

บทความปริทัศน์
การสังเคราะห์และคุณลักษณะของแคลเซียมออกไซด์
ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล
อัจฉรา อุ่มคำ พุฒคำ^a และอภิพงษ์ พุฒคำ^{b*}

Review Article

**Synthesis and Characteristics of Calcium Oxide
as a Catalyst in Biodiesel Production**

Ajchara Imkum Putkham^a and Apipong Putkham^{b*}

^aภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก 65000

Department of Chemistry, Faculty of Science, Naresuan University, Phitsanulok, Thailand 65000

^bสาขาวิชาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อม คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม 44150

Division of Environmental Technology, Faculty of Environmental and Resource Studies, Mahasarakham University, 44150

* Corresponding author. E-mail address: aujcharai@nu.ac.th, Apipong.p@msu.ac.th

บทคัดย่อ

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลนั้นจัดว่าเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์โดยทั่วไปจะละลายในตัวทำปฏิกิริยาได้น้อย ทำให้สามารถแยกไบโอดีเซลออกมาได้ง่าย และยังสามารถนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง นอกจากนี้หลังกระบวนการไม่จำเป็นต้องมีระบบปรับสภาพหรือทำให้ไบโอดีเซลเป็นกลางจึงไม่เกิดน้ำเสียขึ้นจากหน่วยการผลิตนี้ ส่งผลให้ระบบการผลิตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์มีหน่วยการผลิตที่ไม่ซับซ้อนเมื่อเปรียบเทียบกับการผลิตที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ ในปัจจุบันแคลเซียมออกไซด์จัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดหนึ่งที่มีรายงานผลการวิจัยการนำมาใช้ผลิตไบโอดีเซลอย่างแพร่หลาย ทั้งนี้เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์สามารถผลิตได้จากวัสดุธรรมชาติ และของเสียอุตสาหกรรม ทำให้หาได้ง่ายและราคาไม่แพง นอกจากนี้แคลเซียมออกไซด์ยังมีความแข็งแรงของเบสค่อนข้างสูง ให้ผลผลิตไบโอดีเซลสูงถึงร้อยละ 80–98 และละลายในแอลกอฮอล์ได้น้อยเมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มอัลคาไลน์เอิร์ธด้วยกัน อย่างไรก็ตามความเร็วของปฏิกิริยาการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ยังช้ากว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ ดังนั้นในรายงานนี้จะกล่าวถึงการเพิ่มประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์โดยการสังเคราะห์เพื่อให้มีพื้นที่ผิวและความแข็งแรงของเบสสูงขึ้น รวมถึงทำให้อนุภาคมีขนาดเล็กลงเพื่อนำไปใช้ในการปรับปรุงกระบวนการผลิตไบโอดีเซลต่อไป

คำสำคัญ: ไบโอดีเซล ตัวเร่งปฏิกิริยา แคลเซียมออกไซด์ การสังเคราะห์ การวิเคราะห์คุณลักษณะ

Abstract

Production of biodiesel with heterogeneous catalyst is an environmental benign process. This is because heterogeneous catalysts are normally low soluble in alcohol and it could be separated from biodiesel for regenerating and reusing. Furthermore, this process does not require any post treatment such as neutralized unit and wastewater treatment unit. As a result, both unit operation and processes are less complex and the cost of production could be reduced. Recently, researchers turns their attention to solid-based catalyst, specifically in calcium oxide, instead of liquid-based catalyst. This is because the sources of solid-based catalysts are possibly synthesis from natural materials and also from industrial wastes. In addition, base-strength of calcium oxide is quite high comparing to other alkaline earth oxides and high yield of biodiesel (80–98%) is normally obtained. However, reaction rate of solid-based catalyst is lower than liquid-based catalyst. Thus, this review article is focused on improving of



catalyst efficiency by synthesis methods in order to obtained curial properties of calcium oxide such as high specific surface area, high base strength and also small particle size.

Keywords: Biodiesel, Catalyst, Calcium Oxide, Synthesis, Characterization

บทนำ

ปัจจุบันราคาพลังงานบรรพชีวินสูงขึ้นตามความต้องการของตลาดโลกและจากการคาดการณ์ขององค์กรพลังงานนานาชาติ (International Energy Agency: IEA) พบว่าแหล่งพลังงานบรรพชีวินอาจหมดไปในเวลาอีกประมาณ 40-60 ปี (IEA, 2013) จากวิกฤตด้านพลังงานนี้ทำให้มีการวิจัยและพัฒนาไบโอดีเซล (Biodiesel) เพื่อใช้เป็นแหล่งพลังงานทดแทน ทั้งนี้เนื่องจากไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล สามารถผลิตได้จากแหล่งชีวภาพ (Biological Sources) เช่น ไขมันสัตว์ สำหรับน้ำมันพืชที่ได้จากทานตะวัน งา ฝ้าย ถั่วลิสง ถั่วเหลือง ละหุ่ง สบู่ดำ รวมถึงน้ำมันพืชที่ใช้แล้ว เป็นต้น ในเชิงเคมีไบโอดีเซลประกอบด้วยส่วนผสมหรือเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Fatty Acid (M)Ethyl Ester: FAME) หลายชนิดรวมกัน มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ

อยู่ในช่วง $C_{14}-C_{24}$ ($C_{15-25}H_{28-48}O_2$) ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสะอาดสามารถย่อยสลายได้เองตามธรรมชาติ ไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ อีกทั้งมีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลถึงร้อยละ 10-12 ทำให้เมื่อใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงจะเกิดไอเสียน้อยกว่าน้ำมันดีเซล นอกจากนี้ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟที่สูงกว่าน้ำมันดีเซลทำให้มีความปลอดภัยในการขนส่งมากกว่า (Demirbas, 2001, pp. 14-34) คุณสมบัติไบโอดีเซลเทียบกับน้ำมันดีเซลดังแสดงในตารางที่ 1 จากข้อมูลกรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน กระทรวงพลังงาน พบว่าปัจจุบัน (พ.ศ. 2557) มีโรงงานที่ทำการผลิต ไบโอดีเซลทั้งหมด 14 โรง มีกำลังการผลิตรวม 5,209,800 ลิตรต่อวัน กำลังการผลิตเพิ่มรวมขึ้นเป็น 3.3 เท่า จาก พ.ศ. 2550 แสดงให้เห็นความต้องการในการใช้ไบโอดีเซลเพิ่มมากขึ้น

ตารางที่ 1 ข้อมูลคุณสมบัติไบโอดีเซลเทียบกับน้ำมันดีเซลตามมาตรฐาน ASTM (Demirbas, 2001, pp. 14-34)

Property	Test method	ASTM D975 (Petrodiesel)	ASTM D6751 (biodiesel, B100)
Flash point	D 93	325 K min	403 K
Water and sediment	D 2709	0.05 max %vol	0.05 max %vol
Kinematic viscosity (at 313 K)	D 445	1.3-4.1 mm ² /s	1.9-6.0 mm ² /s
Sulfated ash	D 874	-	0.02 max %wt
Ash	D 482	0.01 max %wt	-
Sulfur	D 5453	0.05 max %wt	-
Sulfur	D 2622/129	-	0.05 max %wt
Copper strip corrosion	D 130	No. 3 max	No. 3 max
Cetane number	D 613	40 min	47 min
Aromaticity	D 1319	35 max %vol	-
Carbon residue	D 4530	-	0.05 max %mass
Carbon residue	D 524	0.35 max %mass	-
Distillation temp (90% volume recycle)	D 1160	555 K min-611 K max	-

ในการผลิตไบโอดีเซลนั้นจะใช้ปฏิกิริยาที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Reaction) หรือไม่มีตัวเร่งปฏิกิริยา (Non-Catalytic Reaction) ก็ได้ อย่างไรก็ตามหากใช้

ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้ไขมันสัตว์หรือน้ำมันพืชถูกเปลี่ยนเป็นเมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันได้เร็วขึ้นในสภาวะที่อุณหภูมิของปฏิกิริยาและความดันต่ำ แต่

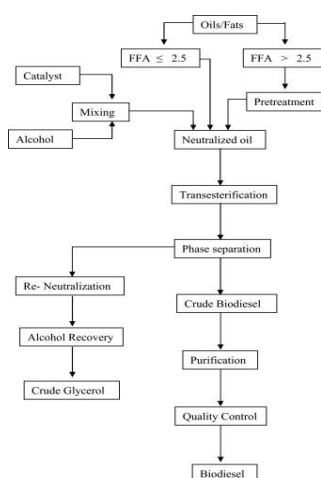
หากไม่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาอาจต้องให้ความร้อนและความดันสูงถึง 250–400 °C และ 35–60 MPa ตามลำดับ (Zabeti, Daud, & Aroua, 2009, pp. 770–777) ปัจจุบันการวิจัยผลิตไบโอดีเซลจึงมุ่งเน้นศึกษาในสภาวะที่มีการนำตัวเร่งปฏิกิริยามาใช้ เนื่องจากไม่ต้องใช้เครื่องมือที่ซับซ้อนเพื่อรองรับอุณหภูมิและความดันที่สูง อีกทั้งยังสามารถปรับใช้ในเชิงอุตสาหกรรมได้ง่าย ตัวเร่งปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในปัจจุบันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ และกรดซัลฟิวริก เป็นต้น อย่างไรก็ตามข้อด้อยของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์มีวิฤภาคเดียวกันกับผลผลิตทำให้การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ออกจากผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของไบโอดีเซลเป็นไปได้ยาก ส่งผลให้ไม่สามารถนำตัวเร่งกลับมาใช้ได้ อีกทั้งผู้ผลิตยังต้องเสียค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสียจากกระบวนการล้างตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากไบโอดีเซลอีกด้วย ปัจจุบันจึงมีการวิจัยโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์หรือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งแทนตัวเร่งปฏิกิริยาข้างต้น โดยเฉพาะแคลเซียมออกไซด์ ซึ่งมีรายงานว่าให้ผลผลิตไบโอดีเซลสูง ละลายในแอลกอฮอล์ได้น้อยทำให้สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง ไม่มีน้ำเสียที่เกิดจากการล้างผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้ยังสามารถสังเคราะห์ได้จากวัสดุธรรมชาติและจากของเสีย ซึ่งในรายงานนี้จะกล่าวถึงภาพรวมของกลไกตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล การสังเคราะห์และคุณลักษณะของแคลเซียมออกไซด์ที่ใช้

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา รวมถึงแนวโน้มในการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาในอนาคต

1. การผลิตไบโอดีเซลและกลไกของตัวเร่งปฏิกิริยา

ปัจจุบันมีเทคโนโลยีผลิตไบโอดีเซล ที่นิยมใช้มี 3 วิธีคือ 1) ผลิตโดยใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Acid Catalyzed Esterification) 2) ผลิตโดยใช้ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสหรือกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา (Base/Acid Catalyzed Transesterification) และ 3) ผลิตโดยใช้ปฏิกิริยาแบบสองขั้นตอน (Two Steps Production) ซึ่งใช้ทั้งกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชันและทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันร่วมกัน (Demirbas, 2001, pp. 14–34; Aransiola, et al., 2014, pp. 276–297)

การพิจารณาเลือกปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล อาจพิจารณาได้จากปริมาณกรดไขมันอิสระ (Free Fatty Acid: FFA) ที่เป็นองค์ประกอบในสารตั้งต้นที่จะนำมาผลิต (Boro, Deka, & Thakur, 2012, pp. 904–910) ดังภาพที่ 1 เนื่องจากต้องการเลี่ยงปฏิกิริยาการเกิดสบู่ (Saponification) ซึ่งจะทำให้ได้ปริมาณไบโอดีเซลลดลง หาก FFA ในสารตั้งต้นมากกว่า 2.5% มักใช้ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันในการผลิต หรืออาจใช้เป็นปฏิกิริยาเพื่อปรับสภาพ (Pretreatment) ให้ปริมาณ FFA ลดลงต่ำกว่า 2.5% แล้วนำมาผลิตต่อด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อได้ผลิตภัณฑ์เกิดขึ้น จะต้องนำมาแยกส่วนที่เป็นน้ำมันไบโอดีเซลออกจากผลิตภัณฑ์ข้างเคียงอื่นๆ เช่น กรีเซอร์อล เป็นต้น



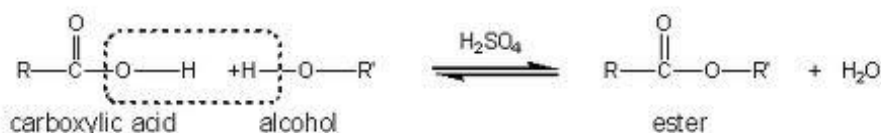
รูปที่ 1 ขั้นตอนในการผลิตไบโอดีเซล (Boro, et al., 2012, pp. 904–910)



1) ปฏิกริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

เอสเทอร์สามารถเตรียมได้จากปฏิกิริยาระหว่างกรดอินทรีย์ในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เรียก

ปฏิกิริยาการเตรียมเอสเทอร์นี้ว่า เอสเทอร์ฟิเคชัน (Esterification) -OH จากส่วนของกรดอินทรีย์ และ -H จากส่วนของแอลกอฮอล์จะรวมกันกลายเป็นน้ำ และส่วนที่เหลือของกรดและแอลกอฮอล์จะรวมกันกลายเป็นเอสเทอร์ เขียนเป็นสมการได้ดัง ภาพที่ 2

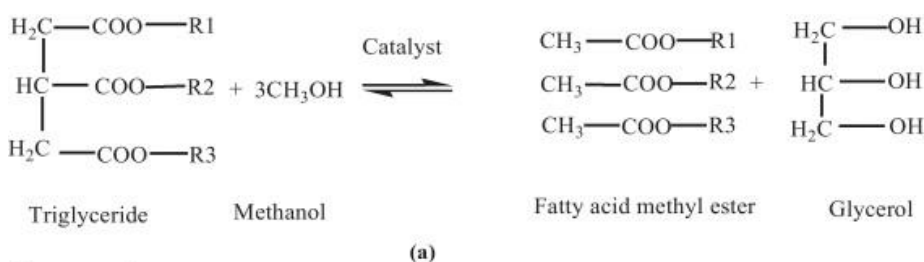


รูปที่ 2 แสดงปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน

2) ปฏิกริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสหรือกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

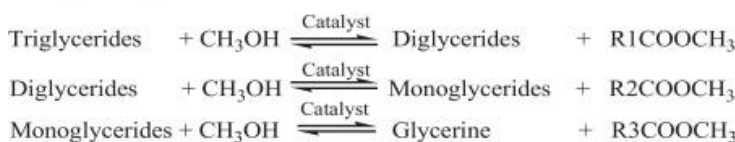
ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันคือปฏิกิริยาสลายพันธะของเอสเทอร์ด้วยแอลกอฮอล์โดยมีเบสหรือกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ เอสเทอร์และกลีเซอรอล เนื่องจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ผันกลับได้ ดังนั้นในทางทฤษฎีจะต้องใช้อัตราส่วนโดยมวลของแอลกอฮอล์มากกว่าน้ำมันเพื่อที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์และเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ขึ้น ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันนั้น

ประกอบด้วยปฏิกิริยา 3 ขั้นตอน (ภาพที่ 3) ขั้นตอนแรกน้ำมันพืชหรือไตรกลีเซอไรด์ ทำปฏิกิริยากับเมทิลแอลกอฮอล์ (CH_3OH) เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลกับไดกลีเซอไรด์ จากนั้นไดกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับเมทิลแอลกอฮอล์เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์กับโมโนกลีเซอไรด์ ในขั้นตอนสุดท้ายโมโนกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับเมทิลแอลกอฮอล์เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอล ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันจำเป็นต้องเติมตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดระยะเวลาการผลิตและส่งเสริมให้ได้ผลิตภัณฑ์มากขึ้น



(a)

More generally,



Where, R_1, R_2 , and R_3 are the alkyl group

(b)

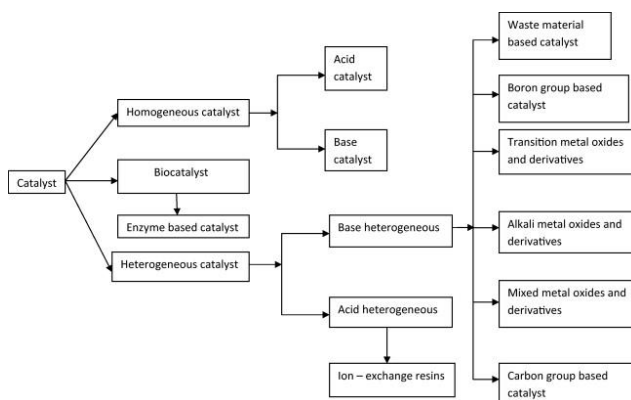
รูปที่ 3 (a) ปฏิกริยารวมทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (b) ปฏิกริยาย่อยระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันกับแอลกอฮอล์ (Boro, et al., 2012, pp. 904-910)

การทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระจำเป็นต้องมีตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อลดระยะเวลาการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้นำมาใช้ในการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิ

เคชันแบ่งเป็น 3 ประเภทใหญ่ๆ ด้วยกัน (ภาพที่ 4) คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ (Enzyme Based Catalyst)

และตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst) ทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และวิวิธพันธ์ยังสามารถแบ่งเป็นประเภทย่อยได้คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส ปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่เป็นเบสสามารถผลิตได้จากสารตั้งต้นหลายแหล่ง เช่น ผลิตจากกลุ่มออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน (Transition Metal Oxides) ผลิตจากกลุ่มออกไซด์ของ

โลหะอัลคาไลน์ (Alkaline Metal Oxides) รวมถึงผลิตจากของเสียอุตสาหกรรม (Waste Materials) เป็นต้น จากแหล่งผลิตที่ต่างกันทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีคุณสมบัติต่างกันทั้งความแรงของเบสและความสามารถในการละลายในแอลกอฮอล์ ทำให้มีผู้วิจัยนำตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่เป็นเบสมาใช้ในการศึกษาผลิต ไบโอดีเซล เพิ่มขึ้น ดังจะได้อธิบายในรายละเอียดต่อไป



รูปที่ 4 การแบ่งประเภทของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล (Chouhan, & Sarma, 2011, pp. 4378-4399)

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous Catalyst)

หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (Phase) เดียวกันกับทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน มีทั้งที่เป็นกรด ได้แก่ กรดซัลฟิวริก (Sulfuric Acid) กรดฟอสฟอริก (Phosphoric Acid) กรดไฮโดรคลอริก (Hydrochloric Acid) และกรดซัลโฟนิก (Sulfonic Acid) เป็นต้น แต่ที่นิยมใช้มากที่สุดคือกรดซัลฟิวริก เนื่องจากมีราคาถูกและหาง่าย สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่อุณหภูมิไม่สูงมากและความดันต่ำ อีกทั้งยังเกิดผลผลิตที่ได้ (Yield) ของผลิตภัณฑ์มากและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาที่สมบูรณ์น้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยากรดชนิดอื่น ในส่วนตัวเร่งที่เป็นเบส ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมและโพแทสเซียมอัลคอกไซด์ (R-Na, R-K) เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำงานในตำแหน่งที่แตกต่างกัน โดยเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด กรดจะแตกตัวให้โปรตอน และโปรตอนจะเข้าไปทำให้เกิด Oxonium ion บริเวณกลุ่ม Carbonyl ของกรดไขมัน ดัง

ภาพที่ 5 (a) ขั้นที่ (1) จากนั้นแอลกอฮอล์จะเข้าทำปฏิกิริยาทำให้เกิดเป็นสารมัธยันต์ (Intermediate) และแตกตัวเป็นเมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันในที่สุด ดังภาพ 5(b) ขั้นที่ (2-3) ส่วนการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ไฮดรอกไซด์ของเบสจะเร่งปฏิกิริยาโดยการนำเอาโปรตอนออกจากแอลกอฮอล์ทำให้เกิด Alkoxide ion (CH_3O^-) ดังภาพ 5(b) ขั้นที่ (1) จากนั้น Alkoxide ion จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับคาร์บอนของเอสเทอร์ที่เป็นส่วนประกอบในกลีเซอรอล ทำให้เกิดเป็นสารมัธยันต์และแตกตัวเป็นเมทิลหรือเอทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พร้อมทั้งให้ไฮดรอกไซด์ไอออนออกมา ดังภาพ 5(b) ขั้นที่ (2-4) ซึ่งไฮดรอกไซด์ไอออนสามารถเข้าไปเร่งปฏิกิริยาในขั้นที่ (1) ได้อีกครั้ง ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ โดยทั่วไปแล้วนิยมใช้ในอุตสาหกรรมและมักจะใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส ซึ่งมีข้อดีในเรื่องของการเกิดปฏิกิริยาที่ไวกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ทำให้ลดระยะเวลาในการผลิตไบโอดีเซลลง (Aransiola, et al, 2014; Boro, et al., 2012, pp. 904-910) อย่างไรก็ตามการใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะต้องทำให้น้ำมันพืชหรือไขมันไม่มีน้ำหรือมีน้ำน้อยที่สุด เพราะน้ำจะทำให้



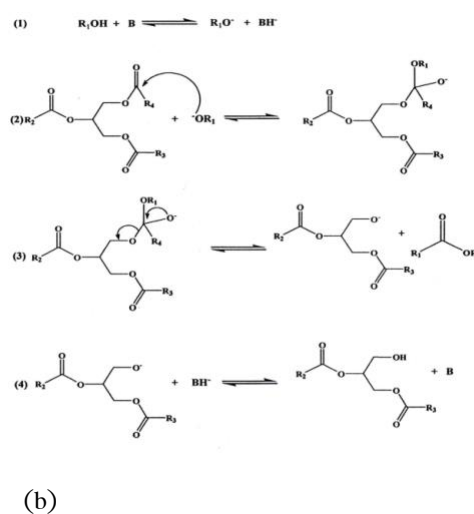
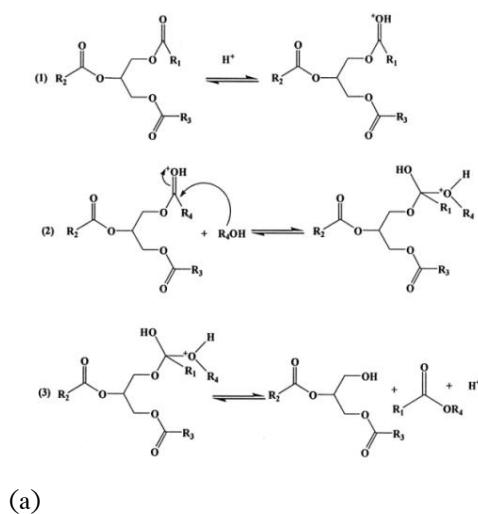
เกิดปฏิกิริยาการเกิดสบู่ (Saponification) ทำให้ได้ปริมาณของอัลคิลเอสเทอร์น้อยลง การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์จำเป็นต้องทำการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้ออกจากผลิตภัณฑ์หลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดลงโดยการล้างเพื่อให้ได้ไบโอดีเซลที่มีคุณสมบัติเป็นกลาง โดยจะต้องใช้ปริมาณน้ำล้างที่มากส่งผลให้มีปัญหาด้านน้ำเสีย ทำให้การดำเนินงานมีความยุ่งยาก ปัญหาอีกประการหนึ่งของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์คือ ไม่สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ เนื่องจากหลังจากการทำปฏิกิริยาแล้วตัวเร่งจะเกิดการปนเปื้อนออกมากับผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (By-Product)

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ (Enzyme Based Catalyst)

เป็นเอนไซม์จำพวกไฮโดรไลติกเอนไซม์ (Hydrolytic Enzyme) เช่น เอนไซม์ลิเพส (Lipase Enzyme) ผลิตได้จากจุลินทรีย์และพืช ข้อดีของการใช้เอนไซม์คือ สามารถใช้กับน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ที่มีกรดไขมันอิสระ (FFA) ได้ในช่วงกว้าง ตั้งแต่ร้อยละ 0.5–80 โดยไม่ต้องมีกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเบื้องต้นเพื่อลดปริมาณ FFA เหมือนตัวเร่งแบบอื่นๆ อย่างไรก็ตามตัวเร่งเอนไซม์ยังอยู่ในขั้นการทดลองเพื่อให้ได้ผลดีในท้องปฏิบัติการ ยังไม่มีการนำไปใช้ในการผลิตทางอุตสาหกรรม เนื่องจากราคาต้นทุนการผลิตเอนไซม์ยังสูงและปริมาณผลผลิตที่ได้ยังน้อย (ร้อยละ 60–78) และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยายังช้ากว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส (Aransiola, et al., 2014; Boro, et al., 2012, pp. 904–910)

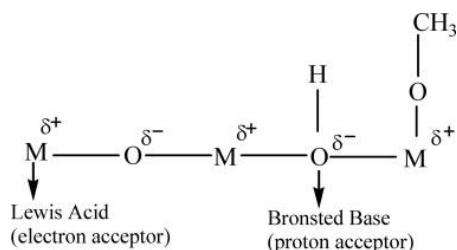
3) ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalyst)

หมายถึง ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (Phase) ต่างกับทั้งสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ ข้อดีของของตัวเร่งที่มีวัฏภาคที่ต่างจากสารตั้งต้นนี้ทำให้ความเร็วในการทำปฏิกิริยาช้ากว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์เนื่องจากการกระจายตัวเพื่อเข้าทำปฏิกิริยาได้ไม่ดีเท่าตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ อย่างไรก็ตามข้อเด่นของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ คือ (1) ตัวเร่งสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง (2) ลดปริมาณน้ำเสียที่เกิดจากการล้างแยกผลิตภัณฑ์ (3) การแยกผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งทำได้ง่ายขึ้น (4) สามารถทำให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ในสภาวะความดันและอุณหภูมิที่ไม่สูง ข้อเด่นดังที่ได้กล่าวข้างต้นจะมีผลทำให้การผลิตไบโอดีเซลมีต้นทุนลดต่ำลง ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน มักอยู่ในรูปของโลหะไฮดรอกไซด์ (Metal Hydroxide) โลหะออกไซด์ (Metal Oxide) สารประกอบเชิงซ้อนของโลหะ (Metal Complex) ได้แก่ MgO , CaO , ZrO_2 , $Li-Ca$, SnO_2 , SO_4^{2-}/SnO_2 , SO_4^{2-}/ZrO_2 , Zeolite และ KNO_3/ZrO_2 โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์นี้จะมีโครงสร้างของไอออนบวกของโลหะออกไซด์ซึ่งทำหน้าที่เป็นกรดลิวอิส (Lewis Acid) ขณะที่ออกซิเจนไอออนลบทำหน้าที่เป็นเบสเบรินสเตด (Brønsted Base) (Boro, et al., 2012, pp. 904–910; Chouhan, & Sarma, 2011, pp. 4378–4399; Hattori, 2004, pp. 67–81) ดังภาพที่ 6



B หมายถึง Base Catalyst R_1, R_2 และ R_3 หมายถึง Carbon chain of the fatty acids R_4 หมายถึง Alkyl group of the alcohol

รูปที่ 5 (a) กลไกการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด และ (b) กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิ-เคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส (Chouhan, & Sarma, 2011, pp. 4378-4399)



รูปที่ 6 เคมีที่ผิวโครงสร้างของโลหะออกไซด์ (Hattori, 2004, pp. 67-81)

2. แคลเซียมออกไซด์

ปัจจุบันมีรายงานการวิจัยโดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ไขมันพืชที่ใช้แล้วเป็นสารตั้งต้น เช่น น้ำมันดอกทานตะวัน (VeljkoviÄ, StamenkoviÄ, TodoroviÄ, LaziÄ, & Skala, 2009, pp. 1554-1562) น้ำมันถั่วเหลือง (Kouzu, et al., 2008, pp. 2798-2806) น้ำมันจากปาล์ม (Buasri, Chaiyut, Loryuenyong, Wongweang, & Khamsrisuk, 2013, pp. 7-13; Viriya-empikul, Krasae, Nualpaeng, Yoosuk, & Faungnawakij, 2010, pp. 3765-3767) น้ำมันพืชที่ใช้ในการทอดแล้ว (Niju, Sheriffa Begum, & Anantharaman, 2014, pp. 1-7) เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์มีความแรงเบสค่อนข้างสูง (Basic Strength) ให้ผลผลิตไบโอดีเซลร้อยละ 93-99

อีกทั้งละลายในแอลกอฮอล์ได้น้อยทำให้แยกผลิตภัณฑ์ได้ง่าย และยังสามารถนำมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง มีรายงานการนำแคลเซียมกลับมาใช้ใหม่ถึง 11 รอบ ให้ผลผลิตไบโอดีเซลลดลงเล็กน้อยจากร้อยละ 95 เป็นร้อยละ 89 ทั้งนี้เนื่องจากสารที่เกิดขึ้นระหว่างกระบวนการผลิต (Intermediate) เช่น ไดกลีเซอไรด์ โมโนกลีเซอไรด์ เป็นต้น ไปอุดตัน รวมถึงน้ำหรือออกซิเจนเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ทำให้ความไวในการทำปฏิกิริยาลดลง อย่างไรก็ตาม แคลเซียมออกไซด์ที่มีความไวลดลงนี้สามารถนำไปกระตุ้นด้วยความร้อนเพื่อนำกลับมาใช้ได้ในกระบวนการได้อีก จากรายงานการวิจัยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ โลหะออกไซด์มีความแรงเบสจากมากไปน้อยคือ $BaO > SrO > CaO > MgO$ ตามลำดับ (Hattori, 2004, pp. 67-81) แม้ว่า BaO และ SrO จะมีความแรงเบส

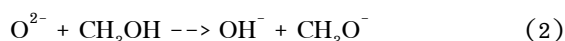


มากส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ไว แต่ BaO และ SrO มีความเป็นพิษและสามารถละลายใน เมทิลแอลกอฮอล์ได้ จึงไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ใน กระบวนการผลิต โดยมีรายงานการวิจัยพบว่าปริมาณ การสูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากการแยกผลิตภัณฑ์จาก น้อยไปมากคือ $\text{CaO} < \text{SrO} < \text{BaO}$ ทั้งนี้เนื่องจาก

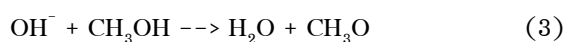
แคลเซียมออกไซด์ละลายในแอลกอฮอล์ได้น้อยกว่า ตัวเร่งชนิดอื่นๆ

กลไกการเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์ใน ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันอาจแบ่งได้เป็น 4 ขั้นตอนดังนี้คือ (Boro, et al., 2012, pp. 904-910)

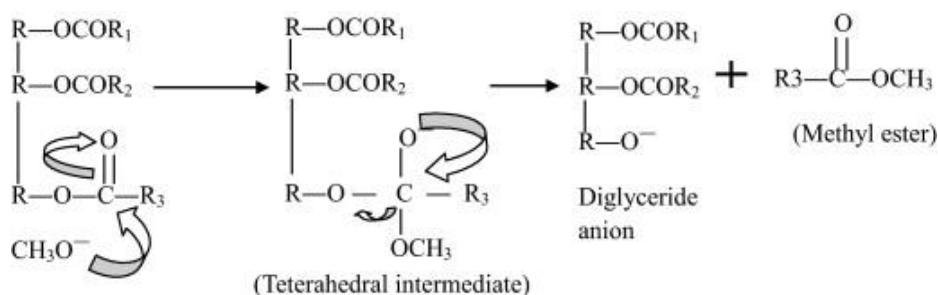
ขั้นที่ 1: เมื่อเติม CaO ลงใน CH_3OH จะทำให้เกิดการแตกตัวของ CaO และ CH_3OH ดังสมการที่ (1) และ (2)



ขั้นที่ 2: CH_3OH และไฮดรอกไซด์ไอออน ทำปฏิกิริยาเกิดเป็น Methoxide Anion ดังสมการที่ (3)



ขั้นที่ 3: Methoxide Anion ที่เกิดจากขั้นที่ 2 จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl) ของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้เกิดสารตัวกลาง (Intermediate) ซึ่งสารตัวกลางนี้จะมีการเปลี่ยนรูปเป็นเมทิลเอสเทอร์และ ไดกลีเซอไรด์ (Methyl Ester and Diglyceride) ดังภาพที่ 7



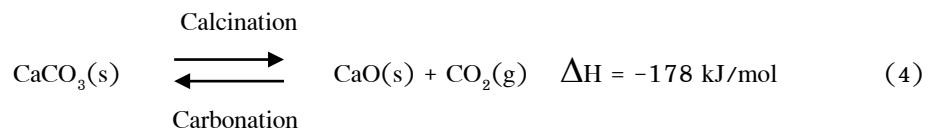
รูปที่ 7 การเข้าทำปฏิกิริยาของ Methoxide Anion ทำให้ได้เมทิลเอสเทอร์และไดกลีเซอไรด์ (Boro, et al., 2012, pp. 904-910)

ขั้นที่ 4: Methoxide Anion จะเข้าทำปฏิกิริยากับหมู่คาร์บอนิล (Carbonyl) ของไดกลีเซอไรด์ ทำให้เกิดเป็น เมทิลเอสเทอร์และโมโนกลีเซอไรด์ และหลังจาก Methoxide Anion เข้าทำปฏิกิริยาหมด ทำให้เกิด ปฏิกิริยาที่ (1) เปลี่ยนเป็นแคลเซียมออกไซด์อีกครั้ง

3. การสังเคราะห์และคุณสมบัติของแคลเซียม ออกไซด์

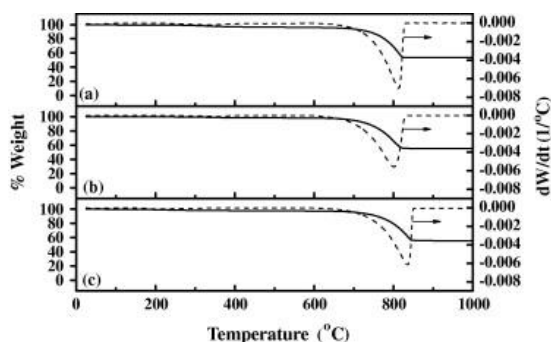
โดยทั่วไปแล้วแคลเซียมออกไซด์สามารถ สังเคราะห์ได้โดย (1) การทำปฏิกิริยาของสารเคมีที่มี แคลเซียมเป็นองค์ประกอบ หรือนำไปให้ความร้อนที่ อุณหภูมิสูง (Lu, Reddy, & Smimiotis, 2006) เช่น สารประกอบแคลเซียมไนเตรต แคลเซียมไฮดรอกไซด์ แคลเซียมอะซิเตรต เป็นต้น (2) การนำวัสดุธรรมชาติ

หรือของเสียที่มีแคลเซียมเป็นองค์ประกอบมาเผาที่ อุณหภูมิสูง โดยวัสดุธรรมชาติที่ใช้เป็นสารตั้งต้น ได้แก่ หินปูนแคลไซต์ โดโลไมต์ การสังเคราะห์ทำโดยนำหินปูน แคลไซต์ โดโลไมต์ มาบดให้ละเอียดและนำไปเผาให้ ความร้อนด้วยอุณหภูมิสูงกว่า 650 °C จะทำให้ได้ แคลเซียมคาร์บอเนตเปลี่ยนรูปเป็นแคลเซียมออกไซด์ และคาร์บอนไดออกไซด์ ดังสมการที่ 4

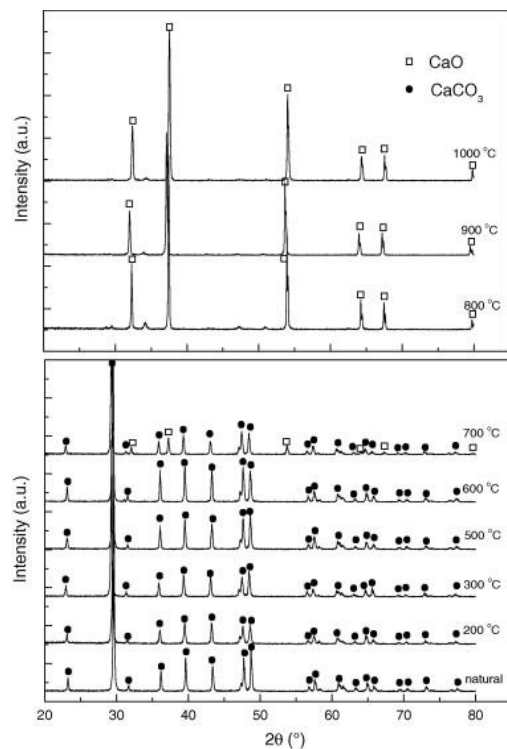


ในส่วนของการเลือกหอย เปลือกไข่ไก่และเปลือกไข่เป็ดพบว่าประกอบด้วย $\text{CaO} \geq 98\%$ โดยน้ำหนัก รองลงมาคือ Na_2O SO_3 และ P_2O_5 เปลือกจะต้องนำมาล้างด้วยน้ำเปล่าเพื่อล้างดินและชำระสิ่งปนเปื้อนอื่นๆ แล้วจึงทำให้แห้ง แล้วนำเปลือกมาบดให้มีขนาดในช่วง 100–325 Mesh (0.044–0.149 มิลลิเมตร) จากนั้นจึงนำไปเผาให้ความร้อนที่ความร้อนต่างๆ กัน แล้วนำเปลือกที่ผ่านการเผาไปวิเคราะห์การเปลี่ยนรูปของวัสดุด้วยเทคนิคทางความร้อนคือ Differential Scanning Calorimetry (DSC) และ Thermogravimetric Analysis (TGA) (ภาพที่ 8) และวิเคราะห์ด้วย Powder X-ray

Diffraction (PXRD) เพื่อศึกษาลักษณะผลึกของเปลือกไข่ที่ผ่านการเผา (ภาพที่ 9) พบว่า CaCO_3 จากเปลือกหอยและเปลือกไข่เป็ดจะเปลี่ยนรูปไปเป็น CaO ที่อุณหภูมิ 1,000 °C ขึ้นไป เปลือกไข่ไก่จะเปลี่ยนรูปไปเป็น CaO ที่อุณหภูมิ 800 °C ขึ้นไป นอกจากนี้ยังพบว่าระยะเวลาที่เหมาะสมคือ 2 ชั่วโมง ส่วนการให้ความร้อนกับเปลือกไข่ที่ 800 °C ในสภาพอากาศปกติกับการให้ความร้อนในสภาวะที่ใช้แก๊สไนโตรเจน พบว่าให้ผลในการเปลี่ยนรูปจาก CaCO_3 เป็น CaO ไม่แตกต่างกัน (Witoon, 2012, pp. 3291–3298)



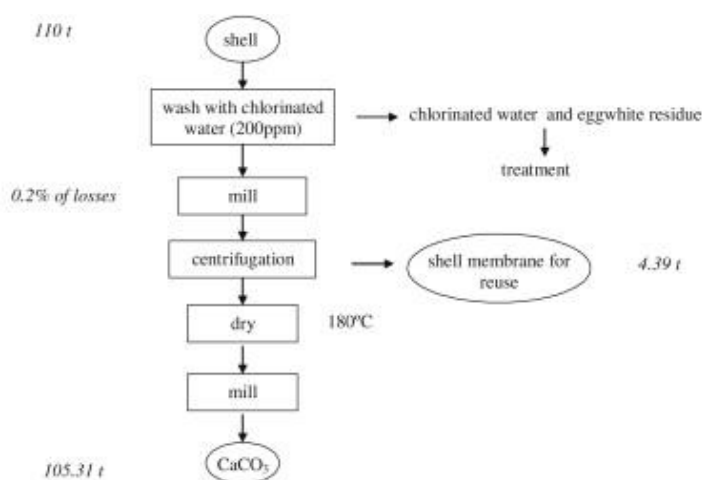
รูปที่ 8 กราฟผลการวิเคราะห์เทคนิคทางความร้อน TG and Derivative-TG (a) เปลือกไข่ (b) หอยเชอร์รี่ และ (c) หอยตลับลาย (Viriya-empikul, et al., 2012, pp. 239–244)



รูปที่ 9 กราฟ XRD แสดงลักษณะผลึกของเปลือกไข่ไก่ที่ผ่านการเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิต่างๆ กัน (Wei, Xu, & Li, 2009)

โครงสร้างของเปลือกไข่ไก่มีส่วนประกอบที่สำคัญคือ ผลึกแคลไซต์ของแคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium Carbonate Calcite) และสารอินทรีย์ปนอยู่เล็กน้อย ในเปลือกไข่ประกอบด้วยชั้นเมมเบรน (Shell Membrane) ซึ่งเป็นไกลโคโปรตีน (Glycoprotein) ติดมาด้วย ซึ่งหากแยกเยื่อออกจากเปลือกก็สามารถนำไปปรับสภาพและใช้ในงานอุตสาหกรรมเครื่องสำอางได้ การแยกเยื่อเปลือกไข่สามารถทำได้โดยแช่เปลือกไข่ในสารละลายคลอรีน

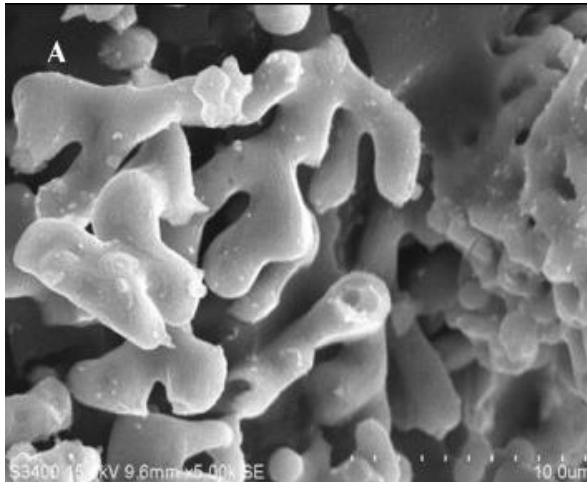
หรือในสารละลายกรด จะทำให้เยื่อเปลือกไข่หลุดออกจากเปลือก จากนั้นจึงทำการแยกเยื่อเปลือกไข่ไปใช้งาน ดังภาพที่ 10 หากไม่ต้องการเยื่อเปลือกไข่ไปใช้งาน การเผาให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงกว่า 600 °C จะทำให้เยื่อเปลือกไข่สลายตัว ไม่ส่งผลกระทบต่อความบริสุทธิ์ของ CaO ที่ต้องการผลิต (Oliveira, Benelli, & Amante, 2013, pp. 42-47)



รูปที่ 10 กระบวนการแยกเยื่อเปลือกไข่ออกจากเปลือกไข่ (Oliveira, et al., 2013, pp. 42-47)

ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกไข่ กำลังขยาย 5,000 เท่า แสดงให้เห็นลักษณะพื้นฐานของ

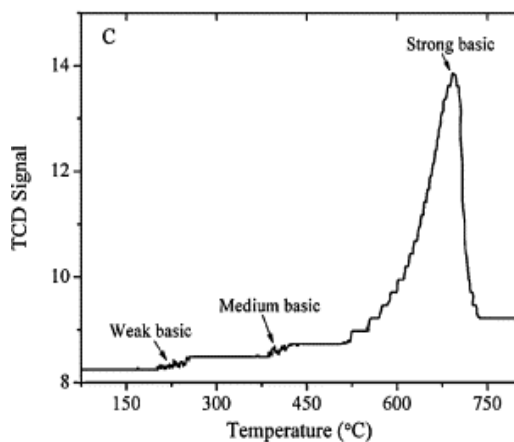
อนุภาคที่มีขนาดเล็ก มีรูปร่างมนแต่ไม่มีรูปทรงใดรูปทรงหนึ่งที่ชัดเจน มีทั้งรูปทรงที่เป็นลักษณะคล้ายดัมเบลหรือคล้ายท่อ เป็นต้น



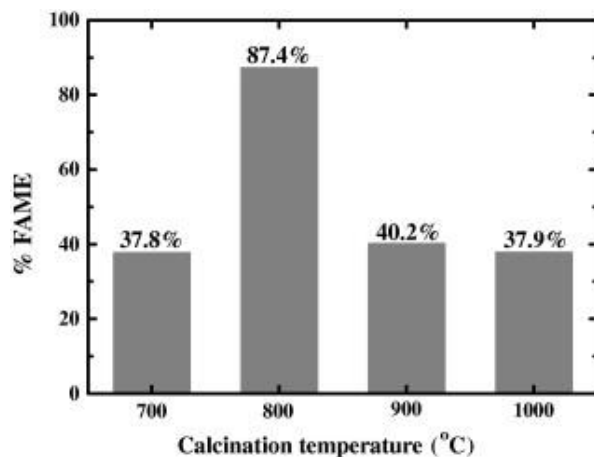
รูปที่ 11 ภาพถ่าย SEM ของแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกไข่ กำลังขยาย 5,000 เท่า (Mosaddegh, & Hassankhani, 2014, pp. 351-356)

ในส่วนความแรงเบส (Basic Strength) จากการวิเคราะห์ด้วย CO_2 -Temperature Program Desorption (TPD) พบว่าการเผาเปลือกไข่ที่อุณหภูมิสูงกว่า 700°C จะทำให้แคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีความแรงเบสสูง (ภาพที่ 12 ก) (Khemthong, et al., 2012, pp. 112-116) ขณะที่มีการรายงานการวิจัยพบว่าเปลือกไข่ที่เผาให้

ความร้อนที่ 800°C ให้ร้อยละของผลผลิตเอสเทอร์สูงกว่าที่อุณหภูมิอื่นๆ แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ที่ 800°C มีความไวในการทำปฏิกิริยามากที่สุด (ภาพที่ 12 ข) (Viriya-empikul, et al., 2012, pp. 239-244)



(ก)



(ข)

รูปที่ 12 (ก) กราฟ CO_2 -TPD แสดงความแรงเบสแคลเซียมออกไซด์สูงเมื่อสังเคราะห์ที่ 700°C และ (ข) เปลือกไข่ที่เผาให้ความร้อนที่ 800°C ให้ร้อยละของผลผลิตเอสเทอร์สูงกว่าที่อุณหภูมิอื่นๆ



ความไวในการเข้าทำปฏิกิริยาของตัวเคลือบออกไซด์นั้นนอกจากจะเกิดจากความแรงเบสแล้ว ยังเกิดจากพื้นที่ผิวของเคลือบออกไซด์ด้วย โดยเมื่อพื้นที่ผิวของเคลือบออกไซด์เพิ่มขึ้นเป็นการเพิ่มพื้นที่ในการสัมผัสกับสารตั้งต้นในปฏิกิริยา ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น จากตารางที่ 3 พบว่าความหนาแน่นเบสมีค่าในช่วง 0.03–0.20 mmol/g ส่วนพื้นที่ผิวของเคลือบออกไซด์มีค่าในช่วง 1–19 m²/g มีการศึกษาโดยการนำเคลือบออกไซด์ที่ผลิตได้จากหินปูนไว้น้ำในแก๊สฮีเลียมที่มีไอน้ำผสมอยู่พบว่า ทำให้น้ำเข้าไปทำปฏิกิริยาที่ผิวของเคลือบเกิดเป็นเคลือบไฮดรอกไซด์มีผลทำให้พื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้น แต่เมื่อนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาพบว่าให้ผลผลิตไบโอดีเซลน้อยกว่าเคลือบออกไซด์ ทั้งนี้เนื่องจากน้ำทำปฏิกิริยากับบริเวณเร่ง (Active Site) ซึ่งจะเห็นได้จาก Basic Site Density ลดลงส่งผลให้ความไวในการทำปฏิกิริยาลดลง (Kouzu, et al., 2008, pp. 2798–2806) อย่างไรก็ตามมีรายงานการวิจัย (Yoosuk, Udomsap, Puttasawat, & Krasae, 2010, pp. 135–141) พบว่าหลังจากนำเคลือบออกไซด์ที่ผลิตได้จากหินปูนมารีฟลักซ์ (Reflux) ในน้ำ จากนั้นนำเคลือบไฮดรอกไซด์ที่ได้ไปเผาที่ 600 °C พบว่าพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นจาก 12.4 เป็น 25 m²/g มีผลทำให้ร้อยละในการให้ผลผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันปาล์มสูงขึ้นจากร้อยละ 75 เป็นร้อยละ 93.9 ซึ่งสอดคล้องกับการวิจัยของ Granados (et al., 2007, pp. 317–326) พบว่าเมื่อนำเคลือบออกไซด์ที่ปล่อยให้สัมผัสกับอากาศที่มีความชื้น 20 วัน ไปกระตุ้นโดยให้ความร้อนที่ 700 °C ส่งผลให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น เป็น 34 m²/g และให้ร้อยละผลผลิต ไบโอดีเซลสูงขึ้นเป็นร้อยละ 94 ทั้งนี้เนื่องจากเคลือบไฮดรอกไซด์ที่เกิดจากน้ำเข้าทำปฏิกิริยาที่ผิวของเคลือบออกไซด์ทำให้เกิดการจัดเรียงตัวโมเลกุลเป็นโครงสร้างใหม่ (Self-Assembly) เมื่อนำไปให้ความร้อนทำให้ได้รูปทรงรูพรุนใหม่ซึ่งมีพื้นที่ผิวมากขึ้น ขณะเดียวกันยังส่งผลให้ความแรงเบสเพิ่มสูงขึ้นด้วย (Granados, et al., 2007, pp. 317–326; Yoosuk, et al., 2010, pp. 135–141; Bai, Shen, Liu, & Liu, 2009, pp. s674–s677) ในส่วนเคลือบออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกไข่เมื่อนำไปผลิตไบโอดีเซลพบว่าให้ร้อยละของผลผลิตที่ดีกว่าใช้เคลือบออกไซด์ที่

สังเคราะห์จากเปลือกหอยเชอรี่และหอยตลับ ทั้งนี้ผู้วิจัยสรุปว่าเกิดจากการที่เคลือบออกไซด์ที่สังเคราะห์จากเปลือกไข่มีพื้นที่ผิวมากกว่าทำให้มีความไวในการทำปฏิกิริยาสูงกว่า นอกจากนี้ยังมีผลการวิจัยในการนำ CaO และ MgO ขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร พื้นที่ผิวสูงกว่า 80 m²/g ซึ่งเป็นสารเคมีทางการค้ามาใช้ในการทดลองผลิตไบโอดีเซลพบว่าให้ผลผลิตสูงถึงร้อยละ 98 และทำให้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันเร็วขึ้นคือ เกิดปฏิกิริยาได้สมบูรณ์ในเวลาประมาณ 30 นาที จะเห็นได้ว่านอกจากพื้นที่ผิวที่สูงจะมีผลทำให้มีจุดเร่งในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตรยังทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีวិวิพันธ์ผสมและกระจายตัวได้ดีในน้ำมันและแอลกอฮอล์ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ดีขึ้น (Zhu, Wu, & Wang, 2011, pp. 512–518; Wang, et al., 2007, pp. 328–333)

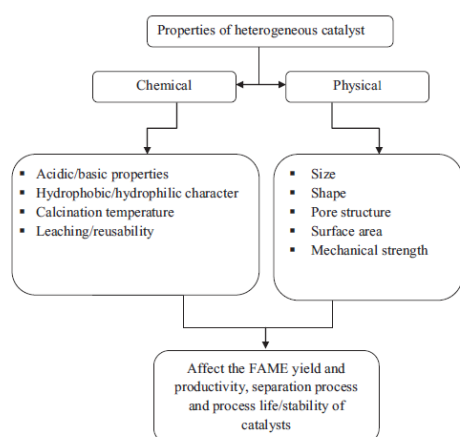
จะเห็นได้ว่าปัจจัยหลักที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิพันธ์ขึ้นกับคุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา 2 ประการหลัก (ภาพที่ 13) คือ คุณลักษณะทางเคมี เช่น ความแรงเบส (Basic strength) บริเวณเร่ง (Active Site) เป็นต้น อีกประการหนึ่งคือ คุณลักษณะทางกายภาพ เช่น ขนาด รูปร่าง พื้นที่ผิว เป็นต้น งานวิจัยด้านการปรับปรุงคุณลักษณะทางเคมีของตัวเร่งปฏิกิริยาของ CaO นั้น พบในส่วนการควบคุมอุณหภูมิของการให้ความร้อน 800 °C ซึ่งจะให้ CaO มีบริเวณเร่งที่มีความเป็นเบสโดยรวมเพิ่มสูงขึ้น (Total Basic Site) ในส่วนการเพิ่มความแรงเบสของ CaO พบว่ามักทำโดย 1) การนำไปเอ็บซุ่ม (Impregnation) กับสารเคมี เช่น Trimethylchlorosilane (TMCS) การเอ็บซุ่มนี้ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความไวในวัฏจักรแรกของการผลิตไบโอดีเซล เนื่องจากผลิตภัณฑ์ข้างเคียงที่เกิดขึ้นในกระบวนการผลิตมักจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับตัวเร่ง และหากนำไปฟื้นฟูสภาพตัวเร่งโดยให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง สารที่เอ็บซุ่มมักจะสลายตัว ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความไวลดต่ำลงมาก 2) การนำ CaO สังเคราะห์หรือใช้ร่วมกับโลหะอื่น เช่น CaO/Li CaO-ZrO₂ เป็นต้น ซึ่งจะทำให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความไวเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตามวิธีการนี้ทำให้ต้นทุนการผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้นด้วย (Liu, et al., 2019, pp. 466–471)



ตารางที่ 3 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาและวิธีการสังเคราะห์

รูปของตัวเร่งปฏิกิริยา/ แหล่งที่ใช้ในการสังเคราะห์	คุณลักษณะ				
	Surface Area(m ² /g)	Basic Strength (H ₊)	Basic Site Density (mmol/g)	Calcination Temperature (°C) and Time (h)	Calcination Environment
CaCO ₃ จากหินปูน ^a	10	7.2<H ₊ <9.3	0	–	–
Ca(OH) ₂ จากหินปูน ^a	16	9.3<H ₊ <15.0	0.10	ความร้อน 900°C 1.5 ชั่วโมง	นำ CaO ที่ได้ไปใส่ใน สिलิเนียมที่มีความชื้น
CaO จากหินปูน ^a	13	15.0<H ₊ <18.4	0.12	ความร้อน 900°C 1.5 ชั่วโมง	แก๊สฮีเลียม
CaO–Air จากหินปูน ^a	13	9.3<H ₊ <15.0	0.03	ความร้อน 900°C 1.5 ชั่วโมง	แก๊สฮีเลียม และนำ CaO ที่ ได้ไปทิ้งไว้ให้สัมผัสอากาศ
เปลือกไข่แห้ง ^b	0.05	–	–	–	–
CaO จากเปลือกไข่ ^b	13.45	–	–	ความร้อน 900°C 1 ชั่วโมง	ใช้แก๊สไนโตรเจน
CaO จาก CaCO ₃ ^b	19.04	–	–	ความร้อน 900 °C 1 ชั่วโมง	ใช้แก๊สไนโตรเจน
CaO จากเปลือกไข่ ^c	1.1	–	0.176	ความร้อน 800°C 4 ชั่วโมง	ใช้อากาศ
CaO เปลือกหอยหอยเชอร์รี่ ^c	0.9	–	0.207	ความร้อน 800°C 4 ชั่วโมง	ใช้อากาศ
CaO เปลือกหอยตลับ ^c	0.9	–	0.172	ความร้อน 800°C 4 ชั่วโมง	ใช้อากาศ
CaO จากเปลือกไข่ ^d	3.72	–	–	ความร้อน 900°C 2.5 ชั่วโมง	ใช้อากาศ
CaO จาก CaCO ₃ ^d	3.00	–	–	ความร้อน 900°C 1 ชั่วโมง	ใช้อากาศ
CaO จากเปลือกไข่ ^e	8.01	–	–	บดให้มีขนาด เฉลี่ย 11 µm ให้ ความร้อน 900°C 1 ชั่วโมง	ใช้อากาศ
CaO จากเปลือกไข่ ^e	3.54	–	–	บดให้มีขนาด เฉลี่ย 23 µm ให้ ความร้อน 900°C 1 ชั่วโมง	ใช้อากาศ
CaO จาก CaCO ₃ ^e	1.73	–	–	บดให้มีขนาด เฉลี่ย 26 µm ให้ ความร้อน 900°C 1 ชั่วโมง	ใช้อากาศ
CaO จากเปลือกไข่ ^f	1.00	–	–	ให้ความร้อน 800°C 4 ชั่วโมง	ใช้อากาศ
CaO จาก CaCO ₃ ^g	5.09	–	–	ให้ความร้อน 800°C 2 ชั่วโมง	ใช้อากาศ
CaO จากหินปูน ^h	0.4	H ₊ <7.2	–	ความร้อน 800°C 3 ชั่วโมง	ใช้อากาศ
Ca(OH) ₂ จากหินปูน ^h	12.4	12.2 <H ₊ <15.0	–	ความร้อน 800°C 3 ชั่วโมง นำ CaO Reflux กับน้ำ 60°C ชั่วโมง	ใช้อากาศ
CaO จากหินปูน ^h	25	12.2 < H ₊ <15.0	–	ความร้อน 800°C 3 ชั่วโมง นำ CaO Reflux กับน้ำ 60°C ชั่วโมง แล้วให้ความร้อนที่ 600°C	ใช้อากาศ
CaO สำเร็จรูป ^h	2.1	9.8<H ₊ <12.2	–	–	–
Microsphere CaO ⁱ ขนาด 4–8 µm	5.3	–	–	เตรียมจาก Na ₂ CO ₃ และ CaCl ₂ ให้ความร้อน 1000°C 2 ชั่วโมง	ใช้อากาศ
Nano CaO สำเร็จรูป ^j ขนาด 45 nm	85	–	–	–	–

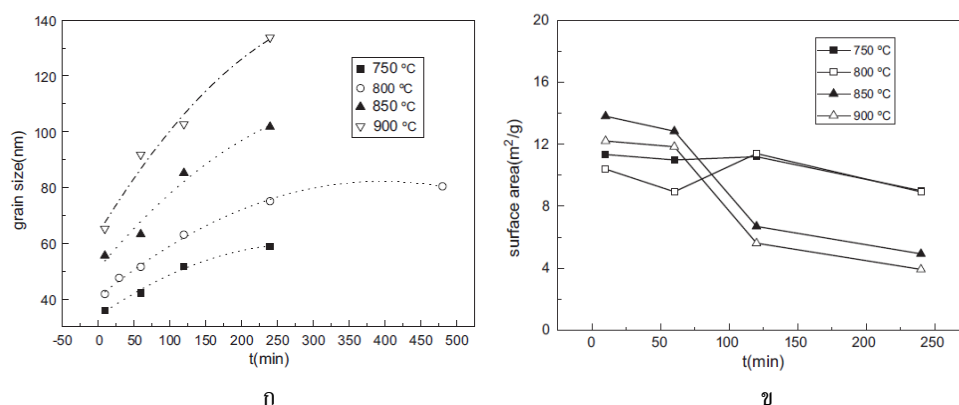
^a(Kouzu, et al., 2008, pp. 2798–2806), ^b(Witoon, 2012, pp. 3291–3298), ^c(Viriya-empikul, et al., 2012, pp. 239–244), ^d(Niju, et al., 2014, pp. 1–7), ^e(Oliveira, et al., 2013, pp. 42–47), ^f(Mosaddegh, & Hassankhani, 2014, pp. 351–356), ^g(Köse, & KİvanÇ, 2011, pp. 34–39), ^h(Yoosuk, et al., 2010, pp. 3784–3786), ⁱ(Bai, et al., 2009, pp. s674–s677), ^j(Zhu, et al., 2011, pp. 512–518)



รูปที่ 13 คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่มีผลต่อการผลิตไบโอดีเซล (Liu, et al., 2010)

งานวิจัยด้านการปรับปรุงคุณลักษณะทางกายภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยเฉพาะขนาดอนุภาคของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์นั้น ปัจจุบันพบว่าสามารถทำได้โดยใช้กระบวนการทำให้สลายตัวด้วยความร้อน (Thermal Decomposition) กระบวนการทำให้สลายตัวด้วยความร้อนเป็นการให้ความร้อนโดยตรงกับสารประกอบแล้วเกิดการสลายตัว ในส่วนของการให้ความร้อนเพื่อให้ CaCO_3 สลายตัวเหลือเป็น CaO (Calcination) นั้น มักจะทำให้ได้แคลเซียมออกไซด์ที่มีขนาดไมโครเมตรขึ้นไป (>100 nm) Zhu, et al.

(2011, pp. 512–518) รายงานว่าเมื่อนำ CaCO_3 ขนาดนาโนเมตรทางการค้ามาสลายตัวด้วยความร้อนพบว่าขนาดของอนุภาคแคลเซียมออกไซด์จะมีขนาดใหญ่ขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิและระยะเวลาในการให้ความร้อน (ภาพที่ 14 ก) ขณะที่ระยะเวลาในการให้ความร้อนที่สั้นจะทำให้ได้แคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงกว่าการให้ความร้อนในระยะเวลาสั้น ทั้งนี้เนื่องจากการหดตัวของรูพรุนเนื่องจากการสังเคราะห์ในสภาพแวดล้อมที่รุนแรง (ภาพที่ 14 ข)



รูปที่ 14 อิทธิพลของระยะเวลาและอุณหภูมิในการให้ความร้อนต่อ ก) ขนาดอนุภาคของแคลเซียมออกไซด์ และ ข) พื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์

หากพิจารณาจากวัตถุดิบที่นำมาผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในตารางที่ 3 โดยใช้วิธีการให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 900 °C โดยใช้แก๊สต่างๆ กันพบว่าแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมจากการเผาแคลเซียม

คาร์บอเนตโดยใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวนำความร้อนให้ค่าพื้นที่ผิวสูงที่สุด $19.04 \text{ m}^2/\text{g}$ ในส่วนของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการเผาหินปูนในสภาวะมีแก๊สฮีเลียมเป็นตัวนำความร้อน พบว่าทำให้ค่าพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นจาก

10 m²/g เป็น 13 m²/g ซึ่งมีค่าพื้นที่ผิวใกล้เคียงกับแคลเซียมออกไซด์ที่ผลิตโดยการเผาเปลือกไข่ (13.45 m²/g) ที่เผาอุณหภูมิเดียวกันแต่ใช้แก๊สไนโตรเจนเป็นตัวนำความร้อนแทน อย่างไรก็ตามมีรายงานการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์จากวัตถุดิบต่างๆ กันโดยให้ความร้อนในช่วง 800–900 °C โดยใช้อากาศปกติเป็นตัวนำความร้อน พบว่าค่าพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ที่ผลิตได้จากแคลเซียมคาร์บอเนต (1.73–5.09 m²/g) หินปูน (0.4 m²/g) และ เปลือกไข่ (1.0–3.5 m²/g) มีค่าต่ำลง รวมถึงแคลเซียมออกไซด์ที่ผลิตได้จากเปลือกหอยในสภาวะมีอากาศก็มีค่าพื้นที่ผิวที่ต่ำลง (0.9 m²/g) ทั้งนี้เนื่องจากทำให้ความร้อนวัตถุดิบในการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ในสภาวะที่ใช้แก๊สต่างกันมีผลทำให้เกิดโครงสร้างผลึกของแคลเซียมออกไซด์ในลักษณะที่ต่างกัน จึงส่งผลต่อคุณสมบัติทางพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ด้วย (Dash Kamruddin, Ajikumar, Tyagi, & Raj, 2000, pp. 129–135)

จากข้อมูลที่กล่าวมาข้างต้นจะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ด้วยวิธีการให้ความร้อนสูงอย่างเดียวในสภาวะแก๊สต่างๆ ชนิดกันนั้นเป็นวิธีการที่ง่ายไม่ซับซ้อน อย่างไรก็ตามแคลเซียมออกไซด์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีพื้นที่ผิวสูงไม่เกิน 20 m²/g ปัจจุบันจึงเริ่มมีงานวิจัยที่นำแคลเซียมออกไซด์ที่ผลิตได้มาปรับปรุงให้มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น โดยแบ่งเป็น 2 แนวทางหลักคือ 1) ใช้กระบวนการโซล-เจล (Sol-Gel Process) และ 2) ใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Hydrothermal Synthesis) และนำไปให้ความร้อนอีกครั้ง

การสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ด้วยกระบวนการโซล-เจล ทำโดยเปลี่ยนรูปแคลเซียมให้อยู่ในรูปแคลเซียมอัลคอกไซด์ (Alkoxides: $Mi(OR)_4$) โดยมีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดไฮโดรไลซิสที่สมบูรณ์ซึ่งต้องใช้ระยะเวลาในการบ่ม (Curing) ระยะหนึ่งจากนั้นจึงทำให้แห้งในสภาวะคาร์บอนไดออกไซด์ที่อุณหภูมิและความดันวิกฤต (Supercritical Carbon Dioxide ที่ 31.3 °C และ 72.9 atm) เพื่อป้องกันการหดตัวของรูพรุนในเจลซึ่งจะทำให้พื้นที่ผิวลดลง เมื่อเจลแห้งจึงนำไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิตั้งแต่ 500 °C ขึ้นไป ทำให้ได้แคลเซียมออกไซด์ซึ่งมีขนาดอนุภาคระดับนา

โนเมตร และมีพื้นที่ผิวในช่วง 70–300 m²/g จะเห็นได้ว่าการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ด้วยกระบวนการโซล-เจล มีความยุ่งยาก ซับซ้อนหลายขั้นตอนและระยะเวลาในการสังเคราะห์นาน ปัจจุบันจึงยังไม่เหมาะในการพัฒนามาใช้ในภาคอุตสาหกรรม (Xu, Xie, Cheng, & Zhou, 2013, pp. 12161–12169) ส่วนการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลนั้น เป็นการนำแคลเซียมออกไซด์ผสมกับน้ำและให้ความร้อนในภาชนะปิด โดยความร้อนและความดันที่เกิดขึ้นจะทำให้เกิดการแตกตัว (Dissolution) และการรวมโมเลกุลใหม่ (Self-Assembly) เกิดเป็นโครงสร้างที่มีความพรุนขึ้น จากนั้นจึงนำไปให้ความร้อนเพื่อระเหยน้ำออกจากรูพรุน จากการศึกษาของ Yoosuk (et al., 2010, pp. 135–141) พบว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้ตัวอย่างเดียวและนำแคลเซียมออกไซด์ที่ได้ไปให้ความร้อนต่อที่ 600 °C ทำให้ได้แคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิว 25 m²/g และเมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยานี้ไปผลิตไบโอดีเซลพบว่าสามารถให้ผลผลิตไบโอดีเซลร้อยละ 90 เท่ากับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา KOH แต่ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่าประมาณ 2 เท่า ของการผลิตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา KOH ในการศึกษาของ Liu, et al. (2008, pp. 19248–19256) พบว่า การเติมสารลดแรงตึงผิว เช่น Polyethylene Glycol (PEG) หรือ Hexadecyl Trimethyl Ammonium Bromide (CTAP) ทำให้แคลเซียมออกไซด์เกิดการรวมตัวใหม่เป็นแคลเซียมออกไซด์ที่มีรูพรุนระดับกลาง (Mesoporous Calcium Oxide) โดยมีพื้นที่ผิวตั้งแต่ 138 ถึง 255 m²/g จะเห็นได้ว่ากระบวนการไฮโดรเทอร์มอลมีความซับซ้อนไม่มาก และสามารถปรับปรุงพื้นที่ผิวของแคลเซียมออกไซด์ได้สูงใกล้เคียงกับการสังเคราะห์ด้วยกระบวนการโซล-เจล และปัจจุบันยังไม่พบรายงานผลการศึกษาการนำแคลเซียมที่มีพื้นที่ผิวสูงนี้ไปใช้ในการผลิตไบโอดีเซล ดังนั้นกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลจึงถือเป็นทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ให้มีพื้นที่ผิวสูงและนำไปศึกษาใช้ผลิตไบโอดีเซลต่อไป



บทสรุป

แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มอัลคาไลน์เอิร์ธที่มีข้อเด่นกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาในกลุ่มเดียวกันคือ มีความเป็นพิษและละลายแอลกอฮอล์ได้น้อย สามารถผลิตได้จากของเสียอุตสาหกรรม สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายรอบการผลิต ทำให้ลดปัญหาในการจัดการของเสียที่เกิดจากการผลิต เป็นต้น อย่างไรก็ตามการนำแคลเซียมออกไซด์ไปใช้ในการผลิตไบโอดีเซลนั้น จะต้องใช้ระยะเวลาในการผลิตนานขึ้นเพื่อให้ได้ผลผลิตไบโอดีเซลเท่ากับการผลิตด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของเหลว เนื่องจากปัญหาจากการแพร่อย่างช้าๆ เข้าทำปฏิกิริยาของสารที่มีสามสถานะ (น้ำมัน/แอลกอฮอล์/ตัวเร่งปฏิกิริยา) จากปัญหาดังกล่าวทำให้ต้องมีการศึกษาเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของแคลเซียมออกไซด์ ทั้งในเรื่องของความแข็งแรงเบส ซึ่งสามารถทำได้โดยการควบคุมอุณหภูมิการให้ความร้อนหรือการนำแคลเซียมออกไซด์ไปเอ็บซุ่มด้วยสารเคมี เป็นต้น ในส่วนของการสังเคราะห์โดยการให้ความร้อนกับแคลเซียมคาร์บอเนตในสถานะที่ไม่รุนแรงและไม่นานเกินไปก็จะทำให้ได้แคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น แม้ว่าพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นไม่มากก็จะช่วยให้ได้ร้อยละผลผลิตไบโอดีเซลใกล้เคียงกับการผลิตไบโอดีเซลด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ก็ตาม แต่ยังต้องใช้เวลาในการผลิตที่นานกว่าเกือบสองเท่า ดังนั้นจึงมีความพยายามต่อเนื่องที่จะสังเคราะห์แคลเซียมออกไซด์ให้มีพื้นที่ผิวสูงขึ้นอีก เช่น กระบวนการโซล-เจล และไฮโดรเทอร์มัล ซึ่งยังคงต้องมีการวิจัยในการนำแคลเซียมออกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูงนี้ไปศึกษาและพัฒนาเพื่อค้นหาสภาวะที่เหมาะสมต่อการผลิตไบโอดีเซลต่อไป

เอกสารอ้างอิง

Aransiola, E. F., Ojumu, T. V., Oyekola, O. O., Madzimbamuto, T. F., & Ikhu-Omoregbe, D. I. O. (2014). A review of current technology for biodiesel production: State of the art. *Biomass and Bioenergy*, 61, 276-297.

Annual Energy Outlook 2013. (2013). *International Energy Agency*. Paris: Office of Integrated and International Energy Analysis.

Bai, H. X., Shen, X. Z., Liu, X. H., & Liu, S. Y. (2009). Synthesis of porous CaO microsphere and its application in catalyzing transesterification reaction for biodiesel. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 19(0), s674-s677.

Boro, J., Deka, D., & Thakur, A. J. (2012). A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(1), 904-910.

Buasri, A., Chaiyut, N., Loryuenyong, V., Wongweang, C., & Khamsrisuk, S. (2013). Application of Eggshell Wastes as a Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production. *Sustainable Energy*, 1(2), 7-13.

Chouhan, A. P. S., & Sarma, A. K. (2011). Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 4378-4399.

Dash, S., Kamruddin, M., Ajikumar, P. K., Tyagi, A. K., & Raj, B. (2000). Nanocrystalline and metastable phase formation in vacuum thermal decomposition of calcium carbonate. *Thermochimica Acta*, 363(1-2), 129-135.

Demirbas, A. (2009). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), 14-34.



- Granados, M. L., Poves, M. D. Z., Alonso, D. M., Mariscal, R., Galisteo, F. C., Moreno-Tost, R., et al. (2007). Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. *Applied Catalysis B: Environmental*, 73(3-4), 317-326.
- Hattori, H. (2004). Solid Base Catalysts: Generation, Characterization, and Catalytic Behavior of Basic Sites. *Journal of the Japan Petroleum Institute*, 47(2), 67-81.
- Khemthong, P., Luadthong, C., Nualpaeng, W., Changsuwan, P., Tongprem, P., Viriya-empikul, N., et al. (2012). Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production. *Catalysis Today*, 190(1), 112-116.
- Köse, T. E., & KIVANÇ, B. (2011). Adsorption of phosphate from aqueous solutions using calcined waste eggshell. *Chemical Engineering Journal*, 178(0), 34-39.
- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., & Hidaka, J. (2008). Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Fuel*, 87(12), 2798-2806.
- Liu, C., Zhang, L., Deng J., Mu Q., Dai, H., & He, H. (2008). Surfactant-Aided Hydrothermal Synthesis and Carbon Dioxide Adsorption Behavior of Three-Dimensionally Mesoporous Calcium Oxide Single-Crystallites with Tri-, Tetra-, and Hexago. *Journal of Physical chemistry C*, 112(49), 19248-19256
- Liu, S., Ma, J., Guan, L., Li, J., Wei, W., & Sun, Y. (2009). Mesoporous CaO-ZrO₂ nano-oxides: A novel solid base with high activity and stability. *Microporous and Mesoporous Materials*, 117(1-2), 466-471.
- Lu, H., Reddy, E. P., & Smirniotis, P. G. (2006). Calcium Oxide Based Sorbents for Capture of Carbon Dioxide at High Temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 45(11), 3944-3949.
- Mosaddegh, E., & Hassankhani, A. (2014). Preparation and characterization of nano-CaO based on eggshell waste: Novel and green catalytic approach to highly efficient synthesis of pyrano [4, 3-b]pyrans. *Chinese Journal of Catalysis*, 35(3), 351-356.
- Niju, S., Sheriffa Begum, K. M. M., & Anantharaman, N. (2014). Preparation of biodiesel from waste frying oil using a green and renewable solid catalyst derived from egg shell. *Environmental Progress & Sustainable Energy*, DOI: 10.1002/ep.11939, 1-7.
- Oliveira, D. A., Benelli, P., & Amante, E. R. (2013). A literature review on adding value to solid residues: egg shells. *Journal of Cleaner Production*, 46(0), 42-47.
- VeljkoviÄ, V. B., StamenkoviÄ, O. S., TodoroviÄ, Z. B., LaziÄ, M. L., & Skala, D. U. (2009). Kinetics of sunflower oil methanolysis catalyzed by calcium oxide. *Fuel*, 88(9), 1554-1562.



- Viriya-empikul, N., Krasae, P., Puttasawat, B., Yoosuk, B., Chollacoop, N., & Faungnawakij, K. (2010). Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. *Bioresource Technology*, 101(10), 3765–3767.
- Wang, L., & Yang, J. (2007). Transesterification of soybean oil with nano-MgO or not in supercritical and subcritical methanol. *Fuel*, 86(3), 328–333.
- Wei, Z., Xu, C., & Li, B. (2009). Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. *Bioresource Technology*, 100(11), 2883–2885.
- Witoon, T. (2012). Characterization of calcium oxide derived from waste eggshell and its application as CO₂ sorbent. *Ceramics International*, 37(8), 3291–3298.
- Xu, P., Xie, M., Cheng, Z., & Zhou, Z. (2013). CO₂ Capture Performance of CaO-Based Sorbents Prepared by a Sol-Gel Method. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 52, 12161–12169.
- Yoosuk, B., Udomsap, P., Puttasawat, B., & Krasae, P. (2010). Improving transesterification activity of CaO with hydration technique. *Bioresource Technology*, 101(10), 3784–3786.
- Yoosuk, B., Udomsap, P., Puttasawat, B., & Krasae, P. (2010). Modification of calcite by hydration-dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effects of water on properties and activity. *Chemical Engineering Journal*, 162(1), 135–141.
- Zabeti, M., Daud, W. M. A. Wan, & Aroua, M. K. (2009). Activity of solid catalysts for biodiesel production: A review. *Fuel Processing Technology*, 90(6), 770–777.
- Zhu, Y., Wu, S., & Wang, X. (2011). Nano CaO grain characteristics and growth model under calcination. *Chemical Engineering Journal*, 175(0), 512–518.