

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดเบส



นางสาวปราศรัยสินันท์ โทธรัตน์

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต


สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OIL OVER BASIC MIXED OXIDE CATALYSTS



Miss Prangsinan Totarat

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University



ปรางค์สินันท์ โทธีรัตน์: ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชบนตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดเบส (TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OIL OVER BASIC MIXED OXIDE CATALYSTS) อ.ที่ปรึกษา: ดร. ขวลิต งามจรตศวีชัย, อ.ที่ปรึกษาร่วม : รศ. กัญจนา บุญเกียรติ , 103 หน้า.

ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ โดยเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดเบสที่เตรียมขึ้นจากสารละลายผสมของเกลือไนเตรตของโลหะ 5 ชนิด ได้แก่ CaO-MgO, CaO-BaO, CaO-ZnO, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสมสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน คือ CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักน้ำมันพืช อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 30 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงที่สุดถึง 94.8

## สถาบันวิทยบริการ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต..... ปรางค์สินันท์ โทธีรัตน์  
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....  
ปีการศึกษา.....2550.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

## 4872592923 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: TRANSESTERIFICATION / HETEROGENEOUS CATALYST / MIXED OXIDE

PRANGSINAN TOTARAT : TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OIL OVER

BASIC MIXED OXIDE CATALYSTS. THESIS ADVISOR : CHAWALIT

NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., THESIS COADVISOR : ASSOC.PROF.

KUNCHANA BUNYAKIAT., 103 pp.

Biodiesel production in a batchwise manner through heterogeneously catalyzed transesterification of palm kernel oil was investigated employing various heterogeneous base catalysts. Five basic mixed Ca oxides, i.e. CaO-MgO, CaO-BaO, CaO-ZnO, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, were prepared by conventional co-precipitation of corresponding metal nitrate salts. A combination of Ca and Zn with the Ca/Zn molar ratio of 0.25, calcined at 800 °C for 2 hours exhibited the highest activity for transesterification. The optimal conditions for transesterification of palm kernel oil were catalyst of 10% by weight, the methanol to oil molar ratio of 30, temperature of 60 °C, and reaction time of 1 hour. The highest methyl ester content obtained was 94.8%.

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department...Chemical Technology... Student's Signature : Prangsinan Totarat  
Field of Study...Chemical Technology...Advisor's Signature : Chawalit N. Srivichai  
Academic Year.....2007.....Co-advisor's Signature : K. Bunyakiat.

## กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และรองศาสตราจารย์ กัญจนา บุญเกียรติ อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำการทำวิจัย ตลอดจนคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่างๆ ในการวิจัย มาตลอด

ขอขอบคุณ บริษัทชุมพรปาล์มอุตสาหกรรม จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์น้ำมันเมล็ดในปาล์มมาใช้ในการทดลอง

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ และ ดร.กัณย์ กังวานสายชล กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ เสนอแนะและความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์อย่างยิ่ง

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและกรุณาช่วยเหลือพร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ และ พี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่ให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย.....	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	2
1.4 ขอบเขตการศึกษา.....	3
1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย.....	3
2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	4
2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	4
2.2 น้ำมันดีเซล.....	4
2.2.1 ลักษณะทั่วไปของน้ำมันดีเซล.....	4
2.2.2 ลักษณะทางกายภาพและคุณสมบัติเชื้อเพลิงของน้ำมันดีเซล.....	4
2.2.3 คุณภาพน้ำมันดีเซลกับปัญหามลภาวะทางอากาศ.....	9
2.2.4 มาตรฐานน้ำมันดีเซล.....	9
2.3 น้ำมันพืช.....	12
2.3.1 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์.....	12
2.3.2 วิธีวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืช.....	14
2.4 การใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงทดแทน.....	15
2.4.1 การนำน้ำมันพืชมาใช้แทนน้ำมันดีเซลโดยตรง.....	16
2.4.2 การใช้น้ำมันพืชโดยปรับปรุงคุณภาพ.....	17
2.5 ไบโอดีเซล.....	18
2.5.1 การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน.....	18

บทที่	หน้า
2.5.2 สมบัติของไบโอดีเซล.....	23
2.5.3 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซล.....	23
2.6 วัตถุประสงค์สำหรับการผลิตไบโอดีเซล.....	26
2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
2.7.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	28
2.7.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	29
2.7.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์.....	30
2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	35
3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	39
3.1. รูปแบบการศึกษา.....	39
3.2. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	39
3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	40
3.2.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	40
3.2.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์.....	44
3.3. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	45
3.3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	45
3.3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	46
3.3.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์.....	46
3.4 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง.....	47
3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์.....	47
3.4.2 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	49
3.5 การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์.....	50
4 ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	51
4.1. สมบัติของน้ำมันพืช.....	51
4.1.1 สมบัติทางกายภาพและเคมี.....	51
4.1.2 องค์ประกอบกรดไขมัน.....	51
4.2 ผลของชนิดของโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม.....	52
4.2.1 ผลของชนิดของโลหะที่มีต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53
4.2.2 ผลของชนิดของโลหะที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา.....	56



4.3	ผลของอัตราส่วนโดยโมลแคลเซียมต่อสังกะสีในตัวเร่งปฏิกิริยา ออกไซด์ผสม CaO-ZnO.....	59
4.3.1	ผลของอัตราส่วนโดยโมลแคลเซียมต่อสังกะสีในตัวเร่งปฏิกิริยา ออกไซด์ผสม CaO-ZnO ที่มีต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.	59
4.3.2	ผลของอัตราส่วนโดยโมลแคลเซียมต่อสังกะสี (Ca/Zn) ในตัวเร่ง ปฏิกิริยาออกไซด์ผสม CaO-ZnO ที่มีต่อความสามารถในการเร่ง ปฏิกิริยา.....	63
4.4	ผลของภาวะในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม CaO-ZnO.....	67
4.4.1	ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	69
4.4.2	ผลของเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	69
4.5	ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO.....	70
4.6	ผลของอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช.....	71
4.7	ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน	74
4.8	ผลของปริมาณน้ำที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	76
4.9	ผลของชนิดน้ำมันพืช.....	78
4.10	ตารางสรุปเปรียบเทียบกับการงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	80
5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ.....	82
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	82
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	83
	รายการอ้างอิง.....	84
	ภาคผนวก.....	88
	ภาคผนวก ก การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	89
	ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณสารเคมีในปฏิกิริยา.....	91
	ภาคผนวก ค การหาชนิดและปริมาณเมทิลเอสเทอร์.....	92
	ภาคผนวก ง การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	100
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	103

## สารบัญตาราง

ญ

ตาราง		หน้า
2.1	การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำมันดีเซล.....	5
2.2	มาตรฐานน้ำมันดีเซลของประเทศไทย.....	10
2.3	ตัวอย่างกรดไขมันสามัญที่พบในไขมันและน้ำมัน.....	13
2.4	องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ.....	14
2.5	การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของน้ำมันพืช.....	14
2.6	สมบัติและค่าความร้อนของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ.....	16
2.7	มลพิษในไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันไบโอดีเซลเทียบกับการใช้น้ำมันดีเซล...	23
2.8	มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลของประเทศไทย.....	24
2.9	ปริมาณการผลิตพืชน้ำมันในประเทศไทย.....	26
2.10	การเปรียบเทียบปัจจัยในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์.....	29
3.1	ภาวะในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์.....	44
3.2	สมบัติการละลายน้ำค่าพีเอชและอุณหภูมิหลอมเหลวของเกลือโลหะ.....	46
3.3	สารตกตะกอน (precipitant) และเกลือไนเตรตของโลหะที่ใช้ในการเตรียม ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม.....	47
3.4	ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ที่เตรียมขึ้น.....	48
4.1	สมบัติของน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ใช้ในการทดลอง.....	51
4.2	ชนิดและองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ใช้ในการทดลอง.....	52
4.3	ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดต่างๆ ที่ผ่านการเผา ด้วยเทคนิค XRF.....	56
4.4	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ชนิดเบสต่าง ชนิดกันในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	57
4.5	ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่อัตราส่วน โดยโมล Ca/Zn ต่างๆ ที่ผ่านการเผา ด้วยเทคนิคXRF.....	59
4.6	พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn ต่างๆ กัน.....	61
4.7	อุณหภูมิการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn ต่างๆ กัน.....	63

ตาราง	หน้า	
4.8	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn เป็น 0.25 ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	65
4.9	ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn เป็น 0.25 ทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยเทคนิค XRF.....	78
4.10	องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ.....	78
4.11	เปรียบเทียบกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาร่วม.....	81
ก1	มวลโมเลกุลของเกลือโลหะชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดลอง.....	89
ข1	สมบัติของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	91
ข2	สมบัติของเมทานอล.....	91
ค1	มวลโมเลกุลของสารเคมี.....	94
ง1	ภาวะในการวิเคราะห์หาอุณหภูมิการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	99

## สารบัญญภาพ

ฎ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเบส.....	20
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยากรด.....	22
2.3 ลักษณะต้นปาล์มและผลปาล์ม.....	27
2.4 ขั้นตอนโดยทั่วไปในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	31
2.5 แผนภาพของวิธีอิมเพรคเนชัน.....	33
2.6 แผนภาพของวิธีตกตะกอนร่วม.....	34
3.1 เครื่องปั่นเหวี่ยงยี่ห้อ Saward :Model 15 K.....	40
3.2 เทคนิค X-ray diffraction (XRD).....	41
3.3 เทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF).....	42
3.4 เครื่อง Surface area and porosity analyzer รุ่น ASAP 2020 ยี่ห้อ Micromeritic.....	42
3.5 เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM).....	43
3.6 เครื่อง Thermal analyzer รุ่น Pyris Diamon ของ Perkin Elmer.....	44
3.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ยี่ห้อ Varian รุ่น CP-3800.....	45
4.1 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะ ออกไซด์ผสม (อัตราส่วนโดยโมลแคลเซียมต่อโลหะ = 1) ที่ผ่านการเผา ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	53
4.2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม (อัตราส่วนโดยโมล แคลเซียมต่อโลหะ = 1) ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	55
4.3 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ ผสม CaO-ZnO ที่อัตราส่วน Ca/Zn ต่างๆ กันภายหลังการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	60
4.4 ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์.....	64
4.5 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ด ในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 โดย ใช้ $\text{Na}_2\text{CO}_3$ และ $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$ เป็นสารตกตะกอน.....	66

ภาพประกอบ

4.6	รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	68
4.7	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ กัน.....	69
4.8	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่เวลาต่างๆ กัน.....	70
4.9	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 โดยใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละโดยน้ำหนักต่างๆ กัน.....	71
4.10	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนโดยโมล เมทานอลต่อน้ำมันพืชต่างๆ กัน.....	72
4.11	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนโดยโมล เมทานอลต่อน้ำมันพืชต่างๆ กัน.....	73
4.12	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ที่เวลาในการปฏิกิริยาต่างๆ กัน.....	74
4.13	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ที่เวลาในการปฏิกิริยาต่างๆ กัน.....	75

## ภาพประกอบ

หน้า

4.14	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมัน เมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ปริมาณน้ำร้อยละต่างๆ กัน.....	77
4.15	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช ชนิดต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25.....	79
ค1	ตัวอย่างโครมาโทแกรมในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์.....	92
ค2	Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลคาไพเรต.....	95
ค3	Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลคาเพรต.....	95
ค4	Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลลอเรต.....	96
ค5	Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลไมริสเตต.....	96
ค6	Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลปาล์มิเตต.....	97
ค7	Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลสเตียเรต.....	97
ค8	Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลโอเลเอต.....	98
ค9	Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลลิโนเลเอต.....	98
ง1	กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ CaO.....	100
ง2	กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ ZnO.....	100
ง3	กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 4.....	101
ง4	กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 1.5.....	101
ง5	กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25.....	102

# บทที่ 1

## บทนำ

### 1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

น้ำมันเชื้อเพลิงดีเซล เป็นเชื้อเพลิงที่มีความสำคัญมากต่อการดำเนินกิจการในภาคอุตสาหกรรม โดยเฉพาะระบบการขนส่งโดยรวมของประเทศ จากปัญหาเรื่องน้ำมันในตลาดโลกมีราคาแพงและประเทศไทยต้องเสียเงินตราต่างประเทศในการนำเข้าน้ำมัน กอปรกับอัตราการใช้น้ำมันของประเทศไทย โดยเฉพาะน้ำมันดีเซลมีอัตราเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว การส่งเสริมและสนับสนุนใช้น้ำมันพืชซึ่งเป็นผลผลิตทางการเกษตรที่สามารถผลิตได้เองภายในประเทศ มาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน ซึ่งลดการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงและลดเงินตราออกนอกประเทศ สร้างความมั่นคงและสามารถพึ่งพาตนเองด้านพลังงานของประเทศ อีกทั้งช่วยสร้างตลาดที่มั่นคงให้กับผลผลิตทางการเกษตรอีกด้วย

ไบโอดีเซล เป็นทางเลือกหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจมากในปัจจุบัน เพราะไบโอดีเซลสามารถผลิตจากผลผลิตทางการเกษตรภายในประเทศ เช่น ปาล์ม น้ำมัน มะพร้าว เมล็ดทานตะวัน เป็นต้น และยังมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลได้โดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ อีกทั้งมีการเผาไหม้ที่สะอาดกว่าเชื้อเพลิงที่ได้จากปิโตรเลียม ให้แก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และเขม่าคาร์บอนน้อยกว่า นอกจากนี้ไบโอดีเซลไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบจึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และลดการเกิดภาวะเรือนกระจกได้

ไบโอดีเซลผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน (transesterification) หรือเรียกว่า แอลกอฮอล์ไลซิส (alcoholysis) เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการเปลี่ยนไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ ให้เป็นสารประกอบแอลคิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลและกลีเซอรอล เป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by product) โดยสามารถใช้แอลกอฮอล์ในกระบวนการทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้หลายชนิด ได้แก่ เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และบิวทานอล ส่วนใหญ่จะเลือกใช้เมทานอลและเอทานอล โดยเฉพาะเมทานอล เนื่องจากราคาถูก เป็นแอลกอฮอล์ที่มีขนาดโมเลกุลเล็กที่สุดและสามารถทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ (reversible reaction) ในทางทฤษฎีต้องการอัตราส่วนโดยโมลของแอลกอฮอล์ต่อไตรกลีเซอไรด์เป็น 3 ต่อ 1 แต่ในทางปฏิบัติจะใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ที่มากเกินไป เพื่อผลักดันสมดุลของปฏิกิริยาให้เกิดผลได้ (yield) ของแอลคิลเอสเทอร์สูงสุด ตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชัน จำแนกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ กรด เบสและเอนไซม์ โดยทั่วไปนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส เช่น โซเดียมไฮ-

ดรอทไฮด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) เป็นต้น ละลายในเมทานอลได้โซเดียมหรือโพแทสเซียมแอลคอกไซด์ จึงสามารถทำปฏิกิริยาได้เร็ว ใช้เวลาน้อย อย่างไรก็ตาม ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้เป็นแบบเอกพันธ์ (homogeneous catalyst) ซึ่งมีข้อเสียหลายประการ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาจะละลายเป็นเนื้อเดียวกันกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ทำให้ต้องใช้ปริมาณมาก ในขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกและก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมากด้วย ซึ่งต้องเสียค่าใช้จ่ายในการบำบัด และหากมีน้ำร่วมในปฏิกิริยาดังกล่าวจะเกิดปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน (saponification) ระหว่างกรดไขมันอิสระกับเบสแก่ได้เป็นสบู่ ทำให้การแยกชั้นของผลิตภัณฑ์แอลคิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลไม่สมบูรณ์ และร้อยละผลได้ของแอลคิลเอสเทอร์ลดลง เพื่อลดปัญหาดังกล่าว จึงมีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalyst) แทน ซึ่งมีข้อดี คือสามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ได้ง่าย ช่วยลดขั้นตอนการล้าง ลดปริมาณน้ำเสียที่เกิดขึ้น มีอายุการใช้งานยาว สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ และอาจช่วยลดต้นทุนในการผลิตด้วยงานวิจัยนี้จึงสนใจศึกษาการเตรียมและทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดเบส ซึ่งเป็นโลหะออกไซด์ผสมของธาตุที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน +2 และ +3 หลายชนิด รวมทั้งศึกษาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ด้วยเทคนิคต่างๆ

## 1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1 ศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดเบส โดยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) สำหรับการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช
- 1.2.2 ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาที่พัฒนาขึ้น

## 1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.3.1 ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมชนิดเบสที่มีความว่องไวสูง
- 1.3.2 ทราบภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่เตรียมขึ้น
- 1.3.3 ได้แนวทางการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดเบสให้เหมาะสมกับการผลิตไบโอดีเซลในระดับที่ใหญ่ขึ้นได้



#### 1.4 ขอบเขตการศึกษา

- 1.4.1 สังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมชนิดเบส โดยวิธีการตกตะกอนร่วม
- 1.4.2 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมที่เตรียมได้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน
- 1.4.3 หาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลผ่านปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

#### 1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.5.1 ค้นคว้าข้อมูลและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์
- 1.5.2 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ที่มีองค์ประกอบธาตุต่าง ๆ กัน โดยวิธีการตกตะกอนร่วม
- 1.5.3 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช วิเคราะห์หาร้อยละโดยน้ำหนักของเมทิลเอสเทอร์ โดยใช้เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC)
- 1.5.4 หาภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช โดยปัจจัยที่ศึกษา ได้แก่
  - ชนิดของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา
  - อัตราส่วนขององค์ประกอบธาตุในตัวเร่งปฏิกิริยา
  - เวลาและอุณหภูมิในการเผา (calcination) ตัวเร่งปฏิกิริยา
  - อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช
  - เวลาในการทำปฏิกิริยา
  - ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.5.5 วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ โดยใช้เทคนิค X-Ray diffraction (XRD), X-Ray fluorescence spectroscopy (XRF), Scanning electron microscopy (SEM), Thermogravimetric analysis (TG) และ Differential thermal analysis (DTA) และ  $N_2$  adsorption-desorption measurement
- 1.5.6 วิเคราะห์สรุปผลการทดลองและเขียนวิทยานิพนธ์

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

#### 2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ตั้งแต่อดีตจนถึงปัจจุบัน แหล่งพลังงานเชื้อเพลิงส่วนใหญ่ได้มาจากผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียม แต่เนื่องจากพลังงานฟอสซิลที่มีอยู่อย่างจำกัดและเชื้อเพลิงน้ำมันปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดไปนั้น รวมถึงราคาน้ำมันดีเซลที่พุ่งสูงขึ้น ทำให้หลายประเทศทั่วโลกพยายามหาแหล่งพลังงานทดแทนอย่างต่อเนื่องและจริงจัง เพื่อตอบสนองความต้องการของมนุษย์ที่เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ

การใช้เชื้อเพลิงจากชีวมวลหรือไบโอดีเซล ที่ได้จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ ซึ่งเป็นพลังงานหมุนเวียน (renewable energy) เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ได้รับความนิยมมากในปัจจุบัน ซึ่งสามารถลดการนำเข้าน้ำมันเชื้อเพลิงจากต่างประเทศและยังเป็นการเพิ่มรายได้ให้กับภาคการเกษตร โดยไบโอดีเซลมีสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล ดังนั้นจึงสามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ประเภทต่างๆ โดยไม่ก่อให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับเครื่องยนต์และสิ่งแวดล้อม

#### 2.2 น้ำมันดีเซล [ปราโมทย์, 2537]

##### 2.2.1 ลักษณะทั่วไปของน้ำมันดีเซล

น้ำมันดีเซล (diesel fuel) เป็นผลิตภัณฑ์ชนิดหนึ่งที่ได้จากการกลั่นน้ำมันดิบที่มีองค์ประกอบเป็นสารไฮโดรคาร์บอนหลายชนิดผสมกัน น้ำมันดีเซลจะมีลักษณะเป็นของเหลวติดไฟได้ง่าย ใส มีสีอ่อนๆ มีกลิ่นแบบน้ำมันปิโตรเลียม แต่มีจุดเดือดและความหนืดสูงกว่าน้ำมันเบนซิน

##### 2.2.2 ลักษณะทางกายภาพและสมบัติเชื้อเพลิงของน้ำมันดีเซล

การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำมันดีเซลแสดงดังตารางที่ 2.1

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.1 การวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำมันดีเซล [Song และคณะ, 2000]

Property	Standard method	Unit
Cetane number	ASTM D613	-
Density	ASTM D4052-91	g/ml
Higher heating value	ASTM D2015-85	MJ/kg
Kinematics viscosity	ASTM D445	mm <sup>2</sup> /s at 40 °C
Cloud point	ASTM D2500-91	°C
Pour point	ASTM D97-93	°C
Flash point	ASTM D93-94	°C
Sulfur content	ASTM D5453-93	wt. %
Carbon content	ASTM D524	wt. %
Ash content	ASTM D482-91	wt. %

โดยค่าที่แสดงในตารางมีความหมายและบ่งบอกถึงลักษณะและสมบัติของน้ำมันดีเซล ซึ่งสามารถอธิบายได้ดังนี้ [ปราโมทย์, 2537; Song และคณะ, 2000]

### 1) คุณภาพการจุดติด (Ignition Quality)

คุณสมบัติในการติดไฟของน้ำมันดีเซล แสดงถึงความสามารถในการติดเครื่องยนต์ได้เร็วในที่อุณหภูมิต่ำ และการป้องกันการน็อคในเครื่องยนต์ระหว่างการเผาไหม้เชื้อเพลิงภายในกระบอกสูบ ลักษณะการเผาไหม้ เช่น เผาไหม้เร็ว และมีประสิทธิภาพสูง สมบัติเหล่านี้แสดงออกมาเป็นตัวเลขที่เรียกว่า ดัชนีซีเทนหรือค่าซีเทน

ก. ค่าซีเทน (cetane number) คือ ตัวเลขที่แสดงถึงคุณภาพของการจุดระเบิดของเชื้อเพลิงโดยจะใช้อุณหภูมิติดไฟได้เอง (auto-ignition temperature, AIT) ของน้ำมันเป็นตัววัดการจุดระเบิดหรือติดไฟได้เองจะเร็วหรือช้าขึ้นกับประเภทของไฮโดรคาร์บอนที่มีอยู่ในน้ำมัน โดยพาราฟินติดไฟได้เร็วที่สุดตรงกันข้ามกับพวกแอมโรแมติกจะติดไฟได้ช้าโดยเฉพาะแอมโรแมติกที่มีจำนวนวงแหวนมาก การวัดจึงใช้ไฮโดรคาร์บอนสองประเภทดังกล่าวเป็นหลัก ค่าช่วงเวลาหน่วงก่อนจุดระเบิด (ignition delay) ใช้ น้ำมันเชื้อเพลิงอ้างอิงสองชนิดคือ ซีเทน (n – cetane) ให้ค่าซีเทนเท่ากับ 100 และ heptamethylnonane ให้ค่าซีเทนเท่ากับ 15 โดย

$$\text{cetane no.} = \%n - \text{cetane} + (0.15) (\% \text{ heptamethylnonane})$$

สำหรับสารที่มีค่าซีเทนต่ำจะทำให้การจุดระเบิดล่าช้าเนื่องจากเชื้อเพลิงต้องดูดความร้อนในปริมาณมากจนสามารถจุดระเบิดได้เอง ทำให้เชื้อเพลิงบางส่วนไม่ถูกเผาไหม้ ซึ่งเป็น

สาเหตุให้เกิดการสะสมและจุดระเบิดพร้อมกันทีเดียว ส่งผลให้ความดันภายในกระบอกสูบเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วและเครื่องยนต์หยุดซังกเนื่องจากเสียดังหวะ ในทางตรงข้ามน้ำมันดีเซลมีค่าซีเทนสูงมากจะทำให้เครื่องยนต์มีกำลังต่ำเกินไป และยังทำงานได้ยากอีกด้วย ดังนั้นค่ามาตรฐานของค่าซีเทน จึงมักกำหนดเฉพาะค่าต่ำสุดเท่านั้น ซึ่งจะมีค่าประมาณ 45

ข. ดัชนีซีเทน เนื่องจากการวัดค่าซีเทนต้องใช้เครื่องยนต์ดีเซลพิเศษ สิ้นเปลืองเวลาและค่าใช้จ่าย จึงใช้วิธีคำนวณ (calculated cetane index formula) แทน ซึ่งประมาณค่าจากค่าความถ่วงจำเพาะและช่วงอุณหภูมิการกลั่นที่ร้อยละ 50 ค่าที่ได้เรียก ดัชนีซีเทน ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับค่าซีเทนมากใช้แทนกันได้

## 2) ค่าเกี่ยวกับการระเหย (Volatility)

อัตราการระเหยตัวของน้ำมันดีเซล คือ ความสามารถในการระเหยของน้ำมัน ซึ่งจะมีผลต่อจุดเดือด (boiling point) จุดวาบไฟ (flash point) และจุดติดไฟ (fire point) ของน้ำมันดีเซลด้วย โดยทั่วไปช่วงจุดเดือดของน้ำมันดีเซลมีค่าประมาณ 280-725 องศาฟาเรนไฮต์ (138-385 องศาเซลเซียส)

ก. อุณหภูมิการกลั่น คือ ความสามารถในการระเหยของน้ำมันเชื้อเพลิงซึ่งวัดโดยการกลั่น วิธีทดสอบคือ ทำให้เชื้อเพลิงกลายเป็นไอแล้วจุดบันทึกอุณหภูมิของไอเชื้อเพลิงสำหรับแต่ละร้อยละของน้ำมัน สมบัติข้อนี้มีความสำคัญต่อการทำงานของเครื่องยนต์ดีเซล โดยเฉพาะในเครื่องยนต์รอบปานกลางและรอบสูง การใช้เชื้อเพลิงที่ระเหยง่ายเกินไปจะทำให้กำลังและประสิทธิภาพของเครื่องยนต์ลดลง เนื่องจากอาจเกิด vapour lock ในระบบเชื้อเพลิง หรือหยดน้ำมันเชื้อเพลิงที่ถูกฉีดออกจากหัวฉีดไม่สามารถที่จะไปไกลได้เท่าที่ควร โดยทั่วไปช่วงการกลั่นของน้ำมันควรต่ำสุด โดยไม่ทำให้สมบัติทางด้านจุดวาบไฟ การลุกติดไฟ ค่าความร้อน ตลอดจนความใสเปลี่ยนแปลงไป การระเหยตัวและช่วงจุดเดือดที่เหมาะสม จะช่วยให้เครื่องยนต์ติดง่ายไม่เกิดเขม่าเกิดควันจากท่อไอเสียน้อย เครื่องยนต์มีกำลังและประหยัดเชื้อเพลิง

ข. จุดวาบไฟ (flash point) คือ อุณหภูมิที่น้ำมันดีเซลได้รับความร้อนแล้วสามารถทำให้เกิดของผสมระหว่างอากาศและไอที่สามารถจุดติดไฟได้เหนือผิวหน้าของน้ำมัน เมื่อมีประกายไฟเพียงเล็กน้อย จุดวาบไฟเป็นค่าที่บอกถึงความปลอดภัยในการเก็บรักษา ซึ่งโดยมากค่ามาตรฐานจะมีค่าไม่ต่ำกว่า 52 องศาเซลเซียส

ค. ค่าความร้อนขั้นสูง (higher heating value) คือ ปริมาณความร้อนที่เชื้อเพลิงปลดปล่อยออกมาเมื่อมีการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์ ซึ่งค่าความร้อนขั้นสูงรวมความร้อนจากการควบแน่นไอน้ำที่เกิดจากปฏิกิริยาและความชื้นของเชื้อเพลิงด้วย ค่านี้แสดงถึงพลังงานสูงสุดของเครื่องยนต์ที่สามารถเป็นไปได้ในทางทฤษฎี เนื่องจากในเครื่องยนต์จริงต้องมีการสูญเสียไม่ว่าจากแรงเสียดทาน การเผาไหม้ไม่สมบูรณ์หรืออื่นๆ โดยทั่วไปค่านี้จะนิยามวัดด้วยมาตรฐาน ASTM

D240 สำหรับค่ามาตรฐานความร้อนขั้นสูงของน้ำมันดีเซลในประเทศ มีค่าอยู่ในช่วง 42.1 ถึง 43.7 MJ/kg

### 3) ค่าเกี่ยวกับการไหล (Fluidity)

ก. ค่าความหนืด (viscosity) หรือความข้นใสของน้ำมันดีเซล เป็นค่าแสดงความต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง เนื่องจากการเคลื่อนที่ของของไหล ซึ่งเกิดจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล มีผลต่อการทำงานของปั๊มและหัวฉีดเพราะถ้าไหลเกินไปหรือข้นเกินไปจะฉีดเป็นฝอยได้ไม่ค่อยดี เป็นผลเสียต่อการเผาไหม้ทำให้กำลังตกและเกิดควันดำ เครื่องยนต์รอบต่ำสามารถใช้น้ำมันที่มีความหนืดสูงกว่าเครื่องยนต์รอบสูง

ความหนืดจะมีหน่วยเป็นพอยส์ (poise, P) ซึ่งมีค่าเท่ากับแรงที่ใช้เคลื่อนของไหลขนาดพื้นที่ 1 ตารางเซนติเมตรที่อยู่ระหว่างพื้นผิวที่มีของไหลดังกล่าวคั่นกลางด้วยความเร็วคงที่ 1 เซนติเมตรต่อวินาที สำหรับความหนืดไคเนเมติก (kinematic viscosity) คืออัตราส่วนระหว่างความหนืดต่อความหนาแน่นซึ่งมีหน่วยเป็นสโตก (stoke, St) แต่ค่าความหนืดทั้งสองนิยมรายงานเป็น เซนติพอยส์ (cP) และเซนติสโตก (cSt) ในหน่วย SI

ข. จุดไหลเท (pour point) คือ อุณหภูมิต่ำสุดที่น้ำมันยังเป็นของเหลวพอที่จะไหลได้ โดยอาศัยแรงโน้มถ่วงของโลก ซึ่งเป็นค่าที่เกี่ยวข้องกับปริมาณไขของน้ำมันดีเซล เช่นเดียวกับจุดเกิดหมอก แต่จะใช้ความสามารถในการไหลในการวัดแทน ในลักษณะที่ตั้งฉากกับพื้นนานกว่า 5 วินาที โดยทั่วไปจะมีค่าต่ำกว่าจุดเกิดหมอกประมาณ 5 ถึง 11 องศาเซลเซียส

จุดไหลเทจะสูงหรือต่ำขึ้นอยู่กับปริมาณและลักษณะของไขที่มีอยู่ในน้ำมัน น้ำมันที่มีปริมาณไขสูงก็จะมีจุดไหลเทสูง

ค. จุดเกิดหมอก (cloud point) เป็นอุณหภูมิที่ไขเริ่มตกผลึกเห็นเป็นฝ้าหรืออุณหภูมิที่ไขของน้ำมันดีเซลรวมตัวจนสามารถมองเห็นเป็นกลุ่มคล้ายหมอกได้ มักจะสูงกว่าจุดไหลเทเล็กน้อย สามารถทำได้โดยการใส่น้ำมันดีเซลไว้ในภาชนะใสแล้วลดอุณหภูมิด้วยอัตราคงที่จนสามารถมองเห็นกลุ่มหมอกได้ โดยทั่วไปจุดเกิดหมอกจะมีค่าประมาณ 10 ถึง -20 องศาเซลเซียส

จุดนี้มีความสำคัญพิเศษสำหรับน้ำมันดีเซลเพราะการที่ไขเริ่มตกผลึกออกมานั้นอาจทำให้หม้อกรองตันได้อย่างรวดเร็วทำให้สูบน้ำมันไม่ได้ แม้ว่าตัวน้ำมันเองยังไหลก็ตาม

ง. ความหนาแน่น (density) เป็นค่าที่บอกถึงน้ำหนักของเชื้อเพลิงต่อหนึ่งหน่วยปริมาตรที่อุณหภูมิคงที่ค่าหนึ่ง ซึ่งจะมีผลต่อประสิทธิภาพของเครื่องยนต์โดยตรง กล่าวคือ การฉีดเชื้อเพลิงในแต่ละครั้งเครื่องยนต์จะวัดค่าในรูปของปริมาตร ดังนั้นเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันที่มีความหนาแน่นมากกว่าจะให้กำลังและโอกาสที่จะเกิดควันได้มากกว่า เนื่องจากมีมวลของเชื้อเพลิงที่

เผาไหม้มากกว่า โดยทั่วไปความหนาแน่นที่ยอมรับได้ จะมีค่าระหว่าง 0.80 ถึง 0.86 กรัม/มิลลิลิตร

นอกจากนี้ความหนาแน่นอาจอยู่ในรูปความถ่วงจำเพาะ API ตามสมการที่ 2.1

$$\text{API Gravity} = \frac{141.5}{\text{Sp.Gr.}60/60^\circ} - 131.5 \quad (2.1)$$

ความหนาแน่นอาจอยู่ในรูปความถ่วงจำเพาะ API สำหรับน้ำซึ่งมีความหนาแน่นเท่ากับ 1 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตรจะมีองศา API เท่ากับ 10.0° ซึ่งจะเห็นว่าหากค่าความถ่วงจำเพาะมีค่าสูงจะทำให้ความถ่วงจำเพาะ API มีค่าต่ำทำให้ความถ่วงจำเพาะ API นิยมใช้วัดความหนาแน่นของของเหลวที่เบากว่าน้ำ

#### 4) ค่าเกี่ยวกับความสะอาด

ก. สี (color) ปกติน้ำมันดีเซลจะมีสีขุ่นอ่อน เพื่อป้องกันการปลอมปนหรือสีของน้ำมันอาจเปลี่ยนไปบ้าง เนื่องจากในกระบวนการกลั่นน้ำมันดิบจากแหล่งต่างกัน แต่คุณสมบัติในการเผาไหม้นั้นเหมือนเดิม ทั้งนี้สีไม่ได้เป็นตัวสำคัญที่กำหนดคุณภาพของน้ำมัน ดังนั้นผู้ประกอบการจึงมีข้อกำหนดให้น้ำมันดีเซลหมุนเร็วมีสีไม่เกิน 2.0 ซึ่งมีสีคล้ายสีชา โดยที่สีของน้ำมันดีเซลอาจเข้มขึ้นถ้าเก็บไว้นานๆ แต่ในกรณีที่มีเปลี่ยนแปลงไปมาก เช่น เป็นสีเขียวหรือสีดำคล้ำ ควรตั้งข้อสันนิษฐานว่าอาจมีการปลอมปนของน้ำมันก๊าด น้ำมันเตา หรือน้ำมันเครื่องที่ใช้แล้วก็อาจเป็นได้ ส่วนน้ำมันดีเซลหมุนช้าให้มีสีเข้มมากคือ 4.5 – 7.5

ข. กากคาร์บอน (carbon residue) กากคาร์บอนที่เหลือจากการเผาไหม้ ซึ่งจะมีผลต่อความสกปรกของห้องเผาไหม้ เนื่องจากการเกาะติดของกากคาร์บอนในห้องเผาไหม้ ซึ่งถ้าเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงที่ใช้กับรถยนต์จะเป็นตัวบ่งบอกถึงการก่อตัวของเถ้า เนื่องจากสารเพิ่มคุณภาพซึ่งจะทำให้มีกากคาร์บอนในปริมาณสูง

#### ค. ปริมาณเถ้า (ash content)

เถ้า คือ สารอนินทรีย์ที่เหลืออยู่หลังการเผาไหม้ น้ำมันเชื้อเพลิงที่มีปริมาณเถ้าอยู่มากอาจทำให้เกิดความสึกหรอในชิ้นส่วนต่างของเครื่องยนต์ โดยที่เถ้าในน้ำมันดีเซลอาจอยู่ในรูปของของแข็งที่ละลายได้ในน้ำมัน

ง. ปริมาณกำมะถัน (sulfur content) โดยมากจะบอกเป็นร้อยละโดยน้ำหนักของกำมะถันในน้ำมัน เนื่องจากกำมะถันจะมีผลต่อการกัดกร่อนชิ้นส่วนเครื่องยนต์ โดยที่การกัดกร่อนของกำมะถันมีอยู่ 2 ลักษณะ คือ ลักษณะแรก เกิดจากการกัดกร่อนของสารประกอบที่เกิดจากการเผาไหม้ของกรดกำมะถัน เมื่อรวมกับน้ำจะทำให้มีฤทธิ์เป็นกรด ซึ่งสามารถกัดกร่อนชิ้นส่วนของเครื่องยนต์ได้ เครื่องยนต์ที่มีกำลังสูง อันตรายจะเกิดน้อยกว่า เนื่องจากคุณสมบัติการทำงานของเครื่องยนต์มีค่าสูง ตรงข้ามกับเครื่องยนต์ที่ใช้กำลังงานที่อุณหภูมิต่ำหรือเครื่องยนต์ที่มี

ความเร็วรอบต่ำ ใอน้ำมีโอกาสกลั่นตัวเป็นหยดน้ำในเครื่องยนต์ได้มากกว่า ดังนั้น อันตรายจากการกัดกร่อนจะมากกว่า และในลักษณะที่ 2 เกิดจากการกระทำของกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงโดยตรง คือ น้ำมันจะกัดกร่อนชิ้นส่วนของระบบหัวฉีดเครื่องยนต์ดีเซล เป็นต้น

ปริมาณของกำมะถันในน้ำมันดีเซลจะมากหรือน้อยขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันดิบที่นำมากลั่นและกระบวนการกลั่น ซึ่งกำมะถันสามารถอยู่ในรูปต่างๆ ได้ เช่น เมอร์แคปแทนไดซัลไฟด์หรือสารประกอบเฮเตอโรไซคลิก เช่น ไธโอเฟน (thiophenes) ดังนั้นในปัจจุบันปริมาณกำมะถันจึงถูกกำหนดให้มีค่าสูงไม่เกินร้อยละ 0.05

จ. ค่าอื่นๆ เช่น ปริมาณน้ำ ตะกอน จัดเป็นข้อกำหนดเพิ่มเติมในด้านความสะอาด

### 2.2.3 คุณภาพน้ำมันดีเซลกับปัญหามลภาวะทางอากาศ

การใช้น้ำมันดีเซลในเครื่องยนต์ดีเซล เป็นสาเหตุหลักอย่างหนึ่งที่ทำให้เกิดมลพิษในอากาศอย่างมาก โดยไอเสียจากเครื่องยนต์จะมีสารพวกคาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) ไฮโดรคาร์บอน (hydrocarbon) ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO<sub>2</sub>) ออกไซด์ของไนโตรเจน (NO<sub>x</sub>) และสารพิษต่างๆ ในปริมาณสูง ทำให้เกิดมลพิษทางอากาศและเป็นสารที่ก่อให้เกิดมะเร็ง โดยเป็นอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์ [ปราโมทย์, 2537]

### 2.2.4 มาตรฐานน้ำมันดีเซล

ประเทศไทยได้กำหนดคุณภาพของน้ำมันดีเซลให้เป็นไปตามประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล พ.ศ.2550 โดยเป็นการแก้ไขปรับปรุงข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซลให้เหมาะสมยิ่งขึ้น ให้ครอบคลุมถึงน้ำมันดีเซลที่มีการผสมไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน เพื่อเป็นการส่งเสริมให้มีการนำไบโอดีเซลมาใช้ในเชิงพาณิชย์ และสร้างความเชื่อมั่นให้แก่ผู้บริโภค โดยกรมธุรกิจพลังงาน ซึ่งประกาศในราชกิจจานุเบกษา เมื่อวันที่ 23 พฤษภาคม พ.ศ.2550 ดังแสดงในตารางที่ 2.2

โดยให้กำหนดน้ำมันดีเซล เป็น 2 ประเภท คือ

1. น้ำมันดีเซลหมุนเร็ว แยกออกเป็น 2 ชนิด ดังนี้
  - 1.1 น้ำมันดีเซลหมุนเร็วธรรมดา ได้แก่ น้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ไม่ผสมไบโอดีเซล
  - 1.2 น้ำมันดีเซลหมุนเร็วบี 5 ได้แก่ น้ำมันดีเซลหมุนเร็วที่ผสมไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ในสัดส่วน 95 ต่อ 5 โดยปริมาตร
2. น้ำมันดีเซลหมุนช้า

ตารางที่ 2.2 มาตรฐานน้ำมันดีเซลของประเทศไทย [ธุรกิจพลังงานกรม, 2550: 4-6]

ข้อกำหนด	อัตราสูงต่ำ	น้ำมันดีเซล			วิธีทดสอบ <sup>1/</sup>
		หมุนเร็ว		หมุนช้า	
		ธรรมดา	ปี 5		
ความถ่วงจำเพาะ ณ อุณหภูมิ 15.6/15.6 องศาเซลเซียส (Specific gravity at 15.6/15.6 °C)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	0.81 0.87	0.81 0.87	- 0.920	ASTM D 1298
จำนวนซีเทน (Cetane Number) หรือ ดัชนีซีเทน (Calculated cetane index)	ไม่ต่ำกว่า	47	47	45	ASTM D 613 ASTM D 976
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส, เซนติสโตกส์ (Viscosity, cSt) ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส (at 40 °C) หรือ ณ อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส (at 50 °C)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า ไม่สูงกว่า	1.8 4.1 -	1.8 4.1 -	- 0.8 0.6	ASTM D 445
จุดไหลเท, องศาเซลเซียส (Pour point, °C)	ไม่สูงกว่า	10	10	16	ASTM D 97
กำมะถัน, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulphur, wt.%)	ไม่สูงกว่า	0.035	0.035	1.5	ASTM D 4294
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper strip corrosion)	ไม่สูงกว่า	หมายเลข 1	หมายเลข 1	-	ASTM D 130
เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน, กรัม/ลูกบาศก์เมตร (Oxidation stability, g/m <sup>3</sup> )	ไม่สูงกว่า	-	25	-	ASTM D 2274
กากถ่าน, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Carbon residue, wt.%)	ไม่สูงกว่า	0.05	0.05	-	ASTM D 189
น้ำและตะกอน, ร้อยละโดยปริมาตร (Water and sediment, %vol.)	ไม่สูงกว่า	0.05	0.05	0.3	ASTM D 2709
เถ้า, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Ash, wt. %)	ไม่สูงกว่า	0.01	0.01	0.02	ASTM D 482
จุดวาบไฟ, องศาเซลเซียส (flash point, °C)	ไม่ต่ำกว่า	52	52	52	ASTM D 93
การกลั่น, องศาเซลเซียส (Distillation, °C) อุณหภูมิของส่วนที่กลั่นได้โดยปริมาตรใน อัตราร้อยละเก้าสิบ (90% recovered)	ไม่สูงกว่า	357	357	-	ASTM D 86



ตารางที่ 2.2 มาตรฐานน้ำมันดีเซลของประเทศไทย (ต่อ)

ข้อกำหนด	อัตราสูงสุด	น้ำมันดีเซล			วิธีทดสอบ <sup>1/</sup>
		หมุนเร็ว		หมุนช้า	
		ธรรมดา	ปี 5		
สี (Colour) ชนิดของสี (Hue) เนื้อสี, มิลลิกรัม/ลิตร (Dry, mg/l)	ไม่ต่ำกว่า	น้ำเงิน <sup>2/</sup> 7.0			(1) เปรียบเทียบสีและปริมาณเนื้อสีกับน้ำมันมาตรฐานที่เตรียมขึ้นใหม่โดยใช้สีละลายในน้ำมันก่อนการย้อมสีให้มีปริมาณเท่ากับที่กำหนดแล้วนำมาบรรจุแยกกันในภาชนะที่ใช้ในการวัดสีตามวิธีทดสอบ ASTM D 1500 แล้วตรวจพินิจด้วยสายตาหรือ (2) ASTM D 2393
ความเข้มของสี (Intensity)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	- 4.0		4.5 7.5	ASTM D 1500
ไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน, ร้อยละโดยปริมาตร (Methyl ester of fatty acid, %vol.)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า		4 5		EN 14078
สมบัติการหล่อลื่น, ไมโครเมตร (Lubricity, $\mu\text{m}$ )	ไม่สูงกว่า	460	460	-	CEC F-06-A-96
สารเติมแต่ง (ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดีกรมธุรกิจพลังงาน				

หมายเหตุ 1/ วิธีทดสอบใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าได้ แต่ในกรณีที่มีข้อโต้แย้งให้ใช้วิธีที่กำหนดในรายละเอียดแนบท้ายนี้

2/ ใช้สารประกอบประเภท 1,4 dialkylamino anthraquinone และใช้วิธีทดสอบตาม (1) และ (2)

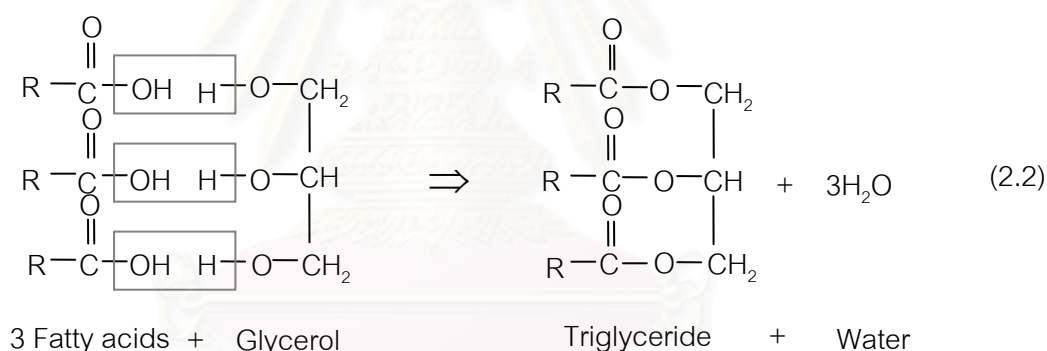
## 2.3 น้ำมันพืช

น้ำมันพืช (vegetable oil) ส่วนใหญ่เป็นน้ำมันที่นำมาบริโภคได้ เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันงา น้ำมันหมู เป็นต้น แต่ก็มีพืชน้ำมันบางชนิดที่ไม่สามารถนำมาบริโภคได้ เช่น น้ำมันจากเมล็ดสบู่ดำ น้ำมันจากเมล็ดตะขุ เพราะว่ามีสารพิษปนอยู่ ซึ่งน้ำมันจากพืชเหล่านี้ล้วนสามารถนำมาผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงสำหรับเครื่องยนต์ได้ทั้งสิ้น โดยทั่วไปน้ำมันพืชมีสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ที่มีความหนืดสูงและมีปริมาณกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างถึงร้อยละ 94-96 ของน้ำหนักโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ ทำให้น้ำมันพืชแต่ละชนิดมีสมบัติทั้งทางเคมีและทางกายภาพ แตกต่างกันไปตามคุณสมบัติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ

### 2.3.1 องค์ประกอบทางเคมีของน้ำมันพืชและไขมันสัตว์

#### 1) ไขมันและน้ำมัน [คณะกรรมการอาหารพลังงาน, 2545]

ไขมันและน้ำมันเป็นเอสเทอร์ที่เกิดจากการรวมกันของกลีเซอรอล 1 โมเลกุลและกรดไขมัน 3 โมเลกุล ซึ่งเรียกว่า ไตรกลีเซอไรด์ แสดงดังสมการที่ 2.2



\* ส่วน R ในกรดไขมันคือ หมู่แอลคิล ซึ่งเป็นกลุ่มของไฮโดรคาร์บอน R ทั้ง 3 หมู่ อาจเป็นชนิดเดียวกันหรือต่างชนิดกันก็ได้ โดยทั่วไปมีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 12 ถึง 18 อะตอม และเป็นเลขคู่

ไขมันและน้ำมันจะเป็นโมเลกุลที่ไม่มีขั้วจึงไม่ละลายน้ำ โดยที่ไขมันที่มีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง มักจะเป็นเอสเทอร์ของกลีเซอรอลกับกรดอินทรีย์ชนิดอิ่มตัวที่มีคาร์บอนตั้งแต่ 10 อะตอมขึ้นไป เช่น กรดปาล์มมิติก (palmitic) และกรดสเตียริก (stearic) ส่วนไขมันที่เป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องเรียกว่า น้ำมัน เช่น น้ำมันหมู น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม ส่วนน้ำมันมะกอกและน้ำมันถั่วลิสงมักพบองค์ประกอบเอสเทอร์ของกลีเซอรอลกับกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัว เช่น กรดโอเลอิก (oleic) และกรดลิโนเลอิก (linoleic) ตามตัวอย่างในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.3 ตัวอย่างกรดไขมันสามัญที่พบในไขมันและน้ำมัน [ประดิษฐ์, 2545]

ชื่อ	โครงสร้าง	จำนวนคาร์บอน	จุดหลอมเหลว องศาเซลเซียส	มักพบใน
กรดไมริสติก	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	14	53.9	น้ำมันมะพร้าว
กรดปาล์มิติก	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	16	63.1	น้ำมันปาล์ม
กรดสเตียริก	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	18	69.6	ไขสัตว์
กรดโอเลอิก	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18	13.4	น้ำมันมะกอก
กรดลิโนเลอิก	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$	18	-5	น้ำมันถั่วลิสง

## 2) กรดไขมัน [ศศิเกษม และพรณี, 2530]

กรดไขมันเป็นสารประกอบอินทรีย์ที่มีคาร์บอนอะตอมที่เกาะกันเป็นเส้นตรง กรดไขมันที่มีในธรรมชาติมักมีจำนวนคาร์บอนอะตอมเป็นจำนวนคู่ จากตารางที่ 2.4 พบว่ากรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันพืชต่างๆ แบ่งออกได้เป็น 2 ประเภทคือ กรดไขมันชนิดอิ่มตัวและชนิดไม่อิ่มตัว ซึ่งกรดไขมันอิ่มตัวจะมีพันธะเดี่ยวอยู่ในอนุกรมที่เรียกว่า อนุกรมแอซีติก (acetic series) มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_2$  ซึ่งมีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวโมเลกุลสั้นจำนวนมาก จะมีมากในน้ำมันมะพร้าว เมล็ดในปาล์ม ส่วนกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวจะมี 1 2 หรือ 3 พันธะคู่ ถ้ามีพันธะคู่อยู่ 1 พันธะคู่ เรียกว่า อนุกรมโอเลอิก (oleic series) มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}\text{O}_2$  เช่น  $\text{C}_{18}\text{H}_{34}\text{O}_2$  หรือย่อว่า C18:1 มีมากในปาล์มโอลีน ถั่วลิสง ส่วนกรดไขมันไม่อิ่มตัว ถ้ามี 2 พันธะคู่เรียกว่า อนุกรมไลโนเลอิก (linoleic series) มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{C}_n\text{H}_{2n-4}\text{O}_2$  เช่น  $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2$  หรือย่อว่า C18:2 มีมากในถั่วเหลือง ถ้ามี 3 พันธะคู่เรียกว่า อนุกรมไลโนเลนิก (linolenic series) มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{C}_n\text{H}_{2n-6}\text{O}_2$  เช่น  $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{O}_2$  หรือย่อว่า C18:3 ซึ่ง C18:3 เป็นกรดไขมันที่จำเป็นต่อร่างกาย (essential fatty acid) และเป็นกรดไขมันที่ไม่สามารถสร้างขึ้นในร่างกายได้ ต้องได้รับจากอาหาร และถ้ามี 4 พันธะคู่เรียกว่า อนุกรมคลูพานอดอนิก (clupanodonic series) มีสูตรทางเคมีคือ  $\text{C}_n\text{H}_{2n-8}\text{O}_2$  เช่น  $\text{C}_{20}\text{H}_{32}\text{O}_2$  จัดว่าเป็นกรดไขมันที่ไม่จำเป็นต่อร่างกาย แต่สามารถสร้างขึ้นในร่างกายมนุษย์ได้จากกรดกรดไลโนเลอิก ซึ่งมีมากในน้ำมันถั่วเหลือง

ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ [คณะกรรมการพลังงาน, 2545]

น้ำมัน <sup>n</sup>	ค่าไอโอดีน	องค์ประกอบกรดไขมันหลัก (ร้อยละโดยน้ำหนัก)						
		C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1*	C18:2*	C18:3*
ปาล์ม	50-55	ND-0.5	0.5-2	39.3-47.5	3.5-6	36-44	9-12	ND-0.5
ปาล์มโอดีน	≥ 56	0.1-0.5	0.5-1.5	38-43.5	3.5-5	39.8-46	10-13.5	ND-0.6
ปาล์มเสตียรีน	≤48	0.1-0.5	1-2	48-74	3.9-6	15.5-36	3-10	0.5
เมล็ดในปาล์ม	14.1-21	45-55	14-18	6.5-10	1-3	12-19	1-3.5	ND-0.2
มะพร้าว	6.3-10.6	45.1-53.2	16.8-21	7.5-10.2	2-4	5-10	1-2.5	ND
ถั่วลิสง	86-107	ND-0.1	ND-0.1	8-14	1-4.5	35-67	13-43	ND-0.3
เมล็ดสบู่ดำ	101	ND	ND	14.9	6.0	41.2	37.4	ND
เมล็ดเรพ	94-120	ND	ND-0.2	1.5-6	0.5-3.1	8-60	11-23	5-13
ถั่วเหลือง	124-139	ND-0.1	ND-0.2	8-13.5	2-5.4	17.7-28	49.8-59	5-11

<sup>n</sup> น้ำมันดิบที่ยังไม่ผ่านกระบวนการกลั่น

ND = ไม่พบ

\* Cx:y = x คือ จำนวนคาร์บอน และ y คือ จำนวนพันธะคู่

### 2.3.2 วิธีวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืช

การวิเคราะห์น้ำมันพืชที่นำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงนั้น อาจทำได้โดยวิธีเช่นเดียวกับน้ำมันดีเซล (แต่ไม่ทุกรายการ) สมบัติทางเคมีของน้ำมันพืชแสดงดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 การวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของน้ำมันพืช [Formo, 1979]

Property	Standard method	Unit
Iodine value (IV)	AOCS Cd 1-25	g I <sub>2</sub> /g oil
Saponification value (SV)	AOCS Cd 3b-76	mg KOH/g oil
Acid value (AV)	AOCS Cd 3-63	mg KOH/g oil

ค่าต่างๆ มีความหมายดังนี้

1. ค่ากรด (acid value) แสดงเป็นจำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่ทำให้กรดไขมันอิสระที่มีอยู่ในไขมัน 1 กรัม สะเทินพอดี กรดไขมันอิสระที่มีในน้ำมันก็เนื่องมาจากการสลายตัวของกลีเซอไรด์ทางเคมีหรือโดยการกระทำของแบคทีเรีย ซึ่งเป็นตัวบ่งชี้ว่าไตรกลีเซอ-

ไรต์ที่มีอยู่ในไขมันหรือน้ำมันถูกทำลายด้วยเอนไซม์ไลเปสเป็นกรดไขมันอิสระเล็กน้อยเพียงใด ถ้าค่าสูงแสดงว่าไตรกลีเซอไรด์ถูกทำลายได้เป็นกรดไขมันอิสระมาก

2. ค่าไอโอดีน (iodine value) แสดงถึงปริมาณของไอโอดีนที่มีหน่วยเป็นกรัมที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับน้ำมัน 100 กรัม ค่าไอโอดีนจะบอกให้ทราบถึงความไม่อิ่มตัวของกรดไขมันที่มีในน้ำมันพืช ซึ่งน้ำมันพืชที่มีความไม่อิ่มตัวสูงจะสามารถเกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ได้ เช่น ปฏิกิริยาการรวมตัวหรือถูกออกซิไดซ์ได้จากออกซิเจนในอากาศ ซึ่งเป็นปัญหาในการเก็บรักษาและการใช้เป็นเชื้อเพลิง

3. ค่าแซพอนิฟิเคชัน (saponification number) แสดงถึงปริมาณของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีหน่วยเป็นมิลลิกรัมที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับน้ำมันหรือไขมัน 1 กรัม เป็นตัวบ่งชี้ให้ทราบถึงขนาดหรือน้ำหนักของโมเลกุลของกรดไขมันที่เป็นส่วนประกอบอยู่ในโมเลกุลของน้ำมันพืช โดยน้ำมันที่โมเลกุลประกอบด้วยกรดไขมันที่มีขนาดของโมเลกุลเล็กจะมีค่าค่าแซพอนิฟิเคชันสูง

## 2.4 การใช้ไขมันพืชเป็นเชื้อเพลิงทดแทน [คณะกรรมการอาหารพลังงาน , 2545]

น้ำมันพืชแต่ละชนิดให้ค่าความร้อนแตกต่างกันไป โดยมีค่าความร้อนต่อน้ำหนักประมาณร้อยละ 83-85 ของน้ำมันดีเซล และมีความหนืดสูงกว่าถึง 10 เท่า ทำให้หัวฉีดติดน้ำมันเป็นฝอยได้ยาก เป็นปัญหาต่อการป้อนน้ำมัน การเผาไหม้จึงไม่สมบูรณ์ เกิดคราบเขม่าเกาะที่หัวฉีด ผนังลูกสูบ แหวนและวาล์วภายหลังการเผาไหม้ และที่อุณหภูมิต่ำลง น้ำมันพืชยังมีความหนืดสูงขึ้นเป็นลำดับจนเกิดเป็นไข เช่น น้ำมันปาล์ม และน้ำมันมะพร้าว สำหรับน้ำมันมะพร้าว จะเริ่มเป็นไขที่อุณหภูมิ 24-26 องศาเซลเซียส และมีปริมาณไขถึงร้อยละ 36 ที่อุณหภูมิ 20 องศาเซลเซียส [Hui, 1996] ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการป้อนเชื้อเพลิง การใช้งานในพื้นที่และบางฤดูกาลที่มีอุณหภูมิต่ำ นอกจากนี้ น้ำมันพืชมีสมบัติที่ระเหยตัวได้น้อยมาก (low volatility) ทำให้เมื่อป้อนเข้าสู่ห้องเผาไหม้ จุดระเบิดได้ช้ากว่าและมีกากคาร์บอนหลงเหลือหลังการเผาไหม้สูงกว่าน้ำมันดีเซล [พิศมัยและคณะ, 2525] สมบัติและค่าความร้อนของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ แสดงไว้ใน ตารางที่ 2.6

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.6 สมบัติและค่าความร้อนของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ [พิศมัย, 2544]

น้ำมัน	ความถ่วงจำเพาะ (ที่ 21 องศาเซลเซียส) (กรัม/มิลลิลิตร)	ความหนืด (ที่ 21 องศาเซลเซียส) (เซนติพอยส์)	ค่าความร้อน (กิโลจูล/กิโลกรัม)
ถั่วเหลือง	0.918	57.2	39,350
ทานตะวัน	0.918	60.0	39,490
มะพร้าว	0.915	51.9	37,540
ถั่วลิสง	0.914	67.1	39,470
ปาล์ม	0.898	88.6	39,550
เมล็ดในปาล์ม	0.904	66.3	39,720
เมล็ดสบู่ดำ	0.915	36.9 (ที่ 38 องศาเซลเซียส)	39,000
น้ำมันดีเซล	0.845	3.8	46,800

2.4.1 การนำน้ำมันพืชมาใช้แทนน้ำมันดีเซลโดยตรง [คณะกรรมาธิการพลังงาน, 2545; Srivastava และ Prasad, 2000; Ma และ Hanna, 1999; Barnwal และ Sharma, 2005; Meher และคณะ, 2006]

การใช้น้ำมันพืช เช่น ใช้น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์มหรือน้ำมันจากไขสัตว์ เช่น น้ำมันหมู เป็นต้น ป้อนลงไปเครื่องยนต์ดีเซล โดยไม่ต้องผสมหรือเติมสารเคมีอื่นใด สิ่งสำคัญของการใช้น้ำมันพืชโดยตรง คือ ต้องมีการอุ่นน้ำมันในทุกจุดที่มีน้ำมันผ่าน ได้แก่ ถังน้ำมัน ท่อทางเดินน้ำมัน ชุดกรองน้ำมัน คุณสมบัติของน้ำมันที่อุ่นอย่างน้อย 70 องศาเซลเซียส แนวทางในการนำน้ำมันพืชมาใช้โดยตรง เป็นวิธีการที่ได้น้ำมันในราคาที่ถูกลงโดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำน้ำมันพืชซึ่งยังไม่ผ่านกระบวนการกลั่นมาใช้ แต่การที่จะนำมาใช้ได้อย่างเหมาะสมจำเป็นต้องอาศัยความร้อนในการหลอมเหลว ไขแข็งและลดความหนืดของน้ำมัน เนื่องจากน้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซลประมาณ 11-17 เท่า ที่อุณหภูมิตัวน้ำมันพืชยังมีความหนืดสูงขึ้นเป็นลำดับจนเกิดเป็นไข การที่น้ำมันพืชมีความหนืดสูงกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้หัวฉีดน้ำมันฉีดน้ำมันให้เป็นฝอยได้ยาก เกิดเป็นอุปสรรคต่อการป้อนน้ำมันเชื้อเพลิงเข้าสู่ห้องเผาไหม้ และเกิดการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ นอกจากนี้แล้ว น้ำมันพืชมีคุณสมบัติที่ระเหยตัวกลายเป็นไอได้ช้าและน้อยมาก (slow/low volatility) ยิ่งทำให้เกิดการจุดระเบิดได้ยาก เครื่องยนต์ติดยาก และหลงเหลือคราบเขม่าเกาะที่หัวฉีด ผนังลูกสูบ แหวนและวาล์ว จากสมบัติที่น้ำมันพืชมีความหนืดสูงและระเหยตัวได้ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลนี้ ทำให้เกิดความยุ่งยากเมื่อใช้น้ำมันพืชโดยตรงในเครื่องยนต์

### 2.4.2 การใช้น้ำมันพืชโดยปรับปรุงคุณภาพ

ปัญหาหลักของการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงคือ ความหนืดซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่าสูงกว่าน้ำมันดีเซลประมาณ 10 – 20 เท่า ซึ่งการแก้ปัญหาดังกล่าวอาจทำได้โดยวิธีการดังต่อไปนี้

1. การเจือจางน้ำมันพืช
2. การทำเป็นของผสมไมโครอิมัลชัน
3. การแตกตัวของน้ำมันพืชด้วยความร้อน
4. การแตกตัวของสบู่ของน้ำมันพืชด้วยความร้อน
5. การทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

#### 1) การเจือจางน้ำมันพืช (diluting) [อาภาณี, 2549; Ma และ Hanna, 1999]

เป็นการนำน้ำมันพืชมาผสมกับน้ำมันดีเซลโดยตรง ในอัตราส่วนโดยมวลต่างๆ เพื่อทำให้ความหนืดของน้ำมันพืชลดลง สามารถผสมน้ำมันพืชได้ตั้งแต่ร้อยละ 10 ขึ้นไปตามความเหมาะสมของน้ำมันพืชที่ใช้ แต่ถ้าผสมมากเกินไปจะมีข้อเสียคือ การกลายเป็นไอต่ำ เกิดยางเหนียวที่หัวฉีดของเครื่องยนต์ นอกจากนี้เพื่อใช้ในเครื่องยนต์ดีเซลที่ไม่มีการดัดแปลงเครื่องยนต์ จึงต้องเลือกชนิดน้ำมันพืช ชนิดของตัวทำละลาย และสัดส่วนผสมที่เหมาะสมกับพื้นที่และฤดูกาลที่ใช้ เพื่อให้เกิดความสะดวกในการใช้ และไม่เกิดความยุ่งยากต่างๆ ตามมา เช่น การเกิดไขในท่อส่งน้ำมัน ทำให้เกิดการอุดตัน เป็นต้น

#### 2) การทำเป็นของผสมไมโครอิมัลชัน (microemulsion) [Dantas และคณะ, 2001;

Schwab และคณะ, 1987]

การทำไมโครอิมัลชัน เป็นการกระจายของอนุภาคของเหลวที่แขวนลอยในตัวกลางของเหลวอีกชนิดหนึ่งอย่างสมดุล ด้วยการผสมน้ำมันพืชกับแอลกอฮอล์ที่มีโซ่สั้น เช่น เมทานอล หรือ เอทานอล หรือ 1-บิวทานอล ซึ่งของเหลวทั้งสองชนิดไม่ละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ให้เป็นเนื้อเดียวกันได้สารคอลลอยด์ที่เสถียร มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 1-150 มิลลิเมตร มีองค์ประกอบเป็นน้ำมันพืช แอลกอฮอล์ สารลดแรงตึงผิว และสารเพิ่มค่าซีเทน (cetane improver) วิธีนี้สามารถปรับปรุงลักษณะที่เป็นละอองฝอยจากหัวฉีด เนื่องจากตัวทำละลายมีจุดเดือดต่ำเมื่อเทียบกับน้ำมันพืช

#### 3) การแตกตัวน้ำมันพืชด้วยความร้อน (pyrolysis) [Schwab และคณะ, 1988]

ไพโรไลซิส เป็นการให้ความร้อนเพื่อสลายโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นสารที่มีโมเลกุลเล็กลง เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ เช่น แอลเคน แอลคีน แอลไคน์ สารประกอบแอโรแมติก และกรดอินทรีย์

4) การแตกตัวของน้ำมันพืชด้วยความร้อน [Badal และ Woodward, 1996; Korbitz, 1999; Fortes และ Baugh, 1994]

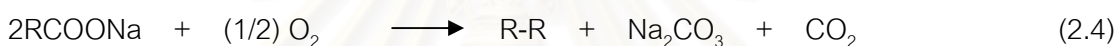
การทำน้ำมันพืชให้เป็นสบู่ก่อนแตกโมเลกุลด้วยความร้อนจะช่วยลดขนาดของโมเลกุลน้ำมันพืชลง ซึ่งส่งผลให้พลังงานที่ใช้ในการแตกตัวน้อยกว่าการแตกตัวของน้ำมันพืชโดยตรงเนื่องจากปฏิกิริยาการเกิดสบู่สามารถเกิดได้ที่อุณหภูมิและความดันไม่สูงมาก

จากการค้นคว้าพบว่าการแตกตัวของสบู่ 68 กิโลกรัม จะให้ผลิตภัณฑ์เหลวประมาณ 50 ลิตร ซึ่งเมื่อนำไปกลั่นแยกแล้ว จะได้ผลิตภัณฑ์หลักเป็นน้ำมันดีเซลและน้ำมันก๊าด รวมกับน้ำมันเบนซินอีกเล็กน้อย ซึ่งกระบวนการเป็นไปตามสมการที่ 2.3 และ 2.4 ตามลำดับ

#### Saponification



#### Soap pyrolysis or decarboxylation



#### 5) การทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification reaction) มีความหมายในเชิงเคมี คือ ปฏิกิริยาการเปลี่ยนหมู่แอลคอกซิล (alkoxyl group, RO-) ของเอสเทอร์ด้วยแอลกอฮอล์ที่มีโมเลกุลเล็กกว่าหรืออาจเรียกว่า ปฏิกิริยาการแยกสลายด้วยแอลกอฮอล์ (alcoholysis reaction) สำหรับแอลกอฮอล์ที่สามารถใช้ได้จะมีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 1 ถึง 8 อะตอม แต่ส่วนมากจะเป็นเมทานอลและเอทานอล ปฏิกิริยานี้จะใช้เตรียมเอสเทอร์ในกรณีที่ไม่สามารถเตรียมได้ด้วยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน (esterification reaction) โดยตรงได้ จึงถูกนำมาใช้เตรียมเอสเทอร์ของกรดไขมันของน้ำมันพืช เพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน

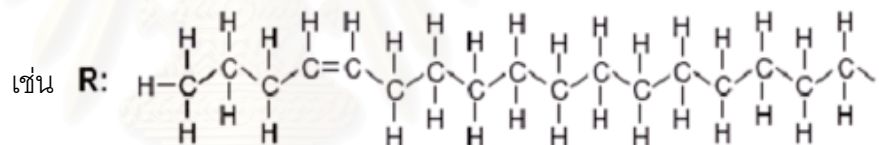
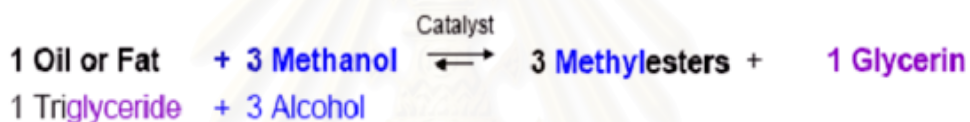
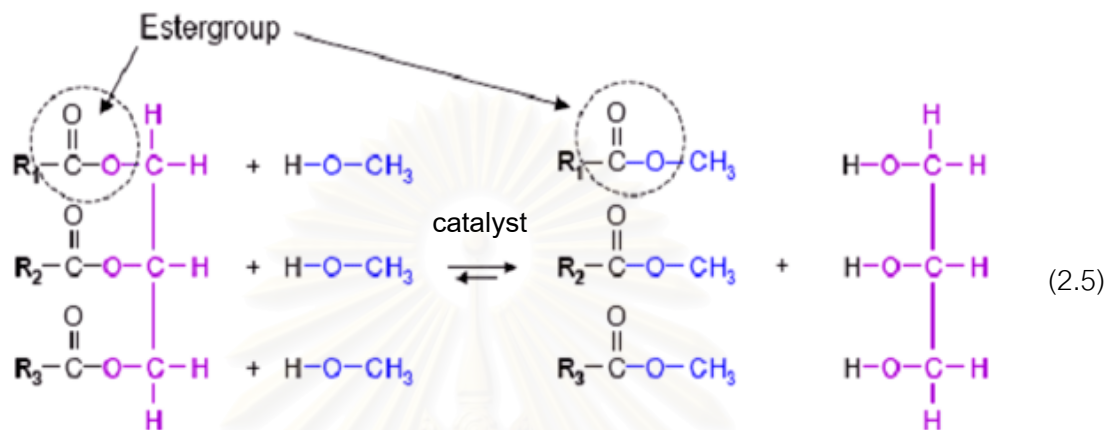
### 2.5 ไบโอดีเซล

2.5.1 การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน [Ma และ Hanna, 1999; Barnwal และ Sharma, 2005; Fukuda และคณะ, 2001]

จากที่กล่าวมาในขั้นต้นจะเห็นว่าการใช้น้ำมันพืชเป็นเชื้อเพลิงโดยตรงหรือการปรับปรุงคุณภาพด้วยกระบวนการต่างๆ ทำให้เชื้อเพลิงที่ได้มีสมบัติคล้ายกับน้ำมันดีเซลบางส่วน สำหรับวิธีการที่สามารถทำได้เชื้อเพลิงทดแทนจากน้ำมันพืชที่มีสมบัติตรงกับค่าที่กำหนดไว้ในมาตรฐานมากที่สุด คือการนำน้ำมันพืชมาผลิตเป็นไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาที่เรียกว่า ปฏิกิริยา



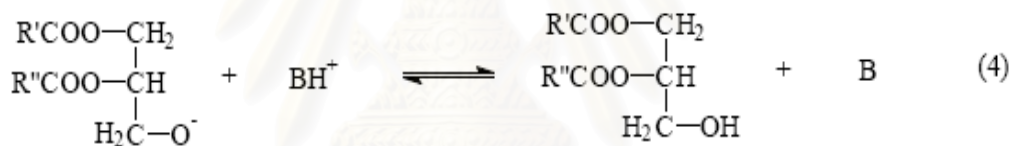
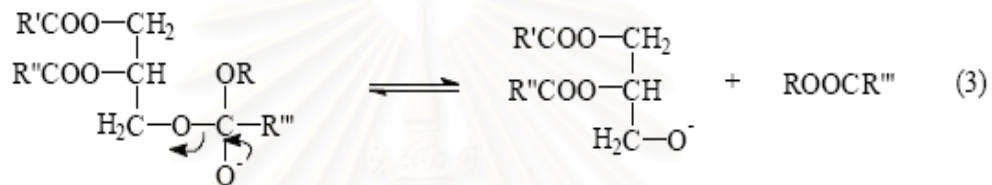
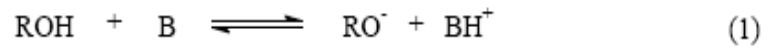
ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (transesterification reaction) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์ เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันจากไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นโมโนแอลคิลเอสเทอร์ ได้แก่ เมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์ และกลีเซอรอลเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง (by product) โดยปฏิกิริยารวมแสดงในสมการที่ 2.5



ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันต้องการอัตราส่วนของแอลกอฮอล์ต่อไตรกลีเซอไรด์คือ 3 ต่อ 1 แต่ในทางปฏิบัติต้องการอัตราส่วนที่มีค่าสูงมากเกินพอเพื่อเป็นการผลักดันสมดุลของปฏิกิริยาเพื่อให้เกิดผลได้ของเอสเทอร์สูงที่สุด [Fangrui, 1999] ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถใช้ได้คือ เบส กรด และ เอนไซม์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ที่เป็นเบส เช่น NaOH KOH CH<sub>3</sub>ONa และ CH<sub>3</sub>OK เป็นต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ที่เป็นกรด เช่น H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> และ HCl เป็นต้น ซึ่งกลไกในการเกิดปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งชนิดเบสและชนิดกรดจะแตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ ซึ่งเมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งสองประเภท พบว่าในกระบวนการผลิตของโรงงานน้ำมันไบโอดีเซลนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสมากกว่าชนิดกรด เนื่องจากสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่า ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาเอนไซม์ ได้แก่ ไลเปส ซึ่งการใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้เวลาในการทำปฏิกิริยานานกว่ากรดและเบสมาก

## 1) กลไกการเร่งปฏิกิริยา

### 1. กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส



เมื่อ B = base catalyst

R', R'', R''' = carbon chain of the fatty acid

R = alkyl group of the alcohol

### รูปที่ 2.1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาเบส [Schuchardt, 1998]

กลไกการเกิดปฏิกิริยา เกิดเป็น 4 ขั้นตอน ดังแสดงในรูปที่ 2.1

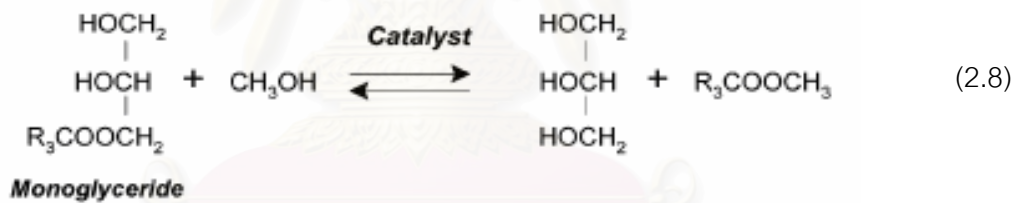
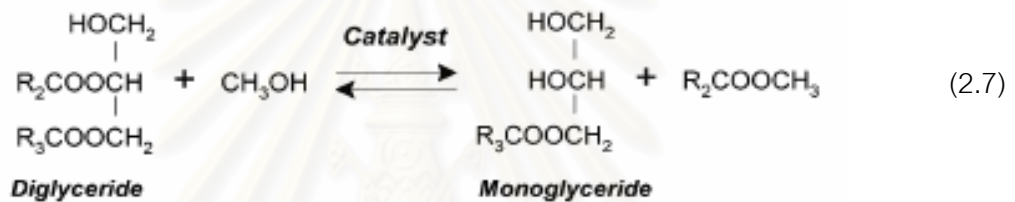
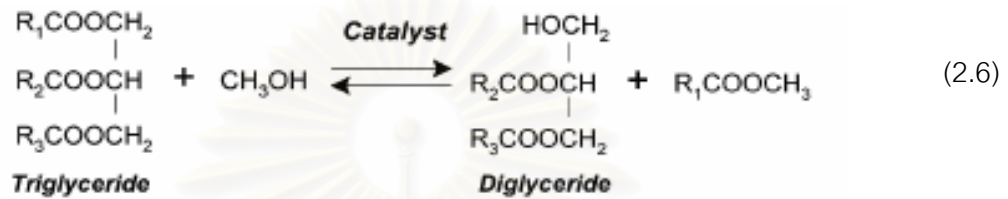
ขั้นที่ 1 ปฏิกิริยาของเบสกับแอลกอฮอล์ได้แอลคอกไซด์กับเบสที่ถูกโปรตอน

ขั้นที่ 2 แอลคอกไซด์ชนกับหมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์ได้เป็นสาร tetrahedral intermediate (โครงสร้างทรงสี่หน้า)

ขั้นที่ 3 การจัดอิเล็กตรอนที่หมู่คาร์บอนิลให้แอลคิลเอสเทอร์และเกิดประจุลบที่ไตรกลีเซอไรด์ (หรือไตรกลีเซอไรด์แอนไอออน)

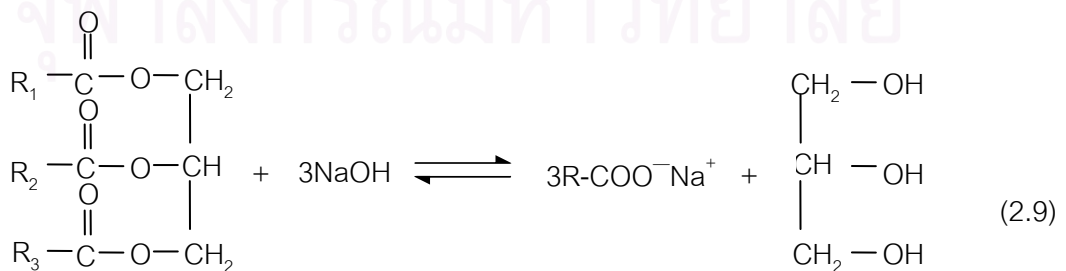
ขั้นที่ 4 ไตรกลีเซอไรด์แอนไอออนดึงโปรตอนที่อยู่บนตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นไตรกลีเซอไรด์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปที่ว่องไวเหมือนเดิม

จากรูปที่ 2.1 เป็นปฏิกิริยาที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์ในขั้นตอนที่ 4 จากนั้นไดกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับเมทานอลต่อจนได้เป็นโมเลกุลของโมโนกลีเซอไรด์ ตามลำดับ เมื่อเกิดปฏิกิริยาได้อย่างสมบูรณ์แล้วจึงเกิดเป็นเอสเทอร์และกลีเซอรอล โดยภาพสรุปสามารถแบ่งปฏิกิริยาออกเป็น 3 ขั้นตอน [Lotero และคณะ, 2005] แสดงในสมการที่ 2.6 2.7 และ 2.8 โดยมีปฏิกิริยาที่ (2.6) เป็นขั้นตอนที่ช้าและควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา



เมื่อ  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  = carbon chain of the fatty acid

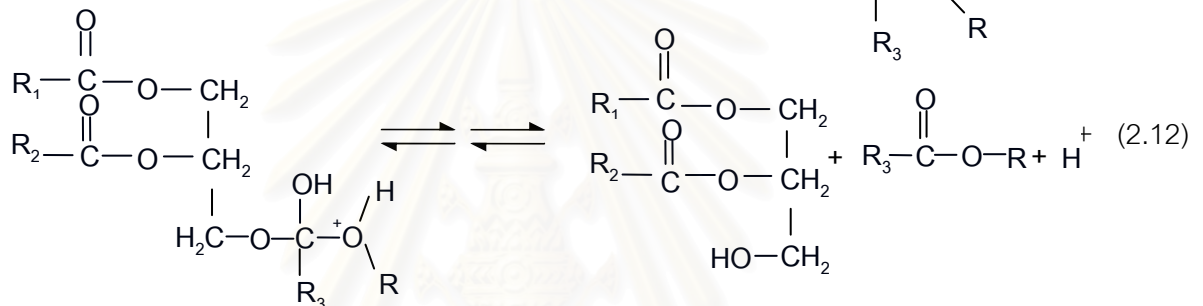
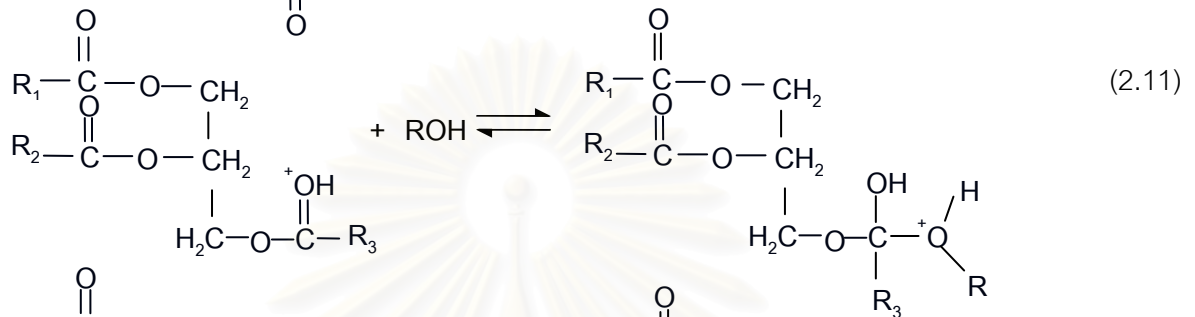
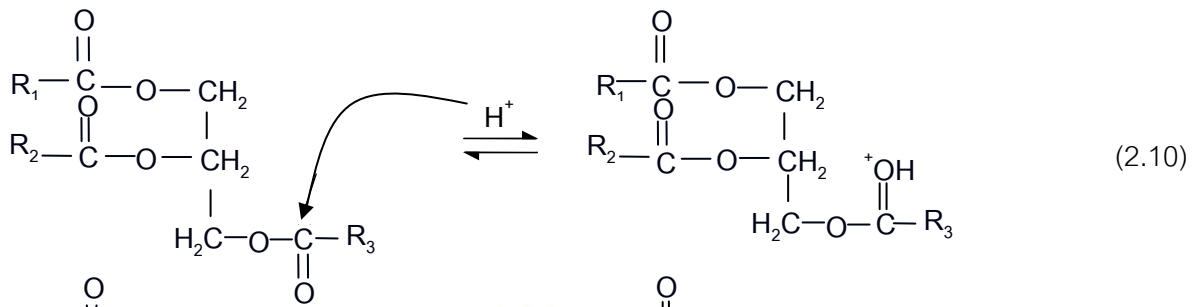
ถ้าในระบบมีน้ำจะทำให้เกิดปฏิกิริยาซาโปนิฟิเคชัน (saponification) เป็นสบู่ ดังแสดงในสมการที่ 2.9 ซึ่งสบู่จะทำให้เกิดผลได้ของเอสเทอร์น้อยลงและทำให้การแยกผลิตภัณฑ์ออกจากกันได้ยาก



ไตรกลีเซอไรด์                      เบส                      สบู่ (เกลือของกรดไขมัน)                      กลีเซอรอล

เมื่อ  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  = carbon chain of the fatty acid

## 2. กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด



เมื่อ  $\text{R}_1, \text{R}_2, \text{R}_3$  = carbon chain of the fatty acid

$\text{R}$  = alkyl group of the alcohol

### รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยตัวเร่งปฏิกิริยากรด

กลไกการเกิดปฏิกิริยา เกิดเป็น 4 ขั้นตอนดังแสดงในรูปที่ 2.2

ขั้นที่ 1 เริ่มจากโปรตอน ( $\text{H}^+$ ) จะโปรโตเนตที่หมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์เกิดเป็นคาร์โบแคทไอออน

ขั้นที่ 2 จากนั้นแอลกอฮอล์จะเข้ามาจับคาร์โบแคทไอออนได้ผลิตภัณฑ์ได้เป็นสาร tetrahedral intermediate (โครงสร้างทรงสี่หน้า)

ขั้นที่ 3 จัดโครงสร้างเกิดเป็นเอสเทอร์ชนิดใหม่ ไดกลีเซอไรด์และได้  $\text{H}^+$

## 2) กลีเซอรอล (glycerol) [นิรนาม, 2550]

กลีเซอรอลหรือกลีเซอริน คือผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของการผลิตไบโอดีเซล มีลักษณะใส ไม่มีสี ไม่มีพิษ หนืด ค่อนข้างคงตัวต่อการเกิดออกซิเดชัน ทำให้สามารถเก็บรักษาโดยไม่มีกลิ่นรสและสีได้นาน ในทางการค้ามีการใช้กลีเซอรอลเป็นสารรักษาความชุ่มชื้น เป็นตัวเพิ่มสภาพ

พลาสติกชนิดที่ช่วยเก็บรักษาความอ่อนนุ่มและความเหนียว เนื่องจากกลีเซอรอลมีสมบัติในการเป็น สารดูดความชื้นและการระเหยต่ำ จึงถูกใช้เพื่อป้องกันไม่ให้ยาสีฟันแห้งแข็งในหลอด ใน อุตสาหกรรมยา กลีเซอรอลใช้เป็นตัวทำละลายหรือตัวพาในผลิตภัณฑ์ยา เป็นสารให้ความชื้นใน เครื่องสำอางและยาสูบ เป็นส่วนผสมในการผลิตวัตถุระเบิด เป็น plasticizer หรือ stabilizer สำหรับพอลิเมอร์บางชนิด เป็นสารกันการแข็งตัวหรือสารถ่ายเทความร้อนสูง นอกจากนี้ยังมีความสามารถในการลดแรงตึงผิวของน้ำและน้ำมัน จึงใช้เป็นอิมัลซิไฟเออร์

### 2.5.2 สมบัติของไบโอดีเซล [นิรนาม, 2550]

ไบโอดีเซลบริสุทธิ์ (neat biodiesel) มีค่าซีเทนสูงกว่าน้ำมันดีเซล ข้อแตกต่างของไบโอดีเซลที่สำคัญคือ เป็นสารไม่ไวไฟและไม่ระเบิด มีจุดวาบไฟสูงถึง 120 องศาเซลเซียส ในขณะที่ น้ำมันดีเซลมีจุดวาบไฟที่ 64 องศาเซลเซียส เป็นเชื้อเพลิงสะอาด ช่วยให้ประสิทธิภาพการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ดีขึ้น ทำให้การจุดระเบิดทำได้ดี การเผาไหม้สมบูรณ์ นอกจากนี้ใช้เป็นเชื้อเพลิงโดยตรงในเครื่องยนต์ดีเซลรอบต่ำแล้ว ยังนำมาผสมกับน้ำมันดีเซลในสัดส่วนที่เหมาะสมเพื่อให้สามารถใช้งานกับเครื่องยนต์ดีเซลรอบสูงได้ โดยไม่มีปัญหาในการใช้งานทั้งระยะสั้นและระยะยาวเมื่อเปรียบเทียบกับการใช้้ำมันดีเซล โดยการใช้น้ำมันดีเซลจะช่วยลดมลพิษทางอากาศได้มากกว่าการใช้น้ำมันดีเซล ดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 มลพิษในไอเสียจากเครื่องยนต์ที่ใช้น้ำมันไบโอดีเซลเทียบกับการใช้น้ำมันดีเซล

แก๊สคาร์บอนมอนนอกไซด์	เทียบเท่ากับน้ำมันดีเซล
สารประกอบไฮโดรคาร์บอน	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 40
แก๊สไนโตรเจนออกไซด์	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 15
ฝุ่นละออง	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 40
สารก่อมะเร็ง	ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลร้อยละ 50

### 2.5.3 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซล

ปัจจุบันทั้งในและต่างประเทศได้มุ่งพัฒนาระบบการผลิตไบโอดีเซลชนิดเมทิลเอสเทอร์หรือเอทิลเอสเทอร์กันอย่างกว้างขวาง ไบโอดีเซลที่ผลิตและจำหน่าย ณ สถานีบริการต้องผ่านมาตรฐานสากล ปัจจุบันสหรัฐอเมริกาได้กำหนดมาตรฐาน ASTM D 6751 สหภาพยุโรปได้กำหนดมาตรฐาน EN 14214 เยอรมันได้กำหนดมาตรฐาน DIN 51606 ส่วนในประเทศไทยจะต้องมีคุณภาพเป็นไปตามประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน เพื่อเป็นการควบคุมคุณภาพของผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลที่

เรียกว่าไบโอดีเซลชนิด B100 โดยกรมธุรกิจพลังงาน ซึ่งประกาศในราชกิจจานุเบกษา เมื่อวันที่ 23 พฤษภาคม 2550 ดังแสดงในตารางที่ 2.8

**ตารางที่ 2.8** มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลของประเทศไทย [ธุรกิจพลังงานกรม, 2550: 7-10]

ข้อกำหนด	อัตราสูงสุด		วิธีทดสอบ <sup>1</sup>
เมทิลเอสเทอร์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Methyl Ester, wt.%)	ไม่ต่ำกว่า	96.5	EN 14103
ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส , กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร (Density at 15 °C , kg/m <sup>3</sup> )	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	860 900	ASTM D 1298
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส, เซนติสโตกส์ (Viscosity at 40 °C , cSt)	ไม่ต่ำกว่า และ ไม่สูงกว่า	3.5 5	ASTM D 445
จุดวาบไฟ, องศาเซลเซียส (Flash Point, °C)	ไม่ต่ำกว่า	120	ASTM D 93
กำมะถัน, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulphur, wt.%)	ไม่สูงกว่า	0.0010	ASTM D 2622
กากถ่าน, ร้อยละโดยน้ำหนัก (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น) (Carbon Residue, on 10% distillation residue, %wt.)	ไม่สูงกว่า	0.30	ASTM D 4530
จำนวนซีเทน (Cetane Number)	ไม่สูงกว่า	51	ASTM D 613
เถ้าซัลเฟต, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulfated Ash, wt.%)	ไม่สูงกว่า	0.02	ASTM D 874
น้ำ, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Water, wt.%)	ไม่สูงกว่า	0.050	ASTM D 2709
สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Total Contaminate, wt.%)	ไม่สูงกว่า	0.0024	ASTM D 5452
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper Strip Corrosion)	ไม่สูงกว่า	หมายเลข1	ASTM D 130
เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส, ชั่วโมง (Oxidation Stability at 110 °C, hours)	ไม่สูงกว่า	6	EN 14112
ค่าความเป็นกรด, มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม (Acid Value, mg KOH/g)	ไม่สูงกว่า	0.50	ASTM D 664

ตารางที่ 2.8 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลของประเทศไทย (ต่อ)

ข้อกำหนด	อัตราสูงสุด		วิธีทดสอบ <sup>1/</sup>
ค่าไอโอดีน, กรัมไอโอดีน/100กรัม (Iodine Value, g Iodine /100 g)	ไม่สูงกว่า	120	EN 14111
กรดลิโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Linolenic Acid Methyl Ester, wt.%)	ไม่สูงกว่า	12	EN 14103
เมทานอล, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Methanol, wt.%)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14110
โมนอกลิเซอไรด์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Monoglyceride, wt.%)	ไม่สูงกว่า	0.80	EN 14105
ไดกลีเซอไรด์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Diglyceride, wt.%)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
ไตรกลีเซอไรด์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Triglyceride, wt.%)	ไม่สูงกว่า	0.20	EN 14105
กลีเซอรินอิสระ, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Free glycerin, wt.%)	ไม่สูงกว่า	0.02	EN 14105
กลีเซอรินทั้งหมด, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Total glycerin, wt.%)	ไม่สูงกว่า	0.25	EN 14105
โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียมและโพแทสเซียม), มิลลิกรัม/กิโลกรัม (Group I metals (Na+K), mg/kg)	ไม่สูงกว่า	5.0	EN 14108
โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม), มิลลิกรัม/กิโลกรัม (Group II metals (Ca+Mg), mg/kg)	ไม่สูงกว่า	5.0	EN 14109 และ prEN 14538
ฟอสฟอรัส, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Phosphorus, wt.%)	ไม่สูงกว่า	0.0010	prEN 14538
สารแต่งเติม (ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดี กรมธุรกิจพลังงาน		

หมายเหตุ 1/ วิธีทดสอบใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าได้ แต่ในกรณีที่มีข้อโต้แย้งให้ใช้วิธีที่กำหนดในรายละเอียดแนบท้าย  
นี้

## 2.6 วัตถุประสงค์สำหรับการผลิตไบโอดีเซล [พลังงานกระทรวง, 2547]

วัตถุประสงค์ที่มีศักยภาพในการผลิตไบโอดีเซลในประเทศไทย ได้แก่ น้ำมันพืชใช้แล้วและน้ำมันพืชสกัดใหม่อีก 8 ชนิด ได้แก่ น้ำมันปาล์ม น้ำมันมะพร้าว น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันละหุ่ง น้ำมันงา น้ำมันเมล็ดทานตะวัน และน้ำมันเมล็ดสบู่ดำ

สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร กระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ได้รายงานปริมาณผลผลิตของพืชน้ำมัน 6 ชนิด แสดงดังตารางที่ 2.9

ตารางที่ 2.9 ปริมาณการผลิตพืชน้ำมันในประเทศไทย (หน่วย : พันตัน) [สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร, 2547]

ปี พ.ศ.	ปาล์มน้ำมัน	มะพร้าว	ถั่วเหลือง	ถั่วลิสง	ละหุ่ง	งา
2538/2539	2254	2362	386	147	6	34
2539/2540	2611	2291	359	147	6	34
2540/2541	2578	2064	338	126	6	35
2541/2542	2523	2005	321	135	7	36
2542/2543	3413	2110	319	138	7	37
2543/2544	3343	1400	312	132	9	39
2544/2545	4097	1396	261	107	9	39
2545/2546	4001	1418	260	112	10	40
2546/2547	4903	1432	231	76	10	40
2547/2548	5182	1499	218	76	10	41
2548/2549	5003	ND	221	67	ND	ND
2549/2550	5658*	ND	227*	68*	ND	ND

\* ตัวเลขคาดการณ์

ND ไม่พบ

วัตถุประสงค์หลักที่ใช้ในประเทศไทยในการผลิตไบโอดีเซลถูกกำหนดในยุทธศาสตร์การพัฒนาและส่งเสริมไบโอดีเซล เมื่อวันที่ 18 มกราคม พ.ศ.2548 คือ ปาล์มน้ำมัน โดยตั้งเป้าหมายในปี พ.ศ.2555 สามารถผลิตไบโอดีเซลได้ถึง 8.5 ล้านลิตรต่อวัน โดยมีเป้าหมายให้ผสมไบโอดีเซล 10 เปอร์เซ็นต์โดยปริมาตรกับน้ำมันดีเซล เนื่องจากปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่มีศักยภาพในการแข่งขันสูงกว่าพืชน้ำมันชนิดอื่น ทั้งด้านการผลิตและการตลาด คือ มีต้นทุนการผลิตและราคาต่ำกว่า



น้ำมันพืชชนิดอื่นๆ นอกจากนี้ปาล์มยังสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้อย่างหลากหลายทั้งในสินค้าอุปโภคและบริโภค และมีปาล์มสเดียรินซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการกลั่นน้ำมันปาล์ม ซึ่งสามารถนำมาผลิตน้ำมันไบโอดีเซลได้อีก อย่างไรก็ตาม ปาล์มน้ำมันเป็นพืชที่ต้องการน้ำและสารอาหารมากจึงเหมาะกับสภาพภูมิอากาศทางภาคใต้ ส่วนในต่างประเทศมีการใช้น้ำมันพืชจากพืชน้ำมันที่มีปริมาณการเพาะปลูกมากในแต่ละประเทศ เช่น ในยุโรป ใช้น้ำมันเมล็ดเรพ (rape seed oil) ในสหรัฐอเมริกา ใช้น้ำมันถั่วเหลือง (soybean) ในประเทศมาเลเซีย ใช้น้ำมันปาล์ม จนถึงปัจจุบันได้มีการตั้งโรงงานเพื่อผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดเรพและน้ำมันใช้แล้ว ในกลุ่มประเทศยุโรป เพื่อใช้ทดแทนน้ำมันดีเซล รวมทั้งมีการศึกษาการนำพืชน้ำมันชนิดอื่นๆ เช่น สบู่ดำ มาผลิตไบโอดีเซลด้วย [พลังงานกระทรวง, 2550; อาภาณี, 2549]

ปาล์มน้ำมัน (*Elaeis guineensis* Jacq.) แสดงดังรูปที่ 2.3 เป็นพืชน้ำมันสำหรับใช้ในการบริโภคและอุปโภคที่สำคัญและสามารถให้ปริมาณน้ำมันต่อหน่วยพื้นที่สูงมาก เมื่อเปรียบเทียบกับพืชน้ำมันชนิดอื่น



รูปที่ 2.3 ลักษณะต้นปาล์มและผลปาล์ม [ศุนยวิจัยปาล์มน้ำมันสุราษฎร์ธานี, 2550]

จากกระบวนการสกัดผลปาล์มน้ำมัน สามารถให้ผลผลิตน้ำมัน 2 ชนิด คือ

- น้ำมันปาล์มดิบ (crude palm oil) สกัดจากเนื้อปาล์ม
- น้ำมันเมล็ดในปาล์ม (palm kernel oil) สกัดจากเมล็ดปาล์ม

โดยทั่วไปน้ำมันปาล์มดิบมีองค์ประกอบด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวและกรดไขมันที่อิ่มตัวในสัดส่วนที่สมดุลและด้วยเหตุที่มีวิตามินอีสูง จึงทำให้น้ำมันปาล์มมีเสถียรภาพสูง สำหรับกรดไขมัน

มันไม่อิ่มตัวนั้น ส่วนใหญ่จะประกอบด้วยกรดไขมันไม่อิ่มตัวพันธะเดี่ยว โอลีอิก (mono-unsaturated oleic acid) ร้อยละ 40 ขณะที่กรดไขมันอิ่มตัวประกอบด้วย กรดปาล์มิติก (palmitic acid) ร้อยละ 44 และกรดสเตียริก (stearic acid) ร้อยละ 5 ด้วยสัดส่วนของส่วนผสมดังกล่าว ทำให้น้ำมันปาล์มมีสมบัติพิเศษ เหมาะสมสำหรับใช้ในอุตสาหกรรมแปรรูปอาหารหลายประเภท สมบัติพิเศษของน้ำมันปาล์มจึงนำไปใช้ในการปรุงอาหารได้หลากหลาย โดยปราศจากโคเลสเตอรอลและเป็นแหล่งพลังงานของร่างกาย นอกจากนี้ยังมีผลพลอยได้จากน้ำมันปาล์มในการนำไปเป็นส่วนผสมของเนยเหลืองหรือมาการีนและยังใช้เป็นส่วนผสมในอุตสาหกรรมผลิตสบู่ ผงซักฟอก เครื่องสำอาง ยา ผลิตภัณฑ์ที่ใช้ในครัวเรือนและอุตสาหกรรม [พรรณนีย์,2550]

## 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยา [จตุพร และนุรักษ์, 2547; วิทยา, 2547]

### 2.7.1 ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ สารที่เพิ่มอัตราเร็วของปฏิกิริยาทำให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลเร็วขึ้นโดยไม่ถูกใช้อย่างถาวรในปฏิกิริยา แม้ว่าอาจมีส่วนร่วมในบางขั้นตอนของการเกิดปฏิกิริยา แต่ในที่สุดจะเปลี่ยนกลับมาอยู่ในรูปเดิมหลังจากปฏิกิริยาสิ้นสุดแล้ว การทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยามักจะเกิดขึ้นโดยการเกิดพันธะเคมีกับสารตั้งต้นอย่างน้อยหนึ่งชนิด

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยาแบ่งตามสถานะเทียบกับสารตั้งต้นและสารผลิตภัณฑ์ มี 2 ประเภท คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (homogeneous catalysts) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะเดียวกับสารที่ทำปฏิกิริยา ไม่ว่าจะแก๊สหรือของเหลว ส่วนใหญ่มักเป็นสารละลายที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาและสารตั้งต้นละลายอยู่ด้วยกัน ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์มักเป็นโมเลกุลที่มีตำแหน่งสำหรับเร่งปฏิกิริยาชัดเจน แต่มีข้อเสียคือ มักสลายตัวหรือเสียสภาพในภาวะที่ใช้ความร้อนหรือความดันสูง

ปฏิกิริยาเอกพันธ์ได้รับความสนใจมาก เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่มีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาสูงและไวต่อปฏิกิริยา โดยเฉพาะปฏิกิริยาที่คายความร้อน เนื่องจากสามารถกำจัดความร้อนที่เกิดขึ้นได้ง่ายกว่าในระบบปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง แต่มีข้อเสียคือการแยกสารผลิตภัณฑ์และตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากกันทำได้ยาก

2. ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysts) คือตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างจากสารที่ทำปฏิกิริยา เช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นของแข็ง สารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์เป็นแก๊สหรือของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้สามารถแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารผลิตภัณฑ์

และสารตั้งต้นที่เหลือได้ง่ายกว่าระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ มีความแข็งแรงเชิงกล ทนทาน ต่อความดันและอุณหภูมิสูง ตารางที่ 2.10 เป็นการเปรียบเทียบสมบัติ และปัจจัยต่างๆของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์อยู่ในวัฏภาคเดียวกับสารตั้งต้น จึงมีข้อดีคือประสิทธิภาพการเร่งปฏิกิริยาสูง และสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า อีกทั้งภาวะการทดลองที่ใช้ไม่รุนแรง แต่ข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ทำได้ยาก วิธีการที่ใช้ส่วนใหญ่คือ การกลั่น หรือการสกัดด้วยตัวทำละลาย และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ทำได้ยากกว่า และอายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์สั้นกว่า

ข้อดีของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์คือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย สามารถใช้ได้ในภาวะที่มีอุณหภูมิ และ/หรือ ความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนานและอาจนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่ายกว่า

**ตารางที่ 2.10** การเปรียบเทียบปัจจัยในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธ์ [จตุพร และนุรักษ์, 2547]

ปัจจัย	การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์	การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์
กัมมันตภาพเมื่อเทียบปริมาณโลหะที่เท่ากัน	สูง	แปรค่าได้
สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา	สูง	แปรค่าได้
ภาวะของปฏิกิริยา	ไม่รุนแรง	รุนแรง
อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา	แปรค่าได้	นาน
ความไวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเป็นพิษ	ต่ำ	สูง
ปัญหาจากการแพร่	ไม่มี	อาจมีผล
การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้งาน	ทำไม่ได้	ราคาแพง
การปรับสมบัติเชิงโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเปลี่ยนอะตอมที่เป็นองค์ประกอบ	ทำไม่ได้	อาจทำได้

### 2.7.2 องค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธ์

ตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลัก คือ องค์ประกอบที่ว่องไวที่ทำหน้าที่เร่งปฏิกิริยา (active component) และตัวรองรับ (support) หรือตัวพา (carrier) มักเป็นวัสดุที่มีพื้นที่ผิวสูง เพื่อให้การกระจายตัวของสารว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา แต่บางตัวเร่งปฏิกิริยาอาจมีเพียงสารว่องไวเพียงอย่างเดียว

ตัวเร่งปฏิกิริยาบางตัวอาจมีองค์ประกอบที่ช่วยส่งเสริมการเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นเรียกว่า โปรโมเตอร์ (promoter) ซึ่งส่วนใหญ่จะเป็นสารที่ใส่ลงไปปริมาณน้อยๆ เพื่อเปลี่ยนแปลงสมบัติทางเคมีหรือกายภาพของสารตัวเร่งหรือตัวรองรับ ซึ่งอาจเพิ่มความว่องไว (activity) สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา (selectivity) และเสถียรภาพของตัวเร่งปฏิกิริยา

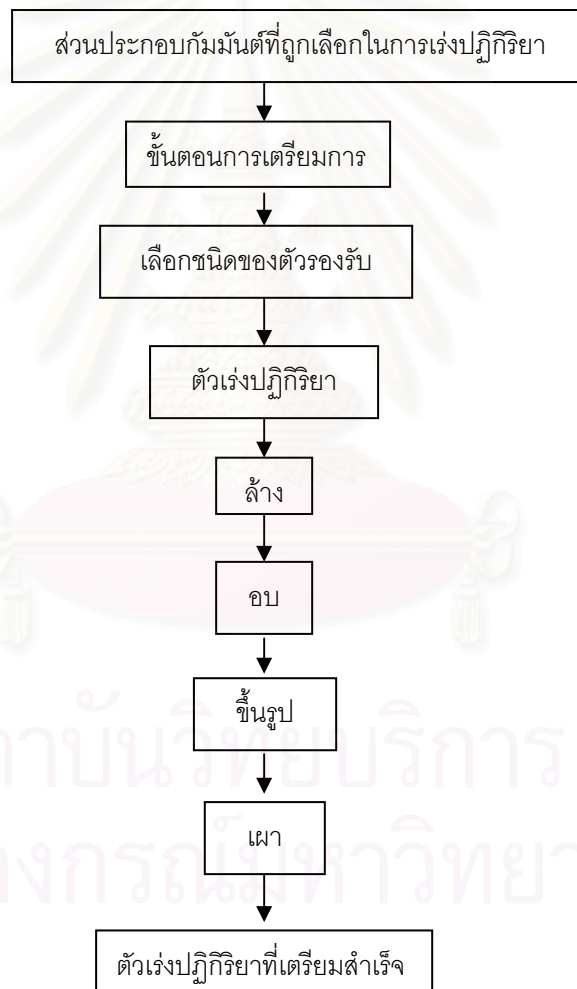
### 2.7.3 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารีดอกซ์ [สมชัย, 2546]

สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาขึ้นกับกรรมวิธีที่ใช้ในการเตรียม การเตรียมแต่ละครั้งควรคำนึงถึงสมบัติทางกายภาพที่สำคัญของตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ พื้นที่ผิว เสถียรภาพ และความทนทาน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งมักจะประกอบด้วยสารที่ว่องไวเป็นหลักที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ ตัวรองรับ และในบางกรณีอาจมีการเติมตัวส่งเสริม (promoter) เนื่องจากการทำงานในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาส่วนใหญ่จะต้องอาศัยพื้นที่ผิว ดังนั้นจึงจำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านั้นมีพื้นที่ผิวมากที่สุดเท่าที่จะทำได้ ขั้นตอนโดยทั่วไปในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 2.4

ขั้นตอนในการเตรียมการก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จำเป็นอย่างยิ่งที่จะต้องมีการสำรวจรวบรวมข้อมูลต่างๆ จากวารสารวิชาการ และเตรียมสารเคมี และอุปกรณ์ต่างๆ ที่ต้องใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยานั้น ขั้นตอนต่อไปจะเลือกชนิดของตัวรองรับและสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน คือ วิธีอิมเพกเนชัน (impregnation) วิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) วิธีคลุกเคล้า (kneading) วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) และวิธีหลอมเหลว (melting) เป็นต้น และหลังจากที่เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้ว ก็อาจจำเป็นที่จะต้องทำการล้างซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้น้ำ เพื่อกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออก ในกรณีที่ส่วนประกอบหลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหลักสามารถละลายน้ำได้ ดังนั้นอาจจะต้องตรวจสอบปริมาณของส่วนประกอบหลักเหล่านี้ที่ละลายหายไปเพื่อปรับปริมาณการใช้วัตถุดิบในตอนแรก หรือจำเป็นต้องใช้สารอื่นที่ไม่ใช่น้ำล้างแทนต่อจากนั้นจะทำการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆ ที่อุณหภูมิ 80-300 องศาเซลเซียส ข้อควรระวังในขณะทำการอบแห้ง คือ การเกิดความร้อนไม่สม่ำเสมอในการกระจายตัวของส่วนประกอบหลักที่ฉาบบนตัวรองรับ โดยเฉพาะอย่างยิ่ง ในกรณีที่ส่วนประกอบหลักและตัวรองรับมีค่าสัมพรรคภาพ (affinity) ที่ต่ำ ก็จะทำให้ส่วนประกอบหลักเกิดการกระจายตัวไม่สม่ำเสมอขึ้นบนตัวรองรับได้ ดังนั้นเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาเช่นนี้ สามารถทำได้โดยการอบแห้งที่อุณหภูมิต่ำและใช้เวลาในการอบให้นานมากยิ่งขึ้น

ในขั้นสุดท้ายของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะออกซิไดซ์หรือรีดิวซ์ หรืออาจจะมีไอน้ำพร้อมทั้งกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออกไป นอกจากจุดประสงค์เพื่อกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ในขั้นสุดท้ายอาจจะทำขึ้นเพื่อเพิ่มค่าการเลือก (selectivity) ของปฏิกิริยาให้สูงขึ้น โดยการปรับความแรงของตำแหน่งที่ว่องไวด้วยการทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาบางส่วนเกิดการ sintering ถ้าการเผาถูกดำเนินภายใต้ภาวะที่มีอากาศ เกลือของโลหะหรือเกลือไฮดรอกไซด์ของโลหะจะเปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์ และถ้าโลหะออกไซด์นั้นถูกรีดิวซ์อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงก็จะทำให้เกิดเป็นโลหะขึ้น ข้อควรระวังคือภาวะบรรยากาศที่ใช้ในขณะให้ความร้อนนั้นแม้จะทำที่อุณหภูมิเดียวกัน ก็จะมีผลต่อโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาได้เช่นกัน



รูปที่ 2.4 ขั้นตอนโดยทั่วไปในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา [สมชัย, 2546]

## 1. วิธีอิมเพรกเนชัน (impregnation)

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับวิธีหนึ่ง ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันมากที่สุด วิธี impregnation เป็นวิธีการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์หลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการทำให้ตัวรองรับชุ่มด้วยสารละลายนั้น ซึ่งสามารถแบ่งออกได้ 5 วิธีแสดงดังรูปที่ 2.5 คือ

### 1.1 วิธีดูดซับ (adsorption)

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ ก่อนการเตรียมจะต้องตรวจสอบดูว่า ตัวรองรับที่เลือกใช้สามารถดูดซับสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไอออนของโลหะได้มากน้อยเพียงใด หลังจากนั้นจึงทำการดูดซับภายใต้สภาวะที่จะทำให้ปริมาณการดูดซับต่ำกว่าการดูดซับอิมตัว เพื่อให้มั่นใจว่าปริมาณของสารทั้งหมดถูกดูดซับจนหมด แต่ถ้าการดูดซับถูกกระทำขึ้นโดยการแช่ตัวรองรับในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินกว่าปริมาณการดูดซับที่อิมตัว และตามด้วยการกรองเอาส่วนที่เกินออกแล้ว เราจะเรียกวิธีนี้ว่า การดูดซับที่สภาวะสมดุล (equilibrium adsorption)

### 1.2 วิธีการดูดซึม (pore filling)

การเตรียมโดยวิธีนี้ ผู้เตรียมจะต้องวัดหาปริมาตรของรูพรุนภายในตัวรองรับก่อน หลังจากนั้นจะเติมสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุน ซึ่งตัวรองรับก็จะดูดเอาสารละลายเหล่านั้นเข้าไปในรูพรุน

### 1.3 วิธีทำให้เปียกชุ่ม (incipient wetness)

วิธีนี้เป็นวิธีการทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มไปพร้อมๆ กับการวัดปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับนั้นกรรมวิธี คือ เราจะกวนตัวรองรับไปพร้อมๆ กับหยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยบิวเรตลงบนพื้นผิวของตัวรองรับ จนกระทั่งตัวรองรับนั้นเปียกอย่างทั่วถึง แต่ไม่เหลือมากจนเกินไปปริมาณการฉาบสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย

### 1.4 วิธีการระเหยจนแห้ง (evaporation to dryness)

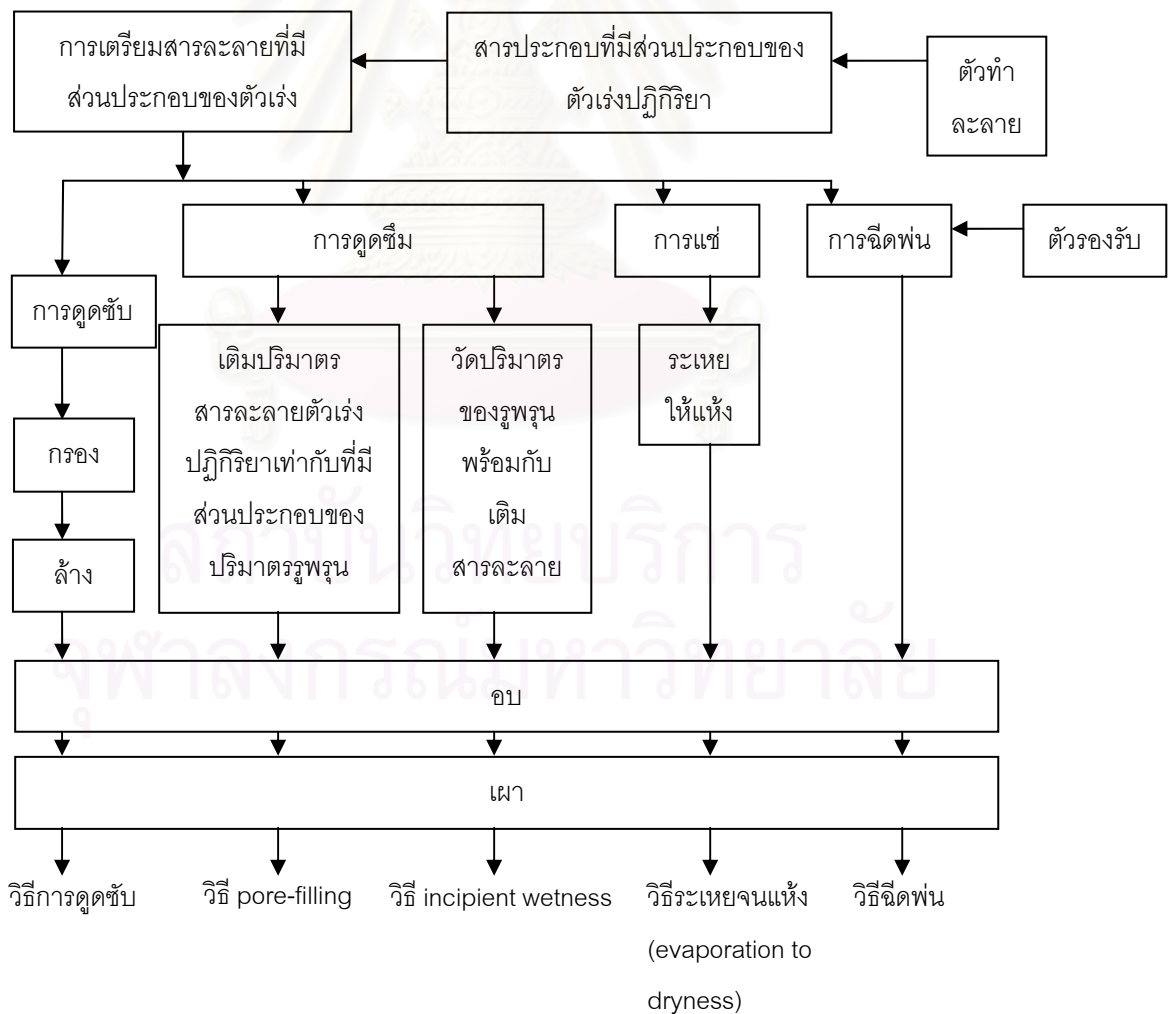
วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและนำขึ้นวางบนอ่างน้ำร้อน ทำการกวนไปพร้อมๆ กับให้ความร้อน ตัวทำละลาย (เช่น น้ำ) จะถูกระเหยจนกระทั่งส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแห้งติดอยู่บนตัวรองรับ วิธีนี้เหมาะสำหรับใช้ในกรณีที่ต้องการให้ปริมาณการฉาบมีจำนวนมากๆ หรือในกรณีที่สัมพรรคภาพ (affinity) ระหว่างตัวรองรับและสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่ง

ปฏิกริยามีค่าต่ำ แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือ ยากที่จะทำให้การกระจายตัวส่วนประกอบเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ

1.5 วิธีฉีดพ่น (spray)

วิธีการนี้จะทำโดยการใส่ตัวรองรับเข้าไปในเครื่องระเหย และการทำกวนไปพร้อมๆ กับระบายแก๊สออกจากเครื่องระเหยนั้น หลังจากนั้นทำการฉีดพ่นสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกริยาลงบนตัวรองรับไปพร้อมๆ กับอบให้แห้ง

จากวิธีต่างๆ ที่กล่าวข้างต้น จะเห็นได้ว่าวิธีอิมเพกเนชันเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกริยาที่ค่อนข้างง่ายและสามารถควบคุมปริมาณการฉาบของสารได้ ข้อควรระวัง นอกจากวิธีการดูดซับแล้ว จะไม่มีกระบวนการล้าง ดังนั้นถ้ามีส่วนประกอบที่ไม่ต้องการปะปนอยู่แล้วส่วนประกอบนี้ไม่สามารถถูกกำจัดออกได้ และเมื่อทำการอบหรือเผาาก็จะทำให้เกิดเป็นสิ่งปนเปื้อนหลงเหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกริยา และความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างตัวรองรับและสารที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกริยานั้น จะมีผลกระทบอย่างมากต่อลักษณะการกระจายของส่วนประกอบ

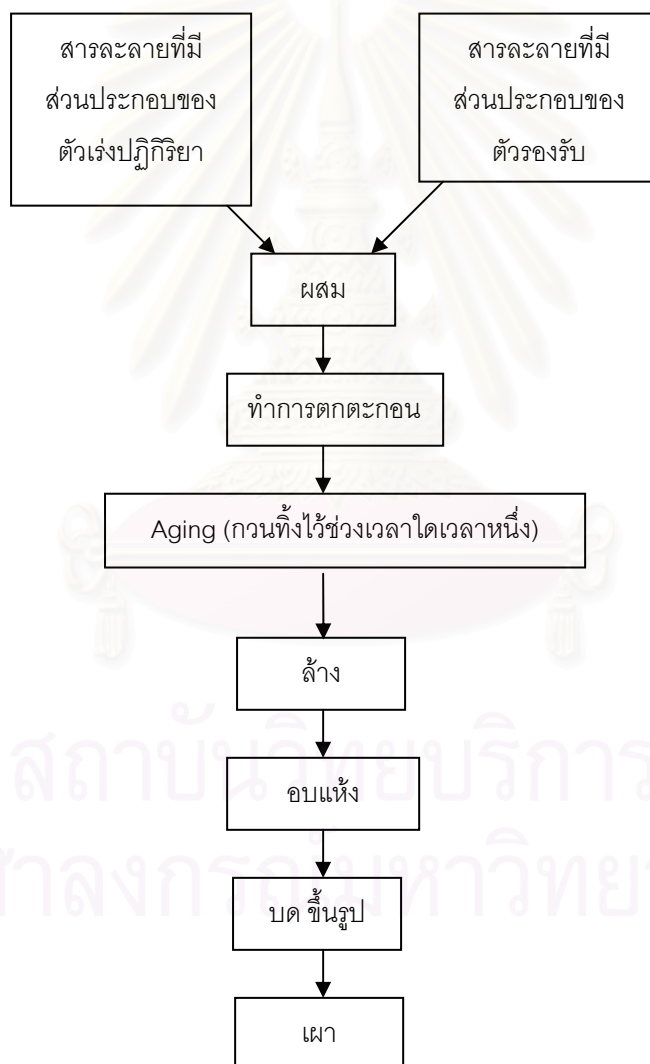


รูปที่ 2.5 แผนภาพของวิธีอิมเพกเนชัน [สมชัย, 2546]

## 2. วิธีการตกตะกอน

### 2.1 วิธีการตกตะกอนร่วม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นสามารถทำได้คือการนำเอาสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 1 ชนิดและสารละลายที่มี 1 ชนิด และสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวรองรับผสมเข้าด้วยกันหลังจากนั้นทำการเติมสารก่อตกตะกอน (precipitant) ลงไป ในบางครั้งการตกตะกอนร่วมอาจจะมีเพียงส่วนประกอบของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 2 ชนิดเท่านั้น โดยไม่มีส่วนประกอบของตัวรองรับก็ได้ หลังจากที่ได้ตะกอนแล้วก็จะทำการล้าง อบ ขึ้นรูป และเผาต่อไป แสดงดังรูป 2.6



รูปที่ 2.6 แผนภาพของวิธีตกตะกอนร่วม [สมชัย, 2546]



## 2.2 วิธีตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ

วิธีการนี้สามารถทำได้ คือ เติมตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นทำการกวนไปพร้อมๆ กับเติมสารก่อตะกอน ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาจะก่อตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ ต่อจากนั้น จะทำการล้างสารก่อตะกอนที่มากเกินไปหรือแอนไอออนออกด้วยน้ำ พร้อมทั้งทำการอบและเผาต่อไป ตัวรองรับที่ใช้ อาจจะมีลักษณะเป็นเม็ด ผง hydrogel หรือ hydrosol

## 3. วิธีการคลุกเคล้า (kneading)

เริ่มด้วยการเตรียมตกตะกอนของส่วนประกอบที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งอาจจะมีมากกว่า 1 ชนิดก่อน หลังจากนั้นจึงเติมตัวรองรับที่มีลักษณะเป็นผงหรือ hydrogel หรือ hydrosol ผสมลงไปกับตะกอนดังกล่าวที่ได้เตรียมขึ้น นอกจากนี้ยังอาจจะมีการเติมสารยึดเหนี่ยว เช่น น้ำ ผสมลงไปด้วย หลังจากนั้นจะทำการคลุกเคล้าด้วยเครื่อง ball mill วิธีนี้จะทำให้ได้ส่วนผสมที่ค่อนข้างมีความสม่ำเสมอดี

## 4. วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange)

ตัวรองรับที่สามารถนำมาใช้ในการเตรียมโดยวิธีนี้ จะต้องมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้ เช่น ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ซิลิกา ซิลิกาอะลูมินา เรซินที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออน และถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดไนตริก เป็นต้น การเตรียมโดยวิธีนี้จะมีข้อดี คือ ทำให้การกระจายตัวของโลหะที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับสูง เนื่องจากแคตไอออนของโลหะจะหยุดนิ่งอยู่บนตัวรองรับนั้น ดังนั้นปริมาณการจับจึงขึ้นอยู่กับปริมาณแคตไอออนของตัวรองรับที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับแคตไอออนของโลหะนั้นได้ โดยไม่สามารถจับได้เกินกว่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมสำหรับการเตรียมโดยวิธีนี้ คือ โลหะที่มีค่า เช่น Pt, Pd เป็นต้น

## 2.8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ศิตา เบ็ญจพรกุลพงศ์ [ศิตา, 2548] ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวกับเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสที่เตรียมโดยวิธีอิมเพกเนชัน ใช้เกลือโลหะ 3 กลุ่มคือ เกลือไฮดรอกไซด์ คาร์บอเนต และไนเตรตของโลหะหมู่ 1 และ 2 และตัวรองรับ 5 ชนิดที่มีสมบัติกรด-เบสแตกต่างกัน ได้แก่  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2-Al_2O_3$ ,  $MgO$  hydrocalcite และ activated carbon พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเหมาะสม คือ  $Ca(NO_3)_2/Al_2O_3$  สามารถเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ได้ร้อยละ

เมทิลเอสเทอร์ 93.7 เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก สามารถเร่งปฏิกิริยาของน้ำมันมะพร้าว ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ 91.2 เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 65 ต่อ 1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ในเวลา 3 ชั่วโมง อย่างไรก็ตามพบว่า ออกไซด์ของโลหะหมู่ 1 ละลายในตัวทำละลายเมทานอลและหลุดออกจากรองรับ ทำให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดผ่านกลไกแบบเอกพันธ์ร่วมด้วย

**Bournay และคณะ** [Bournay และคณะ, 2005] ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน โดยพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลจากเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์และ/หรือแบบต่อเนื่องสำหรับระบบที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เป็นเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) สำหรับระบบตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ โดยออกแบบเครื่องปฏิกรณ์เป็น 2 ส่วนเพื่อลดขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาและขั้นตอนการล้างผลิตภัณฑ์ ซึ่งภาวะในการทำปฏิกิริยาทั้งอุณหภูมิและความดันสูงกว่าระบบการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ อีกทั้งได้รับปฏิกิริยาการเพิ่มร้อยละไบโอดีเซลให้สูงขึ้น โดยการแยกกลีเซอรอลออกจากกระบวนการผลิตจากเครื่องปฏิกรณ์ทั้งในส่วนแรกและส่วนที่ 2 ส่งผลให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลที่ได้เพิ่มขึ้นจากส่วนแรกเท่ากับ 94.1 เป็น 98.3 ในส่วนที่ 2

**Ebiura และคณะ** [Ebiura และคณะ, 2005] ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันโดยใช้ไตรโกลีเซอริน (trioleoyl glycerol) เป็นน้ำมันจำลองกับเมทานอลและใช้เกลือโลหะแอลคาไล ได้แก่  $K_2CO_3$ , KF,  $LiNO_3$ , NaOH, KOH,  $KNO_3$ ,  $NaNO_3$  และ  $RbNO_3$  โหลดบนตัวรองรับอะลูมินา ( $Al_2O_3$ ) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งชนิดเบส พบว่า  $K_2CO_3/Al_2O_3$  เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ว่องไวที่สุดให้ร้อยละผลได้ของเมทิลโอเลเอตและกลีเซอรอลสูงสุดถึง 94 และ 89 ตามลำดับ โดยภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสมคือ อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อไตรโกลีเซอรินเป็น 25 ต่อ 1 อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 550 องศาเซลเซียส อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา 60 องศาเซลเซียส ในเวลา 1 ชั่วโมง และเติมเตตระไฮโดรฟูราน (THF) เป็นตัวทำละลายร่วม นอกจากนี้ศึกษาผลของความแรงเบส (basic strength) ของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อผลได้ของผลิตภัณฑ์ โดยใช้ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของ 2,3-dimethyl-1-butene พบว่า ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ไม่แปรผันโดยตรงกับความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยา

**Kim และคณะ** [Kim และคณะ, 2004] ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา  $Na/NaOH/\gamma-Al_2O_3$  พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ ให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลสูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยา

แบบวิริฟพันธุ์ชนิดเบสจะสัมพันธ์กับความแรงเบส โดยภาวะในการทำปฏิกิริยาที่เหมาะสม คือ อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันถั่วเหลืองเป็น 9 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลาในการทำปฏิกิริยา 2 ชั่วโมง และอัตราส่วนโดยโมลน้ำมันต่อนอร์มัลเฮกเซน เป็น 5 ต่อ 1 สามารถให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลสูงถึง 94

**Liu และคณะ** [Liu และคณะ, 2007] ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยใช้ SrO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิริฟพันธุ์ชนิดเบส พบว่า สามารถให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลสูงถึง 95 โดยภาวะที่เหมาะสมในการทดลอง คือ อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 12 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยา SrO มีเสถียรภาพสูง สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ถึง 10 ครั้ง โดยยังให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลสูงถึง 94 จากการศึกษาเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาระหว่าง SrO กับตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ ได้แก่ NaOH KOH NaOCH<sub>3</sub> และ KOCH<sub>3</sub> พบว่า ภายใน 10 นาที SrO สามารถให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลสูงถึง 98 ซึ่งสูงกว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ประมาณร้อยละ 8

**López และคณะ** [López และคณะ, 2006] ศึกษาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ ไตรอะซิทีน (triacetin) กับเมทานอลในการสังเคราะห์ไบโอดีเซล โดยเปรียบเทียบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิริฟพันธุ์ทั้งชนิดกรด ได้แก่ amberlyst-15, sulfated zirconia, Nafion NR-50, tungstated zirconia supported phosphoric acid (SPA), zeolite H $\beta$  และ ETS-10(H) และชนิดเบส ได้แก่ ETS-10 (Na,K) และ MgO โดยใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยา 60 °C อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน 6 ต่อ 1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 2 โดยน้ำหนัก พบว่า เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 500 นาทีเท่ากับ ETS-10 (Na,K) ให้ร้อยละการเปลี่ยนของไตรอะซิทีนสูงที่สุดถึง 95 ขณะที่ amberlyst-15 ให้ร้อยละการเปลี่ยนเพียง 78 ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิริฟพันธุ์ชนิดเบสจึงมีความว่องไวสูงกว่าและการเกิดผลิตภัณฑ์ข้างเคียงน้อยกว่า

**Xie และคณะ** [Xie และคณะ, 2006] ใช้เกลือไนเตรตของโพแทสเซียมที่ไหลลงบนตัวรองรับอะลูมินา เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง โดยศึกษาผลของปริมาณและความแรงเบสของตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีต่อร้อยละการเปลี่ยนของน้ำมัน โดยการปรับเปลี่ยนปริมาณเกลือโลหะที่ใช้ พบว่า ร้อยละการเปลี่ยนเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณเบสเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม ปริมาณเกลือโลหะที่มากเกินไปจะทำให้ตำแหน่งเบสที่ว่องไวลดลงและร้อยละการ

เปลี่ยนลดลง ภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาอะลูมินาที่ไหลด้วยโพแทสเซียมไนเตรทรายละ 35 โดยน้ำหนัก ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 773 เคลวิน เป็นเวลา 5 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 15 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 6.5 โดยน้ำหนัก และเวลาในการทำปฏิกิริยา 7 ชั่วโมง ซึ่งให้ร้อยละการเปลี่ยนเป็น 87

จากงานวิจัยที่ผ่านมามุ่งเน้นพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดเบสแทนตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดเบสที่ใช้ในปฏิกิริยาที่เตรียมด้วยวิธีอิมเพกเนชัน โดยเติมเกลือโลหะแอลคาไลน์ลงบนตัวรองรับ ซึ่งบางงานวิจัยได้ตรวจสอบพบการหลุดของไอออนของโลหะออกจากตัวรองรับ ทำให้การเร่งปฏิกิริยาเกิดผ่านกลไกแบบเอกพันธุ์ร่วมด้วย งานวิจัยนี้มีความสนใจที่จะศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดเบส ด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมและใช้เกลือโลหะแอลคาไลเอิร์ทและโลหะทรานสิชันบางชนิดแทน พร้อมทั้งตรวจสอบปริมาณโลหะที่เหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยา และคาดหมายว่าจะได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติดีขึ้นและสามารถลดปัญหาการหลุดของไอออนของโลหะออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 3

### วิธีดำเนินการวิจัย

#### 3.1. รูปแบบการศึกษา

เป็นงานวิจัยเชิงการทดลองในห้องปฏิบัติการ เพื่อศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส (heterogeneous base catalyst) ซึ่งเตรียมโดยวิธีการตกตะกอนร่วม (co-precipitation) สำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (batch) และศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ พร้อมทั้งวิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้ เพื่ออธิบายกลไกการเร่งปฏิกิริยา ซึ่งผลการทดลองที่ได้สามารถใช้เป็นข้อมูลพื้นฐานในการพัฒนาการผลิตไบโอดีเซลในระดับที่ใหญ่ขึ้นได้

#### 3.2. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

##### 3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ โดยใช้วิธีการตกตะกอนร่วม ประกอบด้วย

1. บีกเกอร์ (beaker) ขนาด 250 600 และ 1000 มิลลิลิตร
2. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
3. เครื่องกวนแม่เหล็ก (magnetic stirrer)
4. กรวยหยด (dropping funnel)
5. กระจกทรงเบอร์ 42 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 มิลลิเมตร
6. เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)
7. เครื่องวัดพีเอช (pH meter)
8. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath)
9. ชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศ (suction flask and vacuum pump)
10. ตู้อบไฟฟ้า (oven)
11. เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace)
12. ชามกระเบื้อง (crucible)

### 13. โถปลอดความชื้น (desiccator)

### 3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้สำหรับการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันประกอบด้วย

1. ขวดก้นกลม 3 คอ (three-neck round bottom flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. จุกปิดปากขวดก้นกลม (stopper)
3. เครื่องควบแน่น (condenser)
4. เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)
5. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath) พร้อมเครื่องกวน (stirrer plate) และแท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
6. เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator)
7. เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge) แสดงดังรูปที่ 3.1

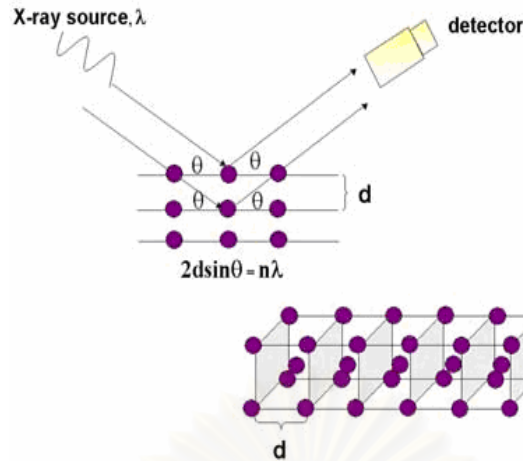


รูปที่ 3.1 เครื่องปั่นเหวี่ยง ยี่ห้อ Saward :Model 15 K

### 3.2.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

- 1) เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโตมิเตอร์ (X-ray diffractometer : XRD)

เครื่อง XRD ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น JDX-8030 ของ JEOL โดยเครื่อง XRD เป็นเครื่องมือที่ใช้ศึกษาสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา ในด้านชนิด โครงสร้างและความเป็นผลึกของสารประกอบที่เปลี่ยนแปลงไป โดยอาศัยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์จากหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบชิ้นงานและเกิดการเลี้ยวเบนของรังสีที่มุมต่างๆ กัน โดยมีตัวดีเทคเตอร์ (detector) เป็นตัวรับข้อมูล แสดงดังรูปที่ 3.2 โดยสารประกอบและธาตุที่มีองค์ประกอบหรือโครงสร้างต่างกันจะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนที่มุมที่มีองศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิด โครงสร้างของโครงผลึกของสารนั้นๆ ได้



รูปที่ 3.2 เทคนิค X-ray diffraction (XRD)

นอกจากนี้ยังสามารถคำนวณหาขนาดผลึก (particle size) ของสารตัวอย่างได้โดยใช้ Scherrer's equation ตามสมการ 3.1

$$d = k\lambda/b\cos\theta \quad (3.1)$$

โดยที่  $d$  = mean crystallite diameter

$k$  = Scherrer constant = 1

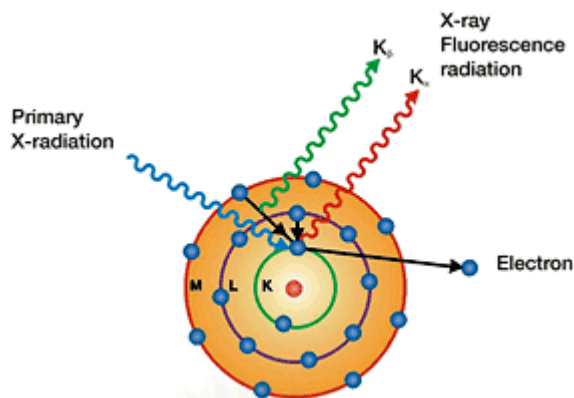
$\lambda$  = x-ray wavelength ( $\text{\AA}$ )

$b$  = angular width of the peak,  $\Delta 2\theta$  (radian)

$\theta$  = Bragg angle of the reflection peak (degree)

2) เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray fluorescence spectrometer : XRF)

เครื่อง XRF ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น SRS3400 ของ Siemens ซึ่งเครื่อง XRF เป็นเครื่องมือที่ใช้เพื่อวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุและธาตุองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง โดยอาศัยหลักการเมื่อรังสีเอกซ์ที่มีพลังงานสูงไปกระทบชิ้นงาน ทำให้อิเล็กตรอนหลุดออกจากชั้นพลังงานและเกิดการปล่อย photon ออกมา (fluoresce) ทำให้มีออร์บิทัลว่างเกิดขึ้น ดังนั้นอิเล็กตรอนในชั้นถัดมาซึ่งมีพลังงานสูงกว่าจะเข้ามาแทนที่อย่างรวดเร็ว แสดงดังรูปที่ 3.3 เนื่องจาก photon ที่ปล่อยออกมาจากธาตุต่างชนิดในชิ้นงานจะมีความยาวคลื่นและพลังงานต่างกันและปริมาณ photon ที่เปล่งออกมาขึ้นกับปริมาณของธาตุนั้นในสารนั้นๆ จึงสามารถวิเคราะห์หาปริมาณธาตุในสารนั้นได้



รูปที่ 3.3 เทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF)

3) เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน (Surface area and porosity analyzer)

เครื่อง Surface area and porosity analyzer แสดงดังรูปที่ 3.4 เป็นเครื่องมือที่ใช้เพื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิว (surface area) ขนาดรูพรุน (pore diameter) และปริมาตรรูพรุน (pore volume) ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับไนโตรเจน ( $N_2$  adsorption-desorption measurement) โดยอาศัยหลักการวิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET)



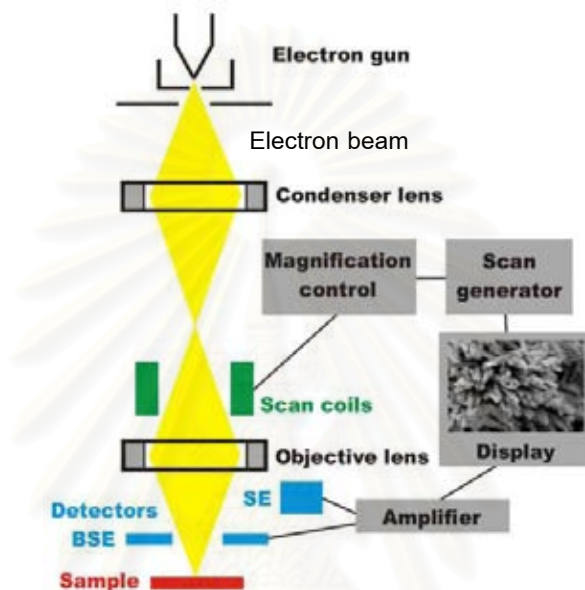
รูปที่ 3.4 เครื่อง Surface area and porosity analyzer รุ่น ASAP 2020 ยี่ห้อ Micromeritic

4) เครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning electron microscope : SEM)

เครื่อง SEM ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น JSM-5800 LV ยี่ห้อ JEOL เครื่อง SEM เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะสัณฐาน (morphology) และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา เป็นเทคนิคที่ใช้ในการช่วยให้เห็นลักษณะผิวหน้าของตัวเร่งปฏิกิริยาถึงระดับอะตอม ซึ่งใช้ลำอิเล็กตรอนแทนแสง โดยแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอนแบบปืนอิเล็กตรอน (electron gun) ปล่อย



อิเล็กตรอนปฐุมภูมิโดยมีเลนส์รวมแสง (condenser lens) ทำหน้าที่บังคับให้ลำอิเล็กตรอนมีขนาดและความเข้มเหมาะสมกับตัวอย่าง โดยมีขดลวดการส่องกราด (scanning coil) ทำหน้าที่บังคับให้อิเล็กตรอนเคลื่อนที่ในแนวนอนและแนวตั้งบนระนาบของตัวอย่าง โดยเลนส์ใกล้วัตถุเป็นเลนส์อิเล็กตรอนที่ทำให้เกิดภาพชัดขึ้นและตัวตรวจจับ (detector) เป็นตัวเปลี่ยนสัญญาณอิเล็กตรอนให้เป็นสัญญาณไฟฟ้าหรือสัญญาณภาพของข้อมูลเกี่ยวกับลักษณะผิวหน้าและลักษณะตัวอย่าง แสดงดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)

#### 5) เครื่องวิเคราะห์เชิงความร้อน (Thermal analyzer)

เครื่อง thermal analyzer ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น Pyris Diamon ของ Perkin Elmer แสดงดังรูปที่ 3.6 โดยใช้เทคนิคเทอร์โมแกรวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาลิซิส (Thermogravimetric/differential thermal analysis : TG/DTA) ซึ่งวิเคราะห์การสูญเสียน้ำหนักเมื่อได้รับความร้อนและวัดน้ำหนักของสารตัวอย่างเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงทุกช่วงอุณหภูมิ เครื่องประกอบด้วยเตาเผา (furnace) ที่มีโปรแกรมควบคุมอุณหภูมิ (temperature programmer) และมีระบบการชั่งน้ำหนักเข้ามาประกอบ ซึ่งข้อมูลที่ได้จากการทดสอบสามารถนำไปวิเคราะห์การเปลี่ยนแปลงของสารตัวอย่างที่ทดสอบ เช่น อุณหภูมิในการสลายตัว



รูปที่ 3.6 เครื่อง Thermal analyzer รุ่น Pyris Diamon ของ PerkinElmer

### 3.2.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatograph : GC) ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็นรุ่น CP-3800 ยี่ห้อ Varian แสดงดังรูปที่ 3.7 ประกอบกับเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติ (Auto injector) โดยใช้ Capillary column รุ่น AT-1 HT ขนาด 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร ซึ่งใช้ AT<sup>TM</sup>-1 ht หนา 0.25 ไมโครเมตร เป็นวัฏภาคนิ่ง (Stationary phase) ซึ่งสามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุด 380 องศาเซลเซียส โดยใช้เป็นดีเทคเตอร์ชนิด FID (Flame ionization detector) เพื่อวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ โดยภาวะในการวิเคราะห์สำหรับการหาร้อยละเมทิลเอสเทอร์แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

ภาวะ	ค่า
Carrier gas (He) flow rate	1.5 mL/min
Make up gas (He) pressure	25 kPa
Hydrogen pressure (for FID)	30 kPa
Air pressure (for FID)	300 kPa
Detector temperature (FID)	250 °C
Split ratio	1 : 20
Injection part temperature	250 °C
Inject volume	1 $\mu$ L

ตารางที่ 3.1 ภาวะในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ (ต่อ)

ภาวะ	ค่า
Column initial temperature	110 °C
Ramp rate	8 °C/min
Column final temperature	240 °C



รูปที่ 3.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) ยี่ห้อ Varian รุ่น CP-3800

### 3.3. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

#### 3.3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. แมกนีเซียมไนเตรต ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%): Ajax
2. แคลเซียมไนเตรต ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 99%): Ajax
3. แบเรียมไนเตรต ( $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 99%): Ajax
4. ซิงค์ไนเตรต ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 98%): Ajax
5. อะลูมิเนียมไนเตรต ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , 99%): Ajax
6. แลนทานัมไนเตรต ( $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%): Ajax
7. โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 99.8%): Ajax
8. แอมโมเนียมคาร์บอเนต ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) : Riedel-deHaën

โดยแสดงสมบัติการละลายน้ำ ค่าพีเอช และจุดหลอมเหลวของเกลือโลหะชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 สมบัติการละลายน้ำ ค่าพีเอชและอุณหภูมิหลอมเหลวของเกลือโลหะ [ควบคุมมลพิษ กรม, 2007; <http://en.wikipedia.org/>, 2007]

Type of metal salts	Metal salts	Solubility in water (g/100 ml)	pH	Melting point temperature (°C)
Carbonate	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	21 at 21 °C	10-11	851
	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	soluble	8-9	58
Nitrate	Mg(NO <sub>3</sub> )·6H <sub>2</sub> O	125 at 25 °C	3-4	89
	Ca(NO <sub>3</sub> )·4H <sub>2</sub> O	121 at 18 °C	6-7 in 10% solution	45
	BaNO <sub>3</sub>	8.7 at 20 °C	ND	592
	Zn(NO <sub>3</sub> )·6 H <sub>2</sub> O	soluble	5.1 in 5% solution	36
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·9H <sub>2</sub> O	very soluble	3-4	73
	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ·6 H <sub>2</sub> O	appreciable (> 10%)	ND	40

### 3.3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

1. น้ำมันพืช (vegetable oil) ได้แก่
  - น้ำมันเมล็ดในปาล์มกลั่นบริสุทธิ์ (refined bleached deodorized palm kernel oil; RBD Palm kernel oil) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ชุมพรอุตสาหกรรม จำกัด จังหวัดชุมพร
  - น้ำมันพืชสำหรับบริโภค 3 ชนิดคือ น้ำมันปาล์มโอเลอิน (refined palm olein) ตราโอเลอิน น้ำมันถั่วเหลือง (refined soybean oil) ตราโอเลอิน และน้ำมันดอกทานตะวัน (refined sunflower oil) ตราก๊วก

2. เมทานอล (methanol 99.5%, commercial grade)

3. โซเดียมซัลเฟต (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 99%) : Riedel-deHaën

### 3.3.3 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์

- Methyl octanoate or methyl caprylate (C<sub>9</sub>H<sub>18</sub>O<sub>2</sub> 99%): ACROS Organics
- Methyl caprate (C<sub>11</sub>H<sub>22</sub>O<sub>2</sub> 95%): ACROS Organics
- Methyl laurate (C<sub>13</sub>H<sub>26</sub>O<sub>2</sub> 96%): ACROS Organics
- Methyl myristate (C<sub>15</sub>H<sub>30</sub>O<sub>2</sub> 99%): ACROS Organics
- Methyl palmitate (C<sub>17</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> 95%): ACROS Organics

- Methyl stearate (C<sub>19</sub>H<sub>38</sub>O<sub>2</sub> 99%): ACROS Organics
- Methyl oleate (C<sub>19</sub>H<sub>36</sub>O<sub>2</sub> 99%): ACROS Organics
- Methyl linoleate (C<sub>19</sub>H<sub>34</sub>O<sub>2</sub> 98.5%): ACROS Organics
- Methyl undecanoate (C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 96%): ACROS Organics
- คาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS<sub>2</sub> 99.9% for GC): ACS MERCK

### 3.4 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

#### 3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิถีพ่น

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ศึกษาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิถีพ่นออกไซด์ผสมชนิดเบส ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาเตรียมขึ้นจากสารละลายผสมของเกลือโลหะไนเตรตของโลหะที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอนเป็น +2 และ +3 บางชนิดด้วยวิธีการตกตะกอนร่วมกับเกลือคาร์บอเนต ได้แก่ โซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) และ แอมโมเนียมคาร์บอเนต ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ซึ่งในการเตรียมจะใช้เกลือไนเตรตของแคลเซียมเป็นหลักในการผสมกับเกลือไนเตรตของโลหะชนิดอื่นอีกหนึ่งชนิด ดังแสดงในตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 สารตกตะกอน (precipitant) และเกลือไนเตรตของโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม

Precipitant	Metal nitrate salt
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>

ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

1. เตรียมสารละลายผสมของเกลือไนเตรตของโลหะ 2 ชนิดที่ต้องการเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาตามตารางที่ 3.3 โดยเตรียมปริมาณสารให้มีอัตราส่วนโดยโมลโลหะต่อโลหะที่ต้องการตามที่คำนวณไว้ดังตัวอย่างวิธีการคำนวณในภาคผนวก ก ลงใน

- บีกเกอร์ แล้วเติมน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตรลงไป คนจนกว่าสารจะละลายหมด จากนั้นค่อยๆ เทสารละลายที่ได้ลงในกรวยหยด ซึ่งยึดอยู่กับขาตั้งเรียบร้อยแล้ว
- เตรียมสารละลายของโซเดียมคาร์บอเนต ความเข้มข้น 1.025 โมลาร์ โดยซึ่งมา 15.9 กรัมแล้วเติมน้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายปริมาตร 150 มิลลิลิตรใส่ลงในบีกเกอร์ คนจนกว่าสารจะละลายหมด จากนั้นค่อยๆ เทสารละลายที่ได้ลงในกรวยหยดอีกอันหนึ่ง ซึ่งยึดอยู่กับขาตั้งเรียบร้อยแล้ว
  - ค่อยๆ หยดสารละลายทั้งสองจากกรวยหยดในข้อ 1 และ 2 พร้อมๆ กันลงในบีกเกอร์จนกว่าจะหมด เพื่อให้เกิดตะกอนภายใต้การกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก อนุญาตให้มีห้อง
  - จากนั้นวัดค่าพีเอชของสารละลายที่ได้ซึ่งมีลักษณะเป็นตะกอนสีขาวขุ่น โดยควบคุมค่าพีเอชให้อยู่ระหว่าง 7-8 ด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต
  - นำสารละลายที่ได้จากข้อ 4 ทำการกวนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียสในอ่างควบคุมอุณหภูมิ เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
  - จากนั้นกรองแยกเอาตะกอนที่ได้จากข้อ 5 ออกโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 42 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 มิลลิเมตรด้วยชุดกรองพร้อมปั๊มดูดอากาศ และล้างด้วยน้ำกลั่นปริมาตรประมาณ 2000 มิลลิลิตร
  - นำของแข็งที่กรองได้จากข้อ 6 ไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส
  - จากนั้นนำของแข็งที่ผ่านการอบแล้วไปเผาในเตาเผาอุณหภูมิสูง ตามอุณหภูมิและเวลาที่ต้องการ
  - เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาในตู้อบความชื้น ก่อนนำไปใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้โดยวิธีการตกตะกอนร่วม แสดงดังตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาวินิลที่เตรียมขึ้น

Precipitant	Metal nitrate salt	Catalysts
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaO (800-2)*
	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	MgO(800-2)
	Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	BaO (800-2)
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	ZnO (800-2)
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (800-2)

ตารางที่ 3.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิธีพ่นที่เตรียมขึ้น (ต่อ)

Precipitant	Metal nitrate salt	Catalysts	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (800-2)	
	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaO-MgO (1:1-800-2)**
		Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaO-BaO (1:1-800-2)
		Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaO-ZnO (1:4-600-2)
			CaO-ZnO (1:4-700-2)
			CaO-ZnO (1:4-800-2)
			CaO-ZnO (1:4-800-4)
			CaO-ZnO (1:4-800-5)
			CaO-ZnO (1:4-800-6)
			CaO-ZnO (1:4-900-2)
			CaO-ZnO (2:3-800-2)
			CaO-ZnO (1:1-800-2)
		CaO-ZnO (3:2-800-2)	
		CaO-ZnO (4:1-800-2)	
	Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:1-800-2)	
	La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1:1-800-2)	
(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CaO-ZnO (1:4-800-2)

\* ตัวเร่งปฏิกิริยา (A-B) A คือ อุณหภูมิการเผา (°C)-B คือ เวลาเผา (hr.)

\*\* ตัวเร่งปฏิกิริยา (M:M-C-D) M:M คือ อัตราส่วนโดยโมลแคลเซียมต่อโลหะ (mol:mol)-C คือ อุณหภูมิการเผา (°C) และ D คือ เวลาเผา (hr.)

### 3.4.2 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

- นำตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมที่ผ่านการเผาแล้วผสมกับเมทานอลภายในขวดสามคอ โดยปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาและปริมาณอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันที่ใช้ คำนวณตามวิธีการในภาคผนวก ข. และติดตั้งเครื่องควบแน่นไว้พร้อมกับการกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็กที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที
- จากนั้นค่อยๆ เเท่น้ำมันพืชปริมาณ 10 กรัมลงในขวดสามคอ ภายใต้การกวน และเริ่มจับเวลาในการทำปฏิกิริยาตามเวลาที่ต้องการ

3. หลังจากสิ้นสุดการทำปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนดแล้วเทของผสมที่ได้ใส่หลอดปั่นเหวี่ยง เพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ออกจากผลิตภัณฑ์ผสม (เมทิลเอสเทอร์ เมทานอล และกลีเซอรอล) โดยการปั่นเหวี่ยงที่ความเร็วรอบ 5000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที
4. นำผลิตภัณฑ์ผสมที่ได้ไประเหยเมทานอลออกด้วยเครื่องระเหยแบบหมุนที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส
5. จากนั้นเทผลิตภัณฑ์ที่ได้ใส่หลอดปั่นเหวี่ยง เพื่อแยกเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลออก โดยใช้หลอดหยดดูดเมทิลเอสเทอร์ซึ่งอยู่ชั้นบนออกจากกลีเซอรอลซึ่งอยู่ชั้นล่าง
6. จากนั้นนำส่วนของเมทิลเอสเทอร์ (ชั้นบน) ล้างด้วยน้ำกลั่นประมาณ 1-2 ครั้ง
7. กำจัดน้ำที่มีอยู่ในเมทิลเอสเทอร์ด้วย anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  แล้วกรอง  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ออกโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 มิลลิเมตร
8. เก็บสารตัวอย่าง เพื่อนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของเอสเทอร์ด้วยเครื่อง GC

### 3.5 การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์

การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ยี่ห้อ Varian รุ่น CP3800 แบบ FID Detector ซึ่งมีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1

การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ใช้วิธี Internal standardization method ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ได้ถูกต้องและแม่นยำ สารที่ใช้เป็น Internal standard คือ methyl undecanoate ( $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$ ) โดยมีคาร์บอนไดซัลไฟด์ ( $\text{CS}_2$ ) เป็นตัวทำละลาย ตัวอย่าง chromatogram ที่ได้และวิธีวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ แสดงในภาคผนวก ค

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

#### 4.1. สมบัติของน้ำมันพืช

##### 4.1.1 สมบัติทางกายภาพและเคมี

น้ำมันพืชที่นำมาศึกษา คือ น้ำมันเมล็ดในปาล์ม (palm kernel oil) ผลการวิเคราะห์สมบัติของน้ำมันพืช ได้แก่ ความหนาแน่น (density) ความหนืด (kinematic viscosity) ค่ากรด (acid value) ปริมาณความชื้น (moisture content) และค่าไอโอดีน (iodine value) แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สมบัติของน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ใช้ในการทดลอง [คิดา, 2548]

Properties	Palm kernel oil
Density at 15°C (g/ml)	0.922
Kinematic viscosity at 40°C (mm <sup>2</sup> /s)	28.52
Acid value (mg KOH / g oil) (as lauric acid)	0.05
Moisture content (%)	0.1
Iodine value (g I <sub>2</sub> / 100 g oil)	17.55

##### 4.1.2 องค์ประกอบกรดไขมัน

จากการส่งวิเคราะห์องค์ประกอบของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ดังแสดงในตารางที่ 4.2 ที่สำนักวิจัยและพัฒนาวิทยาการหลังการเก็บเกี่ยวและแปรรูปผลผลิตเกษตร กรมวิชาการเกษตร เมื่อพิจารณาถึงองค์ประกอบของกรดไขมันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม จะเห็นว่าในน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีกรดลอริก (C12:0) เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งมีร้อยละโดยน้ำหนักมากที่สุดเท่ากับ 59.83 และรองลงมา คือกรดไมริสติก (C14:0) และกรดปาล์มิติก (C16:0) ซึ่งร้อยละกรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acid) รวม 91.85 และร้อยละของกรดไขมันไม่อิ่มตัวรวม 8.15 ซึ่งมีกรดโอเลอิก (C18:1) เป็นองค์ประกอบหลัก โดยองค์ประกอบกรดไขมันสามารถคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันเมล็ดในปาล์มได้ 677.60 กรัม/โมล

ตารางที่ 4.2 ชนิดและองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ใช้ในการทดลอง [ศิธา, 2548]

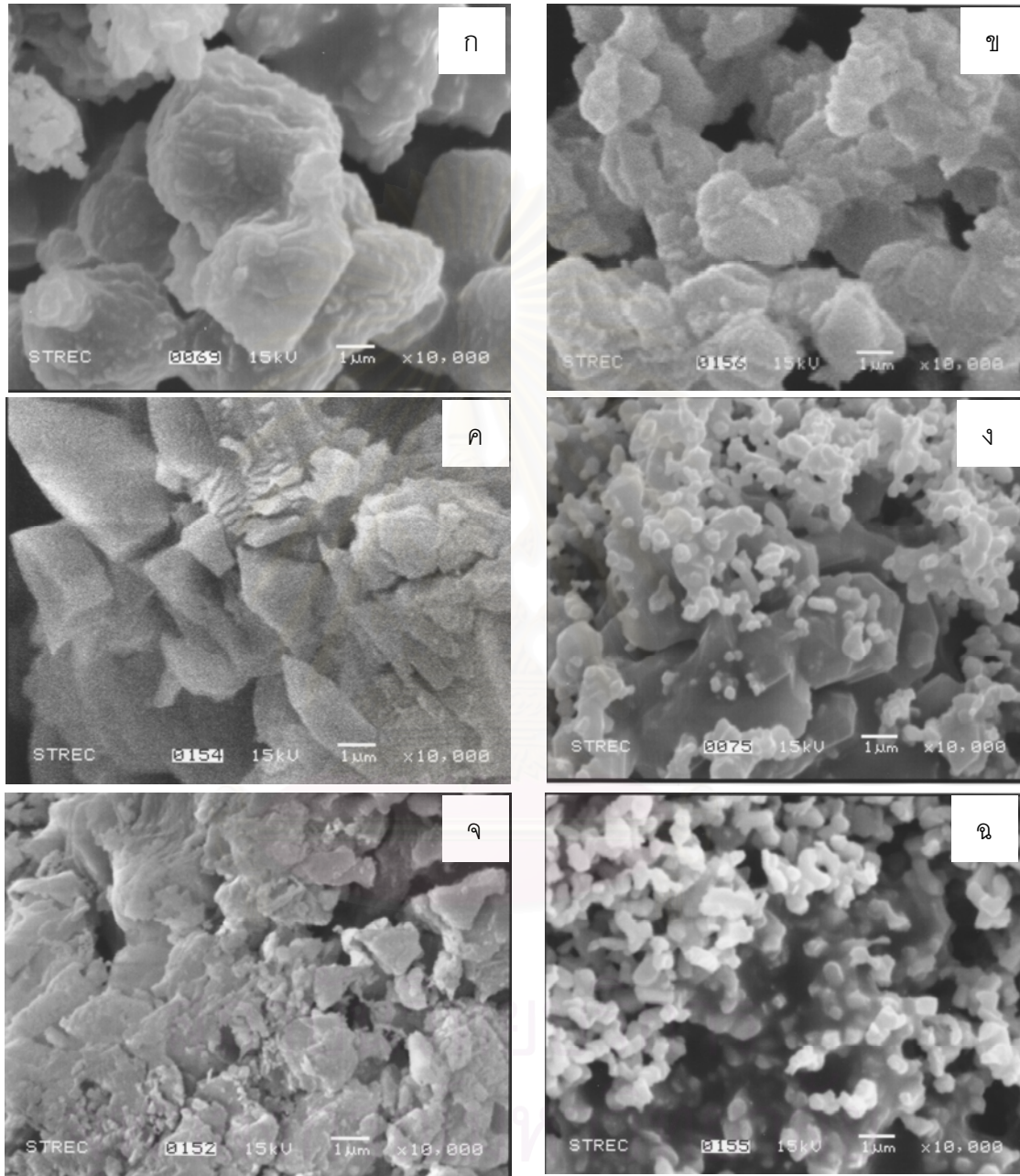
Fatty acid composition	wt. %
Fatty acid composition (%)	
C6:0 Caproic acid	0.24
C8:0 Caprylic acid	5.14
C10:0 Capric acid	4.82
C12:0 Lauric acid	59.83
C14:0 Myristic acid	14.92
C16:0 Palmitic acid	5.38
C18:0 Stearic acid	1.52
<b>Saturated</b>	<b>91.85</b>
C18:1 Oleic acid	6.87
C18:2 Linoleic acid	1.28
<b>Unsaturated</b>	<b>8.15</b>
Total fatty acid composition	100
Molecular weight	677.60

#### 4.2 ผลของชนิดของโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม

จากตารางที่ 3.4 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ได้แก่ ออกไซด์องค์ประกอบเดี่ยวชนิดเบส จากสารละลายของเกลือโลหะในเตรต 1 ชนิด ได้แก่ CaO MgO BaO ZnO Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> รวมทั้งสิ้น 6 ตัวอย่างและตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมสององค์ประกอบชนิดเบส จากสารละลายผสมของเกลือในเตรตของโลหะ 2 ชนิด ได้แก่ CaO-MgO CaO-BaO CaO-ZnO CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) ที่ภาวะการเผาต่างกัน รวมทั้งสิ้น 5 ตัวอย่าง มาวิเคราะห์สมบัติ โครงสร้างและองค์ประกอบธาตุ จากนั้นทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

#### 4.2.1 ผลของชนิดของโลหะที่มีต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1) การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (Scanning electron microscopy : SEM)

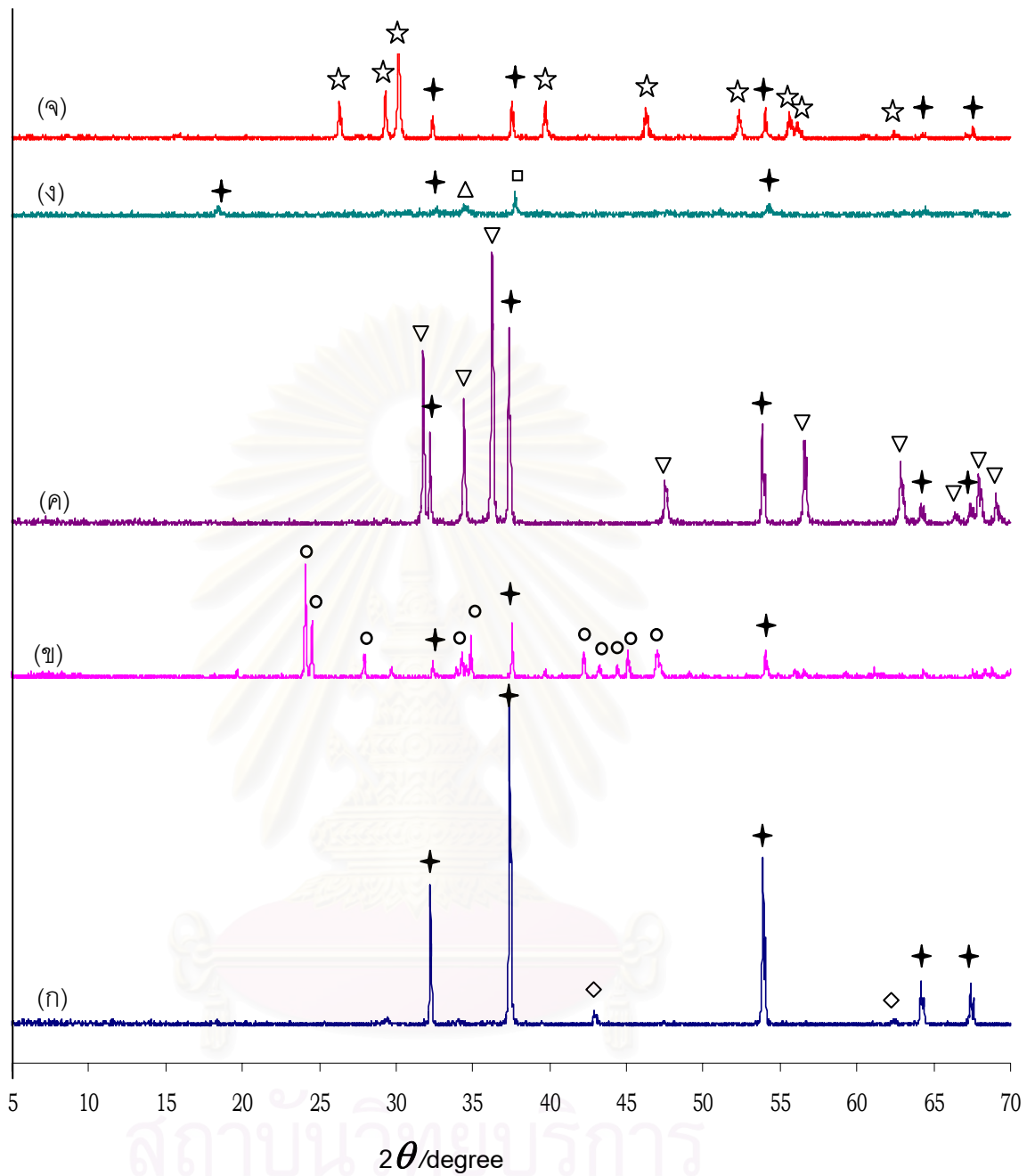


**รูปที่ 4.1** ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานวิทยาและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม (อัตราส่วนโดยโมลแคลเซียมต่อโลหะ = 1) ที่ผ่านการเผา (calcination) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ก) CaO (ข) CaO-MgO (ค) CaO-BaO (ง) CaO-ZnO (จ) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ฉ) CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> กำลังขยาย 10000 เท่า

รูปที่ 4.1 แสดงภาพถ่ายสัณฐานวิทยาและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม พบว่า รูป (ก) CaO มีผลึกขนาดใหญ่ประมาณ 5 ไมครอน มีผิวขรุขระ รูปทรงไม่แน่นอน เมื่อเกิดเป็น CaO-MgO ดังรูป (ข) จะมีลักษณะผลึกคล้ายคลึงกับ CaO เดิม แต่มีขนาดเล็กลง โดยเฉลี่ยประมาณ 3 ไมครอน ส่วนการผสมกันของ CaO กับโลหะชนิดอื่นๆ คือ CaO-BaO CaO-ZnO CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ดังแสดงในรูป (ค), (ง), (จ) และ (ฉ) ตามลำดับ จะมีรูปทรงผลึกที่เปลี่ยนไปอย่างชัดเจน โดย CaO-BaO มีลักษณะผลึกเป็นทรงเหลี่ยมขนาดไม่แน่นอน CaO-ZnO และ CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีสัณฐานคล้ายคลึงกัน ประกอบด้วยผลึก 2 แบบที่ผสมกันอยู่ คือขนาดเล็กซึ่งมีลักษณะกลมขนาดน้อยกว่า 1 ไมครอน และขนาดใหญ่ซึ่งมีรูปทรงเหลี่ยมขนาดประมาณ 5 ไมครอน ผลึกที่มีขนาดใหญ่อาจเป็นผลึกที่มีองค์ประกอบหลักเป็น CaO และมี ZnO หรือ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แทรกตัวอยู่ ส่วนผลึกขนาดเล็กอาจมีองค์ประกอบหลักเป็น ZnO หรือ La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> แบบมี CaO ผสมอยู่ด้วย CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> มีรูปทรงผลึกที่ไม่แน่นอนเกาะรวมกันเป็นก้อนขนาดใหญ่มากกว่า 12 ไมครอน ลักษณะที่ได้ อาจแสดงถึงการเกิดสารประกอบเคลือบอะลูมินา (CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) ซึ่งเป็นสารประกอบเซรามิกชนิดหนึ่งที่ไม่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา

## 2) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึก (crystal structure) ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-Ray diffraction : XRD)

จากการพิจารณารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมภายหลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.2 พบว่า รูปแบบ (ข) CaO-BaO (ค) CaO-ZnO และ (จ) CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะปรากฏพีคออกไซด์ของโลหะจำนวนมาก ซึ่งออกไซด์ของโลหะเหล่านี้เป็นวัฏภาคที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่รูปแบบ (ก) CaO-MgO และ (ง) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะปรากฏพีคออกไซด์ของโลหะน้อยกว่ามาก นอกจากนี้รูปแบบ (ง) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ปรากฏพีคของ CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ซึ่งเป็นวัฏภาคที่ไม่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยา



**รูปที่ 4.2** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม (อัตราส่วนโดยโมลแคลเซียมต่อโลหะ = 1) ที่ผ่านการเผา (calcination) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง  
 (ก) CaO-MgO (ข) CaO-BaO (ค) CaO-ZnO (ง) CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (จ) CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
 (สัญลักษณ์ + = CaO, ◇ = MgO, ○ = BaO, ▽ = ZnO, △ = Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ☆ = La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, □ = CaAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)

3) ผลวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดต่างๆ ด้วยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray fluorescence spectrometry : XRF)

ตารางที่ 4.3 แสดงปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดต่างๆ ที่อัตราส่วนโดยโมลแคลเซียมต่อโลหะเท่ากับ 1 โดยเปรียบเทียบค่าจากการคำนวณกับค่าที่ได้จากเทคนิค XRF พบว่า อัตราส่วนของแคลเซียมต่อโลหะของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-MgO และ CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ที่ได้จากเทคนิค XRF คือ 6.95 และ 0.3 ตามลำดับ ซึ่งต่ำกว่าค่าจากการคำนวณมาก สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-BaO CaO-ZnO และ CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ค่าที่ได้จาก XRF ใกล้เคียงกับค่าจากการคำนวณ คือ 1.2 0.8 และ 1.1 ตามลำดับ อาจเนื่องมาจากไอออนของโลหะแต่ละชนิดสามารถตกตะกอนได้ที่พีเอชต่างกัน จึงทำให้ค่าที่ได้ไม่เป็นไปตามการคำนวณ นอกจากนี้ พบว่าแม้จะผ่านการเผาแล้วยังมีธาตุโซเดียม (Na) ตกค้างอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-MgO CaO-BaO CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งอาจอยู่ในรูปของ Na<sub>2</sub>O เมื่อนำมาใช้งาน Na<sup>+</sup> จะละลายในเมทานอลและผลิตภัณฑ์ได้ ในขณะที่ไม่พบว่ามีธาตุ Na เหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO แสดงว่า Na<sup>+</sup> ระเหยออกไปจากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวได้หมด ซึ่งการที่ไม่มีธาตุ Na โดยเฉพาะตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO มีข้อดี คือเมื่อนำมาใช้งานจะช่วยลดการปนเปื้อนของไอออนของโลหะในผลิตภัณฑ์ได้

**ตารางที่ 4.3** ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดต่างๆ ที่ผ่านการเผา ด้วยเทคนิค XRF

Catalyst	Ca/M* mole ratio in experimental	Type of metal (% by weight)				Ca/M* mole ratio by XRF analysis
		Ca	M*	Na	Other metals	
CaO-MgO	1	61.5	5.3	2.3	30.9	6.95
CaO-BaO	1	20.1	57.8	4.4	17.7	1.2
CaO-ZnO	1	24.7	51.4	-	23.9	0.8
CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	36.5	22.8	3.3	37.4	1.1
CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1	6.1	69.1	3.2	21.6	0.3

M\* = ชนิดของโลหะที่นำมาผสมกับแคลเซียม

#### 4.2.2 ผลของชนิดของโลหะที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ (methyl ester content) ที่ได้จากการทดลอง เมื่อทดสอบการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ต่างชนิดกัน แสดงในตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดเบสต่างชนิดกันในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม<sup>1</sup>

ชนิดของตัวเร่งปฏิกิริยา <sup>2</sup>	อัตราส่วนโดยโมล แคลเซียมต่อโลหะอื่น	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์
MgO	-	3.0
CaO	-	46.2
BaO	-	0.3
ZnO	-	0.3
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	82.2
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	93.6
CaO-MgO	1:1	60.4
CaO-BaO	1:1	92.9
CaO-ZnO	1:1	93.5
CaO-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:1	50.7
CaO-La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1:1	90.7

<sup>1</sup> ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช 30; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง

<sup>2</sup> ตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ในรูปของออกไซด์โดยผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.4 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์องค์ประกอบเดียวจะมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาแตกต่างกัน La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> จะเร่งปฏิกิริยาได้สูงสุดโดยให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ถึง 93.6 และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์รองลงมา คือ 82.2 ขณะที่ CaO สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ปานกลาง แต่ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO BaO และ ZnO เร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดี ทั้งนี้ Peterson และคณะ (1984) รายงานว่า CaO มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันได้ปานกลาง ขณะที่การผสมกันของ CaO กับ MgO ทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสูงขึ้น ส่วน MgO เองเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ว่องไว สำหรับ ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเบสต่ำจึงทำให้เร่งปฏิกิริยาได้ไม่ดี Kim และคณะ (2004) พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส Na/NaOH/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> สามารถเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 94 และเมื่อนำไปวิเคราะห์โครงสร้าง

ของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD จะปรากฏพีคแสดงตำแหน่งการรวมกันเป็นผลึกของ sodium aluminate ( $\text{NaAlO}_2$ ) โดยเชื่อว่าผลึกของ  $\text{NaAlO}_2$  ที่เกิดขึ้นทำให้เร่งปฏิกิริยาได้ดีและสามารถละลายในเมทานอลได้บางส่วน ดังนั้นสาเหตุที่ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{La}_2\text{O}_3$  สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดี อาจเนื่องมาจากในการทดลองนี้ใช้  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เป็นตัวตกตะกอน จึงคาดว่าจะเกิดในลักษณะเดียวกับการรวมกันเป็นผลึกของ  $\text{NaAlO}_2$  ส่วน  $\text{BaO}$  ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ อาจเป็นเพราะ  $\text{BaCO}_3$  สลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส แต่จากการทดลอง  $\text{BaCO}_3$  ผ่านการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส อาจเป็นอุณหภูมิที่สูงไม่เพียงพอที่ทำให้  $\text{BaCO}_3$  สลายตัวได้ ดังนั้นจากผลการทดลองสามารถเรียงลำดับความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดต่างๆ จากมากไปหาน้อยได้ดังนี้  $\text{La}_2\text{O}_3 > \text{Al}_2\text{O}_3 > \text{CaO} > \text{MgO} = \text{ZnO} = \text{BaO}$

เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO}$  เองจะสามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพียง 46.2 แต่เมื่อผสมเป็นออกไซด์สององค์ประกอบ  $\text{CaO-MgO}$  และ  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$  จะช่วยเพิ่มการเร่งปฏิกิริยาให้มีความว่องไวมากขึ้นและร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเป็น 60.4 และ 50.7 ตามลำดับ

การผสมกันของ  $\text{CaO-BaO}$   $\text{CaO-ZnO}$  และ  $\text{CaO-La}_2\text{O}_3$  จะให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 90 ซึ่งเป็นการปรับปรุงความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาให้ดีขึ้นอย่างเห็นได้ชัด จากงานวิจัย Ebiura และคณะ (2005) พบว่า ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันไม่ได้ขึ้นอยู่กับความแรงเบส (basic strength) ของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยตรง โดยที่ Xie และคณะ (2006) พบว่า ความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยามีความสัมพันธ์ใกล้ชิดกับปริมาณตำแหน่งเบสที่ว่องไว (amount of basic sites)

จากสมบัติความเป็นเบสตามตารางธาตุของแบเรียม (Ba) เป็นเบสที่แรงกว่าสังกะสี (Zn) และแลนทานัม (La) แต่จากการทดลอง พบว่า  $\text{CaO-BaO}$  ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ใกล้เคียงกันกับ  $\text{CaO-ZnO}$  แสดงว่าความว่องไวที่เพิ่มขึ้นของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์สององค์ประกอบในการทดลองนี้ จึงไม่น่าขึ้นกับความแรงเบส แต่อาจขึ้นกับปริมาณตำแหน่งเบสที่ว่องไว และจากผลการทดลองจะเห็นว่า  $\text{CaO-ZnO}$  จะให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดถึง 93.5

ดังนั้นเมื่อพิจารณาผลของชนิดของโลหะที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM และเทคนิค XRD ประกอบกัน จะเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเปลี่ยนแปลงไปและมีขนาดอนุภาคผลึกเล็กและมีปริมาณออกไซด์ของโลหะจำนวนมาก จะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีส่งผลให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูง



#### 4.3 ผลของอัตราส่วนโดยโมลแคลเซียมต่อสังกะสีในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม CaO-ZnO

##### 4.3.1 ผลของอัตราส่วนโดยโมลแคลเซียมต่อสังกะสีในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม CaO-ZnO ที่มีต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

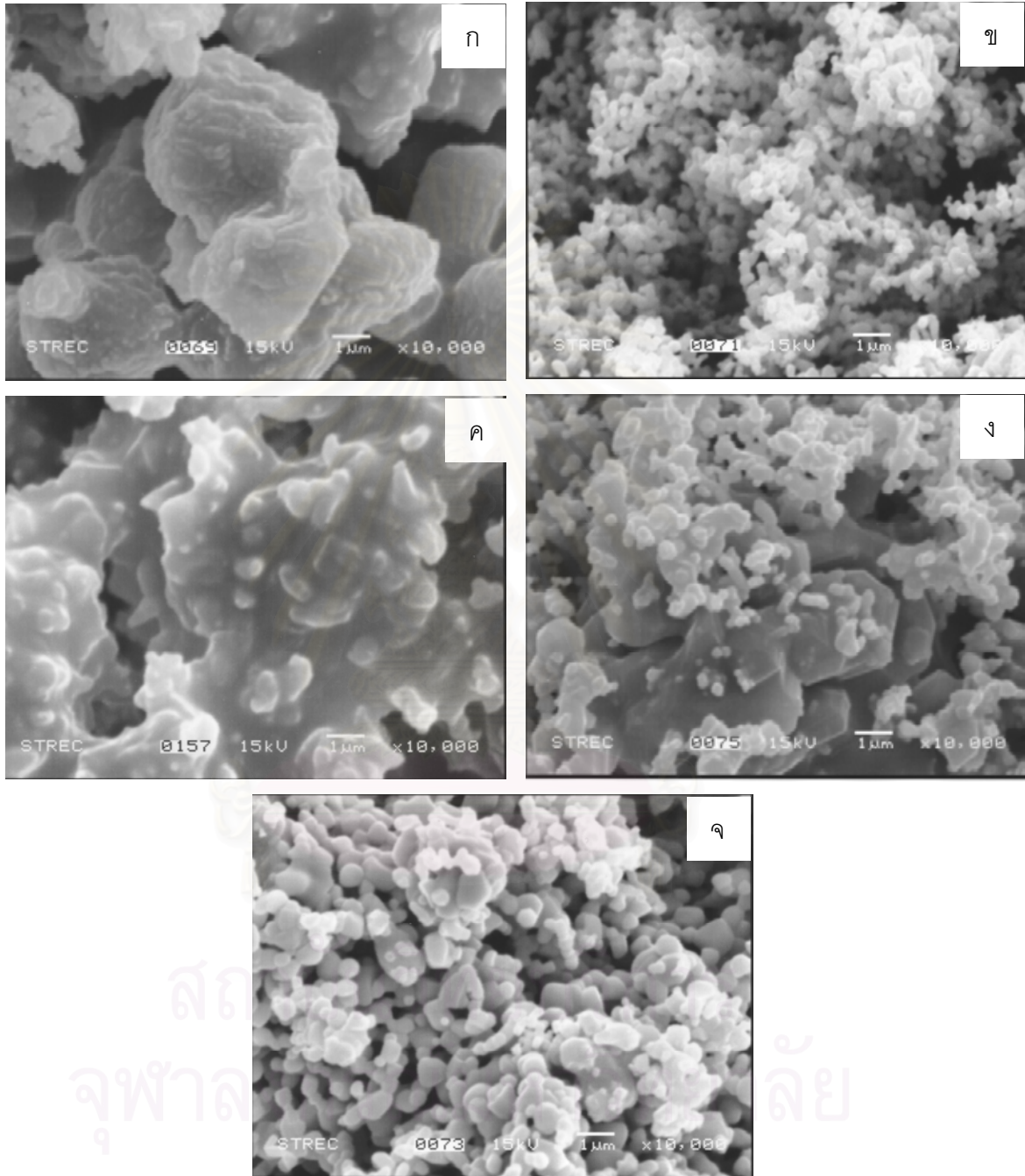
1) ผลวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn ต่างๆ ด้วยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray fluorescence spectrometry : XRF)

ตารางที่ 4.5 แสดงปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn ต่างๆ จากการคำนวณเปรียบเทียบกับค่าที่ได้จากเทคนิค XRF เนื่องจาก  $\text{Ca}^{2+}$  และ  $\text{Zn}^{2+}$  สามารถตกตะกอนได้ในสารละลายที่พีเอชต่างกัน พบว่าเมื่ออัตราส่วน Ca/Zn เพิ่มขึ้นจาก 0.25 เป็น 0.67, 1, 1.5 และ 4 ค่าที่ได้จาก XRF ต่ำกว่าค่าการทดลองมากขึ้นตามลำดับ ซึ่งคาดว่า  $\text{Zn}^{2+}$  น่าจะตกตะกอนออกเป็น  $\text{ZnCO}_3$  หมดยก่อนที่พีเอชต่ำ ส่วน  $\text{Ca}^{2+}$  ตกตะกอนเป็น  $\text{CaCO}_3$  เป็นลำดับต่อมาที่พีเอชสูงขึ้น โดยมี  $\text{Ca}^{2+}$  บางส่วนตกตะกอนออกมาด้วย และ  $\text{Ca}^{2+}$  ที่เหลือน่าจะจับกันเองมากกว่า จึงทำให้อัตราส่วน Ca/Zn ที่ได้ต่ำกว่าที่ได้จากการคำนวณ นอกจากนี้ยังพบว่าไม่มีธาตุ Na ตกค้างอยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ทุกอัตราส่วนอีกด้วย

**ตารางที่ 4.5** ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่อัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn ต่างๆ ที่ผ่านการเผา ด้วยเทคนิค XRF

Ca/Zn mole ratio in experimental	Type of metal (% by weight)				Ca/Zn mole ratio by XRF analysis
	Ca	Zn	Na	Other metals	
0.25	9.5	68.6	-	21.9	0.23
0.67	19.0	57.9	-	23.1	0.54
1.0	24.7	51.4	-	23.9	0.77
1.5	30.4	45.0	-	24.6	1.15
4.0	42.9	30.4	-	26.7	2.35

2) การวิเคราะห์สัณฐานวิทยา (morphology) และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม CaO-ZnO ด้วยเครื่องสแกนิงอิเล็กตรอนไมโครสโคปี (Scanning electron microscopy : SEM)



รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานและขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม CaO-ZnO ที่อัตราส่วน Ca/Zn ต่างๆ กันภายใต้การเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ก) CaO (ข) ZnO และ CaO-ZnO ที่อัตราส่วน Ca/Zn (ค) 4 (ง) 1 และ (จ) 0.25 กำลังขยาย 10000 เท่า

จากการพิจารณาภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสม CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn ต่างๆ กันหลังจากการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเปรียบเทียบกับออกไซด์องค์ประกอบเดี่ยวของ CaO และ ZnO ดังรูปที่ 4.3 พบว่า รูป (ก) CaO มีขนาดผลึกใหญ่ ประมาณ 5 ไมครอน รูป (ข) ZnO มีขนาดผลึกเล็กมาก ประมาณ 0.3 ไมครอน เมื่อนำ Ca และ Zn มาตกตะกอนร่วมกันเป็นออกไซด์ผสม จะมีสัณฐานเปลี่ยนแปลงไป จะเห็นว่า รูป (ค) CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 4 มีลักษณะการหลอมเข้าด้วยกันของอนุภาคขนาดเล็ก ซึ่งแสดงถึงการแทรกตัวของอนุภาคที่มีสังกะสีเป็นองค์ประกอบหลักในผลึกของแคลเซียม ซึ่งมีขนาดใหญ่กว่า ส่วนรูป (ง) CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 1 จะเห็นการแทรกของผลึกขนาดเล็กและใหญ่ออกจากกันชัดเจน รูป (จ) CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ไม่ปรากฏผลึกขนาดใหญ่ ลักษณะผลึกที่ได้คล้ายคลึงกับของ ZnO แต่มีขนาดใหญ่กว่าประมาณ 1 ไมครอน ซึ่งแสดงถึงการแทรกตัวของ CaO ซึ่งมีปริมาณน้อยกว่าในอนุภาคของ ZnO เมื่อเปรียบเทียบขนาดผลึกของ CaO-ZnO ที่อัตราส่วน Ca/Zn ต่างๆ พบว่า ที่อัตราส่วน 0.25 จะมีขนาดผลึกเล็ก และมีการแจกแจงขนาดอนุภาค (particle size distribution) แคบ

3) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn ต่างๆ กัน ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับด้วยไนโตรเจน (N<sub>2</sub> adsorption-desorption measurement)

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับด้วยไนโตรเจน แสดงดังตารางที่ 4.6 พบว่า มีความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของ CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ซึ่งมีขนาดอนุภาคเล็กที่สุด จะมีพื้นที่ผิว (BET surface area) มากสุด คือ 52.8 ตารางเมตรต่อกรัม จะเห็นว่าเมื่อปริมาณ Ca เพิ่มขึ้นเรื่อยๆ พื้นที่ผิวจะลดลง ปริมาตรรูพรุน (pore volume) ก็ลดลงเช่นกัน ในขณะที่ขนาดรูพรุน (pore size) จะเพิ่มขึ้น

**ตารางที่ 4.6** พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn ต่างๆ กัน

Ca/Zn molar ratio	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore size (°A)
0.25	52.8	0.12	84.6
0.67	52.0	0.11	87.6
1.0	33.4	0.07	91.3

ตารางที่ 4.6 พื้นที่ผิวจำเพาะของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn ต่างๆ (ต่อ)

Ca/Zn molar ratio	BET surface area (m <sup>2</sup> /g)	Pore volume (cm <sup>3</sup> /g)	Pore size ( Å )
1.5	23.2	0.06	99.2
4.0	16.6	0.05	125.2

4) การวิเคราะห์การสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn ต่างๆ กันด้วยเทคนิคการวิเคราะห์เทอร์โมแกรมเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอล (Thermogravimetric /differential thermal analysis : TG/DTA)

สารประกอบที่อยู่ในรูปของคาร์บอเนตแต่ละชนิด สามารถสลายตัวเป็นออกไซด์ ตัวอย่างแสดงดังสมการ 4.1 ซึ่งเป็นวัฏภาคที่ว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิต่างกัน



ตารางที่ 4.7 แสดงอุณหภูมิการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn ต่างๆ กัน (รายละเอียดของเทอร์โมแกรมแสดงในภาคผนวก ง) จะเห็นว่าการสลายตัวของ CaCO<sub>3</sub> ต้องใช้อุณหภูมิสูงประมาณ 784 องศาเซลเซียส ซึ่งจากผลการศึกษาของ Xie และ Huang (2006) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา KF/ZnO สามารถสลายตัวได้ภายใต้ภาวะที่มีออกซิเจนในเตาเผาอุณหภูมิสูงที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แต่เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวไปทดสอบอุณหภูมิการสลายด้วยเครื่อง TG/DTA พบว่า KF/ZnO สามารถสลายตัวได้ที่อุณหภูมิ 570 องศาเซลเซียส แสดงว่าผลจากเครื่อง TG/DTA จะให้อุณหภูมิการสลายตัวที่ต่ำกว่าอุณหภูมิการสลายตัวในภาวะจริง ทั้งนี้เนื่องจากจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง TG/DTA มีการป้อนอากาศเข้าไปตลอดเวลา ทำให้ CO<sub>2</sub> หลุดออกจากพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่ายขึ้นอุณหภูมิที่ใช้ในการสลายตัวของคาร์บอเนตจึงต่ำลง ส่วน ZnCO<sub>3</sub> สลายตัวได้ที่อุณหภูมิต่ำกว่า คือ 235 องศาเซลเซียส แสดงว่า ZnCO<sub>3</sub> สามารถสลายได้ง่ายกว่า CaCO<sub>3</sub> ซึ่งถ้าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในรูปของคาร์บอเนตสามารถสลายตัวได้ง่ายที่อุณหภูมิต่ำ แสดงว่าการยึดกันของพันธะไม่แข็งแรงทำให้ CO<sub>2</sub> สามารถหลุดออกได้ง่าย ในทางกลับกันหากตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถสลายตัวได้ที่อุณหภูมิสูง แสดงว่าการยึดกันของพันธะแข็งแรงกว่าจึงทำให้ CO<sub>2</sub> หลุดออกได้ยาก โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเบสมากกว่าจะสลายตัวได้ที่อุณหภูมิสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเป็นเบสต่ำกว่า

ดังนั้นจะเห็นว่า  $\text{CaCO}_3$  สลายตัวให้  $\text{CaO}$  ที่อุณหภูมิสูงกว่า  $\text{ZnCO}_3$  แสดงว่า  $\text{CaO}$  น่าจะเป็นตัวที่แสดงตำแหน่งเบสที่ว่องไว (active basic site)

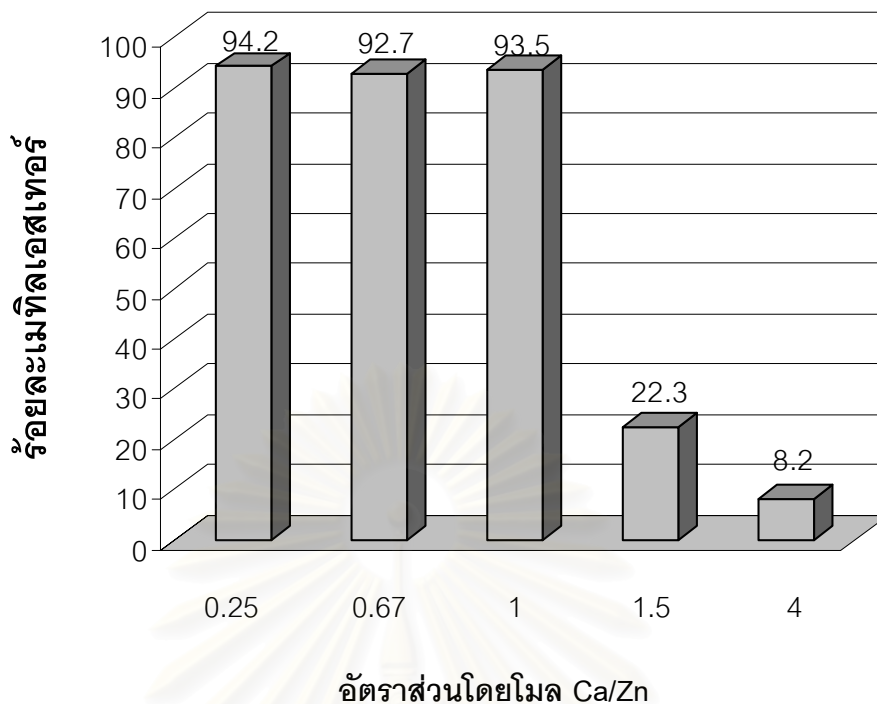
จากผลการทดลองของอุณหภูมิการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO-ZnO}$  ที่อัตราส่วน  $\text{Ca/Zn}$  ต่างๆ กัน พบว่าเมื่อ  $\text{Ca/Zn}$  ลดลงอุณหภูมิการสลายตัวออกไซด์ผสมลดลงด้วย อุณหภูมิที่ลดลงนี้ อาจมีผลจากขนาดอนุภาค เนื่องจากเมื่อ  $\text{Ca/Zn}$  ลดลง ขนาดของอนุภาคลดลงด้วย (รูปที่ 4.3) พื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นน่าจะทำให้การสลายตัวของ  $\text{CaCO}_3$  กลายเป็น  $\text{CaO}$  ง่ายขึ้นด้วย

**ตารางที่ 4.7** อุณหภูมิการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO-ZnO}$  ที่อัตราส่วนโดยโมล  $\text{Ca/Zn}$  ต่างๆ กัน

Catalyst	Ca/Zn molar ratio	Decomposition temperature ( °C)	
		$\text{CaCO}_3$	$\text{ZnCO}_3$
CaO	$\infty$	784	-
CaO-ZnO	4	750	235
CaO-ZnO	1.5	737	240
CaO-ZnO	0.25	680	256
ZnO	0	-	235

**4.3.2 ผลของอัตราส่วนโดยโมลแคลเซียมต่อสังกะสี (Ca/Zn) ในตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม  $\text{CaO-ZnO}$  ที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา**

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO-ZnO}$  โดยทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนแคลเซียมต่อสังกะสี (Ca/Zn) 5 อัตราส่วน ได้แก่ 0.25, 0.67, 1, 1.5 และ 4 ตามลำดับ แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่า ที่อัตราส่วน  $\text{Ca/Zn}$  เป็น 4 และ 1.5 จะให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำเพียง 8.2 และ 22.3 ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มปริมาณสังกะสีให้มีอัตราส่วน  $\text{Ca/Zn}$  เท่ากับ 1 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์จะเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด คือ 93.5 และเมื่อปริมาณ Zn เพิ่มขึ้นที่อัตราส่วน  $\text{Ca/Zn}$  อยู่ในช่วง 0.67 และ 0.25 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้แตกต่างกันเล็กน้อย คือ 92.66 และ 94.21 ตามลำดับ ดังนั้น ตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO-ZnO}$  ที่มีอัตราส่วนโดยโมล  $\text{Ca/Zn}$  เป็น 0.25 ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด คือ 94.2



**รูปที่ 4.4** ผลของอัตราส่วนโดยโมลของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ต่อร้อยละเมทัลเอสเทอร์ ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช 30; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง

นอกจากนี้ยังได้ศึกษาเพิ่มเติมการปรับเปลี่ยนสารตกตะกอนโดยใช้แอมโมเนียมคาร์บอเนต ( $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ) แทนการใช้โซเดียมคาร์บอเนต ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

การทดลองใช้ชนิดเกลือโลหะในเตรตของแคลเซียมและสังกะสีที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ตกตะกอนร่วมกับ  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  โดยภาวะการเตรียมเช่นเดียวกับที่ใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยใช้  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  พบว่าเมื่อเปลี่ยนสารตกตะกอนจาก  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เป็น  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  จะไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้เลย ดังตารางที่ 4.8 อาจเป็นเพราะ  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  มีความเป็นเบสต่ำ ( $\text{pH} \approx 8$ ) จึงทำให้ไอออนของโลหะตกตะกอนได้ไม่สมบูรณ์ โดยเฉพาะ Ca ซึ่งตกตะกอนได้ที่พีเอชประมาณ 7-8 ดังนั้นจึงทดสอบโดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) ความเข้มข้น 10 โมลาร์ปรับค่าพีเอชของสารละลาย  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ให้เท่ากับค่าพีเอชของสารละลาย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  คือ 11.4 เพื่อให้ภาวะการตกตะกอนของไอออนของโลหะเหมาะสมมากขึ้น จากการทดลองพบว่า ร้อยละเมทัลเอสเทอร์ที่ได้จากการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการใส่สารตกตะกอน  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  โดยใช้  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ร่วมกับ NaOH มีค่าสูงขึ้นเป็น 93.2 ซึ่งใกล้เคียงกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เป็นสารตกตะกอน ดังสรุปผลการทดลองในตารางที่ 4.8

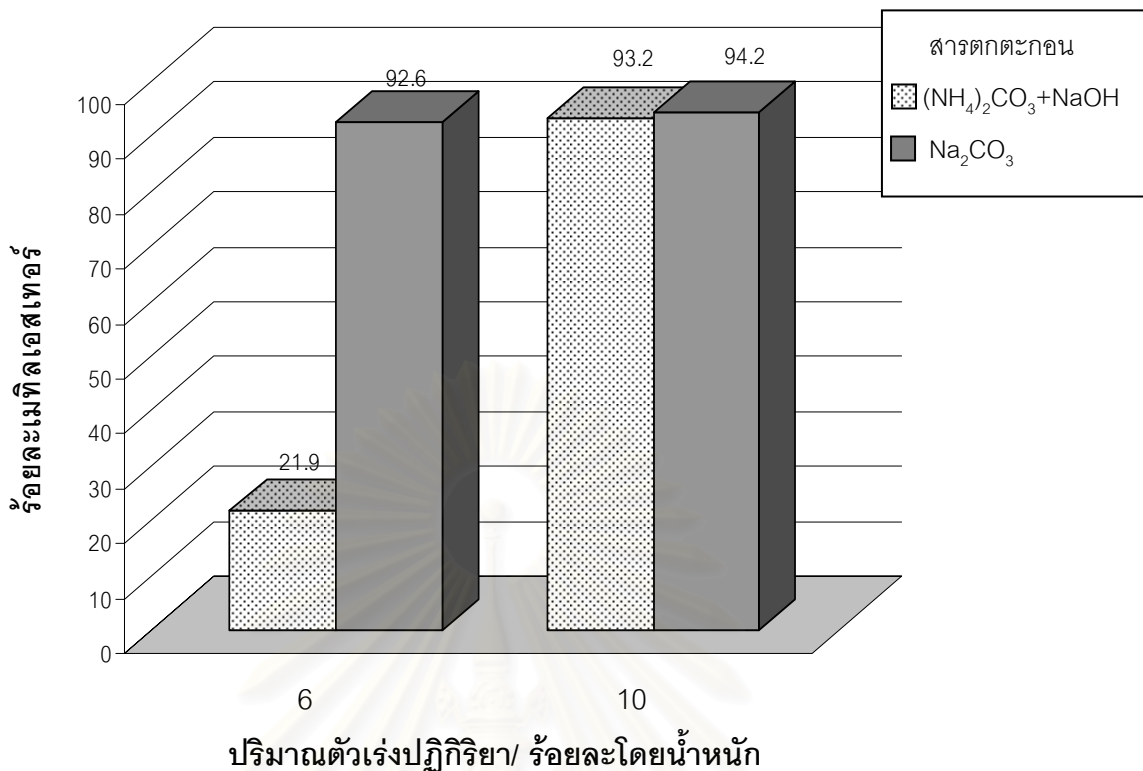
ตารางที่ 4.8 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn เป็น 0.25 ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม<sup>n</sup>

สารตกตะกอน	ร้อยละเมทิลเอสเทอร์
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	94.2
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$	0.5
$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3 + \text{NaOH}$	93.2

<sup>n</sup> ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก; อัตราส่วนโดยโมล เมทานอลต่อน้ำมันพืช 30; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง

นอกจากนี้ยังได้ทดลองปรับเปลี่ยนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 6 และ 10 โดยน้ำหนักเปรียบเทียบร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ จากการใช้สารตกตะกอน  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  และใช้  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  ร่วมกับ NaOH แสดงผลการทดลองดังรูปที่ 4.5

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



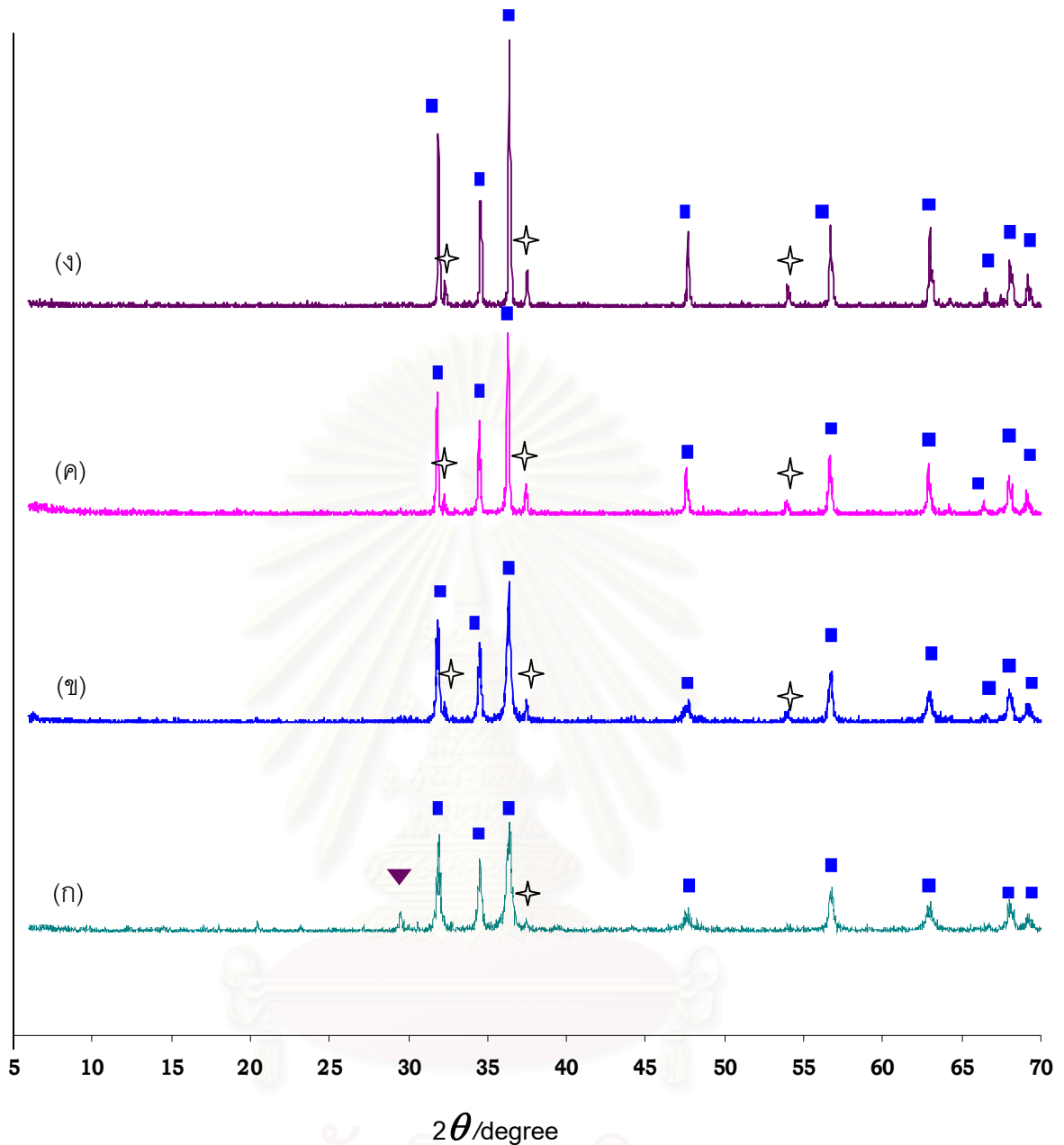
**รูปที่ 4.5** ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละโดยน้ำหนักต่างๆ กัน; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช 30; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง

จากผลการทดลองจะเห็นว่าการใช้ (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ร่วมกับ NaOH และ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> เป็นสารตกตะกอน พบว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีค่าสูงสุดเท่ากับ 93.2 และ 94.2 ตามลำดับ เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก ดังนั้นแม้ว่าจะเปลี่ยนสารตกตะกอนเป็น (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ก็ต้องใช้สารละลายของเบสแก่ (ในที่นี้คือ NaOH) ในการเพิ่มความเป็นเบสของสารตกตะกอน เมื่อนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่สังเคราะห์ได้มาใช้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันก็ยังคงให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ต่ำกว่าการใช้ Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>



#### 4.4 ผลของภาวะในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม CaO-ZnO

รูปที่ 4.6 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า รูปแบบ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส จะไม่ปรากฏพีคของ  $ZnCO_3$  และ  $ZnNO_3$  แต่พบพีคของ ZnO เป็นส่วนใหญ่ นอกจากนั้นไม่ปรากฏพีค CaO มีเพียงพีคของ  $CaCO_3$  ซึ่งเป็นวัฏภาคที่ไม่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา นั้นแสดงว่าอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสเพียงพอต่อการสลายตัวของ  $ZnCO_3$  และ  $ZnNO_3$  ให้อยู่ในรูปออกไซด์ แต่ไม่พอที่จะทำให้  $CaCO_3$  สลายตัวได้ ซึ่งผลการวิเคราะห์ XRD สอดคล้องกับผลวิเคราะห์การสลายตัวจากเครื่อง TG/DTA ตารางที่ 4.7 ซึ่งแสดงว่าอุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เกิดการสลายตัวของ  $ZnCO_3$  แต่  $CaCO_3$  ต้องใช้อุณหภูมิสูงประมาณ 784 องศาเซลเซียสจึงทำให้สามารถสลายตัวได้ เมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาเป็น 700 องศาเซลเซียส ไม่ปรากฏพีคของ  $CaCO_3$  พบเพียงพีคของ ZnO และ CaO แสดงว่าที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสเพียงพอต่อการสลายตัวของ  $CaCO_3$  เกิดเป็นโลหะออกไซด์ได้ เมื่อเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิสูงขึ้น คือ 800 และ 900 องศาเซลเซียส พบว่า จำนวนพีคออกไซด์ของโลหะที่ปรากฏไม่แตกต่างกัน แต่ความสูงของพีค (intensity) เพิ่มขึ้น ซึ่งความสูงของพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เผาที่ 900 องศาเซลเซียสจะสูงกว่าที่ 800 องศาเซลเซียส อาจเนื่องมาจาก ZnO และ CaO เกาะรวมตัวกันแน่นมากขึ้น ทำให้มีความเป็นผลึกมากขึ้น ซึ่งเมื่อคำนวณขนาดผลึกตาม Scherrer's equation (สมการ 3.1) พบว่าตำแหน่งพีคของ ZnO และ CaO ที่  $2\theta$  เท่ากับ 36.3 และ 37.5 ดีกรี ตามลำดับ ขนาดผลึกจะใหญ่ขึ้น เมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น ซึ่งอุณหภูมิการเผาที่ 700 องศาเซลเซียส ZnO และ CaO มีขนาดผลึก 26.6 และ 37.3 นาโนเมตร ตามลำดับ อุณหภูมิการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส ZnO และ CaO มีขนาดผลึก 36.8 และ 41.4 นาโนเมตร ตามลำดับ ส่วนอุณหภูมิการเผาที่ 900 องศาเซลเซียส ZnO และ CaO มีขนาดผลึกใหญ่ขึ้นเป็น 41.3 และ 46.6 นาโนเมตร ตามลำดับ ดังนั้นการที่ตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น ส่งผลให้พื้นที่ผิวลดลง และมีผลอย่างยิ่งต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

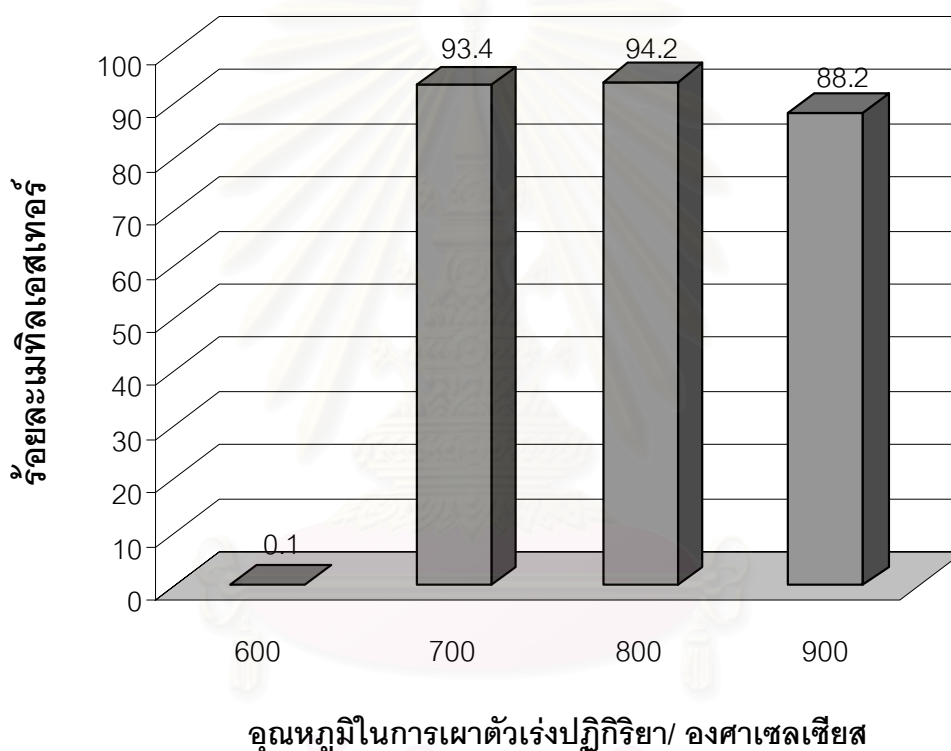


**รูปที่ 4.6** รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (ก) 600 องศาเซลเซียส (ข) 700 องศาเซลเซียส (ค) 800 องศาเซลเซียส (ง) 900 องศาเซลเซียส

(สัญลักษณ์ ✦ = CaO, ■ = ZnO, ▼ = CaCO<sub>3</sub>)

#### 4.4.1 ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.7 แสดงผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสม CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ในเตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace) ที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ได้แก่ 600 700 800 และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะเห็นว่า ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มขึ้น และร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด เท่ากับ 94.2 ที่อุณหภูมิการเผา 800 องศาเซลเซียส แต่เมื่ออุณหภูมิการเผาเพิ่มสูงขึ้นเป็น 900 องศาเซลเซียส ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำลงเหลือ 88.2 ซึ่งน่าจะเกิดจากการตัวเร่งปฏิกิริยามีขนาดผลึกที่ใหญ่ขึ้น พื้นที่ผิวลดลง ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์ XRD ในหัวข้อ 4.4

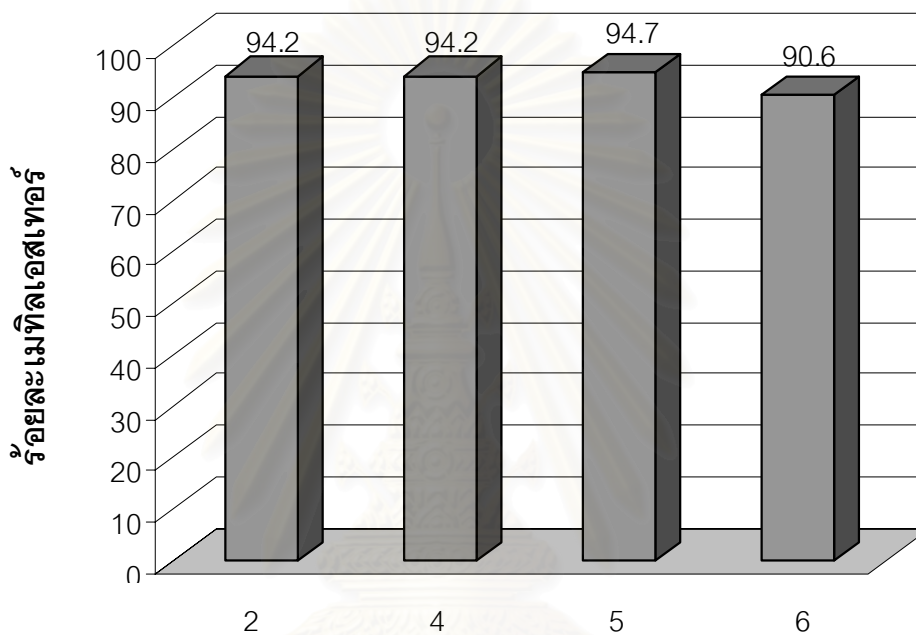


รูปที่ 4.7 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช 30; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง

#### 4.4.2 ผลของเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.8 แสดงผลของเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ทำโดยแปรเปลี่ยนเวลาในช่วง 2 ถึง 6 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่า เมื่อเวลาในการเผาอยู่ในช่วง 2 ถึง 5 ชั่วโมง ร้อยละเมทิล

เอสเทอร์ที่ได้ไม่แตกต่างกัน คือ มากกว่า 94 แต่เมื่อเพิ่มเวลาในการเผาเป็น 6 ชั่วโมง ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เอสเทอร์ลดลงเป็น 90.6 การลดลงของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเมื่อเวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น อาจเกิดจากการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งมีแนวโน้มคล้ายคลึงกับผลของอุณหภูมิในการเผา กล่าวคือ ที่อุณหภูมิสูงเมื่อเวลาในการเผามากขึ้น โอกาสที่โลหะออกไซด์จะเกาะรวมกันเป็นผลึกที่มีขนาดใหญ่มากขึ้นด้วย ดังนั้นภาวะที่เหมาะสมในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO คือ อุณหภูมิในการเผา 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง



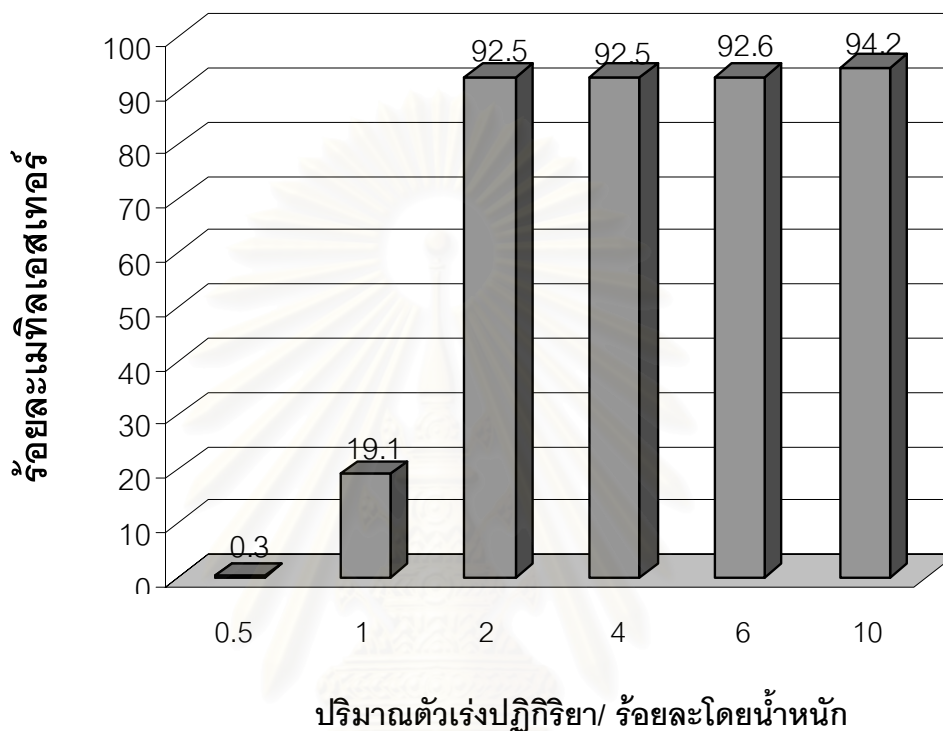
เวลาในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา/ ชั่วโมง

**รูปที่ 4.8** ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสที่เวลาต่างๆ กัน ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช 30; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง

#### 4.5 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO

รูปที่ 4.9 แสดงผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาของ CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน โดยปรับเปลี่ยนปริมาณอยู่ในช่วงร้อยละ 0.5 ถึง 10 โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับน้ำหนักน้ำมัน พบว่า ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่น้อยกว่าร้อยละ 2 จะให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์น้อยกว่า 20 เนื่องจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาไม่

เพียงพอในการเร่งปฏิกิริยา และเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นอยู่ในช่วงร้อยละ 2 ถึง 10 โดยน้ำหนัก ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มสูงขึ้นมากกว่า 92 แสดงว่าการเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นการเพิ่มตำแหน่งเบสที่ว่องไวและอัตราการเกิดปฏิกิริยา อย่างไรก็ตามจะเห็นว่าการใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก จะให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด คือ 94.2

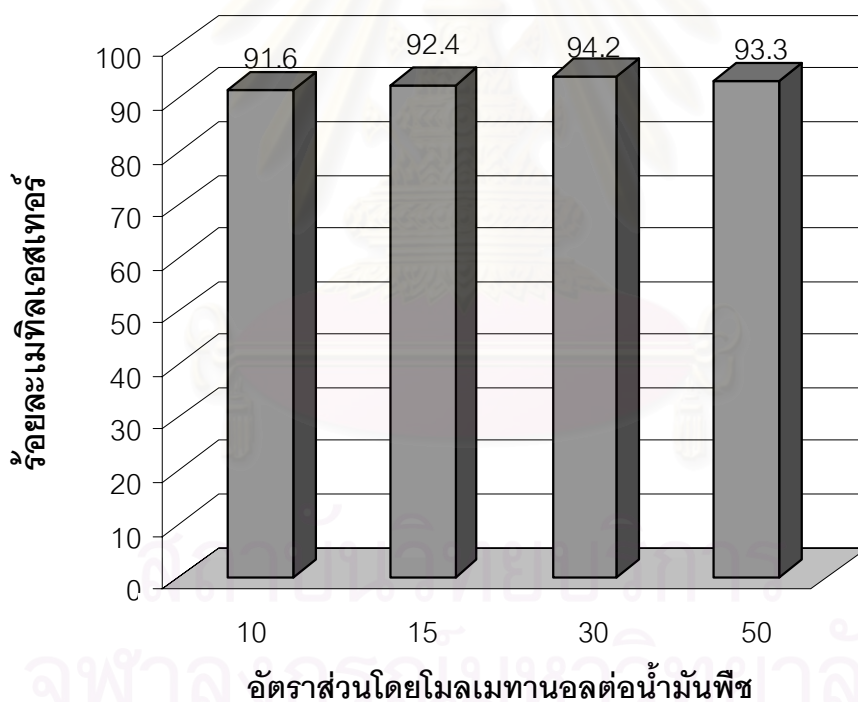


**รูปที่ 4.9** ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ร้อยละโดยน้ำหนัก ต่างๆ กัน; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช 30; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง

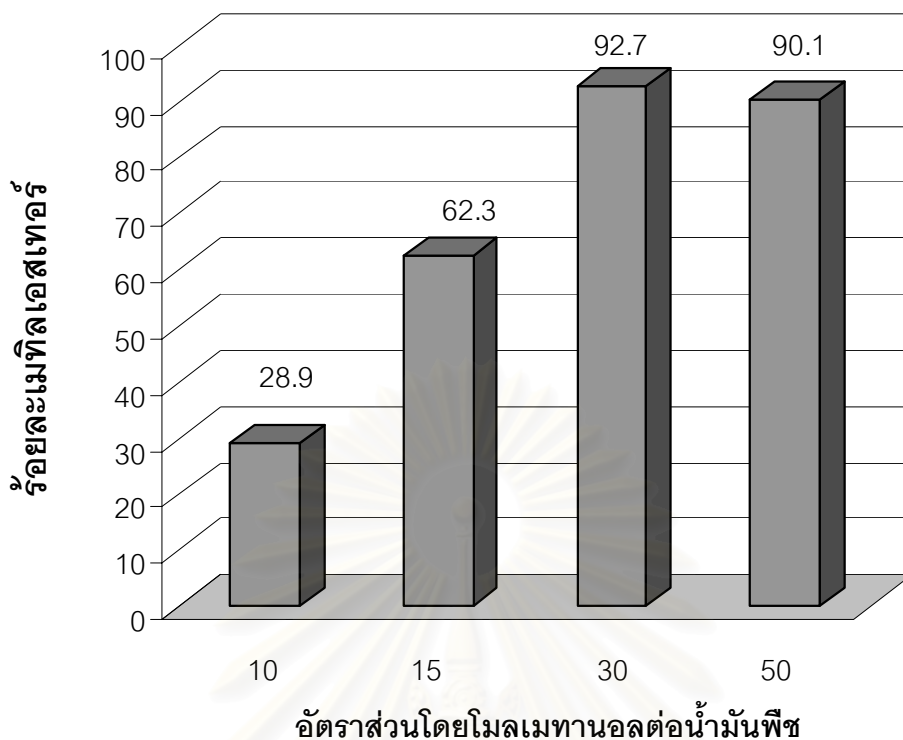
#### 4.6 ผลของอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช

อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็นปัจจัยหนึ่งที่มีความสำคัญในการดำเนินไปของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จากสมการที่ 2.4 ตามทฤษฎีปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ต้องการอัตราส่วนเมทานอลต่อไตรกลีเซอไรด์ คือ 3 ต่อ 1 แต่ในทางปฏิบัติจะใช้อัตราส่วนที่มากเกินไป เพื่อผลักดันสมดุลของปฏิกิริยาให้เกิดเป็นแอลคิลเอสเทอร์มากที่สุด รูปที่ 4.10 แสดงผลของอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชที่มีต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ โดยใช้ CaO-ZnO ที่มี

อัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาณร้อยละ 10 และ 3 โดยน้ำหนัก ทำการปรับเปลี่ยนอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช 4 ค่า ได้แก่ 10 15 30 และ 50 จะเห็นได้ว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเล็กน้อยจาก 91.6 เป็น 94.2 เมื่อเพิ่มอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อ น้ำมันพืชในช่วง 10 ถึง 30 และเมื่ออัตราส่วนเพิ่มเป็น 50 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าไม่เปลี่ยนแปลง จากผลการทดลองที่ได้แสดงว่าอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชในช่วง 10 ถึง 30 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมทำให้ปฏิกิริยาดำเนินไปได้มากและให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด อย่างไรก็ตาม เนื่องจากการทดลองนี้ใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 เทียบกับน้ำหนักน้ำมัน อาจเป็นปริมาณที่สูงเกินไปทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้อย่างรวดเร็ว จนไม่สามารถเห็นความแตกต่างของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ในช่วงอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชที่ศึกษา ซึ่งจากผลของการปรับเปลี่ยนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาในรูปที่ 4.9 พบว่า เพียงร้อยละ 2 ก็สามารถให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 92 ดังนั้นจึงศึกษาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่โดยลดลงเหลือร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก และศึกษาผลอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช ผลการทดลองที่ได้ แสดงดังรูปที่ 4.11



รูปที่ 4.10 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชต่างๆ กัน; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง

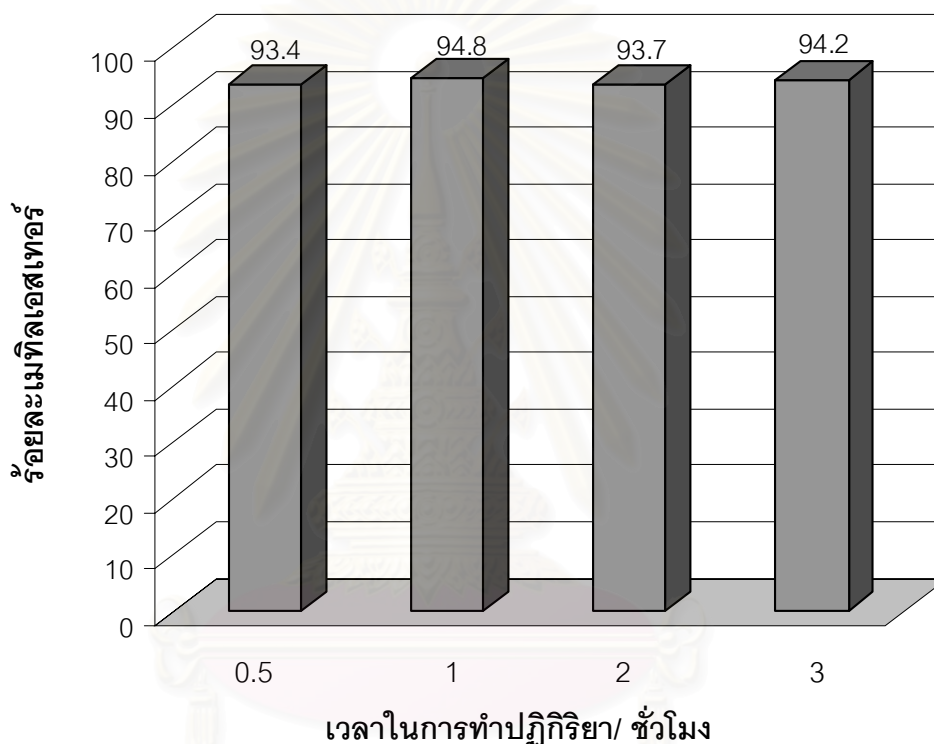


**รูปที่ 4.11** ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชต่างๆ กัน; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง

จากรูปที่ 4.11 จะเห็นได้ว่า เมื่อลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้จากร้อยละ 10 เป็นร้อยละ 3 ส่งผลให้เห็นแนวโน้มของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ชัดเจนขึ้น นั่นคือ ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเป็น 28.9 62.3 และ 92.7 ตามอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชที่สูงขึ้นจาก 10 15 และ 30 ตามลำดับและเมื่ออัตราส่วนเพิ่มเป็น 50 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีค่าลดลงเหลือ 90.1 ทั้งนี้ อาจเนื่องมาจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ (reversible) เมื่อปริมาณเมทานอลมากขึ้น ทำให้ผลิตภัณฑ์ที่ได้ (เมทิลเอสเทอร์ เมทานอลและกลีเซอรอล) รวมเป็นวัฏภาคเดียวกันส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับได้ง่ายขึ้น

#### 4.7 ผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

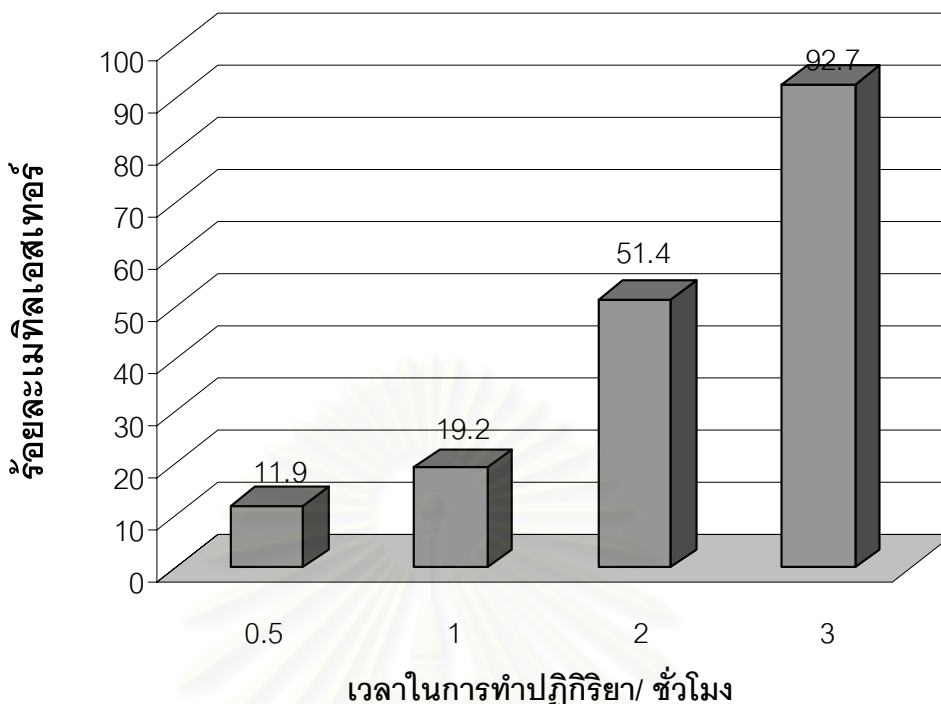
รูปที่ 4.12 แสดงผลของเวลาในการทำปฏิกิริยาเมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ร้อยละ 10 จะเห็นว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีความว่องไวสูงในการเร่งปฏิกิริยา สามารถให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 93.4 ภายใน 30 นาที และเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเป็น 1 2 และ 3 ชั่วโมง พบว่า ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้มีค่าไม่แตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ดังนั้นที่ภาวะการทำปฏิกิริยานี้ ภายใน 30 นาทีก็เพียงพอให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่สูง



**รูปที่ 4.12** ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช 30; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลาต่างๆ กัน

การที่ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ไม่แตกต่างกันในช่วงเวลาทำปฏิกิริยาที่ศึกษาอาจเป็นผลจากปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่มากเกินไป เช่นเดียวกับในการศึกษาผลของอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืช ในรูปที่ 4.10 ดังนั้นจึงลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาลงเหลือร้อยละ 3 ผลการทดลองที่ได้แสดงในรูปที่ 4.13





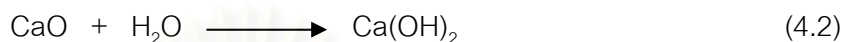
**รูปที่ 4.13** ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช 30; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลาต่างๆ กัน

จากรูปที่ 4.13 จะเห็นได้ว่า เมื่อลดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นร้อยละ 3 ส่งผลให้เห็นแนวโน้มของร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้อย่างชัดเจน กล่าวคือร้อยละเมทิลเอสเทอร์จะแปรผันตรงกับเวลาที่มากขึ้น โดยที่เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมงให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดคือ 92.7

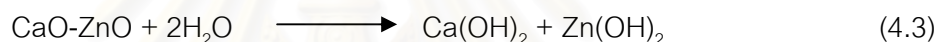
จากผลการทดลองสรุปได้ว่าการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยภาวะที่สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 94.8 คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักน้ำมันพืช อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 30 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง ณ ความดันบรรยากาศ

#### 4.8 ผลของปริมาณน้ำที่มีต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

โดยปกติทั่วไปน้ำในบรรยากาศหรือในเมทานอลหรือในน้ำมันพืช จะมีผลอย่างมากต่อบริเวณตำแหน่งเบสที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา จากการทดลองของ Granados และคณะ (2007) เพื่อศึกษาความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงได้นำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO ไปวางไว้ในบรรยากาศ ส่งผลให้เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน (hydration) กับตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังสมการที่ 4.2

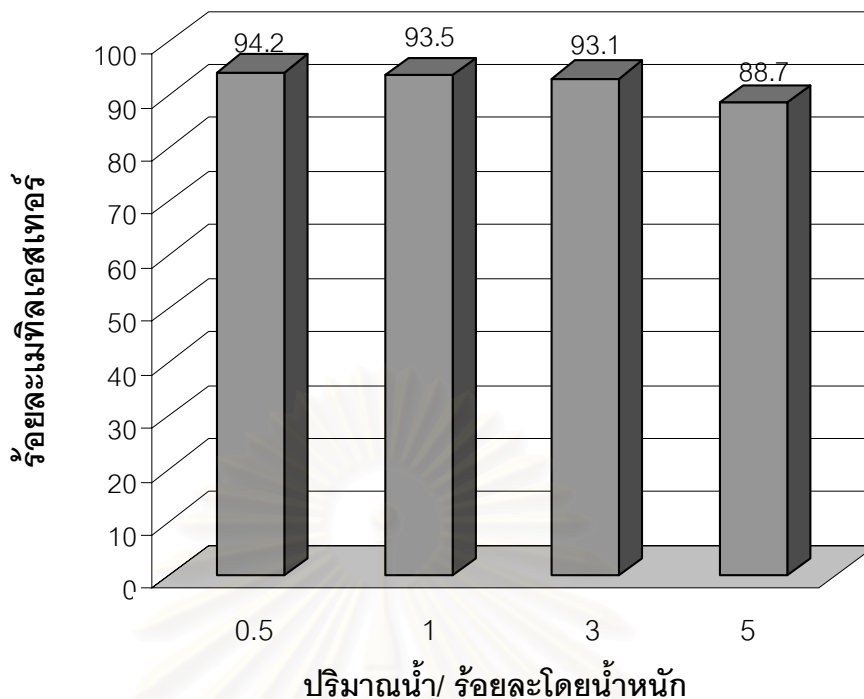


CaO ซึ่งเป็นตัวที่มีความเป็นเบสและมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา แต่เมื่อกลายเป็น Ca(OH)<sub>2</sub> ส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง สำหรับในงานวิจัยนี้ใช้ CaO-ZnO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ซึ่งคาดว่าถ้าในระบบมีน้ำจะเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน ดังสมการที่ 4.3 ส่งผลให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเช่นกัน



รูปที่ 4.14 แสดงผลของปริมาณน้ำที่มีต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วนเป็น 0.25 และใช้น้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ผ่านการทำให้บริสุทธิ์ ซึ่งมีปริมาณน้ำอยู่ร้อยละ 0.1 เป็นน้ำมันตั้งต้น จากการทดลอง พบว่า เมื่อเติมน้ำลงไปปฏิกิริยาร้อยละ 1 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักน้ำมัน พบว่า ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ลดลงเล็กน้อยจาก 94.2 เป็น 93.5 และเมื่อเพิ่มปริมาณน้ำเป็นร้อยละ 3 และ 5 โดยน้ำหนัก พบว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ลดลงอย่างเห็นได้ชัด เป็น 93.1 และ 88.7 ตามลำดับ แสดงว่า ปริมาณน้ำที่มากกว่าร้อยละ 3 โดยน้ำหนัก จะมีผลทำให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



**รูปที่ 4.14** ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช 30; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; ปริมาณน้ำร้อยละต่างๆ กันเทียบกับน้ำหนักน้ำมันพืช

นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อศึกษางานวิจัยของ Kim และคณะ (2004) Ebiura และคณะ (2005) Xie และคณะ (2006) Lopez และคณะ (2006) และ คีตา (2548) โดยทำการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะหมู่ 1 ซึ่งในงานวิจัยของ Lopez พบว่า ETS-10 (Na,K) หลังการเร่งปฏิกิริยา โลหะ Na และ K จะหายไปร้อยละ 43.81 และ 48.08 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ และผลการทดลองของคีตา (2548) เป็นไปในทิศทางเดียวกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด แต่ปริมาณโลหะ Na หลังการเร่งปฏิกิริยาหายไปร้อยละ 70.15 เป็นไปได้ว่าโลหะออกไซด์หมู่ 1 จะละลายในตัวทำละลายเมทานอลและหลุดออกจากตัวรองรับ ทำให้การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเกิดผ่านกลไกแบบเอกพันธุ์ร่วมด้วย ดังนั้นจากงานวิจัยนี้ได้ทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสโดยวิธีการตกตะกอนร่วม เพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยเลือกเกลือไนเตรตของโลหะที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน +2 และ +3 บางชนิด เนื่องจากออกไซด์ของโลหะในกลุ่มนี้ไม่ละลายในตัวทำละลายเมทานอล จากการทดลอง ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด เมื่อนำไปวิเคราะห์หาปริมาณธาตุของ Ca และ

Zn ทั้งก่อนและหลังการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ด้วยเทคนิค XRF ในตารางที่ 4.9 พบว่า หลังนำไปเร่งปฏิกิริยาปริมาณโลหะ Ca และ Zn หายไปเพียงร้อยละ 2 และ 1.2 ตามลำดับ ซึ่งถือได้ว่าเป็นปริมาณที่น้อยมาก จากผลการทดลองดังกล่าวชี้ให้เห็นว่า การใช้เกลือโลหะที่มีวาเลนซ์อิเล็กตรอน +2 (ในที่นี้ คือ CaO-ZnO) สามารถช่วยลดปัญหาการหลุดออกของไอออนของโลหะและการปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์ได้

**ตารางที่ 4.9** ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn เป็น 0.25 ทั้งก่อนและหลังทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันด้วยเทคนิค XRF

Ca/Zn mole ratio	Before catalytic transesterification (% by weight)			After catalytic transesterification (% by weight)		
	Ca	Zn	Other metals	Ca	Zn	Other metals
	0.25	9.5	68.6	21.9	9.3	67.8

#### 4.9 ผลของชนิดน้ำมันพืช

นำน้ำมันพืช 3 ชนิด มาศึกษาการเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ได้แก่ น้ำมันปาล์มโอเลอิน (refined palm olein) น้ำมันถั่วเหลือง (refined soybean oil) และน้ำมันดอกทานตะวัน (refined sunflower oil) ที่ผ่านการกลั่นแล้ว ซึ่งน้ำมัน 3 ชนิดนี้จะมีกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบหลักต่างกันคือ C18:1 C18:2 และ C18:2 ตามลำดับ ดังแสดงในตารางที่ 4.10 ซึ่งต่างจากน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่มีกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบหลักเป็น C12:0

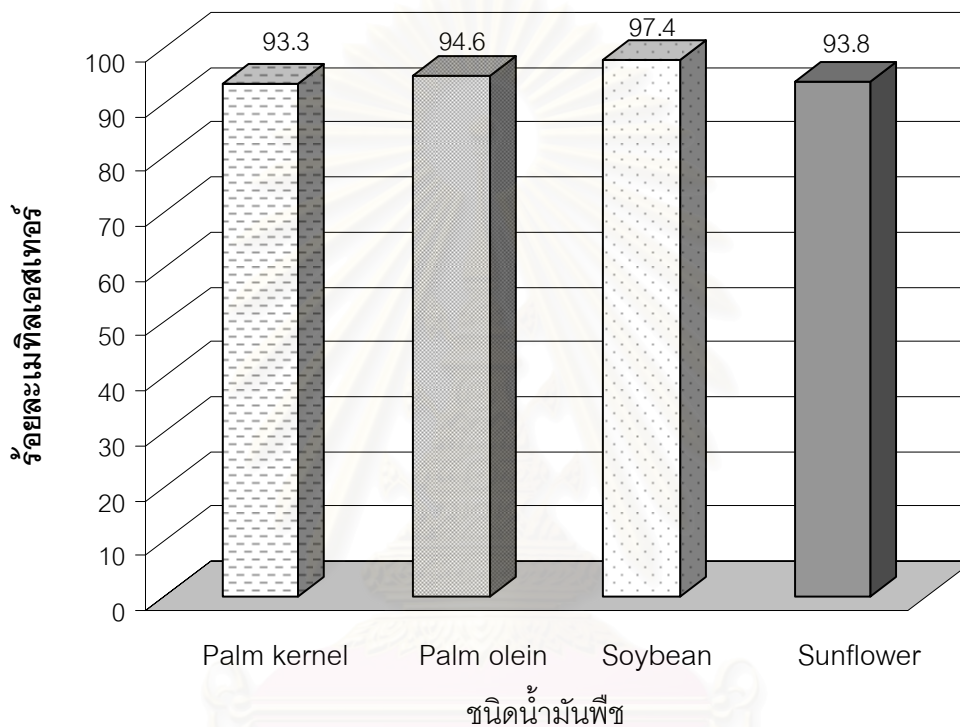
**ตารางที่ 4.10** องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ [Ma และHanna, 1999; คณะกรรมาธิการพลังงาน, 2545]

น้ำมัน <sup>n</sup>	องค์ประกอบกรดไขมันหลัก (ร้อยละโดยน้ำหนัก)						
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1*	C18:2*	C18:3*
ปาล์มโอเลอิน	0.3	1.0-1.4	37.8	4.1-4.3	44.0	11.9	0.2
ถั่วเหลือง	ND	ND	11.75	3.15	23.26	55.53	6.31
ดอกทานตะวัน	ND	ND	6.08	3.26	16.93	73.73	ND
เมล็ดในปาล์ม	59.83	14.92	5.38	1.52	6.87	1.28	ND

<sup>n</sup> น้ำมันดิบที่ยังไม่ผ่านกระบวนการกลั่น

ND = ไม่พบ และ \* C<sub>x</sub>:y = x คือ จำนวนคาร์บอน และ y คือ จำนวนพันธะคู่

ผลการทดลองแสดงในรูปที่ 4.15 จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชชนิดอื่นได้ดีเช่นกัน โดยให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สำหรับการทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันปาล์มโอเลอิน น้ำมันถั่วเหลือง และน้ำมันดอกทานตะวัน เท่ากับ 94.6 97.4 และ 93.8 ตามลำดับ แสดงว่าความแตกต่างของชนิดกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันพืช ไม่มีผลอย่างมีนัยสำคัญต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันในภาวะการทดลองนี้



**รูปที่ 4.15** ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชชนิดต่างๆ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส 2 ชั่วโมง ภาวะในการทำปฏิกิริยา : ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืช 50; อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง

#### 4.10 ตารางสรุปเปรียบเทียบกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

จากการเปรียบเทียบงานวิจัยนี้กับงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง แสดงในตารางที่ 4.11 จะเห็นว่างานวิจัยของ Kim และคณะ (2004) และ Ebiura และคณะ (2005) ซึ่งทำการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะหมู่ 1 คือ  $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  ตามลำดับ สามารถเร่งปฏิกิริยาให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 94 คาดว่าตัวเร่งปฏิกิริยาของโลหะหมู่ 1 จะละลายในตัวทำละลายเมทานอลและเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันเป็นแบบเอกพันธ์ เมื่อพิจารณาตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  และ  $\text{SrO}$  ซึ่งเป็นโลหะหมู่ 2 ในงานวิจัยของ ศิดา และ Lui พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้มีเสถียรภาพและความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาและให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่สูงคือ 93.7 และ 95 ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับงานวิจัยนี้ จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยา  $\text{CaO-ZnO}$  (1:4-800-2) จะเร่งปฏิกิริยาได้ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ภายใต้อุณหภูมิและความดันบรรยากาศ โดยที่ออกไซด์ของโลหะไม่ละลายในเมทานอลและให้ผลได้สูงสุดร้อยละ 94.8

ตารางที่ 4.11 เปรียบเทียบกับงานวิจัยที่เกี่ยวข้องในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์

Literature	Type of catalyst	Reactor	Co-solvent (wt.% based on oil)	Alcohol : Vegetable oil (mol/mol)	Temperature and pressure	Reaction time (hr.)	Yield (%)
ตีตา (2548)	10% Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3-neck flask	-	65:1 (MeOH : Palm kernel)	60°C, 1 atm	3	93.7
Ebiura et al. (2005)	34% K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Autoclave	THF 20%	25:1 (MeOH : Triolein)	60°C, 1 atm	1	94
Kim et al. (2004)	2% Na/NaOH/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Autoclave	Hexane 20%	9:1 (MeOH : soybean)	60°C, N <sub>2</sub> 1 atm	2	94
Lui et al. (2007)	3% SrO	1-neck flask	-	12:1 (MeOH : Soybean)	65°C, 1 atm	0.5	95
This research	10% CaO-ZnO	3-neck flask	-	30:1 (MeOH : Palm kernel)	60°C, 1 atm	1	94.8

## บทที่ 5

### สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

#### 5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชกับเมทานอล ด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์ผสมชนิดเบสในวิทยานิพนธ์นี้ได้ข้อสรุปดังนี้

##### 5.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ทดสอบในวิทยานิพนธ์นี้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ชนิดเบสองค์ประกอบเดียวที่เตรียมขึ้นจากสารละลายของเกลือโลหะไนเตรต 1 ชนิด ได้แก่ Ca, Mg, Ba, Zn, Al และ La และตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะออกไซด์สององค์ประกอบจากสารละลายผสมของเกลือไนเตรตของโลหะ 2 ชนิด ได้แก่ CaO-MgO, CaO-BaO, CaO-ZnO, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)

2) ตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดเบสที่ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดคือ CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25 โดยผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดยเมื่อศึกษาลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM การวัดการดูดซับด้วยไนโตรเจน และ XRD ประกอบกัน พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO มีพื้นฐานและขนาดอนุภาคผลึกเล็กประมาณ 1 ไมโครเมตร (กำลังขยาย 10000 เท่า) มีพื้นที่ผิวสูงประมาณ 52.8 ตารางเมตรต่อกรัม และมีปริมาณออกไซด์ของโลหะจำนวนมาก อีกทั้งไม่พบวัฏภาคออกไซด์ของโลหะโซเดียม (Na<sub>2</sub>O) เหลืออยู่ในสารประกอบ จึงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

##### 5.1.2 การศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 30 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงที่สุดถึง 94.8

จากการทดสอบการหลุดออกของ Ca<sup>2+</sup> และ Zn<sup>2+</sup> ด้วยเทคนิค XRF พบว่าไอออนทั้งสองชนิดหายไปเพียงร้อยละ 2 และ 1.2 ตามลำดับ



## 5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 ศึกษาการเติมตัวทำละลายร่วมที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกับเมทานอล เช่น THF n-hexane เป็นต้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการละลายเข้ากันได้ดีขึ้นระหว่างสารตั้งต้น กับเมทานอล ซึ่งคาดว่าจะสามารถช่วยในการเร่งปฏิกิริยาให้เร็วขึ้นและเพิ่มร้อยละเมทิลเอสเทอร์ให้สูงขึ้นได้

5.2.2 ศึกษาเกี่ยวกับการนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการใช้งานแล้วนำกลับมาใช้ใหม่ เพื่อลดต้นทุนในการผลิต



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## รายการอ้างอิง

### ภาษาไทย

ควบคุมมลพิษกรม. ศูนย์ข้อมูลวัตถุอันตรายและเคมีภัณฑ์ [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://msds.pcd.go.th/>. [2550, พฤษภาคม 25]

คณะกรรมการพลังงาน สภาผู้แทนราษฎร. พลังงานทดแทน เอทานอล และไบโอดีเซล. พิมพ์ครั้งที่ 1. กรุงเทพฯ, 2545.

จตุพร วิทยาคุณ และนุรักษ์ กฤษดานุรักษ์. การเร่งปฏิกิริยา : พื้นฐานและการประยุกต์. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์มหาวิทยาลัยธรรมศาสตร์, 2547.

ธุรกิจพลังงานกรม. รายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง ลักษณะและคุณภาพของน้ำมันดีเซล พ.ศ. 2550 ราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 124 ตอนพิเศษ 62 ง หน้า 4-6. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.doeb.go.th>. [2550, กรกฎาคม 12].

ธุรกิจพลังงานกรม. รายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2550 ราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 124 ตอนพิเศษ 62 ง หน้า 7-10. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.doeb.go.th>. [2550, กรกฎาคม 12].

นิรนาม. เชื้อเพลิงชีวภาพ:พลังงานจากธรรมชาติ...เพื่อธรรมชาติ. 2550. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://vcharkarn.com>. [2550, เมษายน 2].

ประดิษฐ์ มีสุข. เคมีอินทรีย์เบื้องต้น. กรุงเทพฯ : มหาวิทยาลัยทักษิณ, 2545.

ปราโมทย์ ไซเวช. ปิโตรเลียมเทคโนโลยี. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์สุนทรออฟเซต, 2537.

พรรณนีย์ วิชชาชู. น้ำมันปาล์มกับไบโอดีเซล. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : [www.doa.go.th](http://www.doa.go.th). [2550, มิถุนายน 13].

พลังงานกระทรวง. Energy plus (ฉบับที่ 1) ประจำปีเดือนมกราคม-มีนาคม พ.ศ. 2547 [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.energy.go.th>. [2549, ตุลาคม 7].

พลังงานกระทรวง กรมพัฒนาพลังงานทดแทนและอนุรักษ์พลังงาน. ศักยภาพของไบโอดีเซลในประเทศไทย. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.dede.go.th>. [2550, มกราคม 12].

พิศมัย เจนวนิชปัญญกุล; เดโช ศรีวิจิตร; สุมาลัย ศรีกำไลทอง; และสรารุท วรสุมนต์. การใช้น้ำมันพืชแทนน้ำมันดีเซลในเครื่องยนต์ดีเซล, การประชุมวิชาการครั้งที่ 2 มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ในวันที่ 3 กุมภาพันธ์ 2525.

พิศมัย เจนวนิชปัญญกุล. ไบโอดีเซล: พลังงานทางเลือก วารสารวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ปีที่ 16 ฉบับที่ 3 เดือนกันยายน-ธันวาคม พ.ศ.2544 [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://vcharkarn.com>. [2549, ธันวาคม 17].

วิทยา เรื่องพรวิสุทธิ. ปฏิกิริยาเร่งเคมีเกี่ยวกับผิวและปิโตรเคมี. กรุงเทพฯ : สมาคมส่งเสริมเทคโนโลยี (ไทย-ญี่ปุ่น), 2547.

ศศิเกษม ทองยงค์; และพรธนี เดชกำแหง. เคมีอาหารเบื้องต้น. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์โอเดียน สโตร์, 2530.

ศิตา เบ็ญจพรกุลพงศ์. การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบวิวิธพันธุ์ของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว. วิทยานิพนธ์ปริญญาโทมหาบัณฑิต, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. 2548.

ศูนย์วิจัยปาล์มน้ำมันสุราษฎร์ธานี. วิชาการปาล์มน้ำมัน : การแปรรูปปาล์มน้ำมัน. 2550. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.doa.go.th/>. [2550, มีนาคม 27].

สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์ท้อป, 2546.

สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. สถิติการเกษตรของประเทศไทย เล่มที่ 46 พ.ศ.2547. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.oae.go.th/> [2550, สิงหาคม 1].

อภาณี เหลืองนฤมิตรชัย. พลังงานชีวภาพ เคมี. 2549. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา: <http://vcharkarn.com>. [2549, มีนาคม 15].

### ภาษาอังกฤษ

Badal, C.S.; ed. and Woodward, J.; ed. 1996. Fuel and chemical from biomass, 1<sup>st</sup> ed. Washington: ACS Publication Division.

Barnwal, B.K.; and Sharma, M.P. Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India. Renewable and Sustainable Energy Reviews 9 (2005): 363-378.

Bournay, L.; Casanave, D.; Delfort, B.; Hillion, G.; Chodorge, J. A. New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants. Catalysis Today 106 (2005): 190-192.

Dantas, T.N. C.; Silva, A.C.; Neto, A.D. New microemulsion system using diesel and vegetable oils. Fuel 80 (2001): 75 - 81.

- Ebiura, T.; Echizen T.; Ishikawa A.; Murai K.; Baba T. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. Applied Catalysis A: General 283 (2005): 111-116.
- Fangrui, M.; and Hanna, M. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, 70 (1999): 1 - 15.
- Formo, M.W. ed. 1979. Bailey Industrial Oil and Fat Products Vol.1, 1<sup>st</sup> ed. New York: John Wiley and Son.
- Fortes, I.C.P.; and Baugh, P.J. Study of calcium soap pyrolysis derive from Macauba fruit (*Acrocomia sclerocarpa* M.). Derivatization and analysis by GC/MS and CI-MS. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 29 (1994): 153 - 167.
- Fukuda, H.; Kondo A.; Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. Journal of Bioscience and Bioengineering 92 (2001): 405-416.
- Granados, L.M.; Zafra Poves, M.D.; Alonso, D.M.; Mariscal, R.; Galisteo, F.C.; Moreno-Tost, R.; Santamaria, J.; Fierro, J.L.G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. Applied Catalysis B: Environmental 73 (2007): 317-326.
- Hui, Y.H. ed. 1996. Bailey's Industrial Oil and Fat Products Vol.2, 5<sup>th</sup> ed. New York: John Wiley and Sons.
- Kim, H.J.; Kang, B.S.; Kim, M.J.; Park, Y.M.; Kim, D.K.; Lee, J.S.; Lee, K.Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. Catalysis Today 93-95 (2004): 315-320.
- Korbitz, W. Biodiesel Production in Europe and North America an Encouraging Prospect. Renewable Energy 16 (1999): 1078 - 1083.
- Liu, X.; He, H.; Wang, Y.; Zhu, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. Catalysis Communications 8 (2007): 1107-1111.
- López, D.E.; Goodwin Jr, J. G.; Bruce, D.A.; Lotero, E. Transesterification of triacetin with methanol on solid acid and base catalysts. Applied Catalysis A 295 (2006): 97-105.
- Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; Goodwin Jr, J.G. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. Ind. Eng. Chem. Res. 44 (2005): 5353-5363.

- Ma, F.; and Hanna, M.A. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology 70 (1999): 1 - 15.
- Meher, L.C.; Sagar D.V.; Naik, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification: a review. Renweable and Sustainable Energy Reviews 10 (2006): 248-268.
- Peterson, G., Scarrah, W. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. JAOCS 61(10), 1593-1597:(1984).
- Schwab, A.W.; Bagby, M.O.; Freedman, B. Preparation and properties of diesel fuels from vegetable oils. Fuel 66 (1987): 1372-1378.
- Schwab, A.W.; Dykstra, G.J.; Selke, E.; Sorenson, S.C.; Pryde, E.H. Diesel fuel from thermal decomposition of soybean oil. Journal of America Oil Chemical Society 65 (1988): 1781-1786.
- Schuchardt, U.; Sercheli, R.; and Vargas, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. Journal of Brazilian Chemical Society 9 (1998): 199 - 210.
- Song, C.; Chang, S.H.; Isao, M. 2000. Chemistry of Diesel Fuels, 1<sup>st</sup> ed. London: Taylor & Francis.
- Srivastava, A.; and Prasad, R. Triglycerides-based diesel fuels. Renewable and Sustainable Energy Reviews 4 (2000): 111 - 133.
- Wikipedia the free encyclopedia. Chemical properties. [online]. Available from: <http://en.wikipedia.org/> [2007, May 22].
- Xie, W. and Huang X. Synthesis of biodiesel from soybean oil using heterogeneous KF/ZnO catalyst. Catalysis Letter 107 (2006): 53-59.
- Xie, W., Peng, H.; Chen, L. Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst. Applied Catalysis A: General 300 (2006): 67–74.



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก ก

## การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

## การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาออกไซด์ผสมชนิดเบสจากสารละลายผสมของเกลือไนเตรตของโลหะ 2 ชนิด ได้แก่ CaO-MgO, CaO-BaO, CaO-ZnO, CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> และ CaO-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> โดยวิธีการตกตะกอนร่วมกับโซเดียมคาร์บอเนต (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>) โดยชนิดของเกลือของโลหะที่ใช้ทดสอบดังตารางที่ ก1

ตารางที่ ก1 มวลโมเลกุลของเกลือโลหะชนิดต่างๆ ที่ใช้ในการทดลอง

ชนิดเกลือโลหะ	มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)
Mg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	256.41
Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	236.15
Ba(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	261.34
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	297.47
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	375.13
La(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 6H <sub>2</sub> O	433.02
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	106

**ตัวอย่าง** การคำนวณปริมาณสารในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca/Zn เป็น 0.25 โดยแยกเป็น 2 ส่วน ดังนี้

**ส่วนที่ 1** การเตรียมสารละลายผสมของเกลือไนเตรตของโลหะ 2 ชนิด โดยใช้ 0.02 โมล Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O กับ 0.08 โมล Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O ปริมาตรของสารละลายรวม 100 มิลลิลิตร สามารถคำนวณได้ดังนี้

$$\text{Ca(NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} \quad 0.02 \text{ โมล} \quad \text{ต้องชั่งมา} \quad 0.02 \times 236.15 = 4.723 \text{ กรัม}$$

$$\text{Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \quad 0.08 \text{ โมล} \quad \text{ต้องชั่งมา} \quad 0.08 \times 297.47 = 23.80 \text{ กรัม}$$

ดังนั้นชั่ง Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 4H<sub>2</sub>O หนัก 4.723 กรัมผสมกับ Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O หนัก 23.80 กรัม แล้วเติมน้ำกลั่นปริมาตร 100 มิลลิลิตรเป็นตัวทำละลาย

**ส่วนที่ 2** การคำนวณปริมาณสารของตัวตกตะกอน  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 

เตรียมสารละลาย  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ที่มีความเข้มข้น 1.025 โมลาร์ ปริมาตร 150 มิลลิลิตร  
ปริมาตร 1000 มิลลิลิตร มี  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เท่ากับ 1.025 โมล

ปริมาตร 150 มิลลิลิตร มี  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  เท่ากับ  $\frac{1.025}{1000} \times 150 = 0.15$  โมล

ดังนั้นต้องชั่ง  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $106 \times 0.15 = 15.90$  กรัม มาละลายในน้ำกลั่นปริมาตร 150 มิลลิลิตร



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## ภาคผนวก ข

## การคำนวณปริมาณสารเคมีในปฏิกิริยา

## น้ำมันเมล็ดในปาล์ม

ตัวอย่างการคำนวณอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม 30 ต่อ 1 และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำมันเมล็ดในปาล์ม เป็นดังนี้

## ตารางที่ ข1 สมบัติของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

น้ำมันพืช	ความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร)	มวลโมเลกุล
เมล็ดในปาล์ม	0.922	677.60

## ตารางที่ ข2 สมบัติของเมทานอล

สาร	ความหนาแน่น (กรัม/มิลลิลิตร)	มวลโมเลกุล
เมทานอล	0.792	32.04

การคำนวณปริมาณเมทานอล

ในการทดลองเตรียมน้ำมันเมล็ดในปาล์ม 10 กรัม คิดเป็นปริมาณของเมทานอล 30 เท่าโดยโมลของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม จากข้อมูลในตารางที่ ข1 และ ข2

$$\text{น้ำมัน 10 กรัม คิดเป็น } \frac{10}{677.6} = 0.0148 \text{ โมล}$$

$$\text{เมทานอล } 30 \times 0.0148 = 0.444 \text{ โมล คิดเป็นปริมาณเมทานอล } 0.444 \times 32.04 = 14.23 \text{ กรัม}$$

$$\text{ดังนั้น ปริมาตรเมทานอล } \frac{14.23}{0.792} = 17.96 \approx 18 \text{ มิลลิลิตร}$$

การคำนวณปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ดังนั้น น้ำมันเมล็ดในปาล์ม 10 กรัม คิดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา  $\frac{10}{100} \times 10 = 1$  กรัม

การคำนวณปริมาณความชื้น

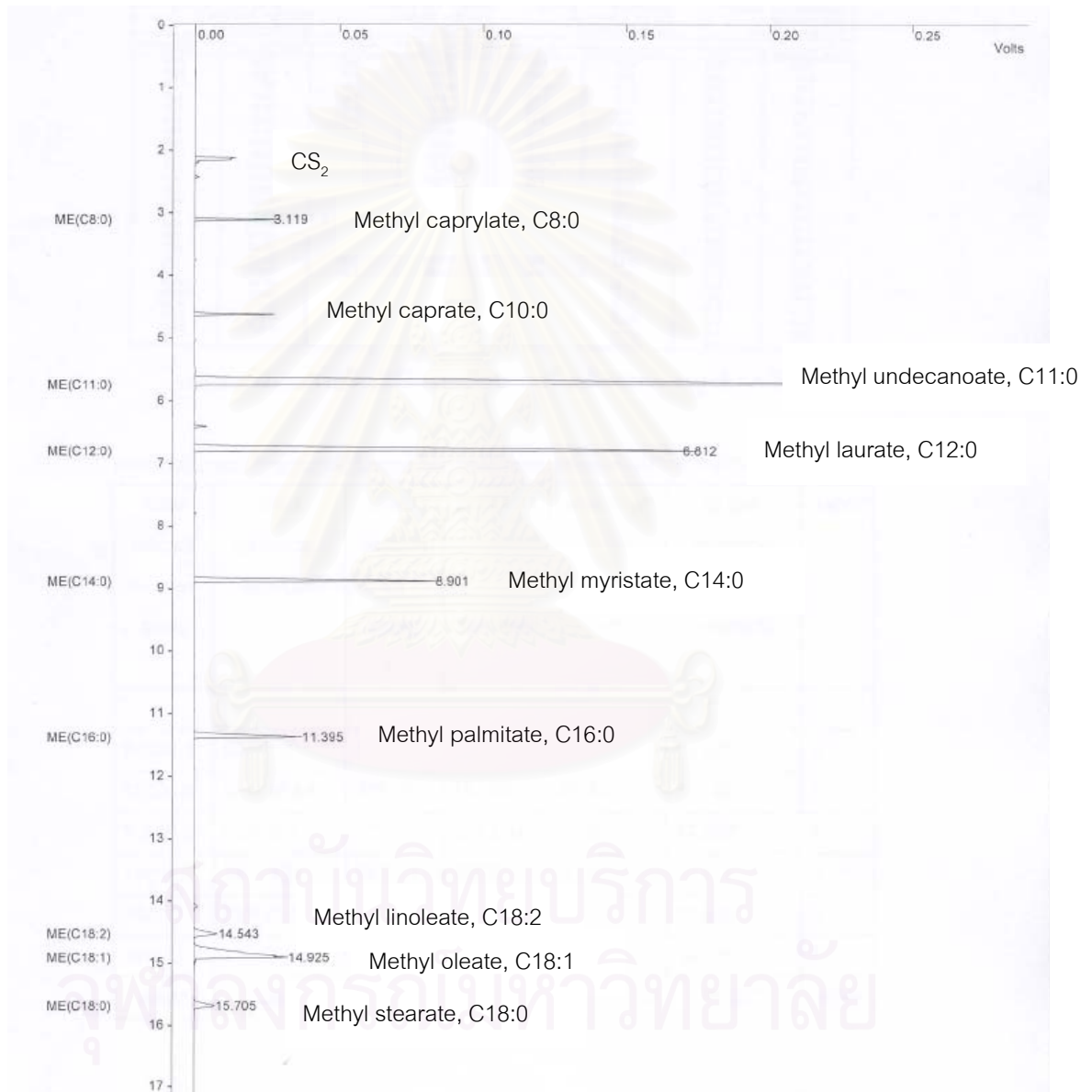
ปริมาณค่าความชื้นร้อยละ 3 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ดังนั้น น้ำมันเมล็ดในปาล์ม 10 กรัม คิดเป็นปริมาณความชื้น  $\frac{3}{100} \times 10 = 0.3$  กรัม

## ภาคผนวก ค

## การหาชนิดและปริมาณเมทิลเอสเทอร์

## 1. การหาชนิดเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

ปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันโดยเฉลี่ยของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม แสดงดังตารางที่ 4.2



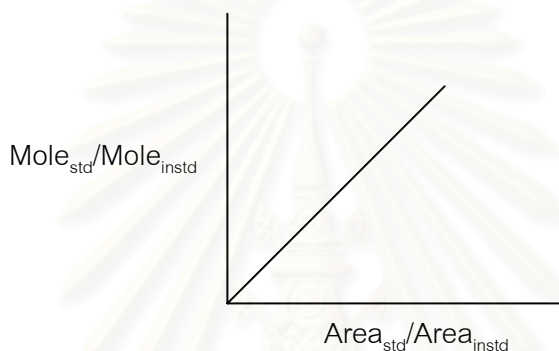
รูปที่ ค1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

จากโครมาโทแกรมของดังรูปที่ ค1 สามารถหาอัตราส่วนของพื้นที่พีค (ratio peak area) และอัตราส่วนโดยโมลของสารมาตรฐาน (ratio mole) ได้ ดังสมการที่ ค1 และ ค2

$$\text{อัตราส่วนพื้นที่ที่พีด} = \frac{\text{พื้นที่ที่พีดของสารมาตรฐาน (Area}_{std})}{\text{พื้นที่ที่พีดของ Internal standard (Area}_{instd})} \quad (\text{ค1})$$

$$\text{อัตราส่วนโดยโมล (mol/mol)} = \frac{\text{ปริมาณของสารมาตรฐาน (Mole}_{std})}{\text{ปริมาณของ Internal standard (Mole}_{instd})} \quad (\text{ค2})$$

และเมื่อเขียนกราฟระหว่างอัตราส่วนพื้นที่ที่พีดกับอัตราส่วนโมลของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์เทียบกับ Internal standard จะได้ Calibration curve



เมื่อ

$$\begin{aligned} \text{Mole}_{std} &= \text{จำนวนโมลของสารมาตรฐาน} \\ \text{Mole}_{instd} &= \text{จำนวนโมลของ Internal standard} \\ \text{Area}_{std} &= \text{พื้นที่ที่พีดของสารมาตรฐาน} \\ \text{Area}_{instd} &= \text{พื้นที่ที่พีดของ Internal standard} \end{aligned}$$

การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

$$\%ME = \frac{\sum \left[ \left( \frac{\text{Mole}_i}{\text{Mole}_{instd}} \right) \times \left( \frac{W_{instd}}{MW_{instd}} \right) \times MW_i \right]}{W_s \times \sum X_i} \times 100 \quad (\text{ค3})$$

เมื่อ

$$\frac{\text{Mole}_i}{\text{Mole}_{instd}} = \text{อัตราส่วนโมลของเอสเทอร์กับ Internal standard แต่ละชนิดที่ได้}$$

จากการเทียบกับ Calibration curve ของเอสเทอร์แต่ละชนิด

$$W_{instd} = \text{น้ำหนักของ Internal standard ที่ชั่ง (กรัม)}$$

$$MW_{instd} = \text{มวลโมเลกุลของ Internal standard}$$

$$MW_i = \text{มวลโมเลกุลของเอสเทอร์แต่ละชนิด ในตารางที่ ค1}$$

$$W_s = \text{น้ำหนักของตัวอย่างที่ชั่ง (กรัม)}$$

$$\sum X_i = \text{ผลรวมขององค์ประกอบเอสเทอร์แต่ละชนิดที่ทำการวิเคราะห์ (ดูจากตารางที่ 4.2)}$$

$$W_s = \text{น้ำหนักของน้ำมันตัวอย่างที่ชั่ง (กรัม)}$$

โดยที่  $\sum X_i = 0.0514+0.0482+0.5983+0.1492+0.0538+0.0152+0.0687+0.0128 = 0.9976$  (ดูจากตารางที่ 4.2)

#### ตารางที่ ค1 มวลโมเลกุลของสารเคมี

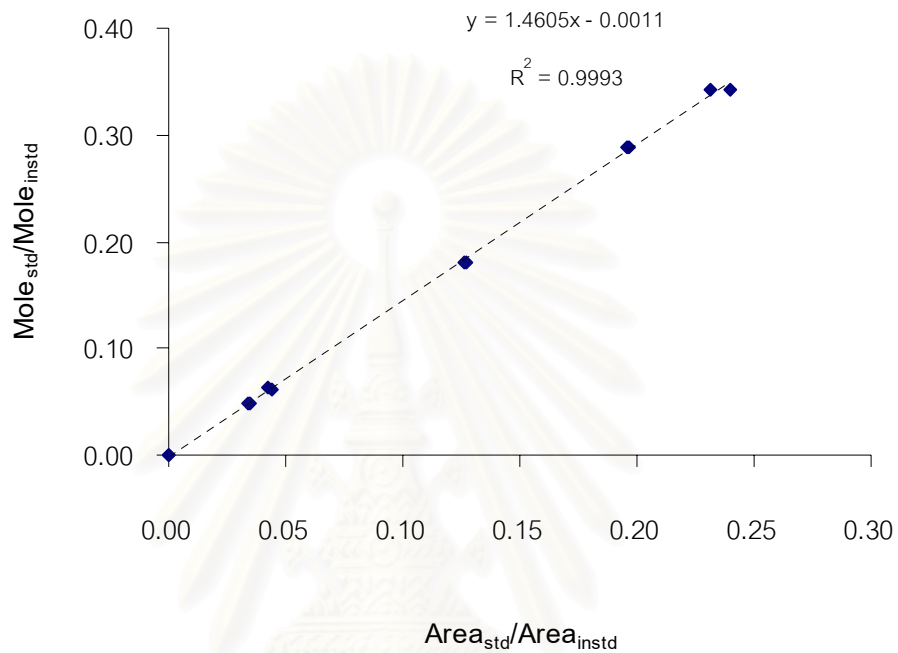
สารเคมี	มวลโมเลกุล
Methyl undecanoate*	200.31
Methyl carprylate	158.24
Methyl carprate	186.41
Methyl laurate	214.34
Methyl myristate	242.40
Methyl palmitate	270.45
Methyl stearate	298.51
Methyl oleate	296.50
Methyl linoleate	294.48

\* internal standard

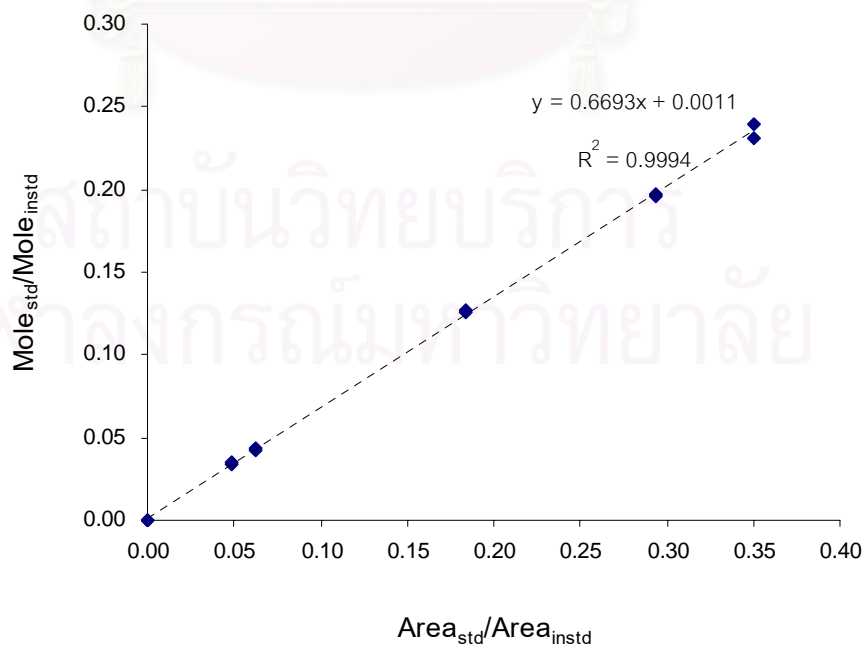
## 2. การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

- 2.1 เตรียมตัวอย่างในขวดเตรียมสาร (vial) ขนาด 2 มิลลิลิตร โดยทำการชั่งสารตัวอย่าง 0.05 กรัม , Internal standard 0.05 กรัม จากนั้นเติมตัวทำละลายคาร์บอนไดซัลไฟด์ให้ได้ น้ำหนักรวมเป็น 1.5 กรัม
- 2.2 บันทึกน้ำหนักของสารตัวอย่างและ Internal standard วิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่อง GC
- 2.3 นำผลของพื้นที่พีคของ Methyl undecanoate และเมทิลเอสเทอร์ ทั้ง 8 ชนิด คิดเป็น อัตราส่วนพื้นที่เอสเทอร์แต่ละชนิดเทียบกับ Methyl undecanoate

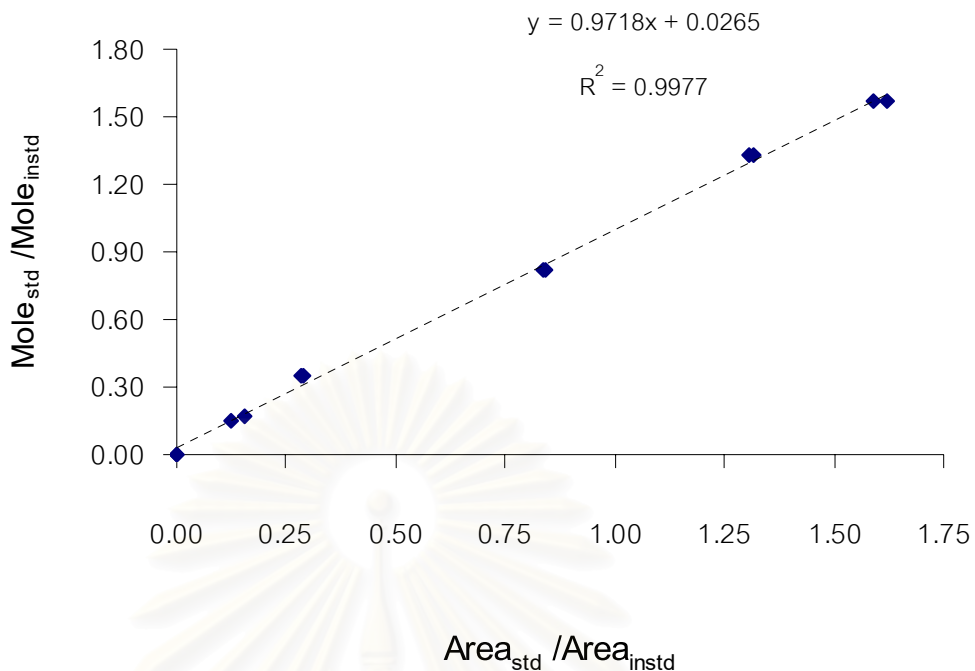
- 2.4 นำอัตราส่วนพื้นที่ของเอสเทอร์แต่ละชนิดและ Methyl undecanoate เทียบกับ Calibration curve ของเอสเทอร์แต่ละชนิดในรูปที่ ค2 – ค9 ซึ่งจะได้ค่าอัตราส่วนโมลเอสเทอร์กับ Methyl undecanoate
- 2.5 จากข้อมูลที่ได้นำไปคำนวณหาร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในสมการที่ ค3



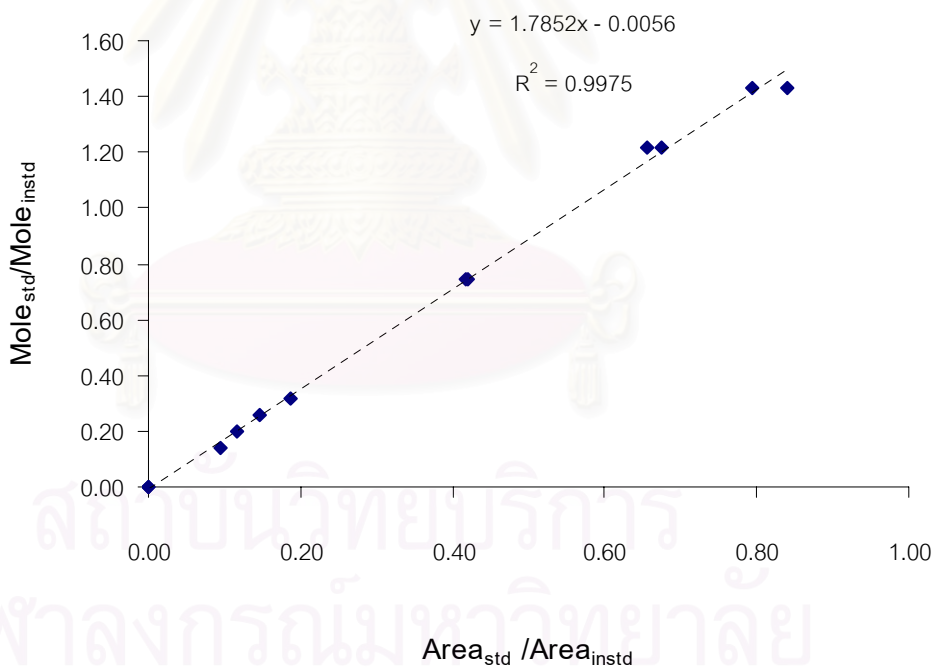
รูปที่ ค2 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลคาไพโรเลต



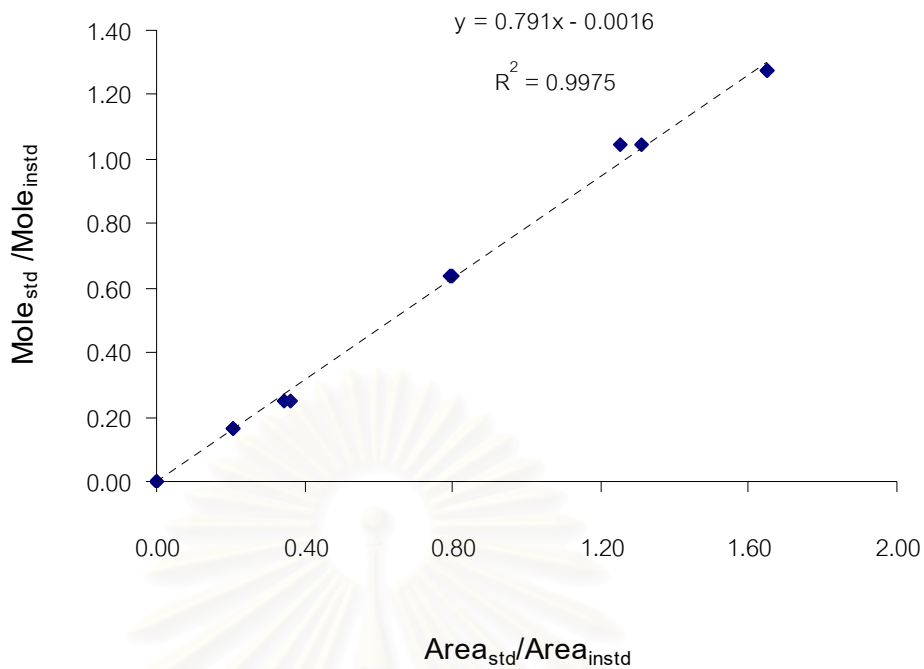
รูปที่ ค3 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลคาเพรต



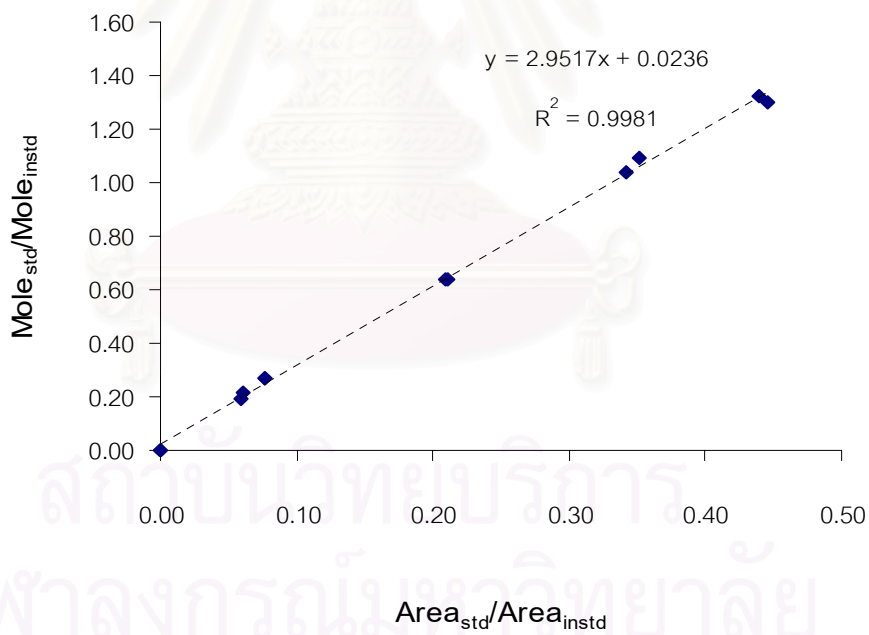
รูปที่ ค4 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลลอคเรต



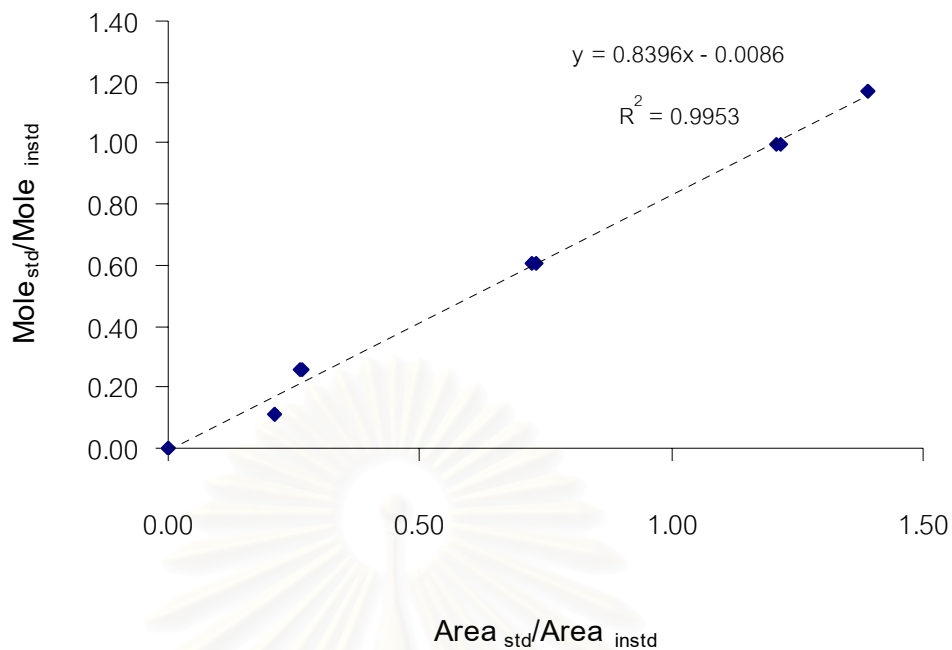
รูปที่ ค5 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลไมริสเตต



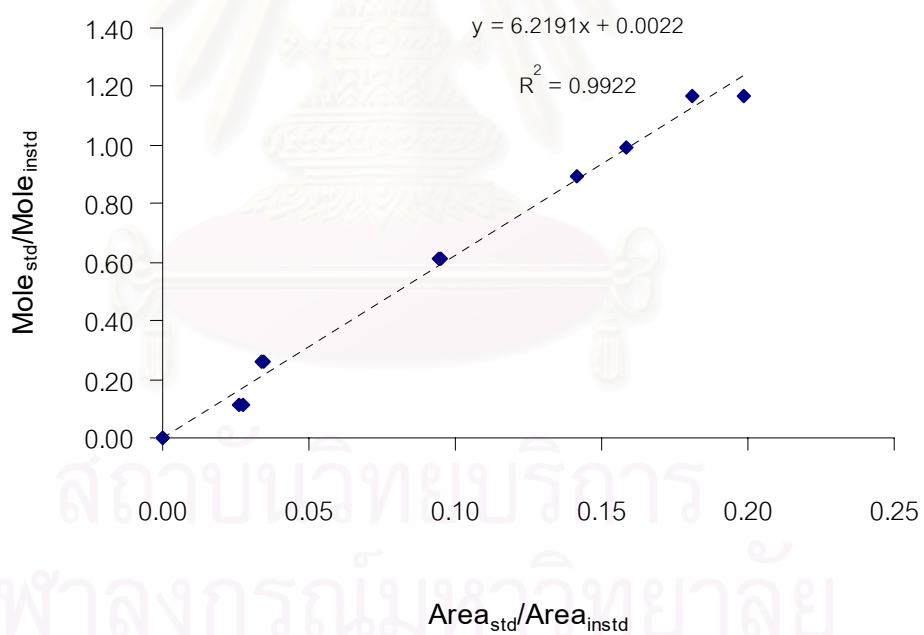
รูปที่ ค6 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลปาล์มิเตต



รูปที่ ค7 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลสเตียเรต



รูปที่ ค8 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลโอเลเอต



รูปที่ ค9 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลลิโนเลเอต



## ภาคผนวก ง

## การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

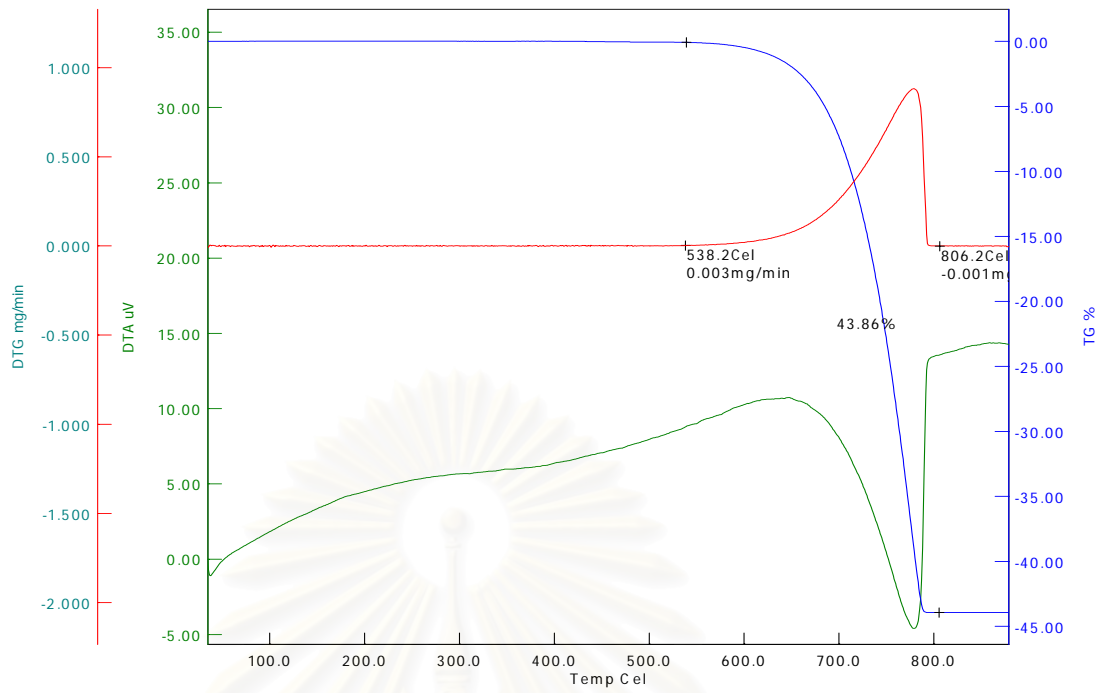
## การวิเคราะห์อุณหภูมิการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการวิเคราะห์หาอุณหภูมิการสลายตัวในการทดลอง ได้แก่ CaO ZnO และ CaO-ZnO ที่อยู่ในรูปของเกลือคาร์บอเนตที่มีอัตราส่วน Ca/Zn ต่างๆ กัน แสดงดังรูปที่ ง1- ง5 ด้วยเครื่องเทอร์โมแกรวิเมตริก/ดิฟเฟอเรนเชียลเทอร์มอลอนาลิซิส (Thermogravimetric/differential thermal analysis : TG/DTA) โดยภาวะในการวิเคราะห์สำหรับการหาอุณหภูมิการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตาราง ง1

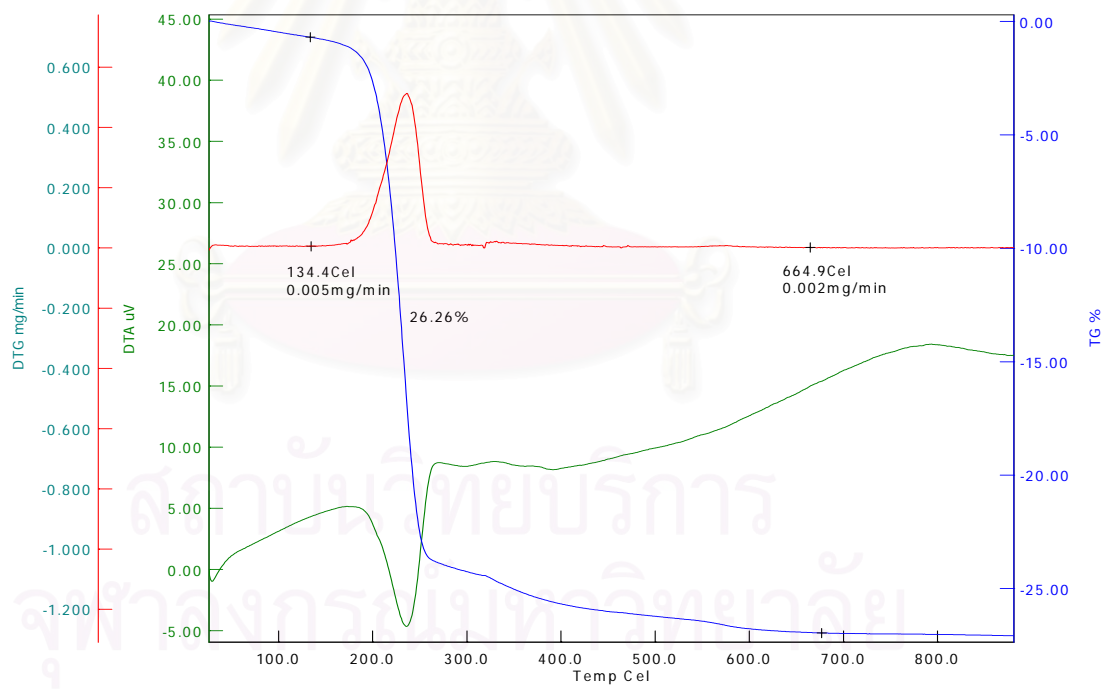
## ตารางที่ ง1 ภาวะในการวิเคราะห์หาอุณหภูมิการสลายตัวของตัวเร่งปฏิกิริยา

ภาวะ	ค่า
Carrier gas (air) flow rate	50 mL/min
Start temperature	40 °C
Limit temperature	900 °C
Heating rate	20 °C/min
Hold time	5 min

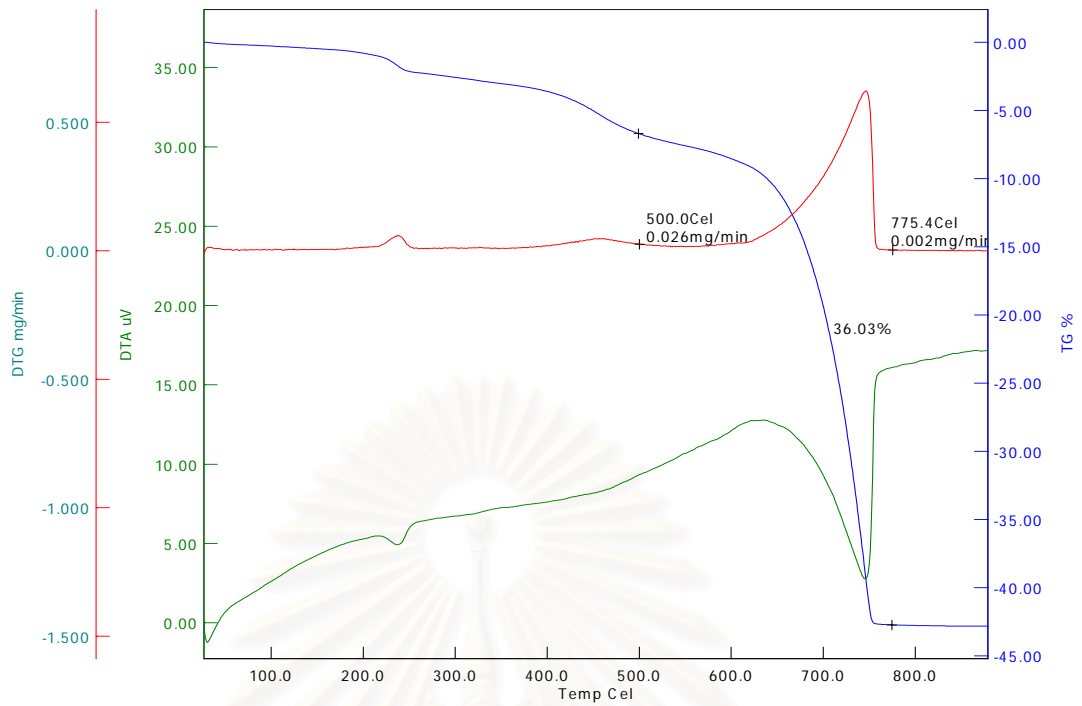
สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



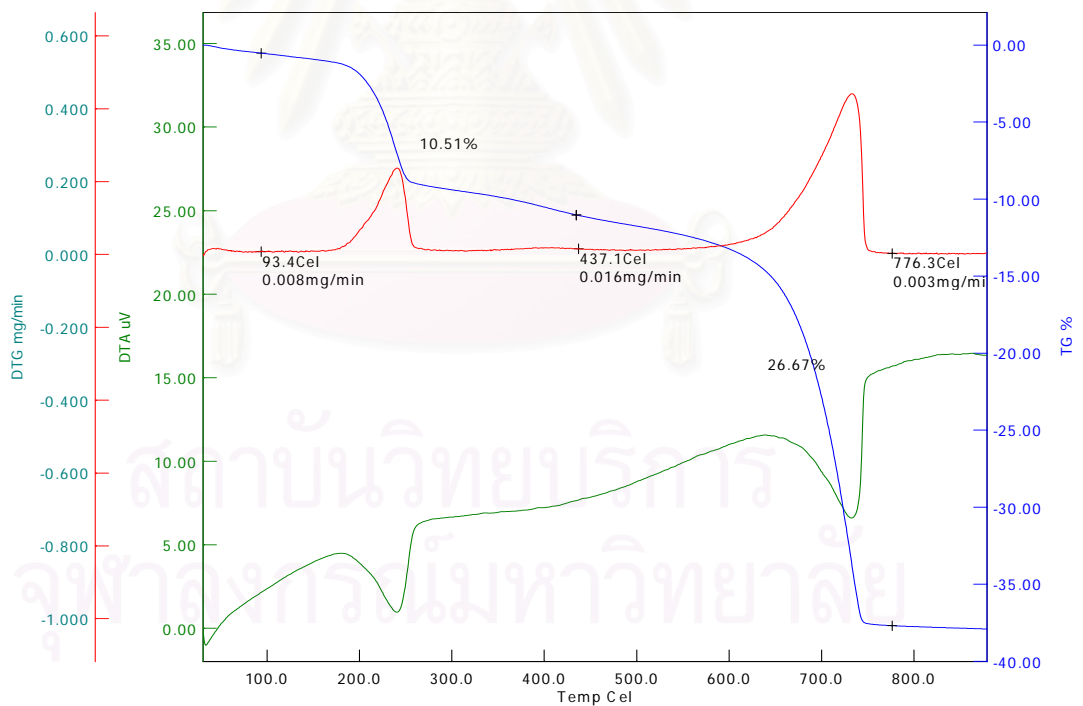
รูปที่ ง1 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ CaO



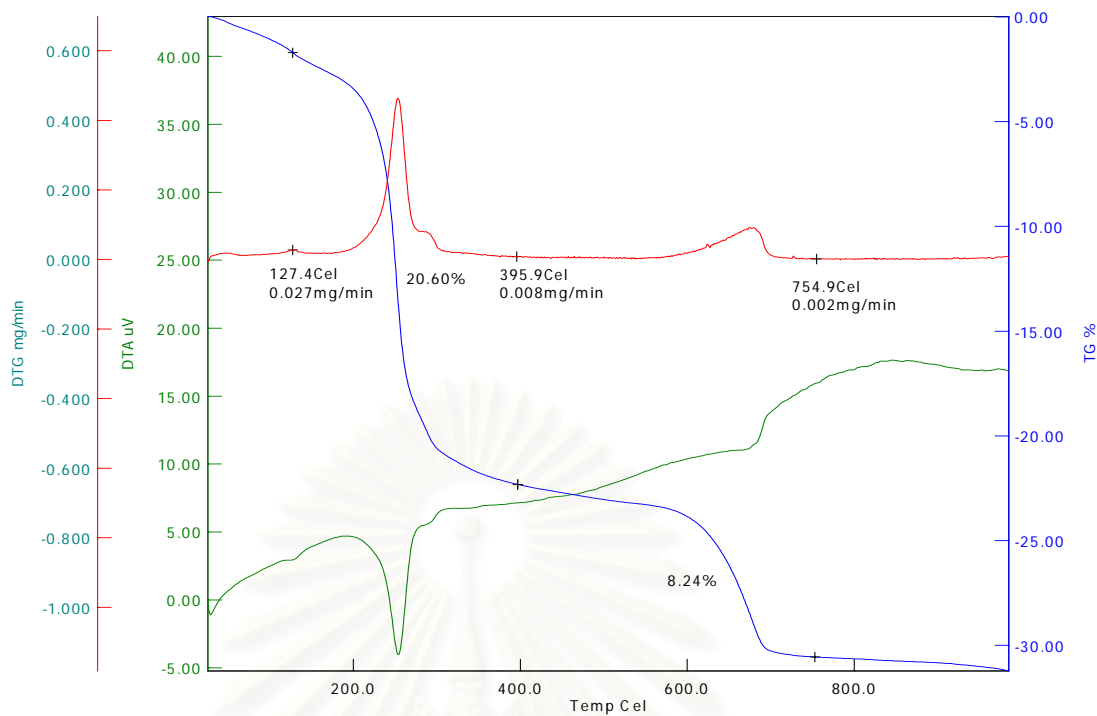
รูปที่ ง2 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ ZnO



รูปที่ 3 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 4



รูปที่ 4 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 1.5



รูปที่ ๓5 กราฟแสดงอุณหภูมิการสลายตัวของ CaO-ZnO ที่มีอัตราส่วน Ca/Zn เป็น 0.25

สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาวปรางค์สินันท์ ไทรัตน์ เกิดเมื่อวันที่ 24 กุมภาพันธ์ พ.ศ. 2525 ที่จังหวัด นครศรีธรรมราช สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิทยาศาสตร์ทั่วไป คณะ ศิลปศาสตร์และวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ปีการศึกษา 2547 และเข้าศึกษาต่อใน หลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์ มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2548



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย