การประยุกต์ใช้ของเสียอุตสาหกรรม เพื่อเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอิน

Application of Industrial Waste as a Catalyst for Biodiesel Production of Palm Olein

ปรารถนา โสสีหา (Pratana Soseeha)* ดร.เฉลิม เรืองวิริยะชัย (Dr.Chalerm Ruangviriyachai)**

บทคัดย่อ

ปูนขาวเหลือทิ้งจากกระบวนการต้มเยื่อของโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษ สามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอินกับเมทานอลได้ โดยการนำไปปรับสภาพด้วยกรดและเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อกำจัดสิ่งเจือปน ซึ่งผลการทดลองที่ได้พบว่าสภาวะที่เหมาะสมในการปรับสภาพ คือ การใช้กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 4 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส และใช้เวลา 2 ชั่วโมง ปูนขาวที่ปรับสภาพแล้วจะมีค่าความแรงของเบสระหว่าง 9.8-15.0 และมีองค์ประกอบหลักได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ (75.17%) แมกนีเซียมออกไซด์ (7.70%) และซิลิคอนไดออกไซด์ (4.90%) สำหรับสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเมื่อใช้ปูนขาวที่ปรับสภาพแล้วเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 6 อัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มโอเลอินเป็น 12:1 อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาที่ 65 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง พร้อมกวนด้วยอัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที เมื่อทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะนี้จะได้ไบโอดีเซลที่มีร้อยละการเปลี่ยนและร้อยละความบริสุทธิ์เท่ากับ 81.11 และ 99.08 ตามลำดับ ดังนั้นปูนขาวเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษสามารถนำมาเพิ่มมูลค่าโดยการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในการผลิตไบโอดีเซลได้

ABSTRACT

The waste lime from pulping process of pulp and paper industry is inorganic materials. It was investigated as a catalyst for biodiesel production of palm olein with methanol. The material was prepared by acid-treated and thermal treatment for impurity removal. The result showed that the optimum conditions were treated by using 4 M HCl at 90 °C for 2 h as catalyst. The basic strengths of catalyst were between 9.8-15.0 and main compositions were CaO (75.17%), MgO (7.70%) and SiO_2 (4.90%). The optimized conditions of transesterification reaction were 6% of catalyst, 12:1 methanol to palm olein molar ratio, 65 °C and 2 h reaction time with 300 rpm stirring speed. The results showed that the conversion and purity of biodiesel were 81.11% and 99.08%, respectively. Therefore, waste lime from pulp and paper industry can added value by using a heterogeneous catalyst for biodiesel production.

คำสำคัญ: ไบโอดีเซล ของเสียอุตสาหกรรม ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

Keywords: Biodiesel, Industrial waste, Heterogeneous catalyst

** นักศึกษา หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีสำหรับครู คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

*** รองศาสตราจารย์ ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยขอนแก่น*

บทนำ

ในปัจจุบัน ประเทศไทยมีโรงงานอุตสาหกรรมทั้งขนาดเล็กและขนาดใหญ่เกิดขึ้นเป็นจำนวนมาก เนื่องจากประเทศไทยเป็นประเทศกำลังพัฒนา ซึ่งภาคอุตสาหกรรมก็เป็นส่วนที่มีบทบาทสำคัญต่อการพัฒนาเศรษฐกิจและสังคมของประเทศ แต่เมื่อมีโรงงานอุตสาหกรรมเพิ่มมากขึ้น ปัญหาที่เพิ่มตามมา คือ ของเสียที่เกิดจากกระบวนการผลิต ปัญหานี้จึงเป็นสิ่งที่โรงงานอุตสาหกรรมและหน่วยงานภาครัฐจะต้องดำเนินการหาวิธีในการแก้ไข (กาญจนา และคณะ, 2547)

โรงงานผลิตเยื่อกระดาษเป็นโรงงานอุตสาหกรรมประเภทหนึ่งที่มีการปล่อยของเสียหรือของเหลือทิ้งจากกระบวนการผลิตเป็นจำนวนมาก โดยเฉพาะกากปูนขาว (lime residue) หรือแคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) โดยโรงงานอุตสาหกรรมจะนำมาผ่านกระบวนการเผาเพื่อให้ได้แคลเซียมออกไซด์ (CaO) แล้วถึงนำไปใช้ในขั้นตอนของการนำโซเดียม ไฮดรอกไซด์กลับไปใช้ใหม่ในกระบวนการต้มเยื่อกระดาษ (พฤกษ์, 2546) ซึ่งกากปูนขาวที่ผ่านกระบวน การนี้สามารถนำกลับไปใช้ใหม่ได้เพียงแค่บางส่วนเท่านั้น

เพื่อเป็นการตอบสนองต่อนโยบายของภาครัฐที่ต้องการพัฒนาอุตสาหกรรมเชิงนิเวศ (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2555) และเพื่อเป็นการลดต้นทุนของโรงงานในการกำจัดของเสียที่เกิดขึ้น จึงมีนักวิจัยบางท่านได้นำปูนขาวที่เหลือทิ้งจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษไปใช้ประโยชน์ในหลายๆ ด้าน เช่น ใช้เป็นตัวตกตะกอนโลหะหนักในน้ำเสีย (พฤกษ์, 2546) หรือนำมาใช้แทนทรายในงานปูนก่อและปูนฉาบ (ดิสพล, 2547) และเนื่องจากปูนขาวสามารถนำไปเผาเพื่อเปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์ได้ ปูนขาวจึงอาจจะนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบ วิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) ในการผลิตไบโอดีเซล (biodiesel) ได้ด้วย

สำหรับประเทศไทย ไบโอดีเซลนับว่าเป็นพลังงานทดแทนที่ได้รับการกล่าวถึงเป็นอย่างมาก เนื่องจากสภาวะปัจจุบันที่แหล่งพลังงานจากปิโตรเลียมใกล้จะหมด ภาครัฐจึงมีนโยบายสนับสนุนการหาพลังงานอื่นๆ มาทดแทนการใช้น้ำมันจากปิโตรเลียม ซึ่งไบโอดีเซลนี้นอกจากจะช่วยลดการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงจากต่างประเทศ ยังสามารถเพิ่มรายได้ให้กับภาคการเกษตรอีกด้วย (กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน, 2554) สำหรับไบโอดีเซลจะเป็นพลังงานทดแทนประเภทน้ำมันดีเซลจากธรรมชาติ โดยการนำเอาน้ำมันจากพืชหรือสัตว์มาผ่านกระบวนการทางเคมีที่เรียกว่า ทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน (transesterifcation) มาทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์ (เอทานอลหรือเมทานอล) และมีตัวเร่งปฏิกิริยามาเป็นตัวช่วย (Fukuda et al., 2001; Ma, Hanna, 1999) จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์ (ester) และผลิตภัณฑ์ผลพลอยได้ คือ กลีเซอรอล (glycerol)

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) เนื่องจากมีราคาถูกและให้ผลผลิตสูง แต่เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้น จึงประสบปัญหาในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ เพื่อแก้ไขปัญหาดังกล่าวงานวิจัยส่วนมากจึงพยายามหาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ เข้ามาใช้ในกระบวนการผลิต เพื่อให้ง่ายต่อการแยกเอาผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา (Cho et al., 2009) ซึ่งแคลเซียมออก ไซด์ก็เป็นสารเคมีอีกชนิดหนึ่งที่สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ได้ (Lui et al., 2008; Viriya-empikul et al., 2009)

ดังนั้น ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอิน โดยใช้ปูนขาวเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการนำปูนขาวที่เหลือทิ้งไปผ่านกระบวนการปรับสภาพด้วยกรดที่สภาวะเหมาะสม เพื่อกำจัดของเสียที่อยู่ในโครงสร้างของสาร แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงเพื่อเปลี่ยนแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นแคลเซียมออกไซด์ และศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ปูนขาวเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษเป็น

ตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อใช้เป็นทางเลือกในการเพิ่มมูลค่าของเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ลดค่าใช้จ่ายของวัตถุดิบ เพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้เป็นแหล่งผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาได้

วัตถุประสงค์การวิจัย

เพื่อศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการนำปูนขาวเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอิน

วิธีการวิจัย

การเตรียมปูนขาว

นำปูนขาวเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมมาบดให้ละเอียด และนำไปร่อนคัดขนาดด้วยตะแกรงร่อนให้ได้ขนาด 100 เมช (mesh) แล้วเก็บผงปูนขาวที่ได้ในภาชนะที่ป้องกันความชื้นเพื่อนำไปปรับสภาพต่อไป และสำหรับปูนขาวบางส่วนจะนำไปศึกษาลักษณะพื้นผิวของปูนขาวด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope, SEM) รวมถึงวิเคราะห์หาองค์ประกอบที่มีอยู่ในปูนขาวโดยใช้เครื่อง X-Ray fluorescence (XRF) spectrometer

การเตรียมน้ำมันปาล์มโอเลอิน

น้ำมันปาล์มโอเลอินที่ใช้ในการวิจัยนี้ ก่อนการทดลองทุกครั้งจะต้องนำมาให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น

การปรับสภาพปูนขาว

การปรับสภาพปูนขาวเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษ ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาโดยการใช้กรดไฮโดรคลอริกและการเผา (Jiang et al., 2014) กล่าวคือ นำปูนขาว 20 กรัม ใส่ในขวดรูปชมพู่ขนาด 2 ลิตร เติมกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 1, 2, 3, 4 , 5 โมลต่อลิตร ปริมาตร 100 ลูกบาศก์เซนติเมตร แล้วนำไปให้ความร้อนพร้อมกวนด้วยอัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที โดยใช้อุณหภูมิที่ 60, 70, 80, 90, 100 องศาเซลเซียส และเวลานาน 1, 2, 3, 4, 5 ชั่วโมง จากนั้นนำมาล้างด้วยน้ำกลั่นโดยใช้เทคนิคการริน (decantation) จนน้ำที่ได้จากการล้างมีสมบัติเป็นกลาง กรองแยกเฉพาะส่วนของแข็งโดยใช้เครื่องกรองบุชเนอร์ อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะได้สารที่มีสีขาวขุ่น นำสารที่ได้ไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง (Hsieh et al., 2010) แล้วนำไปบดและร่อนคัดกรองขนาดด้วยตะแกรงร่อนให้ได้ขนาด 100 เมช เก็บสารที่ได้ในภาชนะป้องกันความชื้นเพื่อใช้เป็นตัวเร่งในการผลิตไบโอดีเซล และสำหรับปูนขาวที่ปรับสภาพด้วยสภาวะที่เหมาะสมแล้วบางส่วนจะนำไปศึกษาลักษณะพื้นผิวของปูนขาวด้วยเทคนิค SEM รวมถึงวิเคราะห์หาองค์ประกอบที่มีอยู่ในปูนขาวโดยใช้เทคนิค XRF

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

ผสมปูนขาวที่ปรับสภาพด้วยกรดไฮโดรคลอริกด้วยสภาวะต่างๆ ปริมาณ 4 กรัม กับเมทานอล ปริมาตร 29 มิลลิลิตร ในขวดก้นกลม ปริมาตร 500 มิลลิลิตร ที่ติดตั้งกับชุดอุปกรณ์รีฟลักซ์ โดยใช้เครื่องให้ความร้อนและภาชนะสำหรับใส่น้ำที่ควบคุมอุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส กวนผสมด้วยอัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นเติมน้ำมันปาล์มโอเลอินที่เตรียมไว้ปริมาณ 50 กรัม (คำนวณจากอัตราส่วนโมลน้ำมันปาล์มโอเลอิน : เมทานอล เท่ากับ 1:12) กวนผสมด้วยอัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง (Lui et al., 2008) เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา นำสารทั้งหมดไปปั่นเหวี่ยงด้วยอัตราเร็ว 5000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที เพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากน้ำมัน จากนั้นเทใส่กรวยให้เกิดการแยกชั้นระหว่างกลีเซอรอลกับเมทิลเอสเทอร์ (ไบโอดีเซล)

การล้างไบโอดีเซล

แยกเอาชั้นไบโอดีเซล (ชั้นบน) มาให้ความร้อนด้วยเครื่องให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที เพื่อกำจัดเมทานอลออก จากนั้นนำไปใส่กรวยแยกแล้วล้างด้วยน้ำอุ่น อุณหภูมิ

ประมาณ 50-60 องศาเซลเซียส จนได้น้ำจากการล้างที่ใสไม่มีสี จึงแยกเอาเฉพาะส่วนของไบโอดีเซลไปให้ความร้อนบนเครื่องให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น ผลิตภัณฑ์ที่ได้นำไปชั่งน้ำหนักเพื่อหาร้อยละผลผลิต (% Yield) และหาร้อยละความบริสุทธิ์ (% Purity) โดยการใช้เครื่อง Gas Chromatograph-Flame Ionization Detector (GC-FID)

การวิเคราะห์ไบโอดีเซลโดยเทคนิค GC-FID

ปิเปตตัวอย่างไบโอดีเซล ปริมาตร 0.2 มิลลิลิตร ลงในขวดวัดปริมาตร ขนาด 20 มิลลิลิตร แล้วปรับปริมาตรด้วยเฮกเซน จากนั้นกรองสารละลายผ่านแผ่นเยื่อกรอง ขนาด 0.45 ไมโครเมตร นำสารละลายไปตรวจวิเคราะห์ด้วยเทคนิค GC-FID ดังสภาวะที่แสดงในตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์ไบโอดีเซลด้วยเทคนิค GC-FID

ตัวแปร	สภาวะ
คอลัมน์ (ขนาดคอลัมน์)	Capillary column, DB-5 (30 m x 0.25 mm)
อุณหภูมิคอลัมน์	70-280 °C
สภาวะที่ใช้ในการแยก	Temperature programming
ระบบฉีด	split ratio 30:1
อุณหภูมิของระบบฉีด	260 °C
อุณหภูมิของระบบตรวจวัด	280 °C
แก๊สพา	He
อัตราการไหลของแก๊สพา	1 ml/min
ปริมาตรของสารตัวอย่าง	1 µl

สภาวะที่เหมาะสมในการปรับสภาพปูนขาว

เป็นการศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพปูนขาว โดยวิเคราะห์จากค่าร้อยละการเปลี่ยน (%Conversion) ของไบโอดีเซล ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่มีปูนขาวที่ปรับสภาพที่สภาวะต่างๆ มาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสภาวะที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุดจะเป็นสภาวะที่เหมาะสมในการนำมาใช้ปรับสภาพปูนขาวเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมในงานวิจัยนี้ โดยค่าร้อยละการเปลี่ยนสามารถคำนวณได้จากสูตรดังนี้

$$\text{ร้อยละการเปลี่ยน} = \frac{\text{ร้อยละผลผลิต} \times \text{ร้อยละความบริสุทธิ์}}{100}$$

ร้อยละผลผลิตและร้อยละความบริสุทธิ์สามารถคำนวณได้จากสูตร ได้แก่

$$\text{ร้อยละผลผลิต} = \frac{\text{น้ำหนักไบโอดีเซล} \times 100}{\text{น้ำหนักน้ำมันปาล์มโอเลอิน}}$$

$$\text{ร้อยละความบริสุทธิ์} = \frac{A_m \times 100}{A_s - A_i}$$

เมื่อ A_m คือ พื้นที่ใต้พีคของเมทิลเอสเทอร์

A_s คือ พื้นที่ใต้พีคของตัวอย่างที่วิเคราะห์ในช่วง t_R 10.00-35.00

A_i คือ พื้นที่ใต้พีคของ Internal Standard

การวิเคราะห์ความแรงของเบส

การวิเคราะห์ความแรงของเบสของปูนขาวที่ปรับสภาพด้วยสภาวะที่เหมาะสมแล้วด้วยวิธี Hammett indicator (เกตน์ณนิภา, เพชรไพลิน, 2558) ทำได้โดยการชั่งปูนขาว 0.05 กรัม เติมเมทานอล 5 มิลลิลิตร แล้วหยดอินดิเคเตอร์จำนวน 3 หยด โดยอินดิเคเตอร์ที่ใช้ได้แก่ โบรโมไทมอลบลู (H_= 7.2) ฟีนอล์ฟทาลีน (H_= 9.8) 2,4-ไดไนโตรอะนาลีน (H_ = 15.0) และ 4-ไนโตรอะนาลีน (H_= 18.4) จากนั้นเขย่าเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แล้วสังเกตสีของสารละลายที่เปลี่ยนไป

สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล

เป็นการหาสภาวะที่ทำให้ผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันมีค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุด โดยการทดลองได้ใช้ปูนขาวเหลือทิ้งที่ได้จากการปรับสภาพด้วยสภาวะที่เหมาะสมแล้ว มาเป็นตัวเร่งในการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งการหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลนี้ได้ศึกษาทั้งหมด 4 ปัจจัย ได้แก่ ร้อยละโดยมวลของปูนขาวที่ปรับสภาพแล้วต่อน้ำมันปาล์มโอเลอิน (2.0, 4.0, 6.0, 8.0 และ

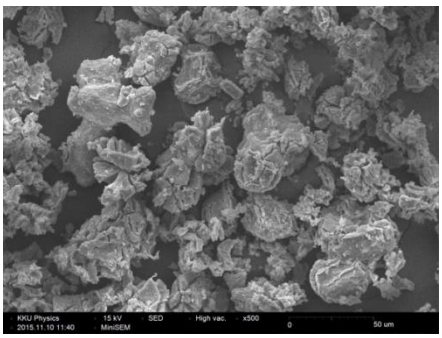
10.0 %w/w) อัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มโอเลอิน (3:1, 6:1, 9:1, 12:1 และ 15:1) อุณหภูมิที่ใช้เกิดปฏิกิริยา (50, 55, 60, 65 และ 70 องศาเซลเซียส) และเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (1, 1.5, 2, 2.5 และ 3 ชั่วโมง)

ผลการวิจัย

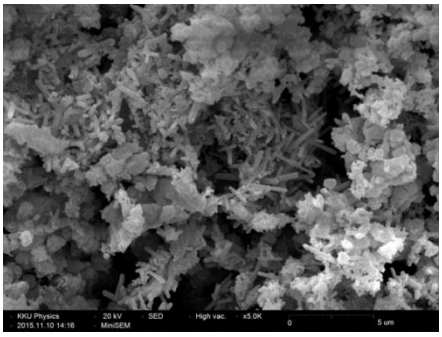
ผลการวิเคราะห์โดยเทคนิค SEM และ XRF

ผลการศึกษาลักษณะพื้นผิวของปูนขาวเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษโดยใช้เทคนิค SEM กำลังขยาย 5000 เท่า พบว่า ปูนขาวก่อนการปรับสภาพจะมีลักษณะของพื้นผิวที่ไม่สม่ำเสมอ ไม่มีความเป็นผลึก และมีโครงสร้างที่จับตัวกันเป็นก้อน (ภาพที่ 1 (ก)) แต่สำหรับปูนขาวหลังการปรับสภาพด้วยสภาวะที่เหมาะสมแล้ว พื้นผิวจะมีลักษณะเป็นเหมือนแท่งผลึกแทรกอยู่ในโครงสร้าง และไม่มีการจับรวมตัวกันมากเหมือนที่พบในปูนขาวก่อนปรับสภาพ (ภาพที่ 1 (ข))

(ก)



(ข)



ภาพที่ 1 ลักษณะพื้นผิวของปูนขาวเมื่อวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค SEM (ก) ปูนขาวก่อนการปรับสภาพ (ข) ปูนขาวหลังการปรับสภาพ

ปูนขาวก่อนการปรับสภาพ และปูนขาวหลังการปรับสภาพด้วยสภาวะที่เหมาะสมและเผาที่อุณหภูมิสูง เมื่อนำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบโดยใช้เครื่อง XRF พบว่า สารที่เป็นองค์ประกอบหลักในปูนขาวก่อนการปรับสภาพ ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ โซเดียมออกไซด์ และแมกนีเซียมออกไซด์ ตามลำดับ ส่วนสารที่เป็นองค์ประกอบหลักในปูนขาวหลังการปรับสภาพ ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์ และซิลิคอนไดออกไซด์ ตามลำดับ และมีสารอื่นๆ ดังแสดงในตารางที่ 2

ตารางที่ 2 องค์ประกอบของปูนขาวก่อนและหลังการปรับสภาพเมื่อวิเคราะห์โดยใช้เทคนิค XRF

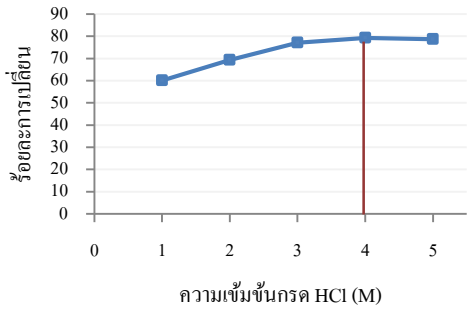
องค์ประกอบ	ร้อยละโดยมวล	
	ก่อนปรับสภาพ	หลังปรับสภาพ
CaO	52.78	75.17
Na_2O	14.65	-
MgO	9.07	7.70
SiO_2	5.62	4.90
SO_3	7.58	3.93
P_2O_5	4.47	3.70
อื่นๆ*	5.83	4.60

* อื่นๆ ได้แก่ F, Al_2O_3, Cl, K_2O, TiO_2, MnO, Fe_2O_3, NiO, CuO, ZnO, SrO และ MoO_3

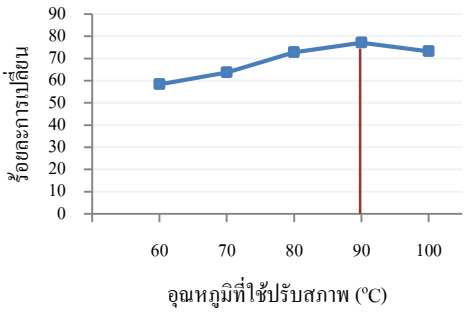
การปรับสภาพปูนขาว

การปรับสภาพปูนขาวเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษ เมื่อเปลี่ยนแปลงสภาวะที่ใช้ในการปรับสภาพให้แตกต่างกัน และหาสภาวะที่เหมาะสมที่สุดเพื่อนำมาใช้ปรับสภาพปูนขาวสำหรับใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งสภาวะที่ทำการศึกษามี 3 สภาวะ ได้แก่ ความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริก อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพ ผลการทดลองที่ได้พบว่า เมื่อทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดไฮโดรคลอริกในช่วง 1-5 โมลต่อลิตร ความเข้มข้นที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุดจะเป็นความเข้มข้น 4 โมลต่อลิตร (79.30%) (ภาพที่ 2 (ก))

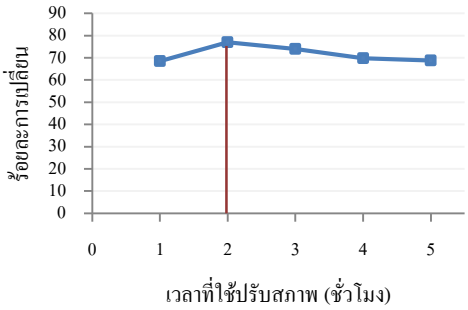
สำหรับอุณหภูมิที่ใช้ในการปรับสภาพจากช่วงอุณหภูมิ 60-100 องศาเซลเซียส อุณหภูมิที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุดจะอยู่ที่ 90 องศาเซลเซียส (77.00%) (ภาพที่ 2 (ข)) และสภาวะสุดท้าย คือ เวลา ซึ่งศึกษาในช่วง 1-5 ชั่วโมง พบว่าค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุด คือ ที่เวลา 2 ชั่วโมง (77.00%) (ภาพที่ 2 (ค))



(ก)



(ข)



(ค)

ภาพที่ 2 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของไบโอดีเซล เมื่อใช้ปูนขาวที่ปรับสภาพด้วยสภาวะที่แตกต่างกันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) ผลของความเข้มข้นกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ปรับสภาพ (ข) ผลของอุณหภูมิขณะปรับสภาพ (ค) ผลของเวลาที่ใช้ปรับสภาพ

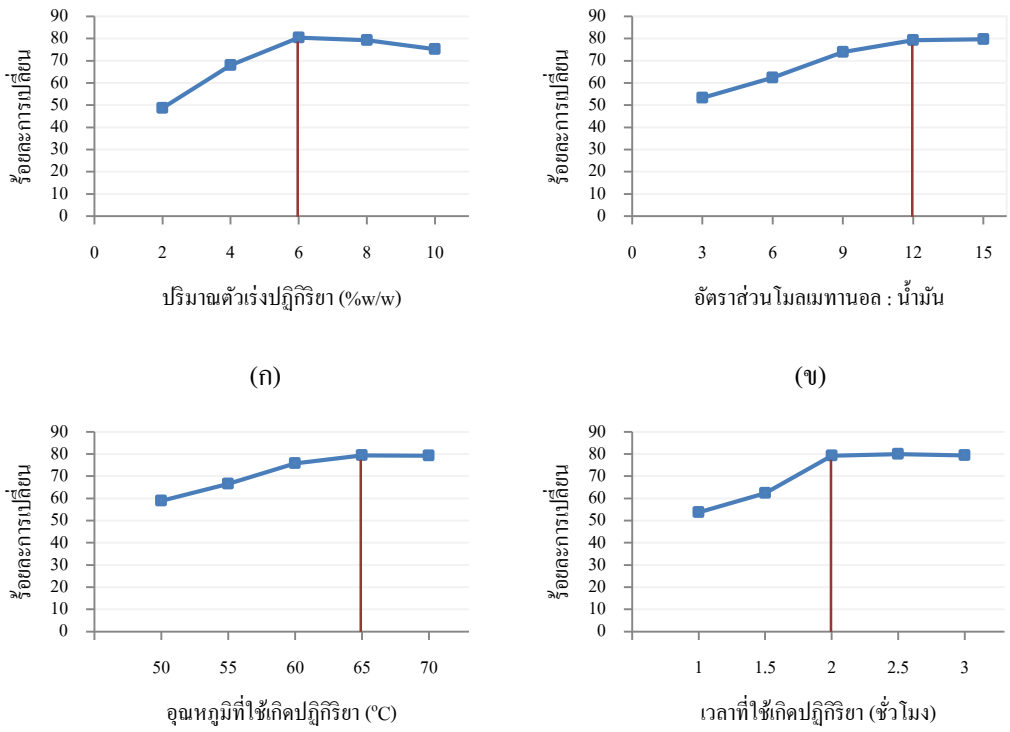
การวิเคราะห์ความแรงของเบส

การวิเคราะห์หาความแรงของเบสของปูนขาวหลังการปรับสภาพด้วยสภาวะที่เหมาะสมแล้ว ด้วยวิธี Hammett indicator โดยใช้อินดิเคเตอร์ 4 ชนิด พบว่า เมื่อใช้โบรโมไทมอลบลู ($H_- = 7.2$) เป็นอินดิเคเตอร์ สารละลายเปลี่ยนเป็นสีฟ้า ใช้ฟีนอล์ฟทาลีน ($H_- = 9.8$) สารละลายเปลี่ยนเป็นสีชมพู ใช้ 2,4-ไดไนโตรอะนาลีน ($H_- = 15.0$) สีของสารละลายไม่เกิดการเปลี่ยนแปลง (สารละลายมีสีเหลือง) และ 4-ไนโตรอะนาลีน ($H_- = 18.4$) สีของสารละลายไม่เปลี่ยนแปลงเช่นเดียวกัน (สารละลายมีสีเหลือง) ซึ่งแสดงว่าปูนขาวหลังการปรับสภาพมีช่วงความแรงของเบสมากกว่า 9.8 แต่น้อยกว่า 15.0

สภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล

โดยพิจารณาจากสภาวะที่ทำให้ได้ไบโอดีเซลหรือผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิคชันมีค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุด โดยการทดลองจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นปูนขาวที่ปรับสภาพด้วยสภาวะที่เหมาะสมแล้ว กล่าวคือ ปรับสภาพโดยการใช้กรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 4 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส และเวลาในการปรับสภาพเป็น 2 ชั่วโมง ซึ่งสภาวะที่มีการศึกษามี 4 สภาวะได้แก่ ร้อย

ละโดยมวลของปูนขาวที่ปรับสภาพแล้วต่อน้ำมันปาล์มโอเลอิน อัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มโอเลอิน อุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ซึ่งผลการทดลองที่ได้พบว่า เมื่อเปลี่ยนแปลงร้อยละโดยมวลของปูนขาวที่ปรับสภาพแล้วต่อน้ำมันปาล์มโอเลอินในช่วงร้อยละ 2-10 ปริมาณของปูนขาวที่ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุดจะอยู่ที่ร้อยละ 6 (80.39%) (ภาพที่ 3 (ก)) สำหรับอัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มโอเลอินที่ทำการทดลองในช่วง 3:1-15:1 พบว่าที่อัตราส่วน 12:1 จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุด (79.30%) (ภาพที่ 3 (ข)) ส่วนอุณหภูมิที่ทำให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุดจะอยู่ที่ 65 องศาเซลเซียส (79.30%) จากการศึกษาระหว่างช่วงอุณหภูมิ 50-70 องศาเซลเซียส (ภาพที่ 3 (ค)) และสำหรับเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเมื่อเปลี่ยนแปลงในช่วง 1-3 ชั่วโมง พบว่าที่เวลา 2 ชั่วโมง จะให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุด (79.23%) (ภาพที่ 3 (ง))



ภาพที่ 3 แสดงค่าร้อยละการเปลี่ยนของไบโอดีเซล เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยสภาวะที่ต่างกัน (ก) ผลของร้อยละโดยมวลของปูนขาวที่ปรับสภาพแล้วต่อน้ำมันปาล์มโอเลอิน (ข) ผลของอัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มโอเลอิน (ค) ผลของอุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยา (ง) ผลของเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้ปูนขาวที่ปรับสภาพด้วยสภาวะที่เหมาะสมแล้วมาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เมื่อทำปฏิกิริยาด้วยสภาพวะที่เหมาะสม คือ ร้อยละโดยมวลของปูนขาวต่อน้ำมันปาล์มโอเลอินเป็นร้อยละ 6 อัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มโอเลอิน 12:1 อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการเกิดปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง พร้อมกวนด้วยอัตราเร็ว 300 รอบต่อนาที พบว่าไบโอดีเซลที่ได้จากปฏิกิริยานี้มีค่าร้อยละการเปลี่ยนเป็น 81.11 และร้อยละความบริสุทธิ์เป็น 99.08

อภิปรายและสรุปผลการวิจัย

การวิจัยนี้เป็นการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอิน โดยใช้ปูนขาวเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปูนขาวที่ใช้ในการวิจัยนี้จำเป็นต้องมีการปรับสภาพด้วยสภาวะที่เหมาะสมก่อนจึงจะสามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลได้ โดยการปรับสภาพจะใช้กรดไฮโดรคลอริก ความเข้มข้น 4 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส และใช้เวลาในการปรับสภาพนาน 2 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง จะได้ปูนขาวที่ปรับสภาพพร้อมใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งปูนขาวที่ปรับสภาพนี้เมื่อวิเคราะห์หาความแรงของเบสโดยใช้วิธี Hammett indicator พบว่าความแรงของเบสจะอยู่ในช่วงมากกว่า 9.8 แต่น้อยกว่า 15.0 (9.8< H_< 15.0) และผลการศึกษาลักษณะของพื้นผิวโดยใช้เทคนิค SEM พบว่า พื้นผิวของปูนขาวที่ปรับสภาพแล้วจะมีลักษณะไม่สม่ำเสมอ แต่บางส่วนมีลักษณะคล้ายกับแท่งผลึกแทรกอยู่ในโครงสร้าง ส่วนผลการวิเคราะห์หาองค์ประกอบที่มีในปูนขาวทั้งก่อนและหลังการปรับสภาพโดยใช้เทคนิค XRF พบว่า องค์ประกอบหลักจะเป็นโลหะออกไซด์ โดยแคลเซียมออกไซด์จะมีปริมาณมากที่สุด แต่ในปูนขาวหลังการปรับสภาพจะมีร้อยละโดยมวลของแคลเซียมออกไซด์มากกว่าก่อนการปรับสภาพ ซึ่งสารที่เป็นองค์ประกอบหลักในปูนขาวนี้เองที่ทำให้ปูนขาวสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลได้

การผลิตไบโอดีเซลในการวิจัยนี้ พบว่า เมื่อใช้ปริมาณปูนขาวต่อปริมาณของน้ำมันปาล์มโอเลอินเพิ่มขึ้น ค่าร้อยละการเปลี่ยนก็จะมีค่าเพิ่มขึ้น และสภาวะที่ทำให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุดคือ การใช้ปูนขาวร้อยละ 6 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณของปูนขาวมากขึ้นเป็นร้อยละ 8 และร้อยละ 10 ค่าร้อยละการเปลี่ยนของเมทิลเอสเทอร์จะมีค่าลดลงตามลำดับ ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากถ้ามีปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นจะเกิดการแยกเฟส ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ไม่สมบูรณ์ สำหรับการเพิ่มอัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมันปาล์มโอเลอินจะทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้น และที่อัตราส่วน 12:1 จะมีค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุด แต่เมื่อเปรียบเทียบกับที่อัตราส่วน 15:1 ค่าร้อยละการเปลี่ยนจะมีค่าใกล้เคียงกัน แสดงว่า ที่อัตราส่วน 15:1 นี้ปริมาณเมทานอลมีมากเกินพอที่จะใช้เกิดปฏิกิริยา จึงทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนไม่เปลี่ยนแปลง ในส่วนของการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิพบว่าอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้นจะทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนของไบโอดีเซลเพิ่มตาม แต่ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียสจะเป็นอุณหภูมิที่ทำให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุด และถึงแม้จะเพิ่มอุณหภูมิเป็น 70 องศาเซลเซียสก็ให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนที่ใกล้เคียงกัน และสำหรับการเพิ่มเวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าจะทำให้ค่าร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มตาม แต่ถ้าทำปฏิกิริยาที่เวลา 2 ชั่วโมงจะเป็นเวลาที่ทำให้ได้ค่าร้อยละการเปลี่ยนดีที่สุด และเมื่อเพิ่มเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้นก็ไม่มีผลต่อค่าร้อยละการเปลี่ยนของไบโอดีเซล ซึ่งอาจจะเนื่องมาจากปฏิกิริยาสามารถเกิดได้สมบูรณ์ภายในเวลา 2 ชั่วโมงแล้ว

เมื่อทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ปูนขาวที่ปรับสภาพแล้ว และทำปฏิกิริยาด้วยสภาวะที่เหมาะสม จะทำให้ได้ไบโอดีเซลที่มีค่าร้อยละการเปลี่ยนเป็น 81.11 และร้อยละความบริสุทธิ์เป็น 99.08 โดยผลการวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าปูนขาวเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษสามารถนำมาประยุกต์ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มโอเลอินได้ ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นทางเลือกในการเพิ่มมูลค่าของเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรม ลดค่าใช้จ่ายของวัตถุดิบ และใช้เป็นแหล่งผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาได้

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากโครงการส่งเสริมการผลิตครูที่มีความสามารถพิเศษทางวิทยาศาสตร์และคณิตศาสตร์ (สควค.) สถาบันส่งเสริม

การสอนวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี (สสวท.) และได้รับความอนุเคราะห์ปูนขาวสำหรับการวิจัยจากบริษัทฟินิคซ พัลพ แอนด์ เพเพอร์ จำกัด (มหาชน) อำเภอน้ำพอง จังหวัดขอนแก่น

เอกสารอ้างอิง

กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. สถานการณ์พลังงานของประเทศไทย. กรุงเทพฯ: [ม.ป.พ.]; 2554.

กรมโรงงานอุตสาหกรรม. คู่มือการพัฒนาอุตสาหกรรมเชิงนิเวศน์. กรุงเทพฯ: [ม.ป.พ.]; 2555.

กาญจนา นาถะพินธุ, สมชาย นาถะพินธุ, ดาริวรรณ เศรษฐีธรรม, วรางคณา สังสิทธิสวัสดิ์, จารุวรรณ นิพพานนท. การจัดการกากของเสียและมลพิษที่เกิดขึ้นจากการประกอบอาชีพอุตสาหกรรมในครัวเรือนภาคตะวันออกเฉียงเหนือ. ว. วิจัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น 2547; 9(1): 29-38.

เกตน์ณนิภา วันชัย, เพชรไพลิน ปรางบาง. การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้ KI/CaO/Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา. วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี 2558; 23(5): 774-82.

ดิสพล เชาวรัตน์. การนำกากปูนขาวจากอุตสาหกรรมผลิตเยื่อกระดาษมาใช้ในงานปูนก่อและปูนฉาบ [วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม]. ขอนแก่น: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น; 2547.

พฤกษ์ ตัญตรัยรัตน์. การตกตะกอนโลหะหนักด้วยกากปูนขาวจากโรงงานผลิตเยื่อกระดาษ [วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม]. ขอนแก่น: บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยขอนแก่น; 2546.

Cho YB, Seo G, Chang DR. Transesterification of tributyrin with methanol over calcium oxidecatalysts prepared from various precursors. Fuel Process Technol 2009; 90: 1252-8.

Fukuda H, Kondo A, Noda H. Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils. J Bioscience and Bioengineering 2001; 92(5): 405-16.

Hsieh L, Kumar U, Jeffery CS Wu. Continuous production of biodiesel in a packed-bed reactor using shell–core structural $Ca(C_3H_7O_3)_2/CaCO_3$ catalyst. Chemical Engineering J 2010; 158: 250-6.

Jiang J, Duanmu C, Yang Y, Chen J. Synthesis and characterization of high siliceous ZSM-5 zeolite from acid-treated palygorskite. Powder Technology 2014; 251: 9-14.

Liu X, He H, Wang Y, Zhu S, Piao X. Transesterfication of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. Fuel 2008; 87: 216-21.

Ma F, Hanna MA. Biodiesel Production. Bioresource Technology 1999; 70: 1-15.

Viriya-empikul N, Krasae P, Puttasawat B, Yoosuk B, Chollacoop N, Faungnawakij K. Waste shell of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. Bioresource Technology 2009; 101: 3765-7.