5 (b) CaO:SiO₂=1 และ (c) CaO:SiO₂=2

รูปที่ 4.4 แสดงกราฟ FTIR ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-SiO₂ ซึ่งถูกสังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนทางเคมี พบว่าประกอบด้วยแถบเฉพาะของแคลเซียมอะซิเตต เฮมิไฮเดรตและควอตซ์ โดยรายละเอียดแสดงไว้ในตารางที่ 4.1 เราจะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยควอตซ์ซึ่งยืนยันด้วยการเกิดแถบที่ 467, 778, 796 และ 1029 cm⁻¹ [40] แถบที่ตำแหน่ง 467 cm⁻¹ มีลักษณะกว้างเกิดมาจากการสั่นแบบ asymmetric bending ของหมู่ฟังก์ชัน Si-O-Si [40, 41] การสั่นแบบ symmetric stretching ของ Si-O-Si เกิดที่ 778 และ 796 cm⁻¹, ขณะที่การสั่นแบบ asymmetric เกิดที่ 1029 cm⁻¹ [40] สำหรับแคลเซียมอะซิเตต จะพบการสั่นแบบ stretching mode ของ Ca-O ที่ 531 cm⁻¹ [36] ขณะที่การสั่นของหมู่ฟังก์ชัน O-C-O เกิดที่ 616 และ 643 cm⁻¹ [38] ส่วนที่พบพีกที่ 673 cm⁻¹ เกิดจากการสั่นแบบ symmetric twisting and rocking ของ O-C-O [38] พีกซึ่งเกิดที่ 1052 และ 1416 cm⁻¹ มาจากการสั่นแบบ antisymmetric bending ของ methyl (CH₃) [38]. ส่วนพีกเฉพาะที่ 1448 1532 และ 1607

แสดงถึงการสั่นแบบ symmetric stretching ของ C-O asymmetric stretching ของ C-O และ stretching mode ของ C=O ตามลำดับ [38]

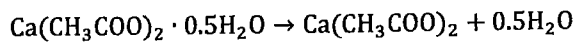


รูปที่ 4.4 รูปแบบ FTIR spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการตกตะกอนทางเคมี (a) CaO:SiO₂=0.5 (b) CaO:SiO₂=1 และ (c) CaO:SiO₂=2

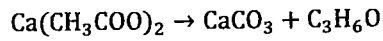
ตารางที่ 4.1 แถบซึ่งเกิดจากสั่นของหมู่ฟังก์ชันที่พบในโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการตกตะกอนทางเคมี

Observed vibrational frequencies (cm ⁻¹)	Corresponding assignment
467	Asymmetric bending of Si-O-Si
531	stretching of Ca-O
616	Out of plane stretching of O-C-O
643	Out of plane stretching of O-C-O
673	Symmetric twisting and rocking of O-C-O
778	Symmetric stretching of Si-O
796	Symmetric stretching of Si-O
1029	Asymmetric stretching of Si-O
1052	Out of plane stretching of CH ₃
1416	Antisymmetric bending of CH ₃
1448	Symmetric stretching of C-O
1532	Antisymmetric stretching of C-O
1607	Stretching of C=O

พฤติกรรมทางความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-SiO₂ ซึ่งถูกสังเคราะห์จากวิธีการตกตะกอนทางเคมีในด้านการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเปลี่ยนแปลงทางความร้อนแสดงในรูปที่ 4.5 พบว่าทุกตัวอย่างมีการสูญเสียน้ำหนักที่เห็นได้ชัดอยู่สามช่วง ได้แก่ ช่วง 160-230°C ช่วง 330-545°C และช่วง 600-765°C ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยการสังเคราะห์แคลเซียมอะซิเตตก่อนหน้านี้ [42] การแตกตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 160-230°C เกิดเนื่องมาจากปฏิกิริยาไฮเดรชันซึ่งนำไปสู่การเกิดการสูญเสียน้ำหนักคิดเป็นร้อยละ 4.8% การแตกตัวในขั้นตอนนี้จะเกิดตามปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



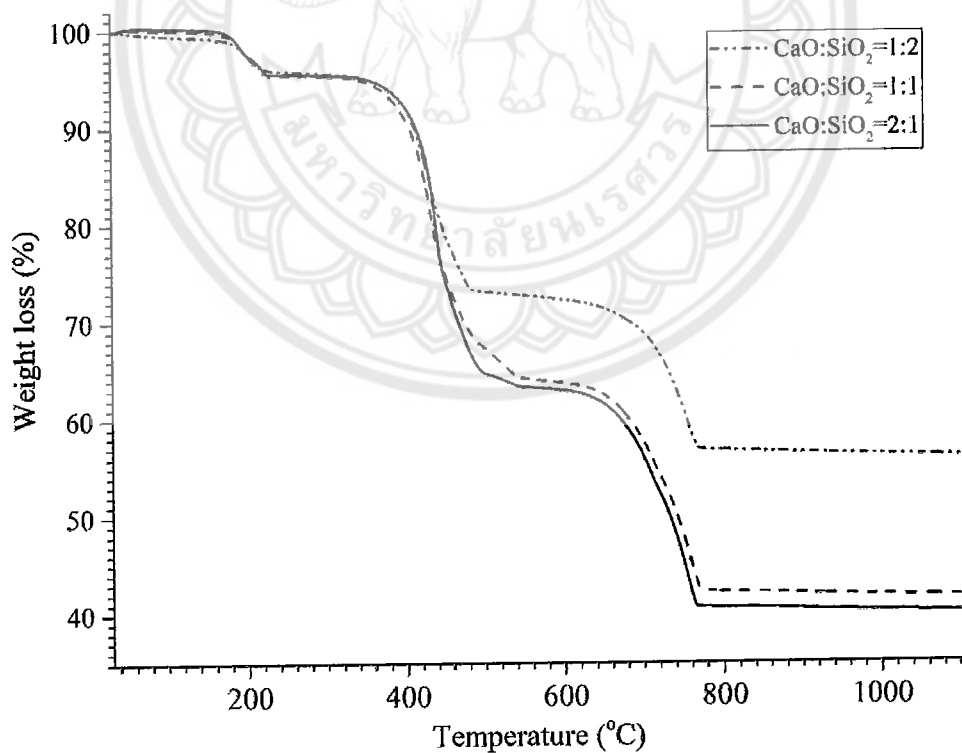
หลังจากนั้นเมื่อเพิ่มความร้อน สารตัวอย่างจะเกิดการแตกตัวอย่างต่อเนื่องได้สารผลิตภัณฑ์คือ แคลเซียมคาร์บอเนตและอะซิโตนที่อุณหภูมิระหว่าง 330-545°C ตามปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



ท้ายที่สุด แคลเซียมคาร์บอเนตจะเกิดการแตกตัวไปเป็นแคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิระหว่าง 600-765 °C ซึ่งปฏิกิริยาการแตกตัวเป็นไปตามสมการ



รายละเอียดการสูญเสียน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาถูกแสดงไว้ในตารางที่ 4.2 พบว่าการร้อยละการสูญเสียน้ำหนักจะเพิ่มขึ้นตามอัตราส่วน CaO:SiO₂ ratio



รูปที่ 4.5 การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการตกตะกอนทางเคมี

ตารางที่ 4.2 ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากความร้อนของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการตกตะกอนทางเคมี

Temperature (°C)	Weight loss (%)					
	CaO:SiO ₂ =0.5		CaO:SiO ₂ =1		CaO:SiO ₂ =2	
	Observed	Ideal	Observed	Ideal	Observed	Ideal
160-230	4.71	3.50	4.80	4.84	4.84	5.11
330-545	22.55	22.14	31.78	31.78	32.44	33.11
600-765	17.05	16.59	21.99	24.02	22.82	25.38

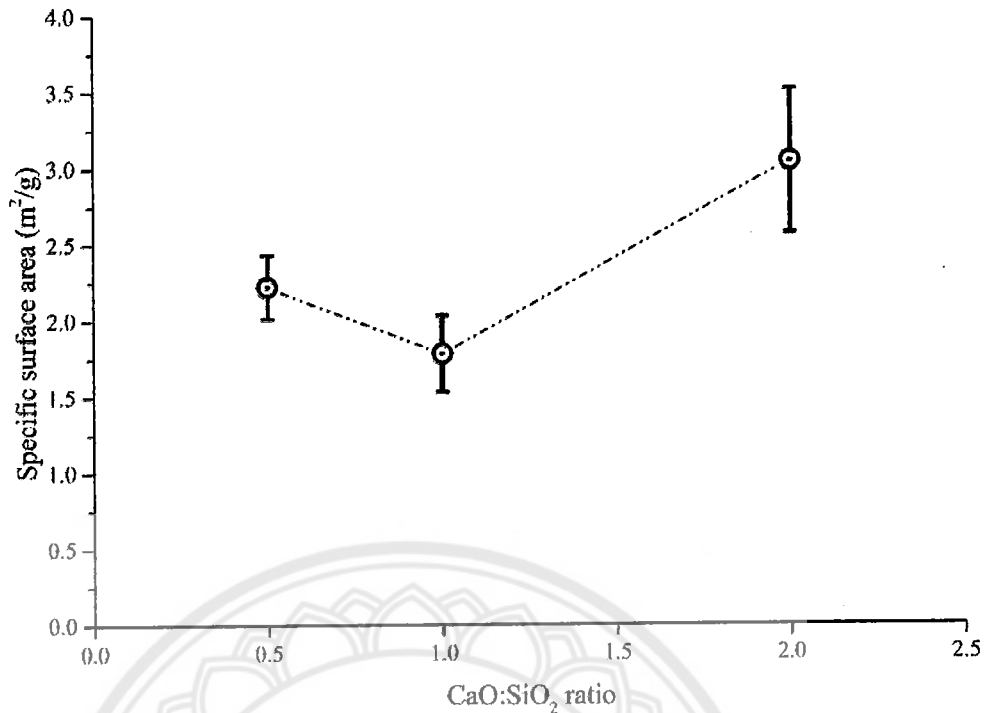
4.3 การหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเผาแคลไซน์

รูปที่ 4.6 แสดงภาพ SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการแคลไซน์ โดยรูป a และ b แสดงโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน CaO:SiO₂=0.5 และ 1 จะเห็นได้ว่ามีโครงสร้างที่แสดงถึงความแน่นตัวและที่ผิวมีลักษณะคล้ายผลึกแคลไซต์ซึ่งมีทิศทางการโตของผลึกที่แน่นอน อย่างไรก็ตาม กลับพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน CaO:SiO₂=2 ในรูป c นอกจากอนุภาคที่มีความแน่นตัวแล้ว เรายังพบกลุ่มของผลึกขนาดเล็กที่มีขนาดที่แตกต่างกัน กลุ่มของอนุภาคเล็กๆ เหล่านี้น่าจะเป็นผลึกของแคลเซียมออกไซด์ ซึ่งเป็นผลมาจากการแตกตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตหลังเผา อนุภาคเล็กๆ เหล่านี้จะส่งผลต่อพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งจะอภิปรายในหัวข้อต่อไป



รูปที่ 4.6 ภาพ SEM images ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเผาแคลไซน์ (a) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0.5$ $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1$ catalyst และ (c) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2$

รูปที่ 4.7 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะจากเทคนิค BET analysis ของตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งถูกสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้ พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0.5$ มีค่า 2.22 ตารางเมตรต่อกรัม และมีค่าลดลงไปที่ 1.78 ตารางเมตรต่อกรัมในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ เท่ากับ 1 อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวจำเพาะมีค่าเพิ่มขึ้นอีกครั้งโดยมีค่าสูงสุดที่ 3.04 ตารางเมตรต่อกรัม ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ ratio เท่ากับ 2 การลดลงของพื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจจะเป็นผลมาจากลักษณะที่มีความแน่นตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา ขณะที่การเพิ่มขึ้นของพื้นที่ผิวจำเพาะจนถึงค่าสูงสุดเกิดจากกลุ่มของผลึกขนาดเล็กที่พบในรูปที่ 4.5 พื้นที่ผิวจำเพาะจัดเป็นปัจจัยที่มีความสำคัญอย่างมากต่อสมบัติในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา[31]



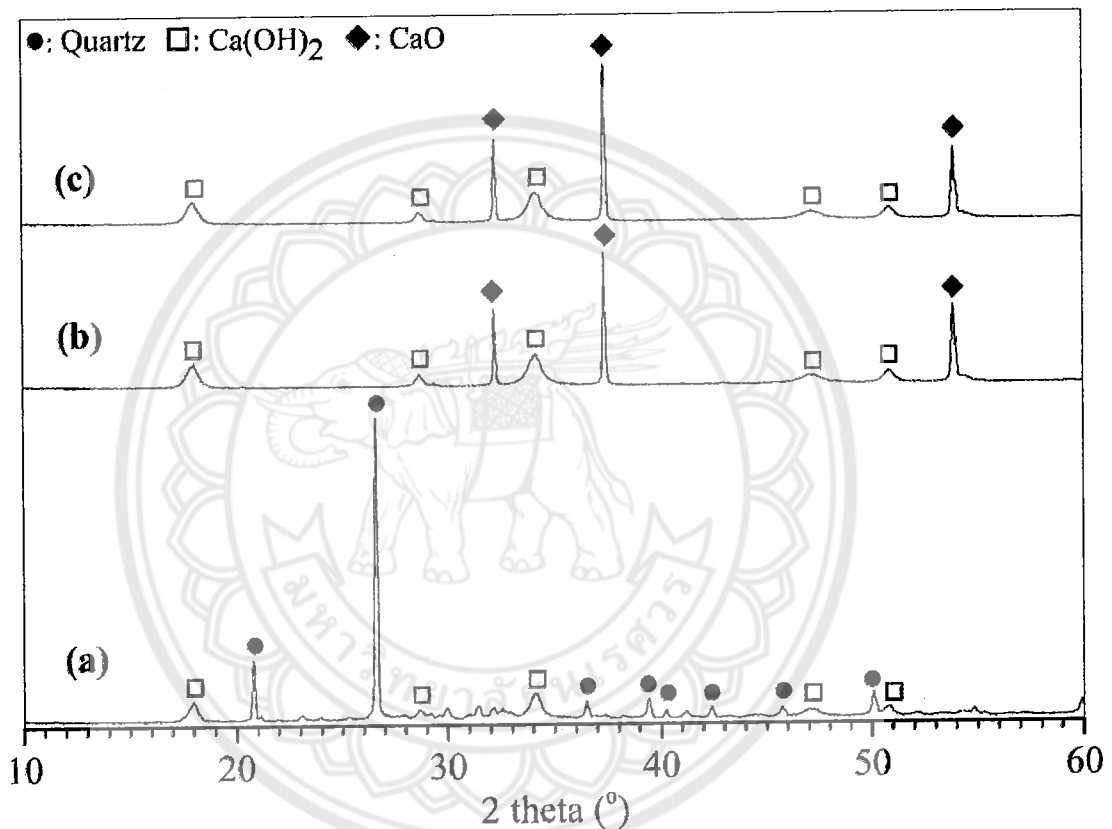
รูปที่ 4.7 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเผาแคลไซน์และอัตราส่วน CaO:SiO₂ ratio

รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเผาแคลไซน์แสดงในรูปที่ 4.8 ในตัวอย่างที่มีอัตราส่วน CaO:SiO₂=0.5 พบว่ามีรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ 2 แบบ แบบที่ 1 ซึ่งมีความเข้มสูงที่สุด มีรูปแบบตรงกับมาตรฐาน the ICDD standard pattern หมายเลข PDF 96-901-01494 แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยานี้มีควอตซ์เป็นองค์ประกอบหลัก ส่วนรูปแบบที่สองตรงกับ the ICDD pattern หมายเลข PDF 96-702-0139 ซึ่งเป็นของ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)₂) แคลเซียมไฮดรอกไซด์เกิดจากการดูดซับความชื้นในอากาศของพื้นผิวแคลเซียมออกไซด์[43]

สำหรับตัวอย่างที่มีอัตราส่วน CaO:SiO₂=1 และ 2 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ตรงกับ แคลเซียมออกไซด์ (PDF 96-900-6713) และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ นอกจากนี้ยังพบว่า พิกซึ่งเป็นของควอตซ์ได้หายไป ซึ่งให้เห็นว่าอนุภาคของควอตซ์ถูกปกคลุมไปด้วยสารประกอบแคลเซียมทั้งหมด

นอกจากนี้ พบว่าความเข้มของพิกซึ่งเป็นของ Ca(OH)₂ และ CaO มีค่าสูงขึ้น ซึ่งให้เห็นถึงการเพิ่มขึ้นของปริมาณ CaO content ซึ่งจะเกิดขึ้นพร้อมกับการเกิด Ca(OH)₂ Furthermore ยิ่งไปกว่านั้น

คือไม่พบสารประกอบอื่นเพิ่ม ซึ่งแตกต่างจากงานวิจัยที่ผ่านมา[21, 36] ที่ซึ่งสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO/SiO_2 และพบว่ามีสารประกอบใหม่เช่น Ca_2SiO_4 และ CaSiO_3 ร่วมด้วย การเกิดสารประกอบเหล่านี้เป็นผลมาจากปฏิกิริยา solid state reaction between ระหว่าง CaO และ SiO_2 การที่เราไม่พบสารประกอบแคลเซียมซิลิเกตในงานวิจัยนี้อาจเนื่องมาจากความเฉื่อยต่อปฏิกิริยาของควอตซ์ซึ่งมีความเป็นผลึกสูง



รูปที่ 4.8 รูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเผาแคลไซน์ที่ $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ เวลา 1 ชั่วโมง (a) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0.5$ (b) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1$ และ (c) $\text{CaO}:\text{SiO}_2=2$

รูปที่ 4.9 แสดงการวิเคราะห์ด้วย FTIR analysis ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการแคลไซน์ สারণตารางที่ 4 แสดงแถบความถี่ซึ่งสอดคล้องกับฟังก์ชันที่พบบนตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มจากตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0.5$ จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาประกอบด้วยควอตซ์ ซึ่งยืนยันโดยการพบแถบ

2 TP
359
ป.261ร
2562

- 3 มี.ค. 2565

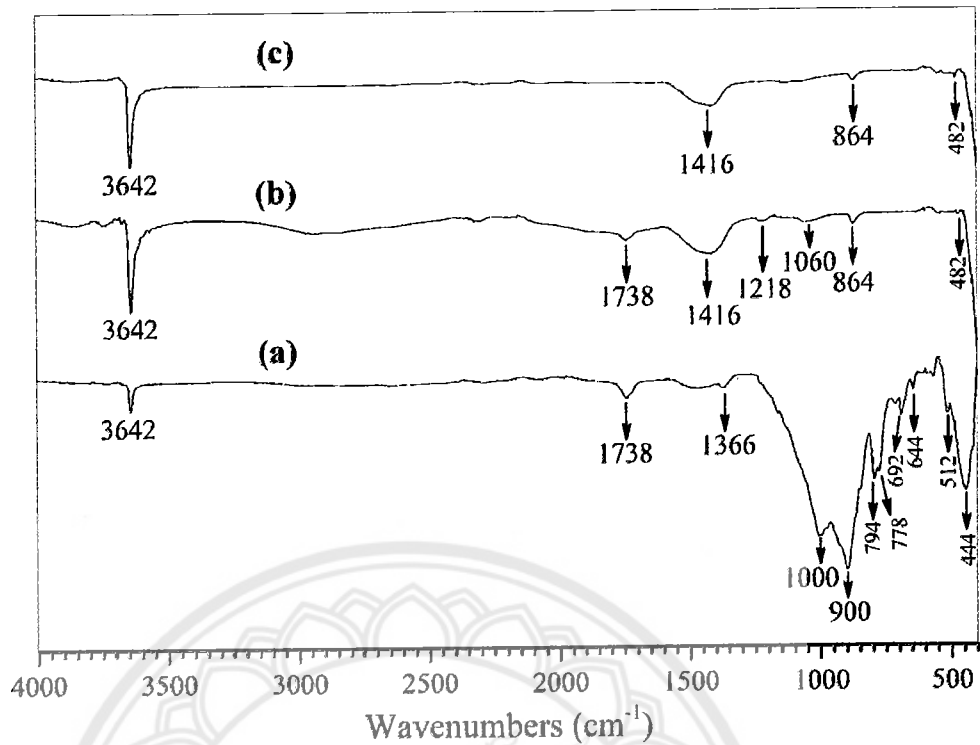
1049279



ความถี่ที่ 444, 512, 692, 778 และ 794 cm^{-1} [40] ที่แถบความถี่ 444 cm^{-1} มาจากการ asymmetric bending ของ Si-O ขณะที่แถบที่พบที่ 512 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบ bending vibration ของ Si-O-Al การสั่นแบบ Symmetric bending ของ Si-O ทำให้เกิดแถบที่ความถี่ประมาณ 692 cm^{-1} นอกจากนี้ พบการสั่นแบบ symmetric stretching ของ Si-O ที่ 778 and 794 cm^{-1} การพบแถบที่ at 644 cm^{-1} มาจากการสั่นแบบ out of plane stretching ของ C-O [38] การสั่นแบบ asymmetric bending ของ C-O พบที่ 900 cm^{-1} แสดงว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีแคลไซต์เป็นองค์ประกอบ [44] แถบการสั่นที่ 994 เป็นของหมู่ฟังก์ชัน Si-O-Ca[21] แสดงว่าอาจจะเกิดปฏิกิริยาระหว่าง CaO และ SiO_2 ระดับหนึ่ง แถบที่พบที่ 1366, 1738 และ 3642 cm^{-1} เกิดจากการสั่นแบบ stretching ของ C=H และ O-H แสดงถึง Ca(OH)_2 ซึ่งเป็นมาจากการดูดซับความชื้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์[21]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน CaO: SiO_2 ratio=1 และ 2 มีรูปแบบ FTIR ที่คล้ายกัน คือปรากฏ แถบเนื่องจากการสั่นของหมู่ฟังก์ชันที่ 480, 872, 1416 และ 3642 cm^{-1} แถบที่พบที่ 480 cm^{-1} มาจากการสั่นแบบ asymmetric bending ของ Si-O-Si แสดงถึงการมีควอตซ์เป็นองค์ประกอบ[40] แถบที่ 872 และ 1416 cm^{-1} เป็นของการสั่นแบบ stretching modes ของหมู่ฟังก์ชัน C-O of CO_3^{2-} [45] ซึ่งให้เห็นถึงการดูดซับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในอากาศบนพื้นผิวของแคลเซียมออกไซด์

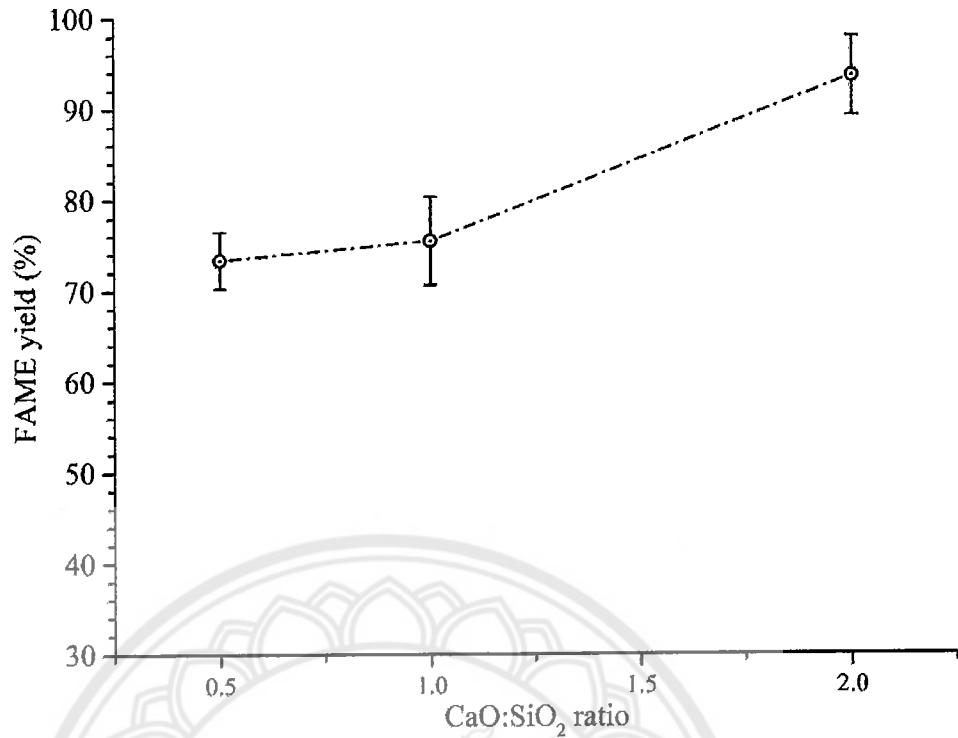
นอกจากนี้ ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่มี CaO: SiO_2 =1 พบแถบความถี่ที่ 1060 และ 1218 cm^{-1} ซึ่งเกิดจากการสั่นแบบ stretching ของ C-O [45, 46]



รูปที่ 4.9 กราฟ FTIR spectra ของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังการเผาแคลไซน์ที่ 950 °C เวลา 1 ชั่วโมง (a) CaO:SiO₂ = 0.5 (b) CaO:SiO₂ = 1 และ (c) CaO:SiO₂ = 2

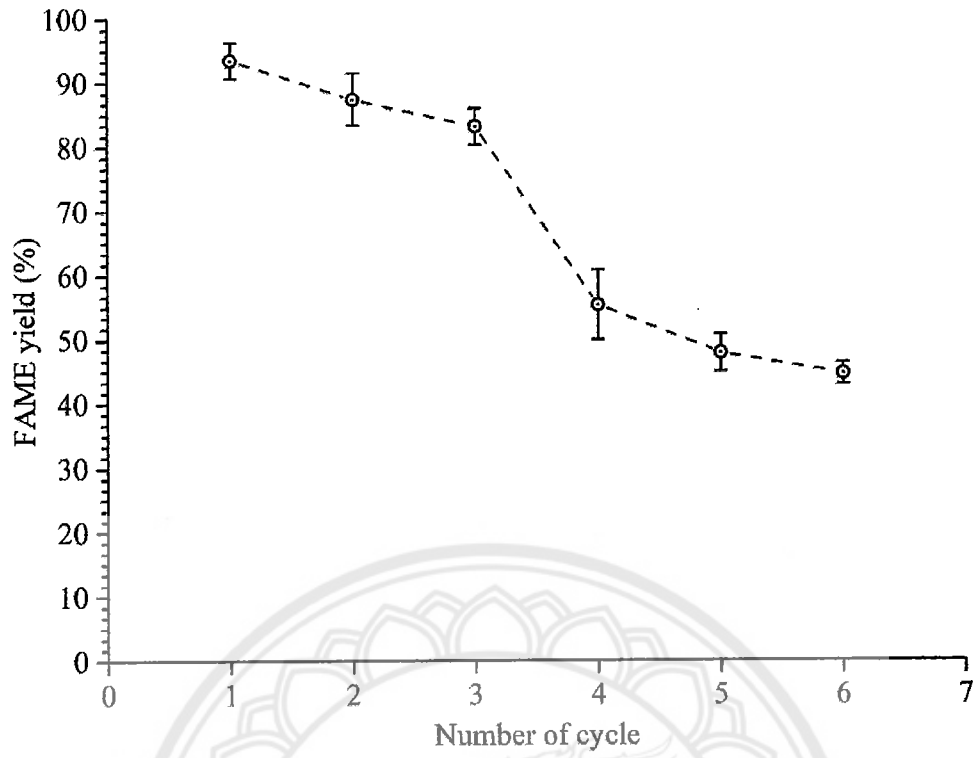
4.4 คุณสมบัติการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.10 แสดงร้อยละการเกิดไบโอดีเซลกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน CaO:SiO₂ ratio ต่างๆ จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน CaO:SiO₂=0.5 ทำให้เกิดไบโอดีเซลเฉลี่ยที่ร้อยละ 74 นอกจากนี้จะสังเกตได้ว่าร้อยละการเกิดไบโอดีเซลไม่ได้เพิ่มขึ้นอย่างมีนัยสำคัญเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน CaO:SiO₂ ratio= 1 แสดงให้เห็นว่า พื้นผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยามีบทบาทสำคัญในงานวิจัยนี้ อย่างไรก็ตาม เมื่อเราใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน CaO:SiO₂ = 2 พบว่ามีร้อยละการเกิดไบโอดีเซลถึงร้อยละ 94



รูปที่ 4.10 อิทธิพลของอัตราส่วน CaO:SiO₂ ratio ต่อการเกิด FAME

งานวิจัยนี้ได้เลือกตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วน CaO:SiO₂=2 มาศึกษาการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่เนื่องจากให้ร้อยละการเกิดไบโอดีเซลสูงสุด ในการศึกษาการนำกลับมาใช้ใหม่ ตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกแยกออกมา ล้างทำความสะอาดแล้วทำการเผาที่อุณหภูมิ 800°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.11 ร้อยละการเกิดไบโอดีเซลในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาครั้งแรกเท่ากับ 94 และพบว่ามีค่าลดลงอย่างสม่ำเสมอไปที่ร้อยละ 84 หลังการใช้ไปแล้ว 3 ครั้ง และพบว่าร้อยละการเกิดไบโอดีเซลลดลงอย่างรวดเร็วที่ร้อยละ 56 หลังการใช้ครั้งที่ 5 และลดต่อเนื่องไปที่ร้อยละ 45 หลังการใช้ครั้งที่ 6 การลดลงของประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเกิดจากการละลายของแคลเซียมซึ่งเป็นผลมาจากการหลุดออกมาของมาของ Ca²⁺ หลังการเกิดอย่างมากของ Ca(OH)₂[21, 47].



รูปที่ 4.11 ร้อยละการเกิดไบโอดีเซลในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยา

CaO-SiO₂ สังกะเราะห์

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-SiO_2 ถูกสังเคราะห์โดยวิธีไม่ซับซ้อนโดยการตกตะกอนทางเคมีด้วยการระเหยด้วยความร้อน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยควอตซ์และสารประกอบแคลเซียมอะซิเตต หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $950\text{ }^\circ\text{C}$ ตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายประกอบด้วยควอตซ์ แคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งสามารถทำให้ร้อยละการเกิดไบโอดีเซลสูงถึงร้อยละ 94 อย่างไรก็ตาม พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างต่ำ ลดลงในการใช้งานสามครั้งแรก และลดลงอย่างมากหลังการใช้งานครั้งที่สี่



เอกสารอ้างอิง

1. Tan, Y.H., et al., *Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance*. Applied Energy, 2015. 160: p. 58-70.
2. Nakatani, N., et al., *Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst*. Bioresource Technology, 2009. 100(3): p. 1510-1513.
3. Suwannasom, P., P. Tansupo, and C. Ruangviriyachai, *A bone-based catalyst for biodiesel production from waste cooking oil*. Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects, 2016. 38(21): p. 3167-3173.
4. Li, H., et al., *Use of lime mud from paper mill as a heterogeneous catalyst for transesterification*. Science China Technological Sciences, 2014. 57(2): p. 438-444.
5. Zhang, J., P. Zheng, and Q. Wang, *Lime mud from papermaking process as a potential ameliorant for pollutants at ambient conditions: a review*. Journal of Cleaner Production, 2015. 103: p. 828-836.
6. Qin, J., et al., *Dewatering of waste lime mud and after calcining its applications in the autoclaved products*. Journal of Cleaner Production, 2016. 113: p. 355-364.
7. Buruberri, L.H., M.P. Seabra, and J.A. Labrincha, *Preparation of clinker from paper pulp industry wastes*. Journal of Hazardous Materials, 2015. 286: p. 252-260.
8. Qin, J., et al., *Recycling of lime mud and fly ash for fabrication of anorthite ceramic at low sintering temperature*. Ceramics International, 2015. 41(4): p. 5648-5655.
9. Ahmadi, B. and W. Al-Khaja, *Utilization of paper waste sludge in the building construction industry*. Resources, Conservation and Recycling, 2001. 32(2): p. 105-113.
10. Carter, C.B. and M.G. Norton, *Ceramic materials: science and engineering*. 2007: Springer Science & Business Media.
11. Baskar, G. and R. Aiswarya, *Trends in catalytic production of biodiesel from various feedstocks*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. 57: p. 496-504.
12. Helwani, Z., et al., *Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review*. Applied Catalysis A: General, 2009. 363(1): p. 1-10.

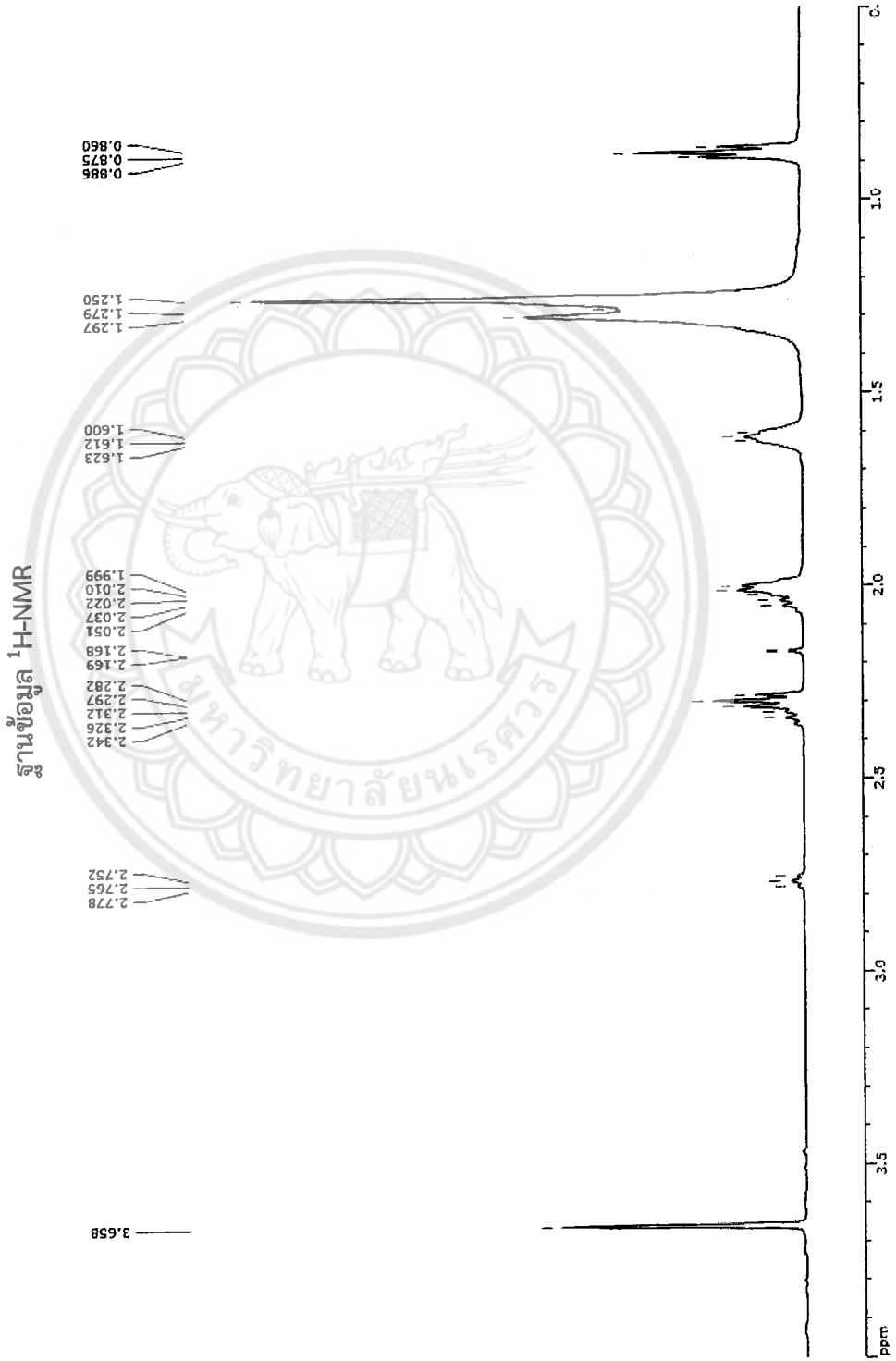
13. Marinković, D.M., et al., *Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2016. 56: p. 1387-1408.
14. Pasupulety, N., et al., *Production of biodiesel from soybean oil on CaO/Al₂O₃ solid base catalysts*. Applied Catalysis A: General, 2013. 452: p. 189-202.
15. Mootabadi, H., et al., *Ultrasonic-assisted biodiesel production process from palm oil using alkaline earth metal oxides as the heterogeneous catalysts*. Fuel, 2010. 89(8): p. 1818-1825.
16. D'Cruz, A., et al., *Synthesis of Biodiesel from Canola Oil Using Heterogeneous Base Catalyst*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2007. 84(10): p. 937-943.
17. Sharma, Y.C., B. Singh, and J. Korstad, *Application of an Efficient Nonconventional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis from Pongamia pinnata Oil*. Energy & Fuels, 2010. 24(5): p. 3223-3231.
18. Boro, J., L.J. Konwar, and D. Deka, *Transesterification of non edible feedstock with lithium incorporated egg shell derived CaO for biodiesel production*. Fuel Processing Technology, 2014. 122: p. 72-78.
19. Rezaei, R., M. Mohadesi, and G.R. Moradi, *Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst*. Fuel, 2013. 109: p. 534-541.
20. Sirisomboonchai, S., et al., *Biodiesel production from waste cooking oil using calcined scallop shell as catalyst*. Energy Conversion and Management, 2015. 95: p. 242-247.
21. Li, H., et al., *The stability evaluation of lime mud as transesterification catalyst in resisting CO₂ and H₂O for biodiesel production*. Energy Conversion and Management, 2015. 103: p. 57-65.
22. Isahak, W., et al., *Characterisation and performance of three promising heterogeneous catalysts in transesterification of palm oil*. Chemical Papers, 2012. 66(3): p. 178-187.
23. Liu, F. and Y. Zhang, *Hydrothermal growth of flower-like CaO for biodiesel production*. Ceramics International, 2012. 38(4): p. 3473-3482.
24. Asikin-Mijan, N., H.V. Lee, and Y.H. Taufiq-Yap, *Synthesis and catalytic activity of hydration & dehydration treated clamshell derived CaO for biodiesel production*. Chemical Engineering Research and Design. 102: p. 368-377.

25. Granados, M.L., et al., *Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide*. Applied Catalysis B: Environmental, 2007. 73(3): p. 317-326.
26. Veljković, V.B., et al., *Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide*. Fuel, 2009. 88(9): p. 1554-1562.
27. Micic, R.D., et al., *Activation temperature imposed textural and surface synergism of CaO catalyst for sunflower oil transesterification*. Fuel, 2015. 159: p. 638-645.
28. Kawashima, A., K. Matsubara, and K. Honda, *Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production*. Bioresource Technology, 2009. 100(2): p. 696-700.
29. Zhu, H., et al., *Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process*. Chinese Journal of Catalysis, 2006. 27(5): p. 391-396.
30. Liu, X., et al., *Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst*. Fuel, 2008. 87(2): p. 216-221.
31. Venkat Reddy, C.R., R. Oshel, and J.G. Verkade, *Room-Temperature Conversion of Soybean Oil and Poultry Fat to Biodiesel Catalyzed by Nanocrystalline Calcium Oxides*. Energy & Fuels, 2006. 20(3): p. 1310-1314.
32. Thitsartarn, W. and S. Kawi, *An active and stable CaO-CeO₂ catalyst for transesterification of oil to biodiesel*. Green Chemistry, 2011. 13(12): p. 3423-3430.
33. Granados, M.L., et al., *Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO*. Applied Catalysis B: Environmental, 2009. 89(1): p. 265-272.
34. Kouzu, M., et al., *Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol*. Applied Catalysis A: General, 2008. 334(1): p. 357-365.
35. Teo, S.H., U. Rashid, and Y.H. Taufiq-Yap, *Green nano-catalyst for methanolysis of non-edible Jatropha oil*. Energy Conversion and Management, 2014. 87: p. 618-627.
36. Lani, N.S., et al., *Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production*. Journal of Cleaner Production, 2017. 146: p. 116-124.
37. Chen, G., et al., *A biomimetic silicification approach to synthesize CaO-SiO₂ catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel*. Fuel, 2015. 153: p. 48-55.

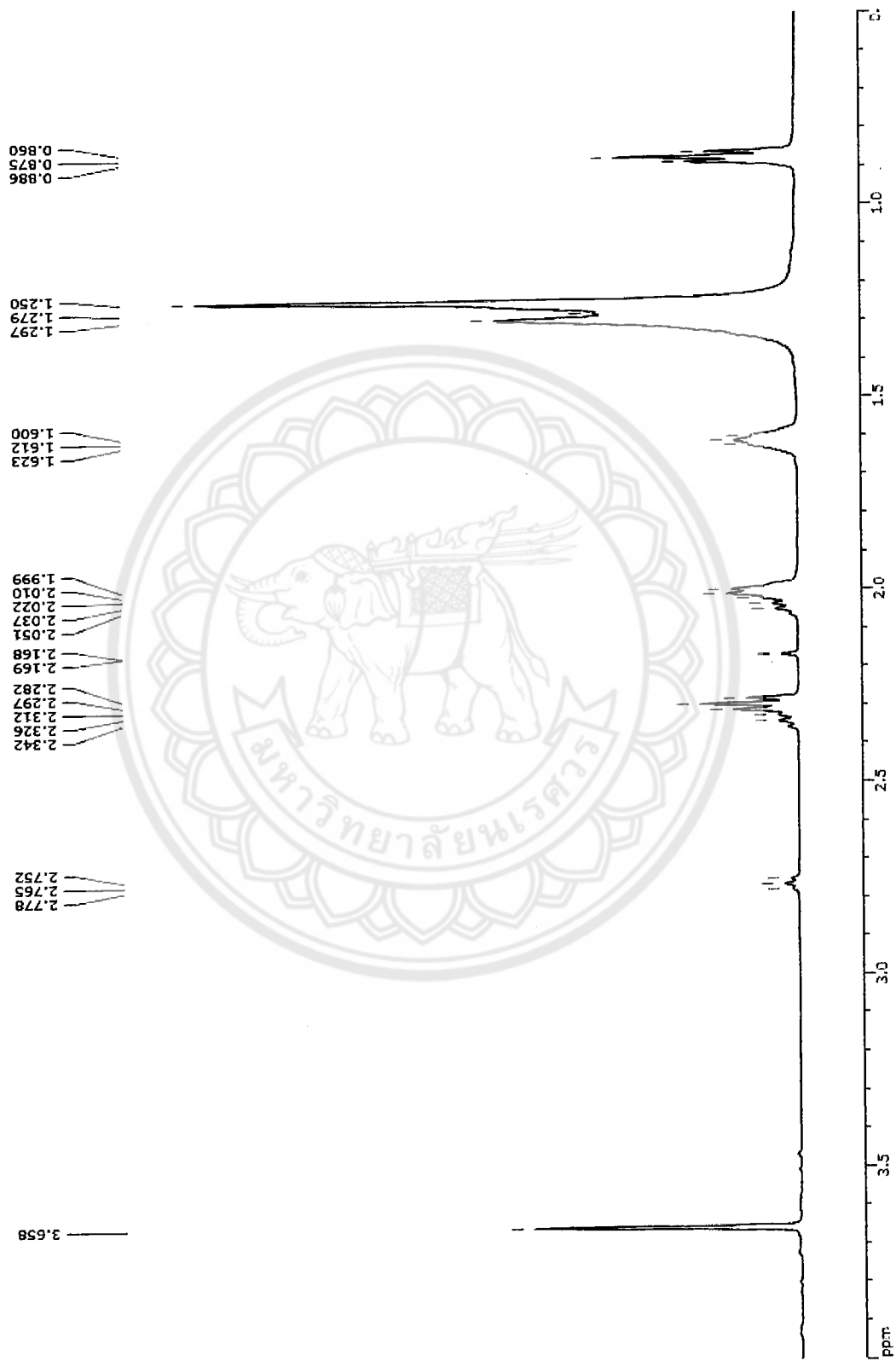
38. Musumeci, A.W., R.L. Frost, and E.R. Waclawik, *A spectroscopic study of the mineral paceite (calcium acetate)*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2007. 67(3): p. 649-661.
39. Lu, H., E.P. Reddy, and P.G. Smirniotis, *Calcium Oxide Based Sorbents for Capture of Carbon Dioxide at High Temperatures*. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 2006. 45(11): p. 3944-3949.
40. Anbalagan, G., A.R. Prabakaran, and S. Gunasekaran, *Spectroscopic characterization of indian standard sand*. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2010. 77(1): p. 86-94.
41. Yang, Z., et al., *Effect of CaO/SiO₂ ratio on the preparation and crystallization of glass-ceramics from copper slag*. *Ceramics International*, 2014. 40(5): p. 7297-7305.
42. Niu, S., et al., *Thermogravimetric analysis of the relationship among calcium magnesium acetate, calcium acetate and magnesium acetate*. *Applied Energy*, 2010. 87(7): p. 2237-2242.
43. Blanton, T.N. and C.L. Barnes, *D-75 Quantitative Analysis of Calcium Oxide Desiccant Conversion to Calcium Hydroxide Using X-ray Diffraction*. *Powder Diffraction*, 2016. 19(2): p. 201-201.
44. Legodi, M.A., et al., *Rapid determination of CaCO₃ in mixtures utilising FT—IR spectroscopy*. *Minerals Engineering*, 2001. 14(9): p. 1107-1111.
45. Kamalanathan, P., et al., *Synthesis and sintering of hydroxyapatite derived from eggshells as a calcium precursor*. *Ceramics International*, 2014. 40(10, Part B): p. 16349-16359.
46. Zu, Y., et al., *Graphite oxide-supported CaO catalysts for transesterification of soybean oil with methanol*. *Bioresource Technology*, 2011. 102(19): p. 8939-8944.
47. Sánchez-Cantú, M., et al., *Hydrated lime as an effective heterogeneous catalyst for the transesterification of castor oil and methanol*. *Fuel*, 2013. 110: p. 54-62.



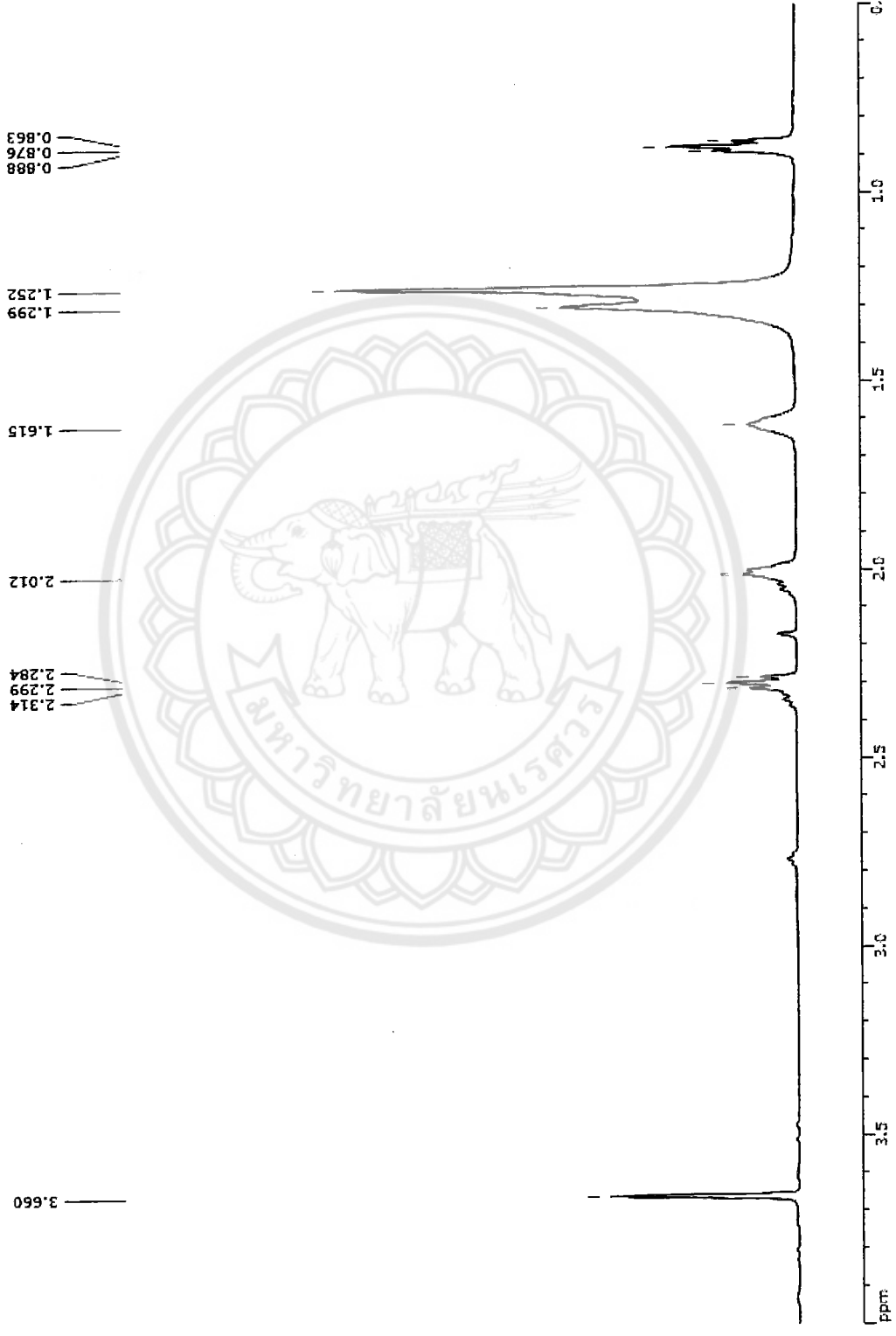
ภาคผนวก



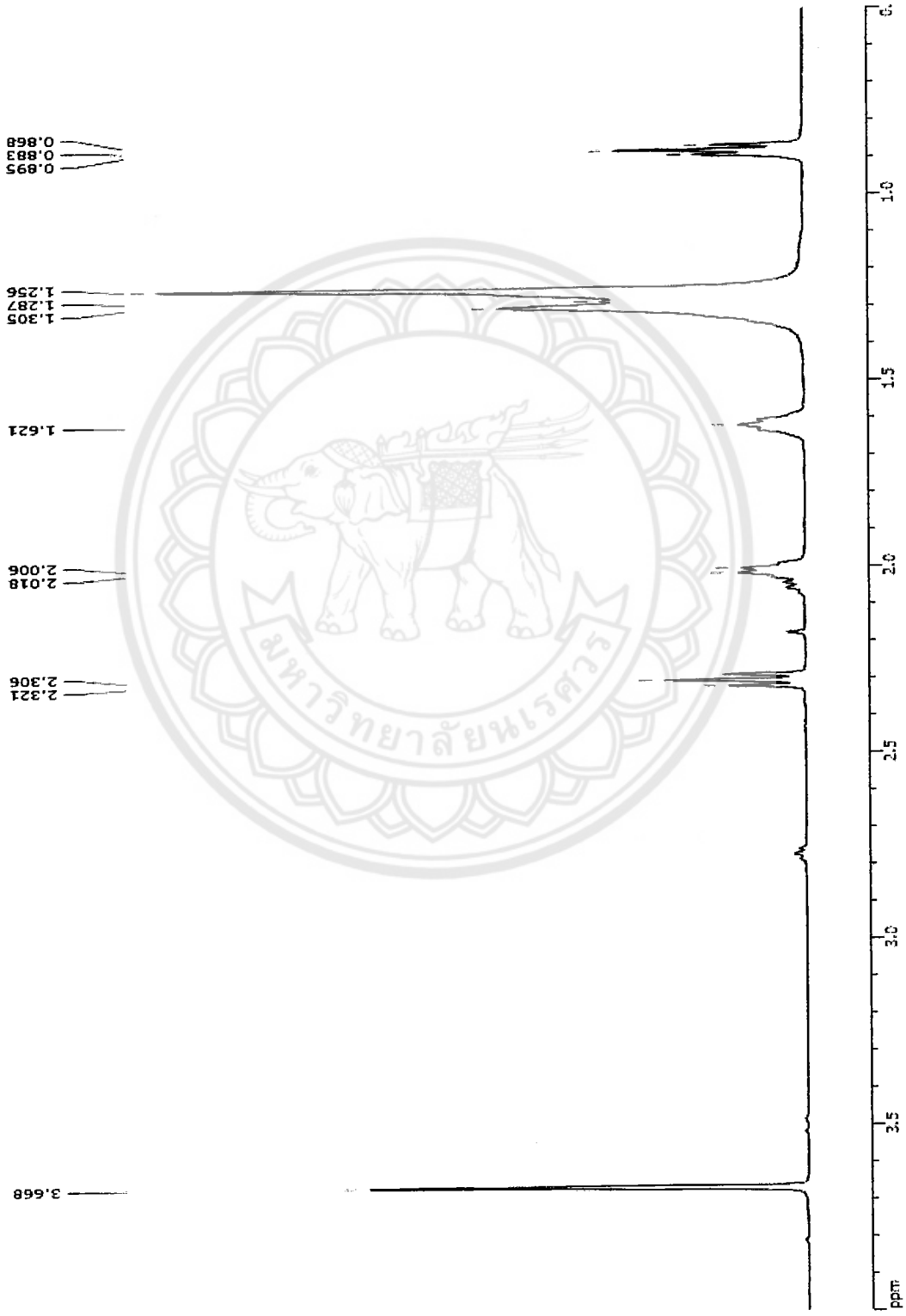
รูปที่ ก.1 ¹H-NMR ของไบโอดีเซลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SiO₂ : CaO = 0.5



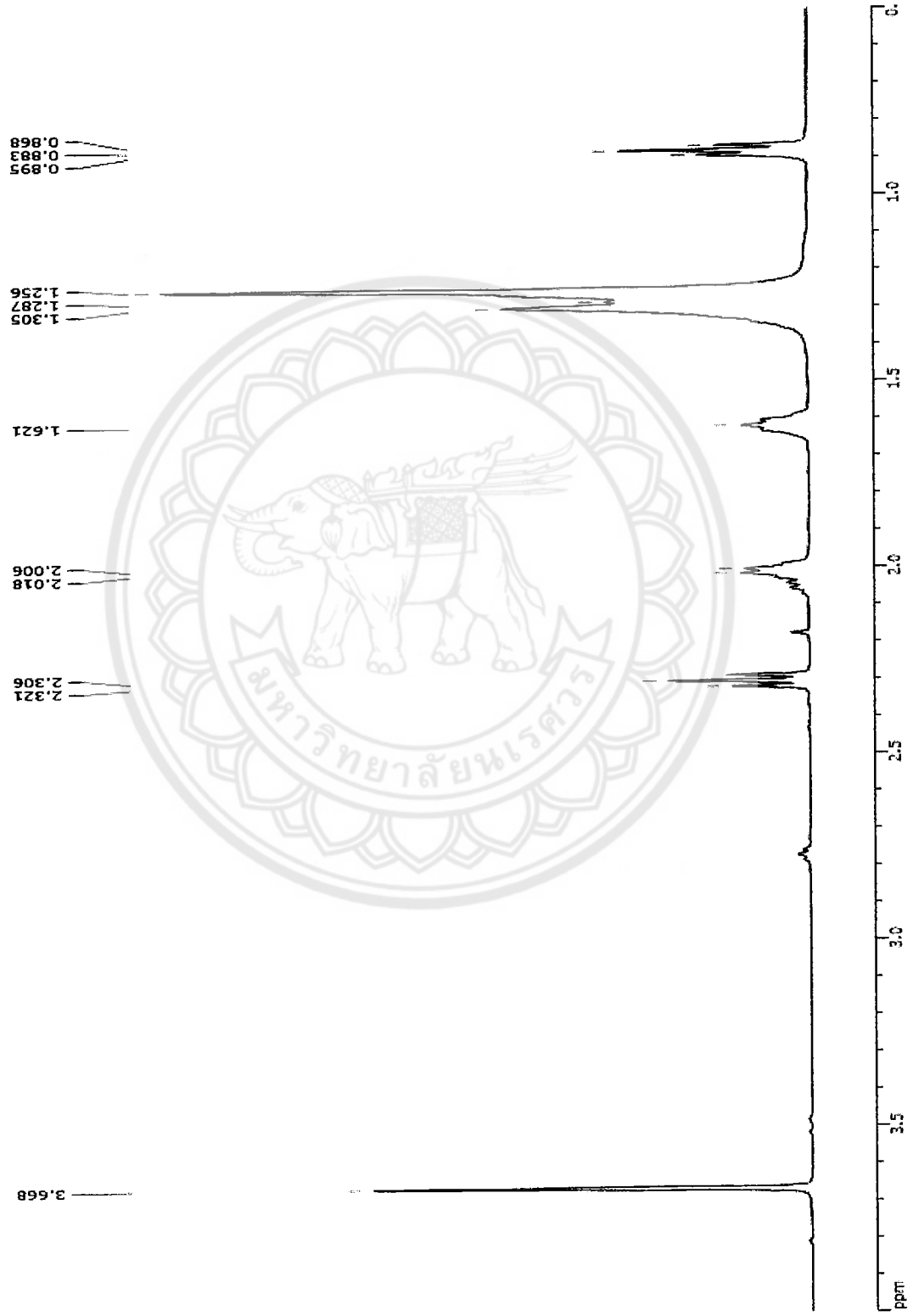
รูปที่ ก.2 $^1\text{H-NMR}$ ของโพลีเอทิลีนไดเออร์ที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 0.5$ (ทำซ้ำครั้งที่ 2)



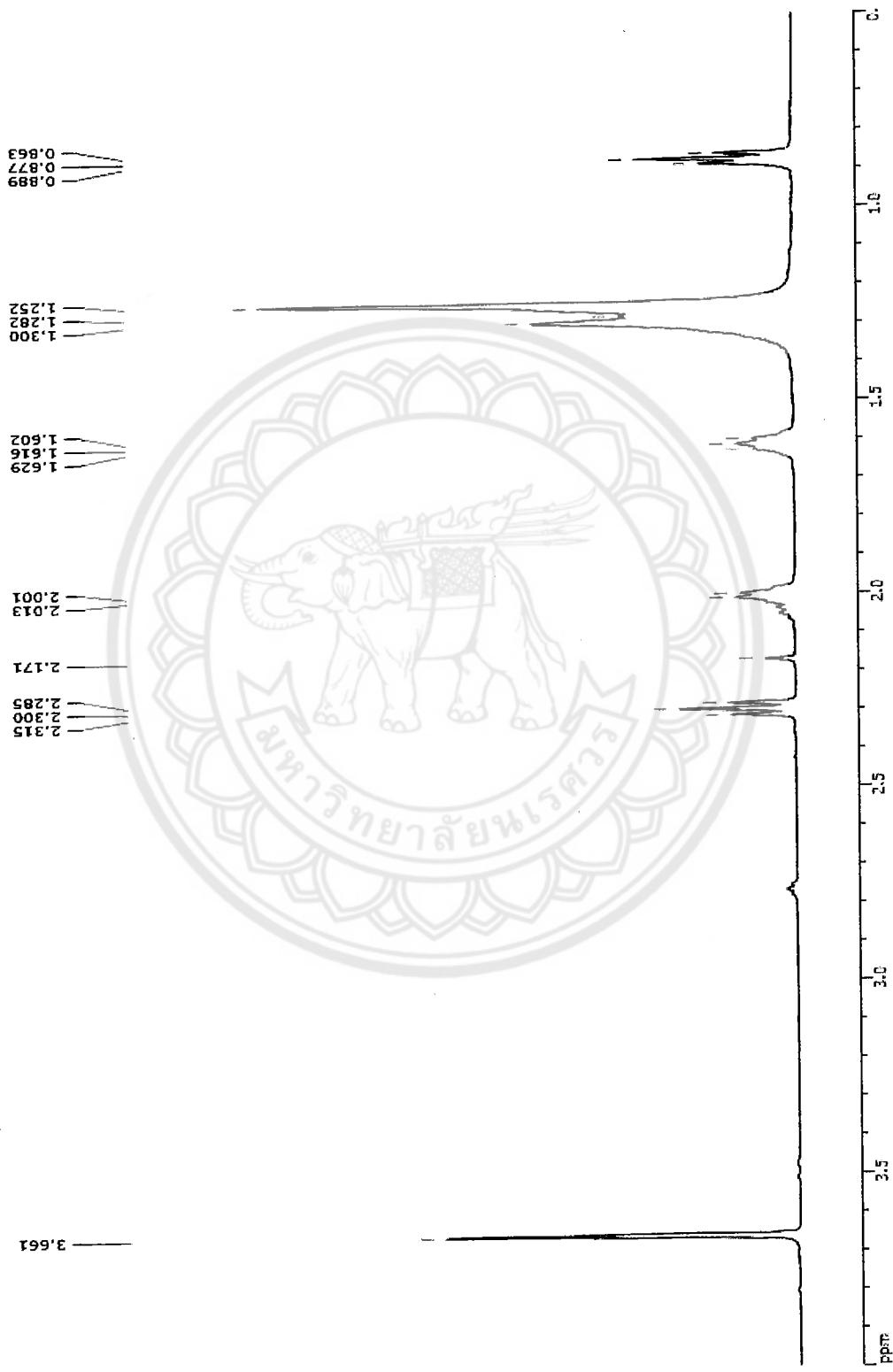
รูปที่ ก.3 ¹H-NMR ของไฮดรอกซีอะพาทิตที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา SiO₂:CaO=0.5 (ทำซ้ำครั้งที่ 3)



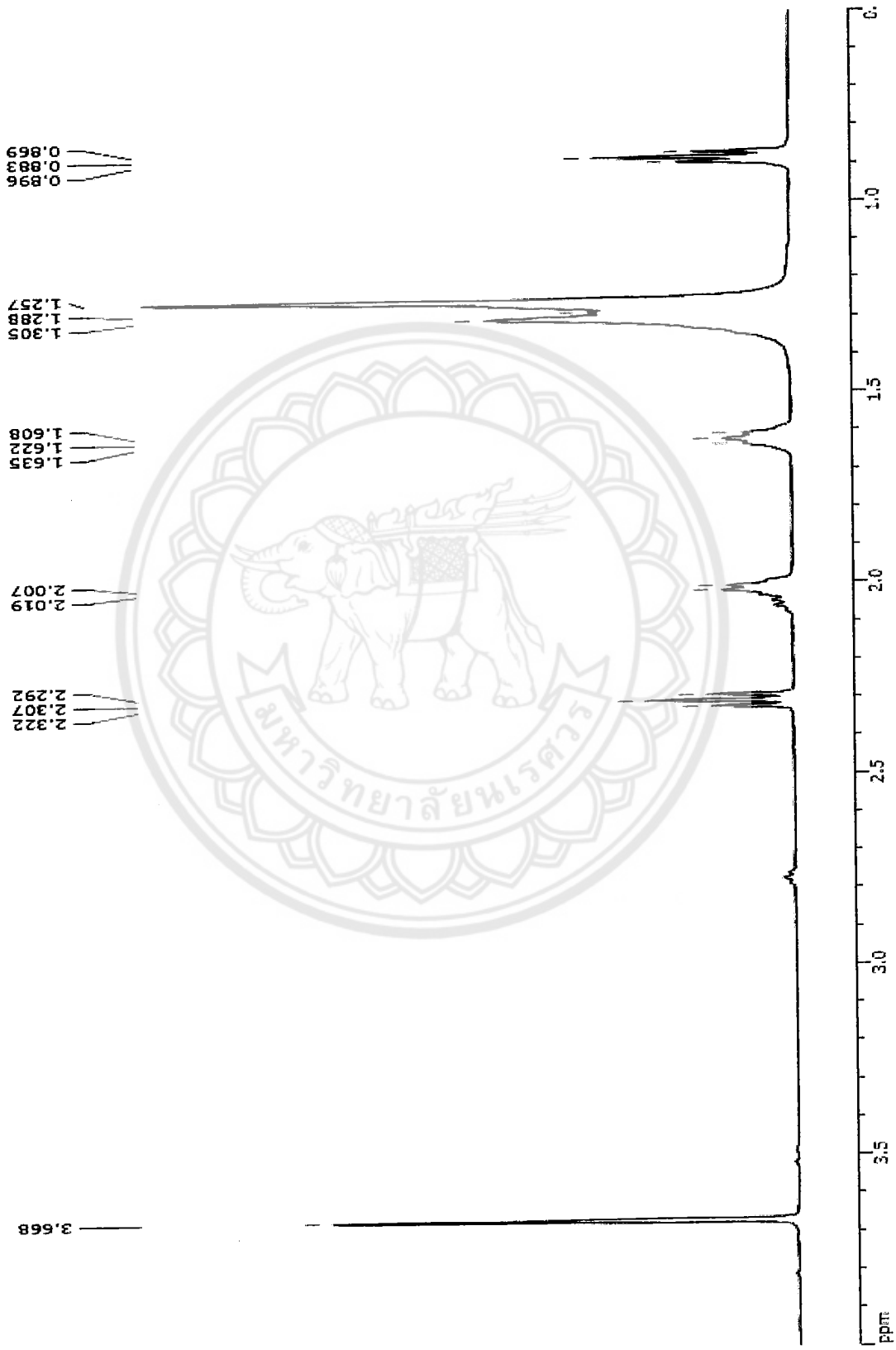
รูปที่ ก.4 $^1\text{H-NMR}$ ของไปโอติเซตที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1$



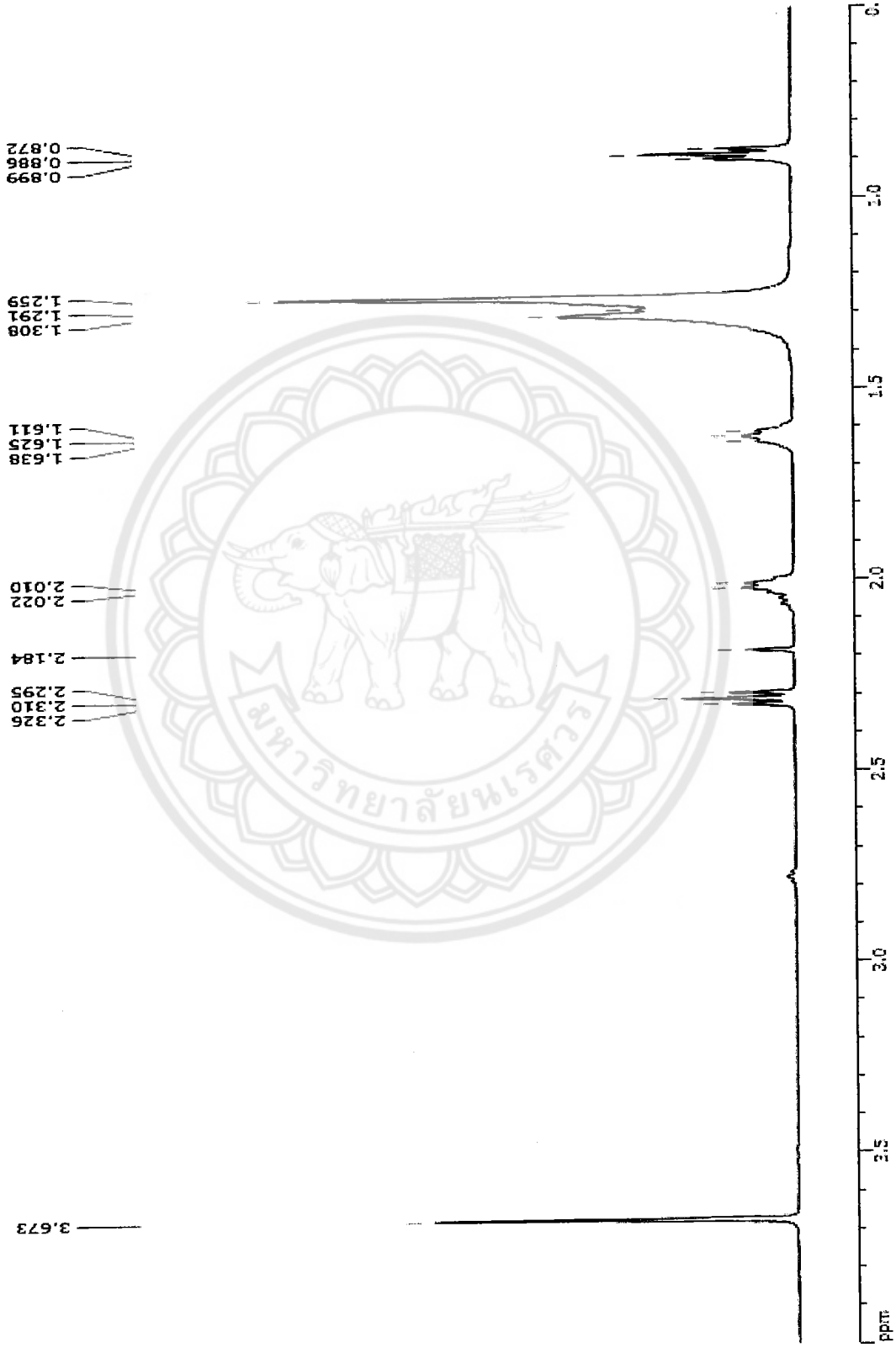
รูปที่ ก.5 $^1\text{H-NMR}$ ของไบโอดีเซลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SiO}_2:\text{CaO}=1$ (ทำซ้ำครั้งที่ 2)



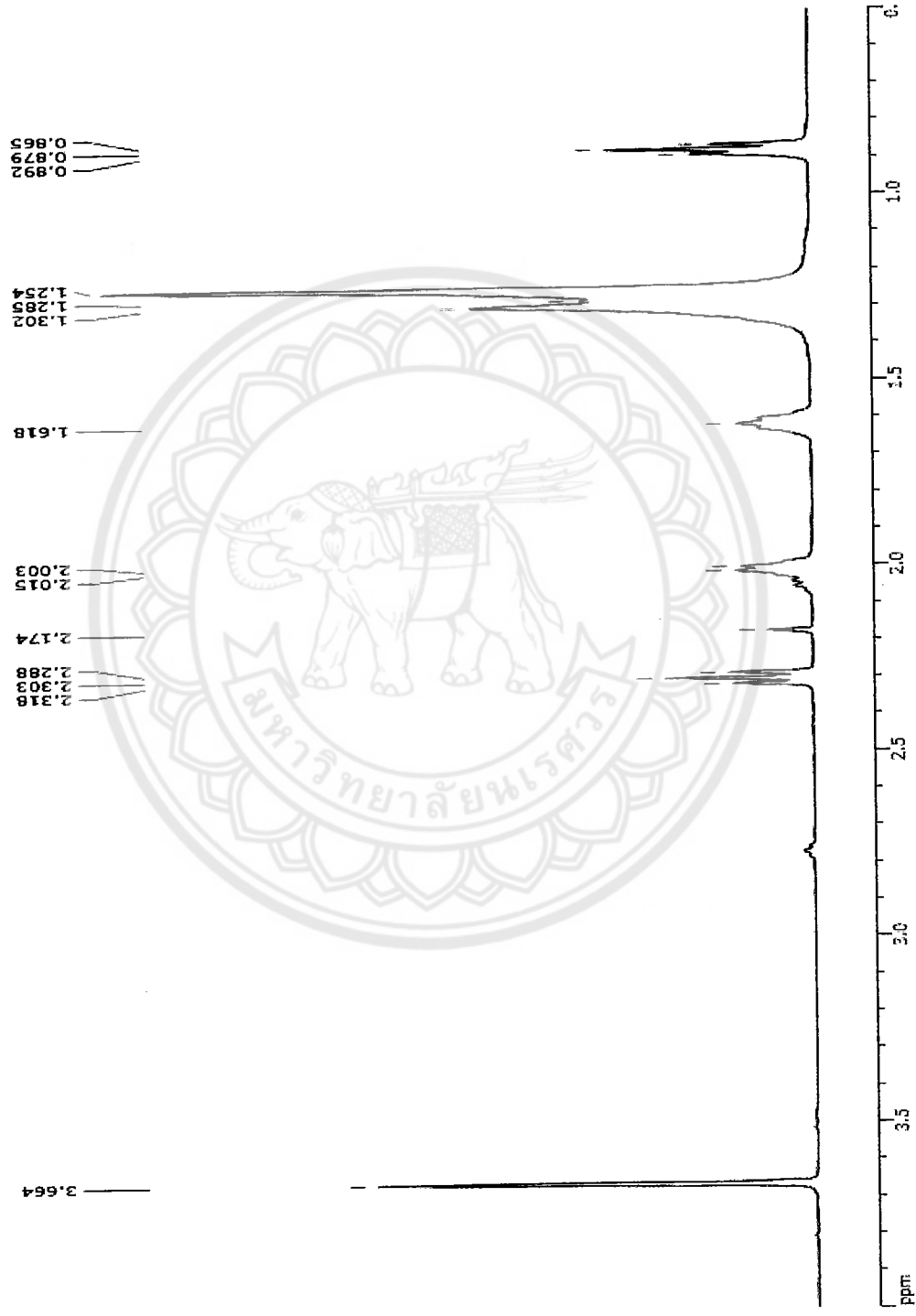
รูปที่ ก.6 $^1\text{H-NMR}$ ของไปโอติเซลที่ใส่ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1$ (ทำซ้ำครั้งที่ 3)



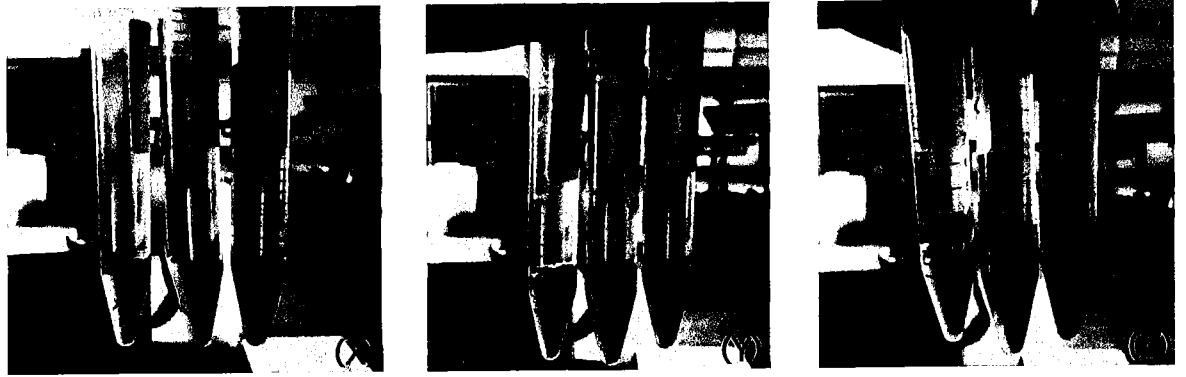
รูปที่ ก.7 $^1\text{H-NMR}$ ของโบไอดีเซลที่ได้จากปฏิกิริยา $\text{SiO}_2:\text{CaO}=2$



รูปที่ ๓.๘ $^1\text{H-NMR}$ ของโพลีดีเมทิลซิลอกซ์ที่สังเคราะห์จากซิลิกา $\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 2$ (ทำซ้ำครั้งที่ 2)



รูปที่ ก.9 $^1\text{H-NMR}$ ของไปโอติเซลที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 2$ (ทำซ้ำครั้งที่ 3)



รูปที่ ก.10 ผลผลิตไบโอดีเซลที่ได้จากการสังเคราะห์โดย (X) คือไบโอดีเซลที่สังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 0.5$ (Y) ไบโอดีเซลที่สังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 1$ และ (Z) ไบโอดีเซลที่สังเคราะห์จากตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{SiO}_2 : \text{CaO} = 2$





ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์และกิจกรรมที่วางแผนไว้

วัตถุประสงค์	กิจกรรมที่วางแผนไว้	กิจกรรมที่ดำเนินการ	ผลที่ได้รับ
เพื่อสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากกากปูนขาวสำหรับปฏิกิริยา transesterification ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล	สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากกากปูนขาว	การเตรียมกากปูนขาวที่ได้จากโรงงานอุตสาหกรรมกระดาษ และทำการทำการตรวจสอบและวิเคราะห์	ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-SiO_2 ถูกสังเคราะห์โดยวิธีไม่ซับซ้อนโดยการตกตะกอนทางเคมีด้วยการระเหยด้วยความร้อน
	การหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์	การหาลักษณะเฉพาะของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีแคลเซียมออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก	ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ประกอบด้วยควอตซ์และสารประกอบแคลเซียมอะซิเตต หลังการเผาแคลไซน์ที่อุณหภูมิ $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ตัวเร่งปฏิกิริยาสุดท้ายประกอบด้วยควอตซ์ แคลเซียมออกไซด์ และแคลเซียมไฮดรอกไซด์
	การทดสอบกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification procedure)	การทดสอบกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันหรือการหาลักษณะการเกิดไบโอดีเซล	ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-SiO_2 ที่สังเคราะห์ได้สามารถทำให้ร้อยละการเกิดไบโอดีเซลสูงถึงร้อยละ 94 อย่างไรก็ตาม พบว่าประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาค่อนข้างลดลงในการใช้งาน 3 ครั้งแรก และลดลงอย่างมากหลังการใช้งานครั้งที่ 4

Elsevier Editorial System(tm) for Materials
Letters or its open access mirror

Manuscript Draft

Manuscript Number: MLBLUE-D-20-02726R1

Title: Synthesis of CaO-SiO₂ catalyst from lime mud and kaolin residue
for biodiesel production

Article Type: Short Communication

Keywords: catalyst; lime mud; kaolin; residue; biodiesel

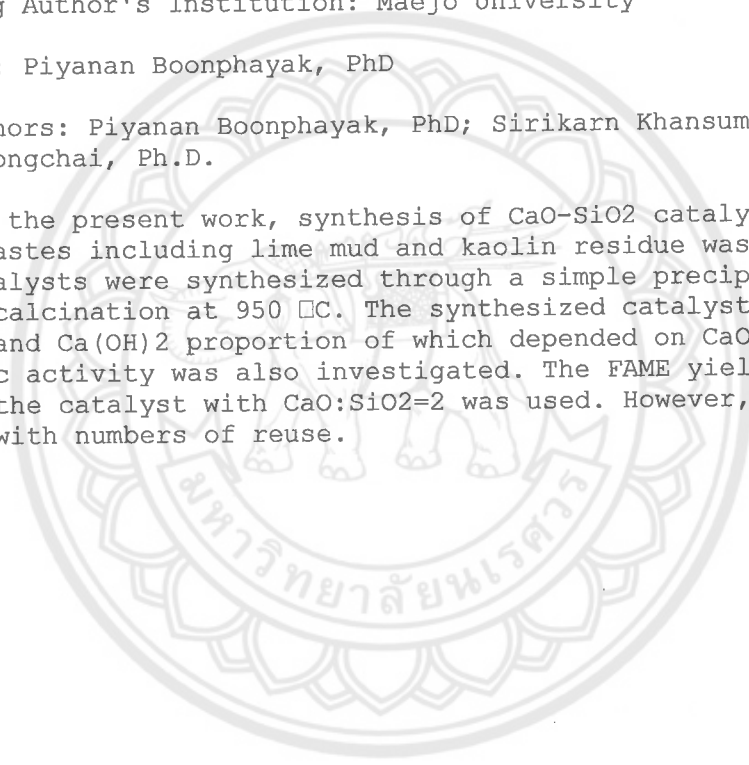
Corresponding Author: Dr. Chokchai Yatongchai, Ph.D.

Corresponding Author's Institution: Maejo University

First Author: Piyanan Boonphayak, PhD

Order of Authors: Piyanan Boonphayak, PhD; Sirikarn Khansumled, PhD;
Chokchai Yatongchai, Ph.D.

Abstract: In the present work, synthesis of CaO-SiO₂ catalysts using industrial wastes including lime mud and kaolin residue was proposed. The CaO-SiO₂ catalysts were synthesized through a simple precipitation followed by calcination at 950 °C. The synthesized catalysts consisted of quartz, CaO and Ca(OH)₂ proportion of which depended on CaO:SiO₂ ratio. The catalytic activity was also investigated. The FAME yield reached up to 93% when the catalyst with CaO:SiO₂=2 was used. However, it was found to decrease with numbers of reuse.



Responses to reviewer 's comments

Reviewer #1: This paper proposes to synthesize heterogeneous catalysts through the utilization of lime mud and kaolin residue for transesterification reaction. The CaO-SiO₂ catalysts were prepared by precipitation followed by heat-treatment at 950 °C. The biodiesel yield of transesterification reaction over the prepared CaO-SiO₂ catalyst reaches to 93%. I feel that the novelty of this work is poor for this journal (Materials Letters). Usually new works have been accepted for publication as Letters.

Author response: Thank you for your valuable comments, we appreciate it.

This work focuses on utilization of hazardous wastes which are lime mud and kaolin residue for preparation of catalysts for biodiesel production. Lime mud is a solid waste a result of chemical recovery in pulp and paper manufacturing process. High alkalinity is the intrinsic nature of lime mud which can result in serious environmental issues including land occupation and environmental pollution. With regard to kaolin waste, large amounts of kaolin residue are annually generated from kaolin mining and processing industry. Most of the waste generated by kaolin industry is discharged into streams and rivers or dumped in open-air sites, causing harmful effects on soils, water contamination and human health. Kaolin residue which was used in this research represents about 70% the total waste produced. Effective catalysts for biodiesel production was successfully synthesized. Therefore, this paper does not only propose synthesis of catalysts for biodiesel but also a solution to environmental problems which are direct consequences of industries.

The following comments should be addressed:

- 1- Results and discussion section in current state are very weak and need major improvement.

Author response: We have revised the results and discussion section

- 2- Authors claimed that "The surface was covered by a deposition layer of calcium compounds". However, the results presented do not support this conclusion.

Author response: The existence of calcium compounds on kaolin residue particles was confirmed by XRD in Figure 2a which obviously shows CaO and Ca(OH)₂ in addition to quartz

- 3- Chemical composition of lime mud and kaolin residue is needed.

Author response: Chemical composition of lime mud and kaolin residue has been added as recommended.

4- Please explain the reason for the suggestion that "However, the peaks belonging to quartz disappeared, implying that quartz particles were completely covered by calcium compound".

Author response: The peaks belonging to quartz were not observed by XRD, which indicates that CaO and Ca(OH)₂ forms a layer over the quartz particles when CaO:SiO₂ ratio was increased to 1 and 2 were used. This characterizes the catalysts synthesized in this research.



Highlights (for review)

Highlight

- Synthesis of CaO-SiO₂ catalysts employing calcination following precipitation
- The catalysts can be prepared from wastes which are lime mud and kaolin residue
- The waste-derived catalysts were effective in biodiesel production



Synthesis of CaO-SiO₂ catalyst from lime mud and kaolin residue for biodiesel production

Piyanan Boonphayak^a, Sirikarn Khansumled^a and Chokchai Yatongchai^{*b}

^aDepartment of Industrial Engineering, Faculty of Engineering, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand.

^bProgram of Materials Science, Faculty of Science, Maejo University, Chiang Mai 50290, Thailand.

Abstract

In the present work, synthesis of CaO-SiO₂ catalysts using industrial wastes including lime mud and kaolin residue was proposed. The CaO-SiO₂ catalysts were synthesized through a simple precipitation followed by calcination at 950 °C. The synthesized catalysts consisted of quartz, CaO and Ca(OH)₂ proportion of which depended on CaO:SiO₂ ratio. The catalytic activity was also investigated. The FAME yield reached up to 93% when the catalyst with CaO:SiO₂=2 was used. However, it was found to decrease with numbers of reuse.

Key words: catalyst, lime mud, kaolin residue, biodiesel

1. Introduction

CaO catalysts could be prepared utilizing calcium-source wastes, generating biodiesel conversion as high as 94%[1-3]. However, the use of neat CaO could raise a common concern involving chemical stability and reusability[4-7], resulting in a decrease of catalytic performance[7] and reusability[8]. Consequently, hybrid catalysts, especially

1
2
3
4 CaO-SiO₂ ones, were introduced and proved to show promising effects on biodiesel
5
6 conversion[6, 9].
7
8

9
10 Here, CaO-SiO₂ catalysts were synthesized through utilization of lime mud (LM)
11 and kaolin residue. LM, a source of CaO, is a solid waste generated from paper industry.
12 LM-derived catalysts was proved to be highly effective in biodiesel production[2, 10]. On
13
14 the other hand, kaolin residue an industrial waste produced from kaolin mining and
15
16 processing industry[11]. It consisted primarily of SiO₂[11] and was therefore utilized in
17
18 many applications including synthesis of zeolites, fabrication of ceramics and production of
19
20 concretes[12-14].
21
22
23
24
25
26

27 In catalyst preparation, LM was dissolved in acetic solution where kaolin residue
28
29 powder was impregnated. Deposition of calcium acetate was stimulated by partial
30
31 evaporation. The obtained precursors were then calcined to obtain the CaO-SiO₂ catalysts.
32
33 The synthesized catalysts were characterized and their catalytic property was investigated.
34
35
36

37 **2. Materials and methods**

38
39
40 LM was calcined at 1100°C for 1 hour. The obtained CaO was then dissolved in
41
42 acetic acid solution to obtain calcium acetate solution. Kaolin residue was ground in an
43
44 HDPE jar mill containing alumina balls for 24 hours, and then passed through a 200-mesh
45
46 sieve. The ground kaolin residue was impregnated in the calcium acetate solution in that the
47
48 molar ratio of CaO:SiO₂ ranged from 0.5 to 2. The mixtures were mixed under a vigorous
49
50 stir at 80°C for 4 hours and were then filtered and dried in an oven at 100°C for 24 hours.
51
52
53
54
55 The dried precursors were then calcined at 950°C for 1 hour.
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 The morphology was observed by SEM (JEM-2010). Phase formation was
5 determined by XRD (D2 phaser). FTIR was performed on a GX spectrometer. The surface
6 area was determined by BET (TriStar II 3020).
7
8
9

10
11 The transesterification process was performed in a 500 mL round-bottom flask
12 equipped with a reflux condenser. The desired amount of methanol and catalyst was added
13 to the oil in that the catalyst dosage and methanol to oil molar ratio were 10wt% and 9,
14 respectively. The transesterification was carried out at 65°C for 8 hours. After the reaction
15 completion, the obtained biodiesel was separated, washed with distilled water and
16 subsequently analyzed by ¹H-NMR using a Bruker Neo 500 MHz NMR spectrometer. In
17 order to determine catalytic performance, the yield of fatty acid methyl ester (FAME) was
18 calculated using the equation[15]:
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29

$$\text{FAME yield (\%)} = \frac{2A_{\text{OCH}_3}}{3A_{\alpha\text{-CH}_2}} \times 100$$

30
31
32
33
34
35 Where A_{OCH_3} and $A_{\alpha\text{-CH}_2}$ are the areas of ¹H-NMR peaks corresponding to
36 methoxy protons and methylene protons.
37
38

39 40 **3. Results and discussion**

41
42 Identified by XRD, LM consisted solely of CaCO₃, while kaolin residue contained
43 quartz (95.8wt%), kaolinite (1.33wt%) and muscovite (2.87wt%). Upon precipitation, the
44 obtained powder was confirmed to consist of quartz and calcium acetate hemihydrate. The
45 precipitated powder was then calcined to obtain the catalysts microstructure of which is
46 given in Figure 1. The catalyst with CaO:SiO₂=0.5 and 1 exhibited a dense texture.
47 However, the catalyst with CaO:SiO₂=2 was composed of agglomerations of small crystals
48 in addition to larger dense particles. The agglomerations might be CaO crystals the final
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 product of calcination of calcium acetate hemihydrate[16], which could be a significant
5
6 effect on specific surface area of the synthesized catalysts.
7
8

9 BET-measured surface area of the catalyst with $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0.5$ was $2.22 \text{ m}^2/\text{g}$. It
10
11 decreased to $1.78 \text{ m}^2/\text{g}$ when $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ ratio was increased to 1. However, the surface area
12
13 increased to $3.04 \text{ m}^2/\text{g}$ at $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ ratio of 2. The decrease of specific surface area was due
14
15 to the dense morphology as observed by SEM, while the increase was attributable to
16
17 agglomeration of small CaO particles.
18
19

20
21 XRD patterns of the synthesized catalysts are given in Figure 2a. The
22
23 $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0.5$ catalyst was composed of quartz and calcium hydroxide ($\text{Ca}(\text{OH})_2$),
24
25 indicating formation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ on the surface of quartz particles. The formation of
26
27 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ results from exposure of the CaO surface to atmospheric moisture[17]. With
28
29 regard to the catalyst with $\text{CaO}:\text{SiO}_2=1$ and 2, the XRD pattern corresponding to CaO was
30
31 observed as a major phase in addition to $\text{Ca}(\text{OH})_2$. However, quartz peaks were not
32
33 observed, implying that quartz particles were completely covered by the calcium
34
35 compounds. Moreover, intensity of the $\text{Ca}(\text{OH})_2$ and CaO peaks was observed to increase
36
37 with $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ ratio, indicating an increase in CaO content accompanied by intensive
38
39 formation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Furthermore, no intermediate phases were observed, which is
40
41 inconsistent with the previous studies[6, 9] where CaO/SiO_2 catalysts were synthesized and
42
43 Ca_2SiO_4 and CaSiO_3 formed because of solid state reaction between CaO and amorphous
44
45 silicate. The absence of calcium silicate compounds in the current study might be due to
46
47 low reactivity of quartz with high crystallinity.
48
49

50
51 FTIR analysis for the calcined catalysts are presented in Figure 2b. Regarding the
52
53 $\text{CaO}:\text{SiO}_2=0.5$ catalyst, the presence of quartz was confirmed by the bands observed at 444,
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 512, 692, 778 and 794 cm^{-1} [18]originating from asymmetric bending of Si-O, bending
5
6 vibration of Si-O-Al, symmetric bending of Si-O and symmetric stretching of Si-O,
7
8 respectively. The vibration band at 994 indicated Si-O-Ca bonds[6] which were attributable
9
10 to solid state reaction between CaO and SiO_2 to some extent. In addition, the bands
11
12 observed at 1366, 1738 and 3642 cm^{-1} arose from stretching of C-H and O-H, indicating
13
14 Ca(OH)_2 a result of moisture adsorption on the CaO catalyst surface[10].
15
16
17

18
19 The catalysts with CaO: SiO_2 ratio=1 and 2 presented a similar spectrum where the
20
21 transmission bands were observed at frequencies of 480, 872, 1416 and 3642 cm^{-1}
22
23 originating from asymmetric bending of Si-O-Si, suggesting the presence of quartz[18].
24
25 The bands at 872 and 1416 cm^{-1} were assigned to stretching modes of C-O of CO_3^{2-}
26
27 groups[19], indicating absorption of atmospheric CO_2 on the surface of CaO phase.
28
29 However, two additional bands were observed in structure of CaO: SiO_2 =1 catalyst at 1060
30
31 and 1218 cm^{-1} which could be designated to stretching of C-O[19, 20], respectively.
32
33
34
35
36

37 The catalyst with CaO: SiO_2 =0.5 generated FAME conversion of 74%. The FAME
38
39 yield increased with CaO: SiO_2 ratio and reached 94% when CaO: SiO_2 increased to 2. This
40
41 indicates that specific surface area has an important role in catalytic properties of the
42
43 catalysts for biodiesel production.
44
45

46
47 Reusability study was carried out on the CaO: SiO_2 =2 catalyst. As indicated in
48
49 Figure 3, FAME yield of 93% was achieved using fresh catalyst. It steadily decreased to
50
51 84% after another two runs. The FAME was found to drop markedly to 56% at the fourth
52
53 run and continue to steadily decrease to 45% after the sixth run. The decrease in FAME
54
55 yield can be attributed to reduction of catalytic activity of CaO-based catalysts, resulting
56
57 from intensive formation of Ca(OH)_2 .
58
59
60
61
62
63
64
65

1
2
3
4 **Conclusions**
5
6

7 The CaO-SiO₂ catalysts were successfully synthesized via a simple precipitation
8 stimulated by partial evaporation followed by calcination at 950 °C to form the CaO-SiO₂
9 catalysts. The final composition of the obtained catalysts was composed of quartz, CaO and
10 Ca(OH)₂. FAME yield in this study was up to 93%. The catalytic activity was found to
11 slightly decrease with the first three consecutive uses. However, it dropped sharply after the
12 fourth run.
13
14
15
16
17
18
19
20

21 **Acknowledgements**
22

23 This work was financially supported by Naresuan University(Grant No.
24 R2562C001). The authors would like to express their gratitude to Panjapol Paper Industry
25 Co. Ltd, Ayutthaya and Aphichok Limited Partnership, Lumpang, Thailand for the
26 provisions of the samples.
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65

References

- [1] W. Roschat, T. Siritanon, T. Kaewpuang, B. Yoosuk, V. Promarak, Economical and green biodiesel production process using river snail shells-derived heterogeneous catalyst and co-solvent method, *Bioresource Technology* 209 (2016) 343-350.
- [2] H. Li, S. Niu, C. Lu, M. Liu, M. Huo, Use of lime mud from paper mill as a heterogeneous catalyst for transesterification, *Science China Technological Sciences* 57(2) (2014) 438-444.
- [3] G. Chen, R. Shan, J. Shi, B. Yan, Ultrasonic-assisted production of biodiesel from transesterification of palm oil over ostrich eggshell-derived CaO catalysts, *Bioresource Technology* 171 (2014) 428-432.
- [4] W. Thitsartarn, S. Kawi, An active and stable CaO–CeO₂ catalyst for transesterification of oil to biodiesel, *Green Chemistry* 13(12) (2011) 3423-3430.
- [5] M.L. Granados, D.M. Alonso, I. Sádaba, R. Mariscal, P. Ocón, Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO, *Applied Catalysis B: Environmental* 89(1) (2009) 265-272.
- [6] G. Chen, R. Shan, S. Li, J. Shi, A biomimetic silicification approach to synthesize CaO–SiO₂ catalyst for the transesterification of palm oil into biodiesel, *Fuel* 153 (2015) 48-55.
- [7] M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, S. Yamanaka, J. Hidaka, Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol, *Applied Catalysis A: General* 334(1) (2008) 357-365.
- [8] S.H. Teo, U. Rashid, Y.H. Taufiq-Yap, Green nano-catalyst for methanolysis of non-edible *Jatropha* oil, *Energy Conversion and Management* 87 (2014) 618-627.
- [9] N.S. Lani, N. Ngadi, N.Y. Yahya, R.A. Rahman, Synthesis, characterization and performance of silica impregnated calcium oxide as heterogeneous catalyst in biodiesel production, *Journal of Cleaner Production* 146 (2017) 116-124.
- [10] H. Li, S.-l. Niu, C.-m. Lu, S.-q. Cheng, The stability evaluation of lime mud as transesterification catalyst in resisting CO₂ and H₂O for biodiesel production, *Energy Conversion and Management* 103 (2015) 57-65.
- [11] A. Tang, L. Su, C. Li, W. Wei, Effect of mechanical activation on acid-leaching of kaolin residue, *Applied Clay Science* 48(3) (2010) 296-299.
- [12] A. Lotfy, O. Karahan, E. Ozbay, K.M.A. Hossain, M. Lachemi, Effect of kaolin waste content on the properties of normal-weight concretes, *Construction and Building Materials* 83 (2015) 102-107.
- [13] A.Á.B. Maia, R.N. Dias, R.S. Angélica, R.F. Neves, Influence of an aging step on the synthesis of zeolite NaA from Brazilian Amazon kaolin waste, *Journal of Materials Research and Technology* 8(3) (2019) 2924-2929.
- [14] H.P.A. Alves, J.B. Silva, L.F.A. Campos, S.M. Torres, R.P.S. Dutra, D.A. Macedo, Preparation of mullite based ceramics from clay–kaolin waste mixtures, *Ceramics International* 42(16) (2016) 19086-19090.
- [15] N.S. Babu, R. Sree, P.S.S. Prasad, N. Lingaiah, Room-Temperature Transesterification of Edible and Nonedible Oils Using a Heterogeneous Strong Basic Mg/La Catalyst, *Energy & Fuels* 22(3) (2008) 1965-1971.

- 1
2
3
4 [16] A.W. Musumeci, R.L. Frost, E.R. Waclawik, A spectroscopic study of the mineral
5 paceite (calcium acetate), *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular*
6 *Spectroscopy* 67(3) (2007) 649-661.
7 [17] T.N. Blanton, C.L. Barnes, D-75 Quantitative Analysis of Calcium Oxide Desiccant
8 Conversion to Calcium Hydroxide Using X-ray Diffraction, *Powder Diffraction* 19(2)
9 (2016) 201-201.
10 [18] G. Anbalagan, A.R. Prabakaran, S. Gunasekaran, Spectroscopic characterization of
11 indian standard sand, *Journal of Applied Spectroscopy* 77(1) (2010) 86-94.
12 [19] P. Kamalanathan, S. Ramesh, L.T. Bang, A. Niakan, C.Y. Tan, J. Purbolaksono, H.
13 Chandran, W.D. Teng, Synthesis and sintering of hydroxyapatite derived from eggshells as
14 a calcium precursor, *Ceramics International* 40(10, Part B) (2014) 16349-16359.
15 [20] Y. Zu, J. Tang, W. Zhu, M. Zhang, G. Liu, Y. Liu, W. Zhang, M. Jia, Graphite oxide-
16 supported CaO catalysts for transesterification of soybean oil with methanol, *Bioresource*
17 *Technology* 102(19) (2011) 8939-8944.
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65



1
2
3
4 **Figure captions**
5

6 Figure 1 SEM images of (a) CaO:SiO₂=0.5 catalyst, (b) CaO:SiO₂=1 catalyst and (c)
7
8 CaO:SiO₂=2 catalyst.
9

10
11
12 Figure 2 XRD patterns (a) and FTIR spectra (b) of the CaO-SiO₂ catalysts after calcination
13
14 at 950 °C for 1 hour.
15
16

17
18 Figure 3 Reusability study of the CaO-SiO₂=2 catalyst.
19
20



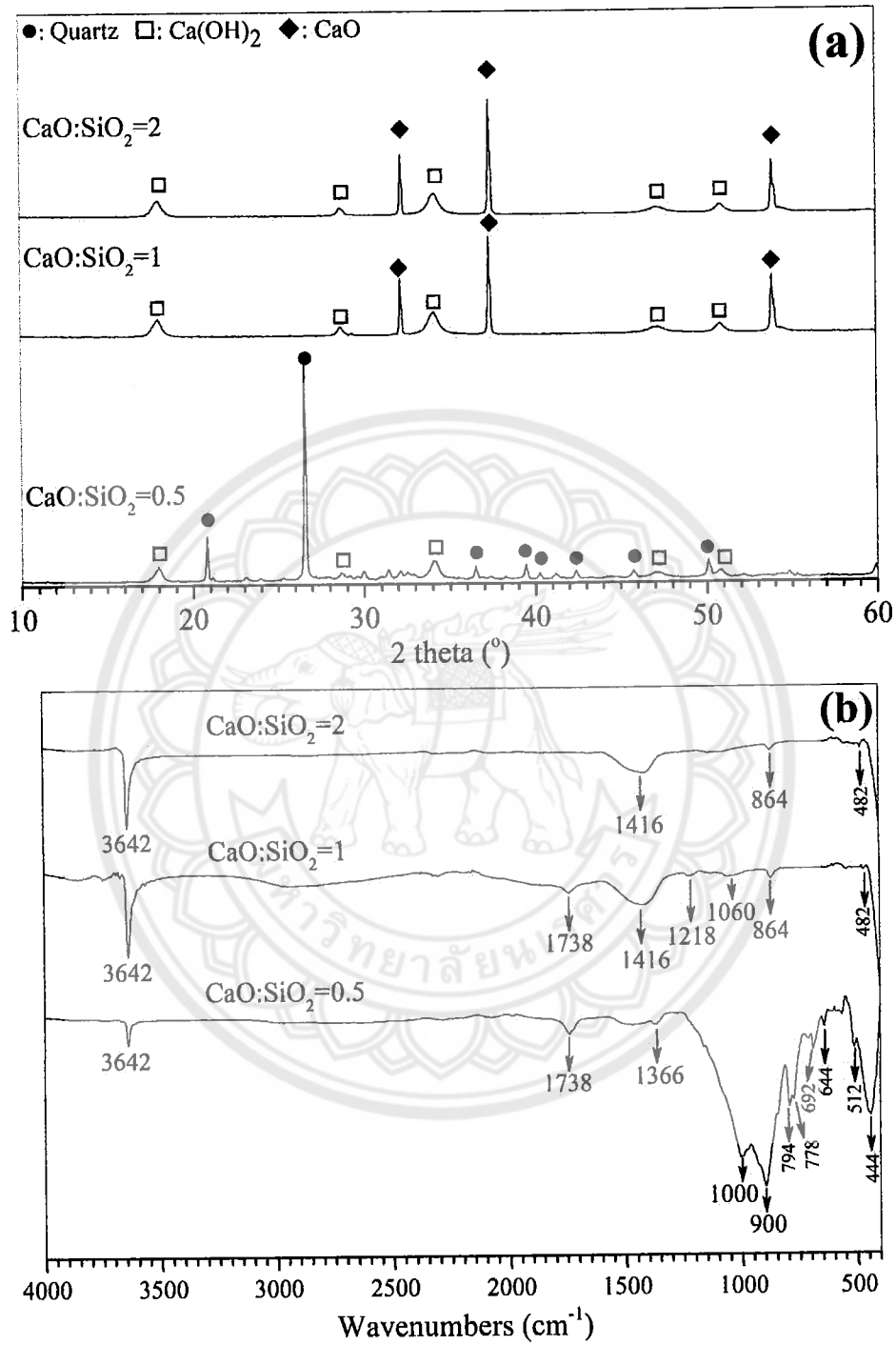


Figure 2

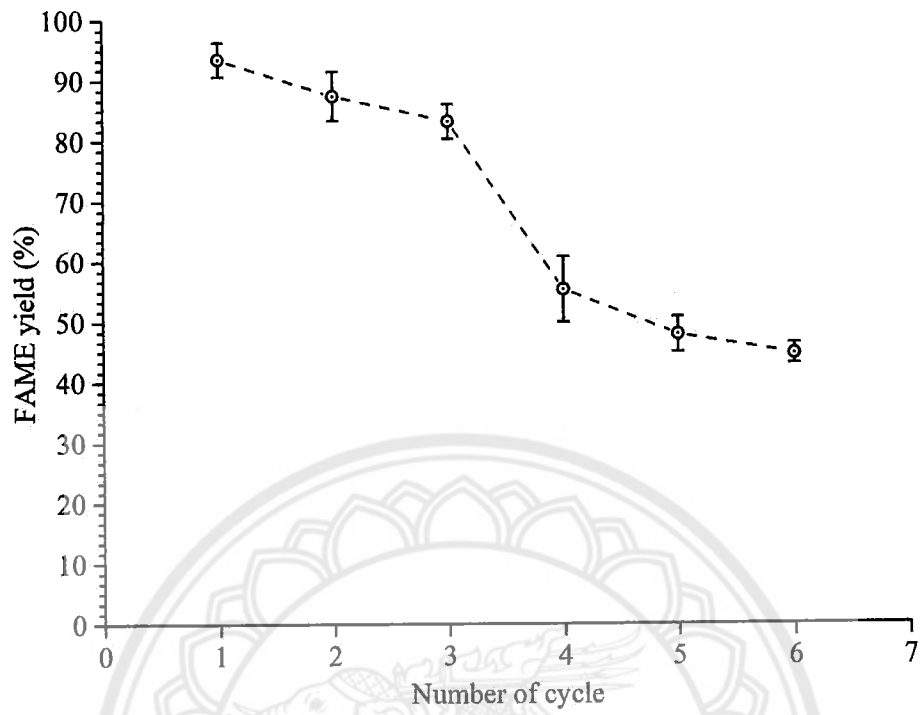


Figure 3

Conflicts of Interest Statement

Manuscript title: Synthesis of CaO-SiO₂ catalyst from lime mud and kaolin residue for biodiesel production

The authors whose names are listed immediately below certify that they have NO affiliations with or involvement in any organization or entity with any financial interest (such as honoraria; educational grants; participation in speakers' bureaus; membership, employment, consultancies, stock ownership, or other equity interest; and expert testimony or patent-licensing arrangements), or non-financial interest (such as personal or professional relationships, affiliations, knowledge or beliefs) in the subject matter or materials discussed in this manuscript.

Author names:

Piyanan Boonphayak  June 22, 2020

Sirikarn Khansumled  June 22, 2020

Chokchai Yatongchai  June 22, 2020

The authors whose names are listed immediately below report the following details of affiliation or involvement in an organization or entity with a financial or non-financial interest in the subject matter or materials discussed in this manuscript. Please specify the nature of the conflict on a separate sheet of paper if the space below is inadequate.

Author names:

AUTHORSHIP STATEMENT

Manuscript title: Synthesis of CaO-SiO₂ catalyst from lime mud and kaolin residue for
biodiesel production

All persons who meet authorship criteria are listed as authors, and all authors certify that they have participated sufficiently in the work to take public responsibility for the content, including participation in the concept, design, analysis, writing, or revision of the manuscript. Furthermore, each author certifies that this material or similar material has not been and will not be submitted to or published in any other publication before its appearance in the *Hong Kong Journal of Occupational Therapy*.

Authorship contributions

Please indicate the specific contributions made by each author (list the authors' initials followed by their surnames, e.g., Y.L. Cheung). The name of each author must appear at least once in each of the three categories below.

Category 1

Conception and design of study: C. Yatongchai, P. Boonphayak, _____, _____;

acquisition of data: C. Yatongchai, P. Boonphayak, _____, _____;

analysis and/or interpretation of data: C. Yatongchai, P. Boonphayak, S. Khansumled, _____.

Category 2

Drafting the manuscript: C. Yatongchai, P. Boonphayak, S. Khansumled, _____;

revising the manuscript critically for important intellectual content: C. Yatongchai, P. Boonphayak,

S. Khansumled, _____.

Category 3

Approval of the version of the manuscript to be published (the names of all authors must be listed):

C. Yatongchai, P. Boonphayak, S. Khansumled, _____, _____,

_____, _____, _____, _____.

materials letters

Contact us Help ?

Impact of COVID-19 on peer review process: see [here](#).

Username: piyanarb@nu.ac.th

Switch To: [Co-author](#) Go to: [MY EES Hub](#)

[home](#) | [main menu](#) | [submit paper](#) | [guide for authors](#) | [register](#) | [change details](#) | [log out](#)

Version: EES 2020.5

Submissions with an Editorial Office Decision for Author Piyanan Boonphayak, Ph.D.

Page: 1 of 1 (1 total completed submissions)

Action	Manuscript Number	Title	Initial Date Submitted	Status Date	Current Status	Date Final Disposition Set	Final Disposition

Page: 1 of 1 (1 total completed submissions)

Display 10 results per page.

<< Co-author Main Menu

You should use the free Adobe Acrobat Reader 6 or later for best PDF Viewing results.

Get Adobe Acrobat Reader