

การทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์โดยใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกถั่วแมคคาเดเมีย  
Purification of biodiesel using activated carbon from macadamia nut shell



โดย

นายวรพงศ์ เทียนไชย  
นางสาวธิดารัตน์ โลหะไพบุลย์กุล

ภาควิชาเคมี

คณะวิทยาศาสตร์

รายงานนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตร

ปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2556

เรื่อง การทำใบโอดีเซลให้บริสุทธิ์โดยใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกถั่วแมคคาเดเมียร์

โดย นางสาวธิดารัตน์ โลหะไพบูลย์กุล  
นายวรพงศ์ เทียนไชย

ได้รับอนุมัติให้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษา  
ตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

คณะกรรมการสอบโครงการ



..... ประธานกรรมการ  
(ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. ปรีชา เลิศปรัชญา)

..... อาจารย์ที่ปรึกษา  
(รองศาสตราจารย์ ดร. สมใจ เพ็งปรีชา)

..... กรรมการ  
(รองศาสตราจารย์ ดร. นงนุช เหมืองสิน)

รายงานฉบับนี้ได้รับความเห็นชอบและอนุมัติโดย หัวหน้าภาควิชาเคมี

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย  
.....  
(รองศาสตราจารย์ ดร. วุฒิชัย พาราสุข)

หัวหน้าภาควิชาเคมี

วันที่ เดือน มีนาคม พ.ศ. 2557



Title Purification of biodiesel using activated carbon from macadamia nut shell

Student names Miss Thidarat Lohapaiboonkul ID 5333087823

Mr. Worapong Teanchai ID 5333115723

Advisor Assoc. Prof. Somjai Pengprecha, Ph.D.

Department of Chemistry, Faculty of science, Chulalongkorn University, Academic year 2013

### Abstract

This research aims to study the purification of biodiesel by absorption with activated carbon derived from macadamia shell. Biodiesel synthesizes from palm oil transesterificated with methanol at 1:12 by mol and NaOH as catalyst. After the reaction, biodiesel must be purified. Generally, water purification was used in this process but it produced a lot of waste water as consequence. Then absorbent has increasingly been used due to eliminate waste water problem. This research choose to study the activated carbon derived from macadamia shell at 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 7%, 8% and 10% by weight based on the weight of biodiesel. The absorbing times are 5, 10, 15 and 20 min. Also compare the potential in purification between activated carbon derived from untreated macadamia carbon, macadamia carbon treated with phosphoric acid and macadamia carbon treated with KOH. Finally, to study the trend in decreasing of glycerin in biodiesel produced from palm oil. The result shows that 10% by weight of activated carbon and 20 minutes of adsorption time had the best outcome. The result showed that the most optimum condition for purification is the untreated macadamia carbon. As time passes variable glycerin tends to decline in value continuously and it be stable at 8 days

Keyword : Biodiesel, Transesterification reaction, Activated carbon, Macadamia, Adsorbent

## กิตติกรรมประกาศ

โครงการการเรียนการสอนเพื่อเสริมประสบการณ์ฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงได้ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายฝ่าย  
นิสิตผู้ทำโครงการ จึงขอขอบพระคุณทุกๆ ท่านไว้ ณ ที่นี้ด้วย

ขอขอบพระคุณ รองศาสตราจารย์ ดร. สมใจ เพ็งปรีชา อาจารย์ที่ปรึกษาโครงการที่ได้ให้ความรู้ แนวคิด  
แนะนำ แก้ไขข้อผิดพลาด และดำเนินการช่วยเหลือในด้านต่างๆ มาโดยตลอด จนโครงการสำเร็จลุล่วงด้วยดี

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ปรีชา เลิศปรัญญา และ รองศาสตราจารย์ ดร. นงนุช เหมือนสิน ที่ได้สละ  
เวลาอันมีค่าเพื่อเป็นกรรมการตรวจสอบโครงการครั้งนี้และให้ความรู้ คำแนะนำในการทำโครงการครั้งนี้

ขอขอบพระคุณ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. เพ็ญฟ้า อุ๋นอบ ที่ให้ความอนุเคราะห์เครื่องเผา และศาสตราจารย์ดร.  
ธราพงษ์ วิทิตสานต์ ที่อนุเคราะห์เครื่องบด ในการทำโครงการครั้งนี้



ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อ (ภาษาไทย)

บทคัดย่อ (ภาษาอังกฤษ)

กิตติกรรมประกาศ

### บทที่ 1 บทนำ

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

### บทที่ 2 ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

การสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

การทำไบเอีเซลให้บริสุทธิ์

การดูดซับ

ตัวดูดซับเชิงพาณิชย์

ถ่านกัมมันต์

งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### บทที่ 3 ขั้นตอนและวิธีดำเนินงานวิจัย

สารเคมีและเครื่องมือ

วิธีดำเนินงานวิจัย

### บทที่ 4 ผลการทดลองและอภิปราย

การศึกษาปริมาณของกลีเซอรินเมื่อเทียบกับเวลา

การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาและกลีเซอริน

การศึกษาผลของการทดสอบเปรียบเทียบตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ที่ทำให้น้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจาก

น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

### บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

ภาคผนวก

บรรณานุกรม

1

1

2

3

3

9

11

12

14

16

23

26

26

28

32

32

32

35

37

38

40



## สารบัญรูปภาพ

รูปที่	หน้า
2.1 สมการทั่วไปของปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน	4
2.2 สมการทั่วไปของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์	4
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส	5
2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด	6
2.5 สมการเคมีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	6
2.6 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	7
2.7 ปฏิกิริยาระหว่างสารพวกแอลคาลีนกับกรดไขมันอิสระทำให้เกิดสบู่	10
2.8 แสดงปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับน้ำทำให้มีกรดไขมันอิสระ	11
2.9 แสดงโครงสร้างของเซลล์โลสเมื่อถูกเผาแบบไพโรไลซิส	17
2.10 ขั้นตอนการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีทางกายภาพ	19
2.11 วิธีการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีเคมี	20
2.12 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของลิกนินเมื่อใช้ $ZnCl_2$ เป็นตัวกระตุ้น	21
4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกลีเซอรินกับเวลา	32
4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตัวเร่งที่ดูดซับได้และปริมาณถ่านกัมมันต์ที่ใช้	33
4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการดูดซับตัวเร่งและปริมาณถ่านกัมมันต์ที่ใช้	33
4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกลีเซอรินที่ดูดซับได้และปริมาณถ่านกัมมันต์ที่ใช้	34
4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกลีเซอรินที่ลดลงและเวลาที่ใช้ในการดูดซับ	34
4.5 แผนภูมิความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการดูดซับกลีเซอรินและปริมาณถ่านกัมมันต์ที่ใช้	35
4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกลีเซอรินที่ลดลงและเวลาที่ใช้ในการดูดซับ	35
4.7 รูปแผนภูมิความสัมพันธ์ปริมาณของกลีเซอรินที่ดูดซับ	36

## สารบัญรูปภาพ

ตารางที่

หน้า

2.1 แสดงการเปรียบเทียบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลระหว่างใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้  
เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

8



ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



## บทที่ 1

### บทนำ

จากที่ทราบกันว่าในปัจจุบันน้ำมันไบโอดีเซลได้เป็นที่รู้จักกันอย่างแพร่หลายเนื่องมาจากวิกฤตการณ์น้ำมันเชื้อเพลิงที่ส่งผลทำให้ทั่วโลกตื่นตัวในการจัดหาแหล่งพลังงานทางเลือกเพื่อทดแทนน้ำมันปิโตรเลียมที่ลดลงในทุกๆ ปีและในปัจจุบันการผลิตไบโอดีเซลมีอัตราการผลิตที่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว เนื่องมาจากว่ามีผลที่ติดต่อดังกล่าวสามารถย่อยสลายได้และไม่เป็นพิษ แต่อย่างไรก็ตามไบโอดีเซลที่ได้จากกระบวนการผลิตนี้จะมีการปนเปื้อนของสารต่างๆออกมา กับไบโอดีเซล อาทิ กลีเซอรอล เมทานอล สบู่ และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ตกค้าง ทำให้ประสิทธิภาพไบโอดีเซลที่ได้มีคุณภาพไม่ดีเท่าที่ควร ดังนั้นไบโอดีเซลที่จะนำมาใช้ต้องผ่านกระบวนการที่ทำให้บริสุทธิ์เสียก่อน ซึ่งกระบวนการทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์สามารถทำได้หลายวิธีแบ่งออกเป็น 2 ประเภทคือ การล้างแบบเปียก โดยจะใช้น้ำในการล้างน้ำมันไบโอดีเซล และอีกวิธีหนึ่งคือการล้างแบบแห้งจะใช้ตัวดูดซับในการล้างน้ำมันไบโอดีเซล โดยใช้ถ่านกัมมันต์ เบนโทไนต์ และซิลิกาเจลเป็นตัวดูดซับ ซึ่งถ่านกัมมันต์ (Activated Carbon) เป็นวัสดุที่มีความสามารถในการดูดซับและมีการนำไปประยุกต์ใช้กับงานต่างๆ วัสดุดูดซับที่นำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์นั้นจะต้องมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ โดยวัสดุดูดซับนั้นอาจเกิดขึ้นโดยธรรมชาติหรือได้จากการสังเคราะห์ขึ้น สำหรับวัสดุดูดซับที่นำมาผลิตถ่านกัมมันต์ควรมีสสมบัติดังต่อไปนี้ ต้องมีปริมาณสารระเหยต่ำ มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในปริมาณสูง มีราคาถูก หาได้ง่าย และมีสมบัติคงที่

เปลือกถั่วแมคคาเดเมียเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น โรงงานถั่วแมคคาเดเมียรอบเกลือ และโรงงานช็อกโกแลตแมคคาเดเมียซึ่งโรงงานเหล่านี้มีเปลือกถั่วแมคคาเดเมียที่เหลือทิ้งในปริมาณมากทุกๆ ปี จึงได้คิดหาวิธีการที่จะนำเปลือกถั่วแมคคาเดเมียจากของเหลือทิ้ง ซึ่งมีราคาถูก มาแปรรูปให้เป็นตัวดูดซับแบบถ่านกัมมันต์โดยใช้ถ่านกัมมันต์ที่ผลิตเปลือกถั่วแมคคาเดเมียเป็นตัวดูดซับแทนการใช้ถ่านกัมมันต์ เพื่อเป็นการลดน้ำเสียจากขั้นตอนการทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ ทำให้มีมูลค่าที่เพิ่มสูงขึ้นอีกทั้งยังช่วยลดปริมาณขยะ เพิ่มรายได้ให้เกษตรกร และสร้างรายได้ให้กับประเทศ

#### 1.1 วัตถุประสงค์ของโครงการ

1. ผลิตถ่านกัมมันต์จากเปลือกถั่วแมคคาเดเมียที่มีประสิทธิภาพในการดูดซับ เพื่อทำไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มให้มีความบริสุทธิ์
2. ทดสอบประสิทธิภาพในการล้างน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มของถ่านกัมมันต์จากเปลือกถั่วแมคคาเดเมีย
3. ศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมในการใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกถั่วแมคคาเดเมียในการล้างน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์ม ได้แก่ ปริมาณ และเวลา

4. เปรียบเทียบประสิทธิภาพในการล้างน้ำมันไบโอดีเซลผลิตจากน้ำมันปาล์มของถ่านกัมมันต์จากเปลือกถั่วแมคคาเดเมียที่ไม่ถูกกระตุ้น, ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกและที่ถูกกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์
5. ศึกษาแนวโน้มการลดลงของกลีเซอรินในน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์ม

## 1.2 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถผลิตถ่านกัมมันต์จากเปลือกถั่วแมคคาเดเมียได้
2. ได้สภาวะที่เหมาะสมในการใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกถั่วแมคคาเดเมียในการล้างน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์ม
3. ได้สภาวะที่เหมาะสมในการเลือกใช้ตัวกระตุ้นถ่านกัมมันต์ที่เหมาะสมจากเปลือกถั่วแมคคาเดเมียเพื่อใช้ในการทำให้น้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์
4. ได้รู้ถึงแนวโน้มในการลดลงของกลีเซอรินในน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์ม



ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 2

### ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

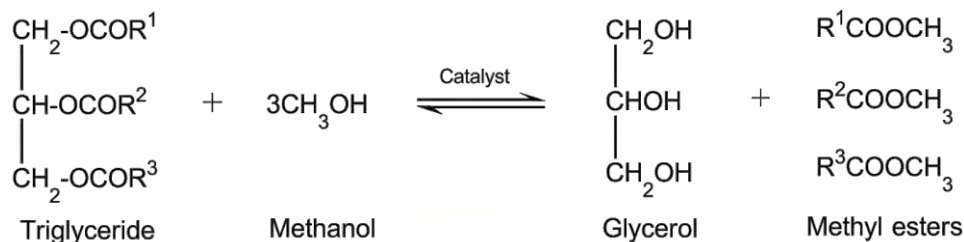
น้ำมันไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงดีเซลที่ผลิตจากแหล่งทรัพยากรหมุนเวียน เช่น น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ หรือสาหร่าย น้ำมันไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงดีเซลทางเลือก นอกเหนือจากดีเซลที่ผลิตจากปิโตรเลียม โดยมีสมบัติการเผาไหม้ เหมือนกับดีเซลจากปิโตรเลียมมาก และสามารถใช้ทดแทนกันได้ โดยทั่วไปแล้วสามารถเปรียบเทียบคุณสมบัติของน้ำมันไบโอดีเซลได้

1. น้ำมันไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสะอาดไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ ทำให้ไอเสียที่ปล่อยออกจากเครื่องยนต์ไม่ก่อให้เกิดภาวะฝนกรด เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันดีเซลที่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ เมื่อถูกเผาไหม้แล้วกำมะถันจะเปลี่ยนรูปเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และกรดซัลฟิวริกหรือกรดกำมะถันตามลำดับ จึงเป็นมลพิษทางอากาศ เมื่อฝนตกจะชะล้างมลพิษเหล่านี้เกิดเป็นฝนกรดได้
2. น้ำมันไบโอดีเซลไม่มีออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างโมเลกุล และมีองค์ประกอบของสารอะโรมาติกถึงร้อยละ 20-40 ขณะที่ไบโอดีเซลไม่มีสารประกอบประเภทอะโรมาติกที่ออกซิเจนอยู่ในโครงสร้างโมเลกุลถึงร้อยละ 10-12 ทำให้เมื่อใช้น้ำมันไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงไอเสียที่เกิดขึ้นมีปริมาณฝุ่นละอองขนาดเล็กและมีควันดำต่ำกว่าการใช้น้ำมันไบโอดีเซล
3. น้ำมันไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟสูงกว่าน้ำมันดีเซลจึงมีค่าการจุดระเบิดในเครื่องยนต์สูงกว่าน้ำมันดีเซล
4. น้ำมันดีเซลไม่มีพันธะคูในโครงสร้างโมเลกุล ขณะที่ไบโอดีเซลพันธะคูในน้ำมันพืชซึ่งมีปริมาณแตกต่างกันตามชนิดของน้ำมันพืช ทำให้น้ำมันไบโอดีเซลไม่เสถียร เกิดออกซิเดชันได้เร็วกว่าน้ำมันดีเซลและมีระยะเวลาเก็บรักษาหลังการผลิตสั้นกว่าน้ำมันดีเซล
5. น้ำมันไบโอดีเซลมีคุณสมบัติในการหล่อลื่นเครื่องยนต์ดีกว่าน้ำมันดีเซลทำให้ช่วยลดการสึกหรอของเครื่องยนต์ได้ดี น้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันพืชต่างชนิดกันจะมีคุณสมบัติแตกต่างกัน ทั้งนี้เนื่องจากน้ำมันพืชเป็นองค์ประกอบไตรกลีเซอไรด์ที่มีกรดไขมันอยู่ในโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ถึงร้อยละ 94-96% ของน้ำหนักโมเลกุล ทำให้สมบัติของน้ำมันมีสมบัติทั้งกายภาพและทางเคมีเป็นไปตามกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ ดังนั้นเมื่อนำน้ำมันพืชชนิดนั้นๆ มาเป็นวัตถุดิบในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล น้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตได้จะมีสมบัติตามกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบนั้นๆ ด้วย

#### 1) การสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลด้วยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันหรือแอลกอฮอล์ไลซิส(alcoholysis) เป็นปฏิกิริยาเปลี่ยนโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ เป็นเอสเทอร์ชนิดใหม่หรือโมโนแอลคิลเอสเทอร์(mono-alkylester) และกลีเซอรอล โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็กในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเค

ชั้นสามารถเกิดได้ที่มีความดันบรรยากาศตั้งแต่อุณหภูมิตั้งแต่จุดเดือดของแอลกอฮอล์ (ประมาณ 65 องศาเซลเซียส) ดังสมการ



รูปภาพที่ 2.1 สมการทั่วไปของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาที่นิยมใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมทั่วไป ซึ่งปฏิกิริยานี้จำเป็นที่จะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเป็นการเพิ่มผลผลิตและอัตราการเกิดปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะแบ่งออกเป็น 3 ประเภท

1. **ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ (Homogeneous catalysis)** เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาค (Phase) เหมือนกับสารที่เข้าทำปฏิกิริยา เช่น ปฏิกิริยาในวัฏภาคของเหลว ตัวเร่งปฏิกิริยาต้องอยู่ในวัฏภาคของเหลวด้วยเช่นกันการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแบ่งออกได้เป็น 3 วิธี ดังนี้

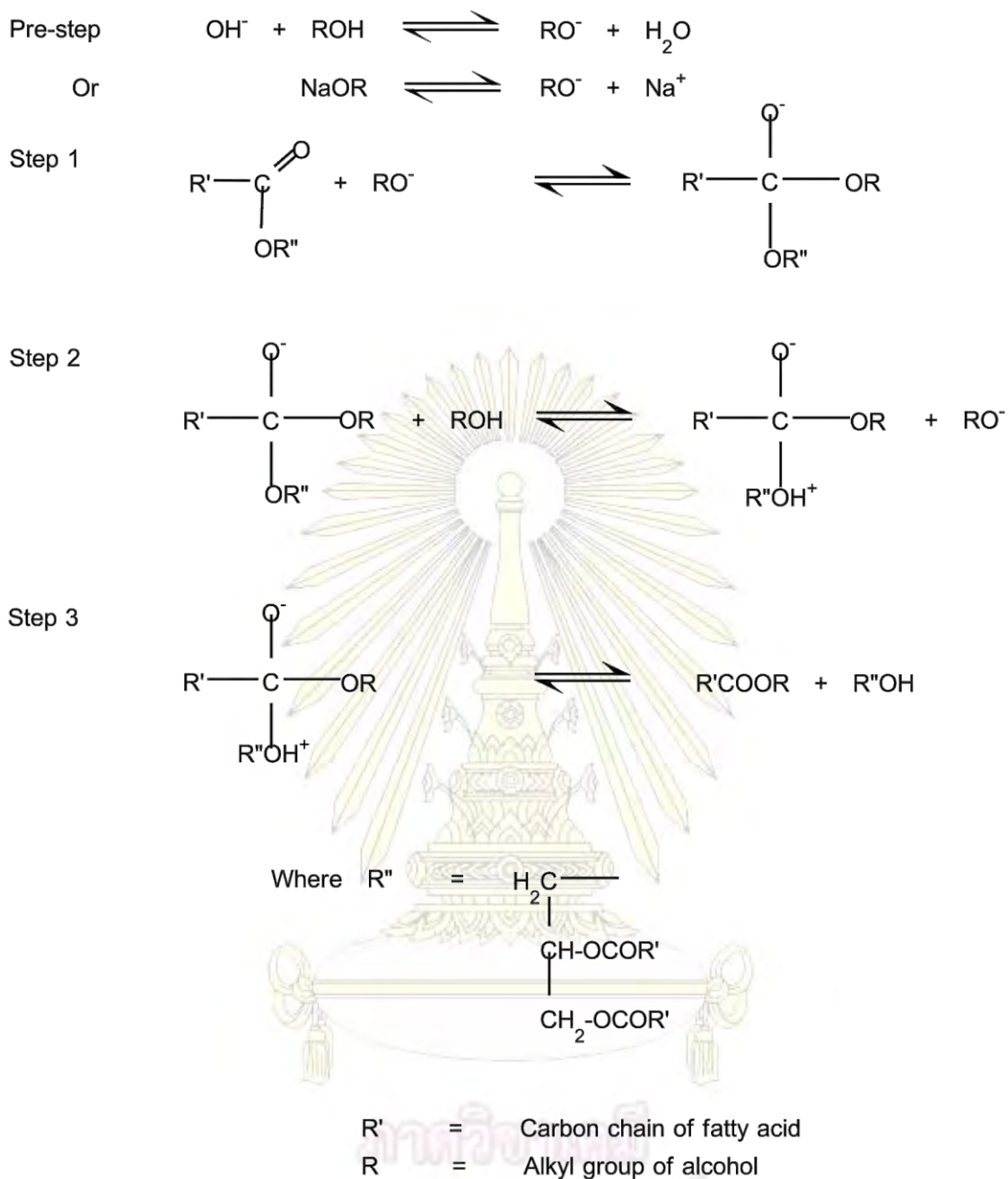
#### 1.1 วิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์จะทำให้เกิดแอลคิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและกลีเซอรอล โดยชั้นของกลีเซอรอลจะแยกชั้นอยู่ที่บริเวณด้านล่าง กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันจะเกิด โมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์เป็นสารมัธยันต์ (Intermediate) ดังเช่นรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 สมการทั่วไปของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันสามารถผันกลับได้ ดังนั้นการใช้แอลกอฮอล์ในปริมาณที่มากกว่าหนึ่งสมมูลจะทำให้ปฏิกิริยาผันไปด้านหน้าทำให้เกิดเอสเทอร์ กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันเริ่มจากชั้นแรกแอลคอกไซด์ไอออนจะเข้าชนที่ตำแหน่งคาร์บอนิลคาร์บอนของโมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ ซึ่งทำให้เกิดสารมัธยันต์ลักษณะเตตระฮีดรอลชั้นที่สองเกิดปฏิกิริยาระหว่างสารมัธยันต์กับแอลกอฮอล์ทำให้เกิดแอลคอกไซด์ไอออนและขั้นสุดท้ายเกิดการเรียงตัวใหม่ของสารมัธยันต์ เกิดเป็นเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์แสดงในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส

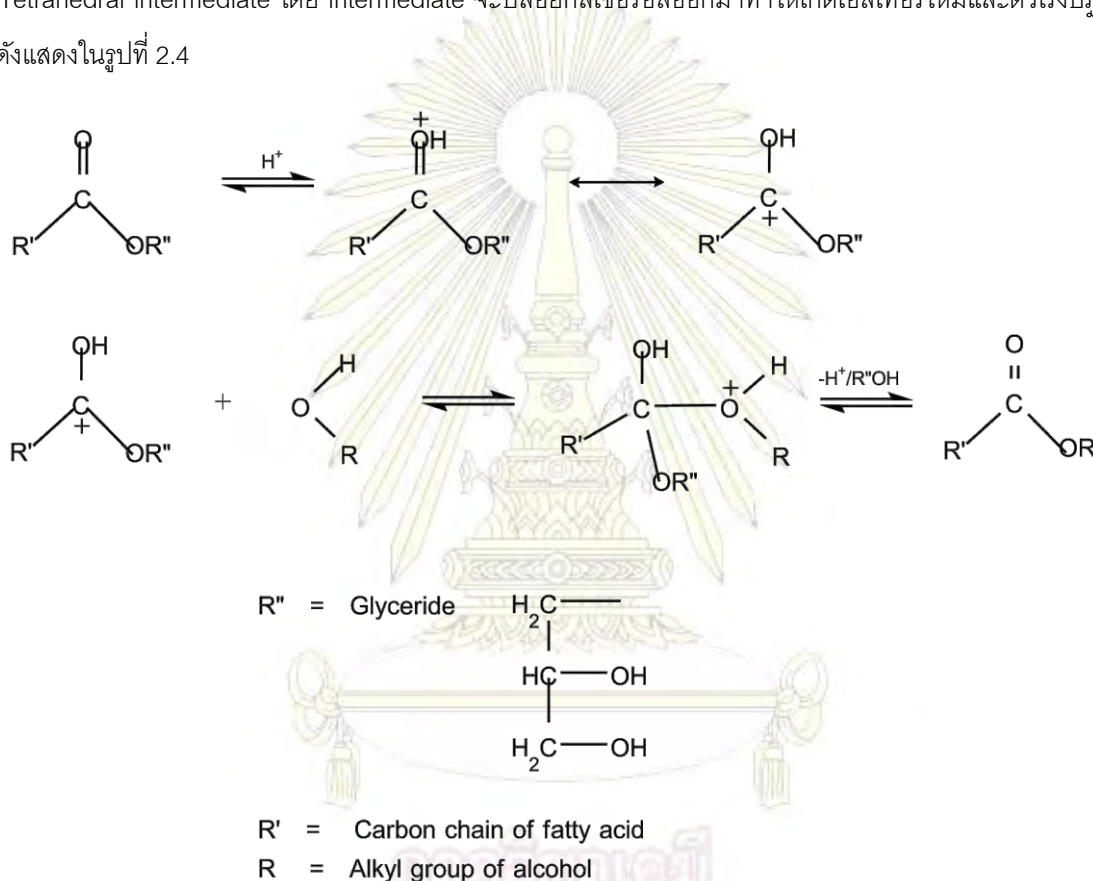
การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเมทานอลมีข้อดีคือ เป็นกระบวนการที่มีการลงทุนไม่สูงมากนัก เนื่องจากเป็นกระบวนการที่ใช้อุณหภูมิต่ำและความดันบรรยากาศต่ำกว่า 2 บรรยากาศ ได้ผลผลิตของปฏิกิริยาสูงถึง 98% แต่กระบวนการนี้ไม่เหมาะสมกับวัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูงเนื่องจากจะสามารถเกิดสบู่และส่งผลให้ได้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ (yield) ลดลง การใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะทำให้น้ำหนักสีเซอร์อลที่เหลืออกกลับมาใช้ใหม่ได้ยาก และต้องจำกัดตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ น้ำเสียที่มีเบสจะต้องผ่านการบำบัดก่อนปล่อยทิ้ง



## 1.2 วิธีการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ด้วยกรด Brownsted เช่น กรดซัลโฟนิก กรดซัลฟิวริก การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ให้ร้อยละผลิตภัณฑ์ค่อนข้างสูง แต่เกิดปฏิกิริยาข้างมาก โดยต้องทำในสภาวะที่มีอุณหภูมิมากกว่า 100 องศาเซลเซียส และใช้เวลามากกว่า 3 ชั่วโมง เพื่อให้ปฏิกิริยาเกิดอย่างสมบูรณ์

กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรด Brownsted เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เริ่มจากโปรตอนไปโปรโตเนตที่หมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์ทำให้เกิดคาร์โบแคตไอออน หลังจากนั้นจะเกิดการชนด้วยนิวคลีโอไฟล์ของแอลกอฮอล์เกิด Tetrahedral intermediate โดย intermediate จะปล่อยกลีเซอรอลออกมาทำให้เกิดเอสเทอร์ใหม่และตัวเร่งปฏิกิริยาใหม่ดังแสดงในรูปที่ 2.4

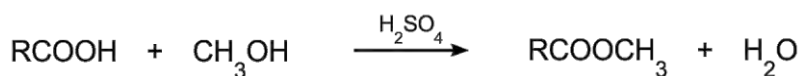


รูปที่ 2.4 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรด

## 1.3 วิธี Two-steps process

เป็นวิธีที่ใช้ผลิตเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง โดยจะประกอบด้วย 2 ขั้นตอนคือ

ขั้นตอนที่ 1 เป็นขั้นตอนการเกิด Esterify ของกรดไขมันอิสระกับเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) แสดงดังสมการเคมีรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 สมการเคมีของปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



เมื่อสิ้นสุดปฏิกิริยา น้ำและตัวเร่งปฏิกิริยาจะแยกชั้นจากเมทิลเอสเทอร์และน้ำมัน (ไตรกลีเซอไรด์ที่เหลือ) หลังจากนั้นจึงเข้าสู่ขั้นตอนที่ 2

ขั้นตอนที่ 2 จะเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่เหลือกับเมทานอลโดยมีเบส (KOH) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ดังรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

## 2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์ (Heterogeneous Catalysis)

เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีวัฏภาคแตกต่างกับสารที่เข้าทำปฏิกิริยา โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้มักเป็นของแข็งโดยที่ปฏิกิริยาจะเกิดบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา ในกระบวนการเอสเทอร์ฟิเคชัน กรดซัลฟิวริกจะเป็นที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมทางเคมีอย่างกว้างขวางซึ่งผลิตภัณฑ์ข้างเคียงของกระบวนการการเกิดปฏิกิริยาทางเคมีที่ได้จะต้องมีการแยกออกจากผลิตภัณฑ์สุดท้าย เพื่อไม่ก่อให้เกิดของเสียต่อสิ่งแวดล้อม การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธ์นั้นไม่ได้ยุ่งยากในการกำจัดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลืออยู่ เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาอยู่ต่างวัฏภาคกัน และสามารถที่จะนำกลับมาใช้ใหม่ได้เพื่อลดต้นทุนและของเสียที่เกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชัน และตัวเร่งแบบวิวิธพันธ์มักจำเป็นต้องอาศัยสภาวะในการทำปฏิกิริยาที่รุนแรงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ภายใต้สภาวะความดันสูงและอุณหภูมิสูง โดยผลจากการเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดซัลฟิวริกและเมทานอล พบว่าสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เปอร์เซ็นต์ผลผลิตสูงสุดมากกว่า 95%

## 3. ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเอนไซม์ไลเปส

โดย Extracellular และ Intracellular lipases สามารถนำมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ที่มีประสิทธิภาพได้ทั้งในระบบ aqueous และ non-aqueous ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 แสดงการเปรียบเทียบกระบวนการผลิตไบโอดีเซลระหว่างใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

	กระบวนการผลิตโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา	กระบวนการผลิตโดยใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
อุณหภูมิของปฏิกิริยา	60 – 70 °C	30 – 40 °C
กรดไขมันอิสระในวัตถุดิบ	ผลิตภัณฑ์สูง	เมทิลเอสเทอร์
น้ำในวัตถุดิบ	รบกวนปฏิกิริยา	ไม่มีผลต่อปฏิกิริยา
%yield ของเมทิลเอสเทอร์	ปกติ	มากกว่า
ปริมาณกลีเซอรอลที่สามารถนำกลับมาได้	ยาก	ง่าย
กระบวนการทำเมทิลเอสเทอร์ให้บริสุทธิ์	ล้างหลายๆ ครั้ง	ไม่ต้องล้าง
ค่าใช้จ่ายในการผลิตของตัวเร่งปฏิกิริยา	ถูก	แพง

เห็นได้ว่าปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เอนไซม์ไลเปสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่สามารถแก้ไขปัญหาที่กล่าวมาในข้างต้นได้ และนอกจากนี้ยังสามารถกล่าวได้อีกว่ากลีเซอรอลซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียงสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย โดยไม่ต้องใช้กระบวนการที่ซับซ้อนและกรดไขมันอิสระซึ่งมีอยู่ในน้ำมันของเสียและไขมันสามารถเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้ทั้งหมด แต่ในทางกลับกันกระบวนการผลิตเมทิลเอสเทอร์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นเอนไซม์ไลเปสจะมีค่าใช้จ่ายสูงกว่าใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังสามารถผลิตแบบที่ไม่ต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาก็ได้ เรียกว่าวิธี Supercritical Fluids โดย Saka และ Kusdiana ได้ศึกษากระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ Supercritical Methanol ทำได้โดยการให้ความร้อนกับน้ำมันเมล็ดเรพที่ 350 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 240 วินาที จะทำให้น้ำมันเมล็ดเรพเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ ซึ่งเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตได้จะเหมือนกับเมทิลเอสเทอร์ที่ผลิตโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบสทุกประการ และเปอร์เซ็นต์ผลิตภัณฑ์ของวิธี Supercritical Methanol ที่ได้ยิ่งมากกว่าอีกด้วย และจากการวิเคราะห์จลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันใน Supercritical Methanol แสดงให้เห็นว่าอัตราการเปลี่ยนแปลงจากน้ำมันเมล็ดเรพไปเป็นเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัดในสภาวะ Supercritical โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่อุณหภูมิ 350 องศาเซลเซียส และอัตราส่วนโมลของเมทานอลต่อ น้ำมันเมล็ดเรพเป็น 42 ต่อ 1 จะเป็นสภาวะที่ดีที่สุด และไม่เพียงการเปลี่ยนแปลงจากน้ำมันไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ที่เพิ่มขึ้นเพียงอย่างเดียว แต่กรดไขมันอิสระในน้ำมันดิบยังสามารถเปลี่ยนไปเป็นเมทิลเอสเทอร์ได้อย่างมีประสิทธิภาพเช่นกัน เห็นได้จากปริมาณเปอร์เซ็นต์ของผลิตภัณฑ์ของเมทิลเอสเทอร์จากน้ำมันที่ใช้แล้วที่เพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด แต่อย่างไรก็ตามวิธี Supercritical Methanol ต้องใช้อุณหภูมิที่สูงถึง 350 องศาเซลเซียส ความดันที่ 45 เมกะปาสคาและปริมาณเมทานอลที่สูงมาก และการที่จะนำเอาวิธี Supercritical Methanol ไปใช้ในอุตสาหกรรมต้องศึกษาเกี่ยวกับกระบวนการเพิ่มมากขึ้น

ด้วย เช่น วิธีการผลิตอย่างต่อเนื่อง และวิธีการเพิ่มอัตราส่วนในการผลิต ดังนั้นการใช้ Supercritical Methanol จึงยังไม่มี การใช้กันอย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรม

## 2) ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน

### 1. อัตราส่วนระหว่างน้ำมันและแอลกอฮอล์ (Ratio of oil or fatty acids to alcohol)

อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์ต่อไตรกลีเซอไรด์เป็นปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการสังเคราะห์แอลคิลเอสเทอร์ ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันต้องการแอลกอฮอล์ 3 โมลต่อไตรกลีเซอไรด์ 1 โมล เพื่อให้ได้เอสเทอร์ของกรดไขมัน 3 โมล และกลีเซอรอล 1 โมล แต่อย่างไรก็ตามเพื่อให้ปฏิกิริยาเข้าสู่สมดุลจะต้องใช้แอลกอฮอล์ที่มากเกินไป เพื่อผลักดันให้ปฏิกิริยาเกิดไปข้างหน้าได้ดี และถ้าให้ผลิตภัณฑ์สูงควรใช้อัตราส่วนน้ำมันต่อแอลกอฮอล์เป็น 1:12 การที่ให้อัตราส่วนของแอลกอฮอล์สูงๆ ต่อน้ำมันที่ใช้ นั้น จะทำให้แอลกอฮอล์สามารถที่จะเข้าไปแทรกและแยกกลีเซอรินออก เนื่องจากแอลกอฮอล์นั้นจะช่วยเพิ่มความสามารถในการถูกละลายได้ เพราะถ้ายังมีกลีเซอรินที่ยังคงเหลืออยู่ในสารละลายจะส่งผลทำให้เกิดปฏิกิริยาย้อนกลับไปทางซ้ายได้ ซึ่งจะทำให้ผลผลิตเอสเทอร์ได้ลดลง แต่อัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์กับน้ำมันสูงๆ จะมีผลต่อการแยกชั้น เนื่องจากทำให้มีน้ำอยู่ในปริมาณมากจึงเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสและเกิดปฏิกิริยาสaponification ตามมาทำให้ได้เกลือของกรดไขมันหรือสบู่ ส่งผลให้ผลิตภัณฑ์เอสเทอร์ลดลงและเกิดการแยกชั้นยากขึ้นอีกด้วย

### 2. อุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการเกิดปฏิกิริยา (Reaction Temperatures)

อุณหภูมินั้นมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยจะช่วยให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างรุนแรง อย่างไรก็ตามควรใช้เวลาที่เพียงพอ ซึ่งจะทำให้เกิดปฏิกิริยาไปข้างหน้าได้อย่างสมบูรณ์ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิห้อง แต่โดยทั่วไปแล้วการเร่งปฏิกิริยาให้เกิดขึ้นได้เร็วนั้นจะต้องให้ความร้อน โดยจุดเดือดของแอลกอฮอล์จะอยู่ประมาณ 60 – 70 องศาเซลเซียส ภายใต้ความดันบรรยากาศ สำหรับสภาวะ Supercritical จะใช้อุณหภูมิที่สูงกว่า 240 องศาเซลเซียสและความดัน 9000 กิโลปาสคา โดยไม่ต้องใช้สารเร่งปฏิกิริยา

### 3. เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา (Reaction time)

เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยามีผลต่อการเพิ่มขึ้นของผลผลิต จากตัวอย่างของ Freedman และคณะ (1984) ซึ่งได้ศึกษาปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของถั่วลิสง เมล็ดฝ้าย เมล็ดทานตะวัน และน้ำมันถั่วเหลือง ในสภาวะที่ใช้เมทานอลต่อน้ำมัน 6:1 และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5% ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบว่าภายใน 1 นาทีได้ร้อยละการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลผลิตประมาณ 80% แต่หลังจากที่เพิ่มเวลาเป็น 1 ชั่วโมงพบว่าร้อยละการเปลี่ยนแปลงเป็นผลผลิตน้ำมันของทั้ง 4 ชนิด เพิ่มขึ้นเป็น 93 – 98%

### 4. การใช้ตัวทำละลายผสมที่เป็นสารประกอบอินทรีย์ (Use of organic co-solvent)

การพัฒนากระบวนการของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันนั้น ได้มีการทำการทดลองโดย Krisnangkura และ Simamaharnop (1992) สำหรับปฏิกิริยา Methanolysis และ Ethanolysis ของ fatty acid glyceride เช่น ในธรรมชาติได้พบมันและน้ำมันที่ได้จากพืชและสัตว์ โดยกระบวนการนี้ประกอบด้วย การละลายของน้ำมัน (Solubilizing oil) หรือการ

ละลายของไขมันในเมทานอลและเอทานอล โดยการเติมโทลูอีนซึ่งเป็นตัวทำละลายร่วม เป็นสารผสมหนึ่งเฟสที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้เร็วกว่าปกติโดยใช้เวลาน้อยกว่า 20 นาที ที่อุณหภูมิห้องและภายใต้ความดันบรรยากาศ จะต้องไม่มีการเขย่าตัวทำละลายร่วมนั้น ซึ่งจะไปเพิ่มอัตราเร็วของการเกิดปฏิกิริยา จะทำให้น้ำมันละลายในเมทานอล ดังนั้นการเพิ่มขึ้นของสารตั้งต้นจะทำให้สารประกอบเอสเทอร์ของกรดไขมัน (Alkyl fatty acid monoester) ลดลง กระบวนการนี้สามารถใช้ได้กับเชื้อเพลิงชีวภาพ และเหมาะสมกับเครื่องยนต์ที่เซลล์ที่สามารถใช้แทนกันได้อีกด้วย

### 5. ความบริสุทธิ์ของสารตั้งต้น (Purity of reactant)

ความบริสุทธิ์ของน้ำมันนั้นจะส่งผลต่อค่าร้อยละของการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์ภายใต้สภาวะเดียวกัน โดยหากใช้น้ำมันที่ปราศจากสิ่งสกปรกพบว่า จะทำให้ร้อยละของการเปลี่ยนแปลงไปเป็นผลิตภัณฑ์สูงถึง 94 – 97%

กรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) ในน้ำมันเริ่มต้นจะถูกตัวเร่งปฏิกิริยาเข้ามาแทรก ทำให้น้ำมันที่ได้ไม่ค่อยบริสุทธิ์ อย่างไรก็ตามถ้าทำในสภาวะที่อุณหภูมิและความดันสูงๆ ก็สามารถแก้ปัญหานี้ได้ ปฏิกิริยาที่เป็นสารพวกแอลคาไลน์จะทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระทำให้เกิดสบู่ ดังสมการเคมี รูปที่ 2.7 นี้



รูปที่ 2.7 ปฏิกิริยาระหว่างสารพวกแอลคาไลน์กับกรดไขมันอิสระทำให้เกิดสบู่

### 6. ชนิดและความเข้มข้นของตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst type and concentration)

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ ถูกแบ่งได้หลายชนิดเช่น สารประกอบแอลคาไลน์ กรด เอนไซม์หรือตัวเร่งปฏิกิริยารวมกัน โดยตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้จะเข้าไปมีส่วนร่วมในการเกิดปฏิกิริยา จะช่วยให้สารตั้งต้นเกิดการแปรสภาพเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้ง่ายกว่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยาอาจเข้าไปมีส่วนร่วมในการจัดเรียงโมเลกุลให้พร้อมที่จะเข้าทำปฏิกิริยาตลอดจนเหนี่ยวนำให้โมเลกุลของสารมัธยันต์ที่เกิดขึ้นระหว่างปฏิกิริยาเปลี่ยนโครงสร้างเป็นสารผลิตภัณฑ์ได้อย่างรวดเร็ว

สารประกอบแอลคาไลน์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ส่งผลมากที่สุดในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน เมื่อเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรด ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นพวกสารประกอบแอลคาไลน์ โดยทั่วไปจะใช้ที่ความเข้มข้นประมาณ 0.5 – 1.0% โดยน้ำหนัก ซึ่งจะได้ผลิตภัณฑ์ประมาณ 94 – 99% ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดนั้นโดยทั่วไปจะใช้กรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก และกรดไฮโดรคลอริก ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดนี้ได้นำไปใช้กับน้ำมันที่เป็นของเสีย จะเห็นได้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นพวกสารประกอบแอลคาไลน์และกรดนั้นจะเข้าไปแทรกในปฏิกิริยาทำให้เกิดการแยกชั้นของสารประกอบเอสเทอร์ของกรดไขมัน (fatty acid alkyl ester) และกลีเซอรอล

พบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นกรดนั้นจะใช้ความเข้มข้นที่มีค่าแตกต่างกัน 4 ค่า ได้แก่ 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.25 M HCl ใน 100% ของแอลกอฮอล์ ส่วนกรดซัลฟิวริกจะเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีที่สุดเมื่อมีความเข้มข้นประมาณ 1.5 – 2.25 M (Mohamad, 2002)



## 7. การมีอยู่ของน้ำ (Presence of water)

เป็นที่ทราบกันดีว่าน้ำมันจากพืชซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันควรที่จะไม่ให้มีน้ำอยู่ เพราะน้ำจะให้ผลด้านลบต่อปฏิกิริยา น้ำมันที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระอยู่มาก การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ จะไม่เลือกเข้าไปทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์และจะไม่เกิดแอลกอฮอล์ที่จะไปทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ แต่จะเข้าไปทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระและเกิด สaponification) เป็นเกลือของกรดไขมันหรือสบู่แทน และเมื่อมีน้ำอยู่มากจะทำให้การแยกชั้นของกลีเซอรินยากขึ้น ส่งผลทำให้ร้อยละของผลิตภัณฑ์ลดลง

อีกทั้งน้ำยังสามารถเข้าไปทำลายในตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ซึ่งจะทำให้ประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นปริมาณความจุของน้ำที่มีอยู่ในน้ำมันควรที่จะต่ำกว่า 0.6% หรือทางที่ไม่ควรมีน้ำผสมอยู่ (Ma et al, 1998)

ส่วนน้ำที่เกิดจากน้ำมัน ไขมันหรือที่เกิดระหว่างการเกิดปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน (Saponification) ซึ่งจะไปขัดขวางการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชัน โดยจะเกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (Hydrolysis) ซึ่งจะไปไฮโดรไรต์และทำให้เกิดกรดไขมันอิสระมากขึ้น ดังสมการ รูปที่ 2.8



รูปที่ 2.8 แสดงปฏิกิริยาระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับน้ำทำให้มีกรดไขมันอิสระ

## 3) การทำไบโอเซลให้บริสุทธิ์

หลังจากแยกไบโอดีเซลออกจากกลีเซอรินแล้ว จะมีตัวเร่งปฏิกิริยา น้ำ และแอลกอฮอล์ที่เหลืออยู่ในปฏิกิริยารวมทั้งกลีเซอรอลและสบู่ที่เกิดขึ้นระหว่างการทำปฏิกิริยา โดยปกติต้องผ่านการทำให้มีสภาพเป็นกลาง (Neutralization) ขึ้นแรกเอาแอลกอฮอล์ออกก่อนที่จะล้างด้วยน้ำกลั่น บางกรณีมีการเติมกรดลงไปไบโอดีเซล (Crude biodiesel) เพื่อจะทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือเป็นกลางและเป็นการกำจัดสบู่ออกไปด้วย เนื่องจากสบู่จะทำปฏิกิริยากับกรดได้น้ำที่ละลายเกลือและกรดไขมันอิสระ ดังนั้นจึงต้องทำให้เป็นกลางก่อนที่จะล้างเพื่อลดปริมาณสิ่งที่จะต้องล้างออกจากไบโอดีเซลและลดสิ่งก่อกำเนิดอิมัลชันซึ่งมักเกิดขึ้นระหว่างการล้าง โดยทั่วไปจะมีการปรับปรุงไบโอดีเซลด้วย 3 วิธีหลัก ดังนี้

1. การล้างด้วยน้ำ (Water washing) เนื่องจากกลีเซอรอลและแอลกอฮอล์สามารถละลายในน้ำได้ การล้างด้วยน้ำมีประสิทธิภาพสูงในการกำจัดกลีเซอรอลและแอลกอฮอล์ และยังสามารกำจัดเกลือโซเดียมและสบู่ที่เหลืออยู่ได้อีกด้วยน้ำที่ใช้ล้างเป็นน้ำกลั่นอุ่นหรือน้ำที่มีความเป็นกรดเล็กน้อย น้ำอุ่นจะป้องกันการตกตะกอนของเอสเทอร์ที่อิมัลชันและขัดขวางการเกิดอิมัลชัน และน้ำที่มีความเป็นกรดอ่อนๆ จะกำจัดพวกแคลเซียมและแมกนีเซียมที่ปนอยู่และทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบแอลคาไลน์เป็นกลาง หลังจากการล้างหลายๆ ครั้งแล้วส่วนที่เป็นน้ำจะใสแสดงว่าไม่เหลือสิ่งปนเปื้อนในไบโอดีเซลแล้ว และส่วนที่เป็นไบโอดีเซลกับน้ำจะแยกออกจากกันโดยกรวยแยกหรือ

การปั่นเหวี่ยง นอกจากนี้ยังใช้โมเลกุลซีฟ (Molecular sieve) และซิลิกาเจล (Silica gel) ในการกำจัดน้ำออกจากไบโอดีเซลได้ และน้ำที่ปนอยู่ในไบโอดีเซลยังสามารถถูกกำจัดออกได้โดยผ่านโซเดียมซัลเฟต ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) ที่ผ่านความร้อนมาแล้ว แล้วกรองโซเดียมซัลเฟตออก แต่วิธีนี้มีข้อเสียคือ ใช้เวลาในการผลิตนานขึ้นและราคาสูงมากขึ้น เกิดของเสียที่เป็นมลพิษ และมีโอกาสจะสูญเสียผลิตภัณฑ์ นอกจากนี้อาจเกิดอิมัลชันระหว่างการล้างไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันที่ใช้แล้วหรือน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระสูง

2. การล้างแห้ง (Dry washing) คือการกำจัดน้ำโดยใช้เรซินแลกเปลี่ยนไอออน (Ion Exchange Resin) หรือแมกนีเซียมซิลิเกต (Magnesium silicate) เนื่องจากสามารถกำจัดสารปนเปื้อนได้ทำให้ปริมาณกลีเซอรอลอิสระลดลงและส่งผลให้สามารถกำจัดสบู่ออกไปได้อีกด้วย ข้อดีของการใช้วิธีนี้คือ ใช้ปริมาณน้ำน้อยกว่าและกำจัดสารปนเปื้อนดังกล่าวได้ แม้การใช้แมกนีโซล (Magnesol process) จะให้ผลการกำจัดเมทานอลดีกว่าการแลกเปลี่ยนไอออน แต่ให้ผลิตภัณฑ์น้อยกว่าตาม EN Standard
3. การสกัดด้วยเยื่อ (Membrane Extraction) Gabelman และ Hwang ได้พิสูจน์การใช้ Hollow fiber membrane extraction ในการกำจัดสิ่งปนเปื้อน เช่น Polysulfone ในวิธีนี้ A Hollow Fiber Membrane ที่บรรจุน้ำกลั่นที่ถูกจุ่มลงในเตาปฏิกรณ์ (20 องศาเซลเซียส) ไบโอดีเซลจะถูกบีบเข้าไปใน Hollow fiber membrane ไบโอดีเซลจะผ่านโซเดียมซัลเฟตที่ผ่านความร้อนมาแล้ว หลังจากนั้นก็กรองเอาโซเดียมซัลเฟตออก วิธีนี้ไม่ก่อให้เกิดอิมัลชันระหว่างการล้าง และลดการสูญเสียผลิตภัณฑ์ระหว่างกระบวนการทำความสะอาดบริสุทธิ์ ทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์ถึง 90% ตรงตามมาตรฐาน ASTM

#### 4) การดูดซับ

การดูดซับ (Adsorption) เป็นกระบวนการสะสมสารประกอบชนิดหนึ่งที่บริเวณผิวร่วม (Interface) ระหว่างวัฏภาค (Phase) เช่น ผิวร่วมระหว่างวัฏภาคก๊าซกับวัฏภาคของเหลว ผิวร่วมระหว่างวัฏภาคของเหลวกับวัฏภาคของเหลวที่แยกชั้น ผิวร่วมระหว่างวัฏภาคของแข็งกับวัฏภาคของเหลว ผิวร่วมระหว่างวัฏภาคของแข็งกับวัฏภาคของแข็ง เป็นต้น ระบบดูดซับทั่วไปมักมีของแข็งเป็นส่วนประกอบ แต่ในทางตรงกันข้าม ระบบที่มีของแข็งเป็นส่วนประกอบอาจไม่ใช่ตัวดูดซับ เช่น ผลึกเกลือแคลเซียมคลอไรด์ ( $\text{CaCl}_2$ ) เมื่อดูดความชื้นไว้ในผลึกมากเกินไปในระดับหนึ่งแล้วจะเปลี่ยนสภาพกลายเป็นสารละลายเกลือแคลเซียมคลอไรด์ ปรากฏการณ์ดูดความชื้นดังกล่าว เรียกว่า การดูดซึม (Absorption) ดังนั้นการดูดซับทั่วไปจึงหมายถึง ปรากฏการณ์ของการสะสมของสารประกอบชนิดหนึ่งหรือสารประกอบหลายชนิดไว้บนผิวของแข็ง โดยไม่เปลี่ยนโครงสร้างของแข็งนั้น ของแข็งที่ใช้เก็บสะสมสารประกอบอื่นๆ ไว้บนผิวเรียกว่า ตัวดูดซับ (Adsorbent) ส่วนสารประกอบต่างๆ ที่สะสมบนผิวของตัวดูดซับเรียกว่า สารถูกดูดซับ

ดังนั้นตัวดูดซับจึงมักเป็นของแข็งที่มีโพรงจำนวนมาก เพื่อเพิ่มพื้นผิวจำเพาะของตัวดูดซับให้มากยิ่งขึ้น ซึ่งจะส่งผลให้ดูดซับได้มากยิ่งขึ้นตามสัดส่วนพื้นผิวจำเพาะของตัวดูดซับที่เพิ่มขึ้น แม้ว่าการเพิ่มปริมาณโพรงขนาดเล็กในตัวดูดซับมีผลให้ตัวดูดซับมีพื้นที่ผิวจำเพาะมากขึ้น แต่โพรงขนาดเล็กอาจเป็นอุปสรรคต่อการแพร่ของสารถูกดูดซับภายในโพรงของตัวดูดซับไปยังพื้นที่ผิวในโพรงขนาดเล็กดังกล่าว เมื่อพิจารณาตามลักษณะทางกายภาพของโพรงตัวดูดซับ โพรงส่วนใหญ่ของตัวดูดซับจึงควรมีขนาดใหญ่กว่าขนาดของโมเลกุลของสารถูกดูดซับในสถานะก๊าซหรือไอ เพื่อให้สารถูกดูดซับนั้นสามารถแพร่เข้าสู่โพรงของตัวดูดซับและสามารถแพร่ต่อไปยังพื้นที่ผิวในโพรงเหล่านั้นอย่างสะดวก



ส่วนการดูดซับสารดูดซับชนิดต่างๆ ที่อยู่ในสถานะของเหลว นั้น เช่น การดูดซับไอออนชนิดต่างๆหรือ สารประกอบอินทรีย์ชนิดต่างๆ ที่ละลายในน้ำ เป็นต้น โพร่งส่วนใหญ่ของตัวดูดซับควรมีขนาดใหญ่เพียงพอ เพื่อให้ของเหลวที่มีสารดูดซับเหล่านั้นสามารถไหลเข้าสู่โพร่งของตัวดูดซับได้อย่างสะดวก โดยที่สารดูดซับยังคงอยู่ในลักษณะเดิม นั่นคือเมื่อดูดซับไอออนชนิดต่างๆ หรือสารประกอบอินทรีย์ชนิดต่างๆ ที่ละลายน้ำแล้ว ไอออนหรือ สารประกอบอินทรีย์เหล่านั้นยังคงสภาพเป็นสารละลายไอออนหรือสารละลายของสารประกอบอินทรีย์ดังกล่าวเช่นเดิม การดูดซับสารดูดซับในระบบของเหลวมักมีผลให้ความเข้มข้นของสารดูดซับที่อยู่ในโพร่งของตัวดูดซับมีมากกว่า ความเข้มข้นของสารดูดซับชนิดเดียวกันที่อยู่ภายนอกตัวดูดซับ ดังนั้นสารประกอบทุกชนิดที่อยู่ในโพร่งของตัวดูดซับ จัดเป็นสารดูดซับของระบบดูดซับของเหลวโดยไม่ต้องเกาะติดผิวในโพร่งของตัวดูดซับ

### ประเภทของการดูดซับ

การดูดซับเกิดขึ้นด้วยแรงระหว่างโมเลกุลของสารดูดซับกับผิวของตัวดูดซับ โดยจำแนกแรงดังกล่าวออกเป็น 2 ชนิดคือแรงทางกายภาพและแรงทางเคมี การดูดซับจึงจำแนกออกเป็น 2 ประเภท ตามชนิดของแรงที่ดูดซับโมเลกุลของ สารดูดซับไว้บนผิวของตัวดูดซับ ดังนี้

1. **การดูดซับแบบกายภาพ (Physical adsorption)** คือการดูดหรือดึงสารดูดซับไว้บนผิวของตัวดูดซับ ด้วยแรงกายภาพชนิดใดชนิดหนึ่งหรือหลายชนิดร่วมกัน แรงกายภาพของการดูดซับประเภทนี้ ได้แก่
  - 1.1 แรงดึงดูดระหว่างขั้วของสารดูดซับกับขั้วบนผิวตัวดูดซับ เช่น การดูดซับความชื้นด้วยผลึกดูด ความชื้น ซึ่งเป็นแรงดึงดูดระหว่างขั้วบวกของโมเลกุลไอน้ำกับขั้วลบบนผิวผลึกดูดความชื้น หรือแรง ดึงดูดระหว่างขั้วลบของโมเลกุลไอน้ำกับขั้วบวกบนผิวผลึกดูดซับ
  - 1.2 แรงดึงดูดระหว่างประจุของสารดูดซับ ชนิดไอออนกับประจุบนผิวตัวดูดซับ เช่น การดูดซับไอออน แคลเซียม ( $Ca^{2+}$ ) และไอออนแมกนีเซียม ( $Mg^{2+}$ ) ในน้ำกระด้างด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนบนผิวตัวดูดซับชนิดพอลิเมอร์ เป็นต้น
  - 1.3 แรงดึงดูดมวลระหว่างโมเลกุลสารดูดซับกับผิวของตัวดูดซับ เช่น การดูดซับกลิ่นซึ่งมักเป็นไอระเหย ของสารประกอบอินทรีย์ระเหยง่ายชนิดต่างๆด้วยถ่านดูดซับหรือ การดูดซับไอสารประกอบ ไฮโดรคาร์บอนด้วยถ่านดูดซับ เป็นต้น

ลักษณะสำคัญของการดูดซับประเภทนี้ คือ การดูดซับเกิดขึ้นได้ดีที่อุณหภูมิปกติหรือที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิบรรยากาศทั่วไป และเกิดได้ดีมากยิ่งขึ้นที่อุณหภูมิต่ำกว่าอุณหภูมิจึงบรรยากาศ เช่น การดูดซับกลิ่นอับต่างๆ ในตู้เย็น และในห้องโดยสารปรับอากาศ เป็นต้น สามารถเกิดขึ้นได้ทั้งบนผิวของตัวดูดซับโดยตรง และเกิดขึ้นบนชั้นของโมเลกุลของสารดูดซับที่ซ้อนทับกัน จึงมักเรียกรวมการดูดซับลักษณะนี้ว่า การดูดซับหลายชั้น (Multilayer adsorption)

2. **การดูดซับแบบเคมี (Chemical adsorption)** คือ การเกิดพันธะเคมีหรือการใช้อิเล็กทรอนิกส์ร่วมกันระหว่าง โมเลกุลของสารดูดซับกับผิวของตัวดูดซับ ในลักษณะเดียวกับการเกิดปฏิกิริยาเคมี การดูดซับประเภทนี้ จึงต้องการพลังงานกระตุ้นเช่นเดียวกับการเกิดปฏิกิริยาเคมีทั่วไป ดังนั้นการดูดซับจึงมักเกิดขึ้นได้ดีหรือเกิด

ได้เร็วที่สุดและมีสูงๆ และการดูดซับจะเกิดขึ้นเฉพาะบนผิวของตัวดูดซับเท่านั้น นั่นคือการดูดซับแบบเคมีนี้ จะไม่เกิดขึ้นบนชั้นของโมเลกุลของสารถูกดูดซับเช่นเดียวกับการดูดซับแบบกายภาพ การดูดซับทางเคมีนี้ จึงเกิดขึ้นได้เพียงชั้นเดียวเท่านั้นและมักเรียกการดูดซับประเภทนี้ว่า การดูดซับชั้นเดียว (Monolayer adsorption) ความร้อนของการดูดซับประเภทนี้ จึงมีค่าสูงกว่าความร้อนของการดูดซับแบบกายภาพ หรือมีค่าสูงกว่าค่าร้อนแฝงของการควบแน่นไอสารถูกดูดซับชนิดนั้นไม่น้อยกว่า 3 เท่า

### หน่วยดูดซับสารเจือปนในของเหลว

หน่วยแยกสารเจือปนในวัตถุดิบที่เป็นของเหลวในผลิตภัณฑ์ของเหลวระหว่างการผลิต รวมถึงหน่วยแยกสารเจือปนในของเหลวอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้องกับการผลิตโดยตรงหรือโดยอ้อม ได้แก่

1. หน่วยแลกเปลี่ยนไอออน (Ions) ต่างๆ ในน้ำ เพื่อลดความกระด้างของน้ำ ผลิตน้ำอ่อนหรือผลิตน้ำไร้เกลือแร่
2. หน่วยดูดซับสารมีสีหรือสารมีกลิ่น ในกระบวนการผลิตกรดอินทรีย์ เช่น น้ำส้มสายชู ( $\text{CH}_3\text{COOH}$ ) เครื่องดื่มแอลกอฮอล์ เบียร์และไวน์ สารตัวทำละลายอินทรีย์ (Organic Solvent) และสารออกฤทธิ์ในอุตสาหกรรมเภสัช เป็นต้น
3. หน่วยดูดซับความชื้นในผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียมกลิ่นชนิดต่างๆ เช่น น้ำมันเบนซิน (Gasoline gas) น้ำมันก๊าด (Kerosene) น้ำมันดีเซล (Diesel) น้ำมันหม้อแปลงไฟฟ้า (Transformer oil) หรือน้ำมันเตา (Fuel oil) เป็นต้น หรือในผลิตภัณฑ์สารประกอบไฮโดรคาร์บอนเหลว เช่น สารประกอบเบนซิน ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) โทลูอีน [ $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_3$ ] เป็นต้น และน้ำมันพืชสกัดต่างๆ เช่น น้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วเหลือง เป็นต้น
4. หน่วยดูดซับสารมีสีในผลิตภัณฑ์น้ำมันปิโตรเลียมต่างๆ
5. หน่วยดูดซับสารมีกลิ่นและสารมีสีในสารละลายน้ำตาลจากน้ำอ้อย หรือน้ำมันพืชและไขมันสัตว์

### 5) ตัวดูดซับเชิงพาณิชย์

การแยกสารประกอบชนิดหนึ่งออกจากของผสมเอกพันธ์ด้วยการดูดซับ ตัวดูดซับในหน่วยดูดซับต้องมีสมบัติดูดซับสารประกอบชนิดนั้นเป็นสิ่งสำคัญ สมบัติที่สำคัญของระบบดูดซับ ได้แก่ ปริมาณสมมูลดูดซับสารประกอบจำเพาะ อัตราการดูดซับของสารประกอบดังกล่าว และการเลือกดูดซับของสารประกอบชนิดนั้น ส่วนสมบัติทางกายภาพของตัวดูดซับ ได้แก่ พื้นผิวจำเพาะของตัวดูดซับ ขนาดโพรงเฉลี่ยของเม็ดตัวดูดซับ ความพรุนของเม็ดตัวดูดซับ ความหนาแน่นของเม็ดตัวดูดซับ และความหนาแน่นของชั้นเม็ดตัวดูดซับที่บรรจุในหน่วยดูดซับนั้นเป็นปัจจัยเสริมของระบบดูดซับ การคัดเลือกตัวดูดซับที่เหมาะสมกับกระบวนการผลิตกระบวนการหนึ่งจึงต้องมีการพิจารณาเปรียบเทียบสมบัติสำคัญต่างๆ ของตัวดูดซับแต่ละชนิด โดยจำแนกออกเป็น สมบัติทางกายภาพ สมบัติดูดซับ สมบัติเชิงกล สมบัติทางเคมี และสมบัติทางเศรษฐศาสตร์ดังนี้

1. ตัวดูดซับควรมีโพรงขนาดใหญ่เพียงพอ เพื่อให้สารประกอบที่ต้องการดูดซับไว้ ซึ่งอยู่ในสถานะก๊าซหรือไอสามารถแพร่เข้าไปยังพื้นผิวภายในโพรงของเม็ดตัวดูดซับนั้นได้โดยสะดวกหรือเพื่อให้ของเหลวผสมที่มีสารประกอบที่ต้องการดูดซับไว้ สามารถแทรกเข้าสู่โพรงได้สะดวก

2. ตัวดูดซับต้องสามารถเลือกตัวดูดซับสารประกอบที่ต้องการแยกออกจากของผสมนั้นได้มากกว่าหรือได้เร็วกว่าการดูดซับสารประกอบอื่นๆ ในของผสมนั้น
3. ตัวดูดซับต้องสามารถทนทานต่อการสึกกร่อนทางเคมีและทางกลที่อุณหภูมิของการดูดซับและอุณหภูมิของการปรับสภาพตัวดูดซับ
4. ตัวดูดซับต้องไม่เกิดปฏิกิริยาเคมีกับสารประกอบใดๆ ในของผสมที่อุณหภูมิของการดูดซับและอุณหภูมิของการปรับสภาพตัวดูดซับ
5. ตัวดูดซับควรมีความหนาแน่นน้อยและมีความพรุนมาก และมีลักษณะแข็ง ไม่แตกเป็นผงโดยง่าย
6. ตัวดูดซับควรรหาได้ง่ายและมีราคาไม่แพง

ตัวดูดซับพาณิชย์ที่ใช้ในอุตสาหกรรมเคมี อุตสาหกรรมปิโตรเคมีและอุตสาหกรรมน้ำมันปิโตรเลียมจำแนกตามธาตุองค์ประกอบหลักของตัวดูดซับออกเป็น 2 กลุ่ม ดังนี้

1. ตัวดูดซับอนินทรีย์ คือ ตัวดูดซับที่มีธาตุกลุ่มโลหะชนิดต่างๆเป็นองค์ประกอบหลักตัวดูดซับ อนินทรีย์นี้จำแนกย่อยตามลักษณะการเกิดของตัวดูดซับออกเป็น 2 กลุ่ม ได้แก่
  - 1.1 ตัวดูดซับอนินทรีย์ธรรมชาติ คือ ตัวดูดซับอนินทรีย์ที่เกิดขึ้นตามธรรมชาติ เช่น ดินเหนียวดูดซับ (Activated clay) เป็นของแข็งผสมที่ประกอบด้วยสารประกอบออกไซด์ของซิลิกอน ( $\text{SiO}_2$ ) สารประกอบออกไซด์ของอะลูมิเนียม ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และสารประกอบออกไซด์ของเหล็ก ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) เป็นองค์ประกอบสำคัญ และอาจมีสารประกอบออกไซด์ของโลหะอื่นๆ เช่น สารประกอบออกไซด์ของโซเดียม ( $\text{Na}_2\text{O}$ ) สารประกอบออกไซด์ของแคลเซียม ( $\text{CaO}$ ) สารประกอบออกไซด์ของแมกนีเซียม ( $\text{MgO}$ ) เป็นต้น หรือสารประกอบออกไซด์ของโลหะ เช่น สารประกอบออกไซด์ของฟอสฟอรัส ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) เป็นต้น
  - 1.2 ตัวดูดซับอนินทรีย์สังเคราะห์ คือ ตัวดูดซับอนินทรีย์ที่สังเคราะห์ขึ้นเลียนแบบสารประกอบที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ ได้แก่ ผลึกซิลิกาดูดความชื้น (Silica gel) ผลึกอะลูมินาดูดความชื้น (Activated alumina) และผลึกคัตโมเลกุล (Zeolite molecular sieves) ซึ่งเป็นผลึกของสารประกอบออกไซด์ของซิลิกอน ผลึกสารประกอบออกไซด์ของอะลูมิเนียม และสารประกอบออกไซด์ร่วมระหว่างซิลิกอนและอะลูมิเนียมตามลำดับ
2. ถ่านดูดซับ คือ ตัวดูดซับที่สังเคราะห์จากวัสดุสารประกอบอินทรีย์ต่างๆ ถ่านดูดซับนี้จำแนกย่อยตามขนาดปากโพรงของเม็ดถ่านดูดซับออกเป็นถ่านดูดซับทั่วไป (Activated carbon) และถ่านคัตโมเลกุล (Molecular sieves Carbon หรือ Carbon molecular sieves) ถ่านดูดซับทั่วไปมีโพรงขนาดต่างๆ มากมาย โพรงดังกล่าวมักมีขนาดใหญ่กว่า 1 นาโนเมตร ส่วนถ่านคัตโมเลกุลจะมีขนาดปากโพรงของเม็ดตัวดูดซับเล็กกว่า 1 นาโนเมตร ถ่านดูดซับจะมีธาตุคาร์บอนซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญของสารประกอบอินทรีย์ ถ่านดูดซับพาณิชย์ต่างๆ จึงผลิตจากวัสดุสารประกอบอินทรีย์หรือสารชีวมวลชนิดต่างๆ เช่น ถ่านหิน เศษไม้ และกะลามะพร้าว เป็นต้น

## 6) ถ่านกัมมันต์

ความหมายของถ่านกัมมันต์ มีผู้ให้ความหมายไว้หลากหลาย คือ

Derbyshire กล่าวว่า ถ่านกัมมันต์คือ วัตถุที่มีพื้นที่ผิวภายในและมีความพรุนสูง ดังนั้นจึงมีความสามารถในการดูดซับสารเคมีจากแก๊สและของเหลวได้ในปริมาณสูง ซึ่งถ่านกัมมันต์นั้นสามารถใช้ประโยชน์ได้หลายด้าน โดยอาจใช้กระบวนการทำสารเคมีให้บริสุทธิ์หรือกระบวนการนำสารเคมีนำกลับมาใช้ใหม่ นอกจากนั้นถ่านกัมมันต์สามารถใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือตัวรองรับของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ด้วย จากคุณสมบัติที่เหมาะสมและราคาของถ่านกัมมันต์ที่ไม่แพงมาก จึงเป็นตัวดูดซับที่นิยมใช้กัน

Jankowshan กล่าวว่า ถ่านกัมมันต์คือ การนำเอาวัตถุดิบที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบมาผ่านกระบวนการถ่านกัมมันต์ ซึ่งทำให้วัตถุดิบนั้นมีโครงสร้างรูพรุนและมีพื้นที่ผิวภายในสูง ซึ่งหากดูพื้นที่หน้าตัดของถ่านกัมมันต์จะมีลักษณะคล้ายกับรังผึ้ง โดยถ่านกัมมันต์จะมีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักประมาณ 87-90% และมีธาตุอื่นๆ ที่เป็นองค์ประกอบคือ ไฮโดรเจน ออกซิเจน ซัลเฟอร์ และไนโตรเจน โดยจะมีปริมาณมากน้อยเท่าใดนั้นขึ้นกับปริมาณที่มีในวัตถุดิบและอาจเกิดขึ้นได้อีกในขั้นตอนการผลิต

ตาม มอก.900-2532 กล่าวว่า ถ่านกัมมันต์คือผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำวัตถุดิบธรรมชาติที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบหลักมาผ่านกรรมวิธีถ่านกัมมันต์ จนได้ผลิตภัณฑ์สีดำ มีโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นรูพรุน มีพื้นที่ผิวสูง มีสมบัติในการดูดซับสารต่างๆ ได้อย่างดี

ในปัจจุบัน วัสดุที่เหลือทิ้งจากการเกษตรนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์จำนวนมาก เนื่องจากหาได้ง่ายและมีราคาถูก อย่างไรก็ตามปัญหาในการผลิตถ่านกัมมันต์จากของเสียเหลือทิ้งทางการเกษตรคือ วัตถุดิบมีคุณสมบัติไม่คงที่ แม้ว่าจะเป็นวัตถุดิบชนิดเดียวกัน ทำให้ยากในการควบคุมการกระจายขนาดของรูพรุนในขั้นตอนการผลิต บางอุตสาหกรรมจึงมีการผลิตถ่านกัมมันต์จากถ่าน เช่น ลิกไนต์ บิทูมินัส และแอนทราไซด์ที่สามารถควบคุมคุณสมบัติเบื้องต้นและขนาดได้ดีและมีปริมาณวัตถุดิบมาก

การเตรียมถ่านกัมมันต์คือ การทำให้คาร์บอนหรือถ่านมีความสามารถในการดูดซับสูงขึ้นด้วยวิธีการกระตุ้น ทั้งนี้ อาจเนื่องจากการเพิ่มพื้นที่ผิว หรือการทำให้ผิวมีความว่องไวมากขึ้น ได้พิจารณาความหมายของการกระตุ้นไว้ 3 ลักษณะ คือ

1. การเพิ่มพื้นที่ผิวที่ว่องไว (Active surface area) โดยเกิดปฏิกิริยาเคมีทำให้โมเลกุลบางกลุ่มหลุดออกไป และเกิดส่วนที่มีอำนาจดูดซับขึ้นมาแทน
2. เป็นการเพิ่มความว่องไวในการดูดซับให้ผิวที่มีอยู่แล้ว ซึ่งหมายถึงการทำให้อะตอมของคาร์บอนมีพลังงานศักย์สูงขึ้น โดยจัดเปลี่ยนโครงสร้างใหม่ให้มีความว่องไวในการดูดซับสูงขึ้น
3. เป็นการกำจัดอินทรีย์วัตถุหรืออนินทรีย์วัตถุต่างๆ ซึ่งเป็นสารปนเปื้อนออกจากบริเวณที่ทำหน้าที่ดูดซับการผลิตถ่านกัมมันต์



วิธีการผลิตถ่านกัมมันต์มีอยู่หลายวิธี ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบ คุณสมบัติของถ่านกัมมันต์ที่ต้องการและการนำไปใช้งาน ซึ่งกระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์โดยทั่วไปนั้นจะประกอบด้วย 3 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบ ขั้นตอนการเผาให้เป็นถ่าน (Carbonization) ขั้นตอนการกระตุ้น (Activated)

### การเตรียมวัตถุดิบ

วัตถุดิบที่นำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์นั้น ส่วนใหญ่มักเป็นพวกอินทรีย์วัตถุที่มาจากธรรมชาติ อาทิ พวกเซลลูโลสที่ได้จากพืช เช่น ไม้ กะลาปาล์ม กะลามะพร้าว ชานอ้อย แกลบ ชี้เสี้ยน เปลือกและเมล็ดพืชต่างๆ พวกถ่านหิน เช่น ลิกไนต์ พีท อีกทั้งยังได้จากส่วนต่างๆ ของสัตว์ เช่น กระดูกและเลือด นอกจากนี้วัตถุดิบที่ได้จากการสังเคราะห์ก็สามารถนำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ได้ เช่น ยางรถยนต์ พลาสติก เป็นต้น โดยทั่วไปวัตถุดิบที่ได้นำมาผลิตเป็นถ่านกัมมันต์ได้นั้น นอกจากจะต้องมีปริมาณคาร์บอนสูงแล้ว ยังจะต้องเป็นวัตถุดิบที่มีปริมาณสารระเหยต่ำ สามารถหาได้ง่ายหรือเป็นของเหลือทิ้ง มีราคาถูก สะดวกในการนำมาใช้ประโยชน์และไม่สลายตัวเมื่อนำมาเก็บไว้

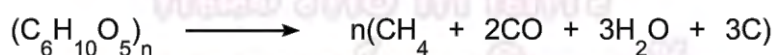
อินทรีย์วัตถุสามารถแบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. ถ่านสังเคราะห์เนื้อแข็ง (Hard artificial char) เช่น ถ่านน้ำตาล ถ่านกะลาปาล์ม ถ่านกะลามะพร้าว ถ่านหิน เป็นต้น
2. ถ่านสังเคราะห์เนื้ออ่อน (Soft artificial char) เช่น ถ่านไม้ ถ่านชานอ้อย ถ่านแกลบ เป็นต้น

### ขั้นตอนการเผาให้เป็นถ่าน (Carbonization)

เป็นขั้นตอนที่สำคัญเพราะเป็นขั้นตอนแรกในกระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์ เพื่อให้ถ่านกัมมันต์มีโครงสร้างรูพรุนสามารถทำได้โดยนำวัตถุดิบมาเผาในที่อับอากาศหรือมีออกซิเจนอยู่น้อยที่อุณหภูมิ 200-250 องศาเซลเซียส เรียกว่า "กระบวนการไพโรไลซิส" ซึ่งจะทำให้สารที่ไม่ใช่คาร์บอน เช่น ไฮโดรเจน ออกซิเจน และซัลเฟอร์ ถูกไล่ออกมาในรูปของก๊าซ ส่วนคาร์บอนที่มีอยู่จะรวมตัวกันเป็นผลึก (Microcrystalline) ทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีอยู่ในรูปของแข็งเรียกว่า "ถ่าน" (Char) โดยขนาดของถ่านนั้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้ ระยะเวลาในการเผา องค์ประกอบและโครงสร้างของวัตถุดิบ

วัตถุดิบส่วนใหญ่จะมีโครงสร้างหลักเป็นเซลลูโลส ( $C_6H_{10}O_5$ )<sub>n</sub> เมื่อถูกเผาแบบไพโรไลซิสจะเกิดปฏิกิริยา ดังสมการ รูปที่ 2.9



รูปที่ 2.9 แสดงโครงสร้างของเซลลูโลสเมื่อถูกเผาแบบไพโรไลซิส

ขั้นตอนกระบวนการให้เป็นถ่าน สามารถแบ่งได้เป็น 3 ขั้นตอนตามช่วงอุณหภูมิคือ ช่วงอุณหภูมิ 27 - 197 องศาเซลเซียส ก๊าซจะเกิดการสูญเสียออกจากโครงสร้างของวัตถุดิบ เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นอยู่ในช่วง 27 - 497 องศาเซลเซียส จะเข้าสู่ขั้นตอนการเผาแบบไพโรไลซิส ทำให้ก๊าซและน้ำมันดินหลุดออกมา จากนั้นในช่วง 497 - 847 องศาเซลเซียส เป็นช่วงที่น้ำหนักของวัตถุดิบจะลดลง ส่วนที่เหลือจะอยู่เป็นคาร์บอนอิสระที่รวมตัวกันอยู่ในรูปของถ่าน

ถ่านที่ได้ควรมีลักษณะสีดำตลอด (Uniformly black) เมื่อหักดู ส่วนที่หักจะมีผิวเป็นมันเงา (Shiny surface) ปลายที่หักจะแหลมคมและปราศจากขี้เถ้า ส่วนความสามารถในการดูดซับของถ่านนั้นถือว่าต่ำมาก เพราะการเผาแบบไพโรไลซิสยังมีน้ำมันดินคงเหลืออยู่ภายในรูพรุนหรือเกาะตามผิว จึงต้องนำถ่านนั้นไปผ่านกระบวนการกระตุ้นเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับให้ดีขึ้น

### ขั้นตอนการกระตุ้น

เป็นขั้นตอนที่สำคัญในการทำให้ถ่านมีรูพรุนมากขึ้น ช่วยเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับ อีกทั้งยังเป็นการทำให้พื้นที่ผิวมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากมีโมเลกุลบางกลุ่มหลุดออกไปและเกิดส่วนที่มีความสามารถในการดูดซับขึ้นมาแทน และช่วยกำจัดสารปนเปื้อนให้หลุดออกไปจากพื้นผิว เพื่อเป็นการเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับสารต่างๆ แบ่งออกเป็น 2 วิธีคือ

1. **วิธีกระตุ้นด้วยวิธีทางกายภาพ (Physical activation)** เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์เพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวให้มากขึ้นและมีรูพรุนกว้างมากขึ้นด้วยปฏิกิริยาก๊าซซิฟิเคชัน (Gasification) โดยนำวัตถุดิบทำปฏิกิริยากับก๊าซที่เป็นตัวออกซิไดซ์ (Oxidizing gas) เช่น ไอน้ำ อิมตัวยั้งยวด ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ หรืออากาศ จากนั้นปฏิกิริยาจะสลายให้ออกไซด์ของคาร์บอน ทำให้ผิวของคาร์บอนว่องไวต่อปฏิกิริยาใหม่และพร้อมที่จะทำปฏิกิริยากับก๊าซหรือสามารถดูดซับสารได้มากกว่าตำแหน่งอื่น

ปัจจัยที่มีผลต่อการกระตุ้นทางกายภาพคือ ชนิดและปริมาณขององค์ประกอบที่มีอยู่ในวัตถุดิบคุณสมบัติทางเคมี อัตราส่วนของก๊าซที่ใช้ อุณหภูมิขณะเกิดปฏิกิริยาและระยะเวลาของการเกิดปฏิกิริยา ขั้นตอนการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีทางกายภาพดังแสดงใน รูปที่ 2.10





รูปที่ 2.10 ขั้นตอนการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีทางกายภาพ

#### ข้อดีและข้อเสียของการกระตุ้นด้วยวิธีทางกายภาพ

**ข้อดี** ถ่านกัมมันต์ที่ผ่านการกระตุ้นแล้วสามารถนำไปใช้ได้เลย เพราะไม่มีปัญหาเรื่องสารเคมีตกค้าง

**ข้อเสีย** ต้องใช้อุณหภูมิในการเผาสูงทำให้สิ้นเปลืองพลังงานและรุกรุนของถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นทางกายภาพ จะเล็กกว่าถ่านกัมมันต์ที่ได้จากการกระตุ้นทางเคมี

2. **วิธีการกระตุ้นด้วยวิธีเคมี (Chemical activation)** เป็นการผลิตถ่านกัมมันต์โดยการเติมสารเคมีให้เป็นสารกระตุ้น (Activation agent) ผสมให้เข้ากับวัตถุดิบ เพื่อให้สารกระตุ้นทำปฏิกิริยาเคมีกับผิวคาร์บอน โดยมีความร้อนเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สารเคมีที่นิยมใช้ ได้แก่  $ZnCl_2$ ,  $NaOH$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $CaCl_2$ ,  $FeCl_2$ ,  $KSCN$ ,  $HNO_3$  และ  $HBO_3$

**ปัจจัยที่มีผลต่อคุณภาพของถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากวิธีการกระตุ้นทางเคมีคือ**

1. ชนิดของวัตถุดิบ ถ่านกัมมันต์ที่ได้จะมีคุณภาพแตกต่างกัน ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของวัตถุ
2. วิธีในการกระตุ้น เช่น ชนิดของสารกระตุ้นและปริมาณของสารกระตุ้น อุณหภูมิ และเวลาที่ใช้ในการกระตุ้น

วิธีการกระตุ้นด้วยวิธีทางเคมีสามารถทำได้ 2 แบบ ดังรูปที่ 2.11

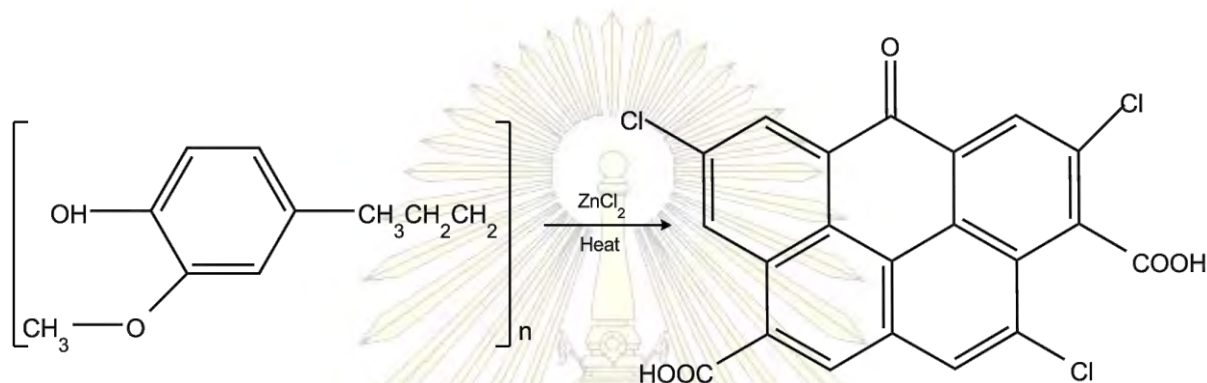


รูปที่ 2.11 วิธีการผลิตถ่านกัมมันต์ด้วยวิธีเคมี

## ตัวอย่างวิธีการกระตุ้นทางเคมี

การกระตุ้นด้วยสารละลายซิงคลอไรด์ ( $ZnCl_2$ )

$ZnCl_2$  เป็นสารเคมีประเภทดูดน้ำ (Dehydrating agent) ที่นิยมให้นำมาใช้กระตุ้นในกระบวนการผลิตถ่านกัมมันต์ทางเคมี สารละลายเข้มข้น  $ZnCl_2$  มีความเป็นกรดสูง เมื่อนำวัตถุดิบที่เผาเป็นถ่านแล้วมาแช่ใน  $ZnCl_2$  ในอัตราส่วนระหว่าง  $ZnCl_2$  ต่อถ่าน (%w/w) เป็น 0.5-4 แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 400-900 องศาเซลเซียส  $ZnCl_2$  จะเป็นตัวที่ทำให้ปฏิกิริยาการย่อยสลายอินทรีย์วัตถุ



รูปที่ 2.12 แสดงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางเคมีของลิกนินเมื่อใช้  $ZnCl_2$  เป็นตัวกระตุ้น

จากรูปที่ 2.12 จะเห็นว่า โครงสร้างของลิกนินหลังจากถูกกระตุ้นด้วย  $ZnCl_2$  จะมีหมู่ฟังก์ชันนัลที่เป็นกรด เช่น Cl และ  $COOH$  เป็นต้น ซึ่งมีผลทำให้ถ่านกัมมันต์ที่ได้มีความไวในการดูดซับมากขึ้น

ข้อดีและข้อเสียของการกระตุ้นทางเคมี

ข้อดี ใช้อุณหภูมิที่ต่ำกว่า ระยะเวลาที่ใช้ในการกระตุ้นน้อยกว่า และผลผลิตที่ได้มากกว่าวิธีการกระตุ้นทางกายภาพ

ข้อเสีย ต้องล้างสารเคมีออกจากถ่านกัมมันต์ก่อนการใช้งาน และอาจมีสารเคมีตกค้างได้และสารเคมีบางชนิดมีฤทธิ์กัดกร่อนรุนแรงทำให้เครื่องมือและอุปกรณ์เกิดการสึกกร่อน

การประยุกต์ใช้ถ่านกัมมันต์จากวัสดุทางการเกษตร

ธรรมชาติทางเคมีของถ่านกัมมันต์ที่เตรียมจากวัสดุทางการเกษตรหรือถ่านหินมีอิทธิพลอย่างมากต่อคุณสมบัติการดูดซับทางเคมีไฟฟ้า การเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและคุณสมบัติอื่นๆ โดยปกติถ่านกัมมันต์ที่พื้นผิวมีคุณสมบัติเป็นกรดเหมาะสมกับการดูดซับก๊าซที่มีคุณสมบัติเป็นด่าง เช่น ก๊าซแอมโมเนีย ในขณะที่ถ่านกัมมันต์ที่พื้นผิวมีคุณสมบัติต่างเหมาะสมแก่การดูดซับก๊าซที่เป็นกรด เช่น ก๊าซซัลเฟอร์ไดออกไซด์

## การดูดซับสารอินทรีย์

ถึงแม้ว่าถ่านกัมมันต์จะสามารถดูดซับสารเคมีได้หลายชนิด โดยเฉพาะสารอินทรีย์แล้ว แต่โดยความเป็นจริง ประสิทธิภาพของการดูดซับสารอินทรีย์ของถ่านกัมมันต์ผูกพันกับสารประกอบที่ละลายน้ำได้ ดูดซับได้ดีต่อสารอินทรีย์ที่ละลายน้ำได้ดี และยิ่งพบว่าสารอินทรีย์ที่โมเลกุลใหญ่จะถูกดูดซับด้วยแรงที่มากกว่าโมเลกุลเล็ก เช่น เมทิลฟินอล ถูกดูดซับด้วยความแรงมากกว่า ฟีนอล และ ไดเมทิลฟินอลถูกดูดซับแรงสุด

ถ่านกัมมันต์ยังดูดซับไนเตรทและสารกำจัดวัชพืชในน้ำได้อย่างมีประสิทธิภาพ ถ่านกัมมันต์เส้นใย (ACF) จากที่ผลิตจากน้ำมันดิบใช้ในการกำจัดอะโทรซันดีกว่า ถ่านกัมมันต์ชนิดเกล็ด ถ้า 2 ชนิดนี้ถูกกระตุ้นอย่างมาก จลนศาสตร์ของการดูดซับอะโทรซันด้วยถ่านกัมมันต์ชนิดเส้นใยจะเกิดรวดเร็ว ดูเหมือนว่าเป็นเหตุผลหลักในการทำงานที่ดีกว่าการใช้งานแบบเกล็ด (GAC) การศึกษาความเป็นไปได้ของการใช้ถ่านกัมมันต์เมมเบรนในรูปของแข็งใช้ในการสกัดและทำความสะอาดขั้นตอนเดียวของน้ำผลไม้ และพืชผักสำหรับการกรองหลายขั้นตอน

อุตสาหกรรมที่นำถ่านกัมมันต์ไปใช้ในสารละลายหรือในของเหลว คือ

- อุตสาหกรรมน้ำตาล ใช้ถ่านกัมมันต์เพื่อฟอกสีและทำให้น้ำตาลดิบบริสุทธิ์ขึ้น
- อุตสาหกรรมน้ำมันและไขมันสำหรับบริโภค นอกจากใช้ในการฟอกสีแล้ว ยังใช้ในการแยกสบู่และเปอร์ออกไซด์ออกจากน้ำมันและไขมันด้วย
- อุตสาหกรรมอาหาร ใช้ถ่านกัมมันต์เพื่อดูดกลิ่นและฟอกสีของผลิตภัณฑ์อาหาร ซึ่งดีกว่าการใช้สารเคมีชนิดอื่นเพราะไม่เป็นอันตรายและไม่เกิดปฏิกิริยากับผลิตภัณฑ์อาหาร
- อุตสาหกรรมเครื่องตีแอลกอฮอล์ เช่น ไวน์ วิสกี้ มักใช้ถ่านกัมมันต์ดูดกลิ่นที่ไม่ต้องการ ทำให้เครื่องดื่มที่ได้มีรสชาติดีขึ้น
- อุตสาหกรรมเคมีและยา ถ่านกัมมันต์ใช้ในการผลิตสารเคมีและยาหลายชนิด
- อุตสาหกรรมบำบัดน้ำใช้ถ่านกัมมันต์ในการดูดซับกลิ่นและฟอกสี

## การดูดซับในเฟสของเหลว (Liquid phase adsorption)

การดูดซับในเฟสของเหลวประยุกต์ใช้ในกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ โดยเฉพาะที่ใช้มากที่สุดคือ การบำบัดน้ำเสีย (ถ่านกัมมันต์จากแกลบ การทำเครื่องตี การบำบัดน้ำเสียที่ออกจากอุตสาหกรรม การบำบัดน้ำใต้ดิน การดูดซับเมทิลลิโนล เป็นวิธีที่ทำให้ทราบค่าความสามารถในการกำจัดในเฟสของเหลว ถ่านกัมมันต์ที่โดบด้วยกรดฟอสฟอริกเป็นถ่านกัมมันต์ที่ดีที่สุดที่ดูดซับเมทิลลิโนลในสารละลาย 200-400 mg/g) ถ่านรูพรุนจากต้นข้าว ที่มีพื้นที่ผิวและความสามารถในการดูดซับสูง ใช้ในการดูดซับเมทิลลิโนลและไอโอดีน ถ่านกัมมันต์เตรียมโดย 2 ขั้นตอนคือ คาร์บอนแอคทีฟขั้นต้นและการกระตุ้นด้วย KOH ถ้าถ่านกัมมันต์ที่เตรียมโดยขั้นตอนเดียวจะให้รูพรุนที่มีความสามารถในการดูดซับปานกลาง เพราะว่าเกิดเก้าในชั้นถ่าน เก้านี้เป็นอุปสรรคในการเพิ่มอุณหภูมิในชั้นถ่าน ซึ่งการเพิ่มอุณหภูมิทำให้เกิดรูพรุนมีขนาดเล็ก

ถ่านกัมมันต์ที่ใช้ในการกำจัดฟีนอล สารประกอบฟีนอลและโลหะหนักและสีขุ่น อีออนโลหะและปรอท จากสารละลาย สารฟีนอลิกมีส่วนประกอบที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมปริมาณฟีนอลที่ปนอยู่ในแม่น้ำ แม้ว่าปริมาณน้อยก็เป็น



อุปสรรคต่อการนำน้ำนั้นมาใช้ ฟีนอลจะทำให้ น้ำดื่มมีรสและกลิ่นที่ไม่พึงปรารถนาและไม่มีผลต่อระบบชีวภาพที่แตกต่างกัน สารฟีนอลิกใช้เป็นตัวกลางในการสังเคราะห์พลาสติก สี ยากำจัดวัชพืชและยาฆ่าแมลง การสลายสารเหล่านี้หมายถึงการทำให้มีฟีนอลปนเปื้อนในแหล่งน้ำ การดูดซับสีย้อมที่เป็นกรดในน้ำเสียโดยใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกส้มหรือแกลบเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด ถ่านกัมมันต์ที่ดูดซับสีย้อมต่ำ (30-100 mg/g) ได้จากการกระตุ้นทางเคมีโดย  $ZnCl_2$ , KOH

### งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ในปี 1997 A. AHMADPOUR<sup>[1]</sup> และคณะได้ทำการศึกษาการสังเคราะห์ตัวดูดซับที่เคลือบผิวด้วย KOH และ  $ZnCl_2$  ซึ่งเป็นเบสแก่และกรดลิวอิส วัตถุประสงค์เพื่อต้องการหาสภาวะที่ดีที่สุดสำหรับใช้สังเคราะห์ตัวดูดซับ ตัวแปรที่มีผลต่อประสิทธิภาพของตัวดูดซับคืออัตราส่วนของ KOH และ  $ZnCl_2$  ที่ใช้ต่อปริมาณเปลือกถั่ว อุณหภูมิและวิธีการผสม ผลการทดลองพบว่าสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ตัวดูดซับจากเปลือกถั่วแมคคาเดเมียร์คือใช้อัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยน้ำหนัก ใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาการกลั่นสลายในที่ที่ไม่มีออกซิเจน (pyrolysis) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง อุณหภูมิที่ได้มีขนาด 212-300 ไมโครเมตรและอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาเปลือกสำหรับ KOH คือ 800 องศาเซลเซียส และสำหรับ  $ZnCl_2$  คือ 500 องศาเซลเซียส

ในปี 2003 J. GUO<sup>[2]</sup> และคณะได้ศึกษาการใช้ nitrogen dioxide ( $NO_2$ ) และ ammonia ( $NH_3$ ) เป็นตัวดูดซับเพื่อทดสอบความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพการดูดซับของเปลือกผลปาล์มและ Brunauer–Emmett–Teller (BET) ซึ่งเป็นทฤษฎีเกี่ยวกับพื้นผิวที่มีเกิดการดูดซับ และพบว่าเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายที่เป็นตัวดูดซับและเวลาที่ตัวดูดซับจุ่มอยู่ในสารละลายที่เป็นตัวดูดซับ นั้นมีผลเพิ่มพื้นที่ผิวในการดูดซับตามทฤษฎีของ BET แต่เมื่อใช้สารละลาย 40% KOH ที่ผ่านการให้แก๊สจะเป็นการลดพื้นที่ผิว BET และพวกเขาได้ทำการทดสอบประสิทธิภาพในการดูดซับของ  $H_3PO_4$  และ KOH ซึ่งพบว่ามีการดูดซับที่ดีกว่า  $NO_2$  และ  $NH_3$  ทั้งๆที่ต่างก็มีค่าทางทฤษฎีของ BET เหมือนกันแสดงให้เห็นว่าหมู่ฟังก์ชันเช่น phenols, carboxylic acids และ carbonyl นั้นมีผลต่อประสิทธิภาพของการดูดซับด้วย

ในปี 2006 T. Budinova<sup>[3]</sup> ได้ทำการศึกษาตัวดูดซับที่ใช้ดูดซับปรอทจากของเหลว ซึ่งตัวดูดซับที่ใช้เป็นถ่านที่ได้จากธรรมชาติ (Woody biomass birch) และมีการเคลือบตัวดูดซับด้วยกรดฟอสฟอริกจากนั้นนำมาทำปฏิกิริยาการกลั่นสลายในที่ที่ไม่มีออกซิเจน (pyrolysis) ที่บรรยากาศแตกต่างกัน 3 แบบคือ แก๊สไนโตรเจน, แก๊สไนโตรเจนผสมไอน้ำ และไอน้ำและตัวแปรที่มีผลต่อคุณสมบัติการดูดซับขึ้นอยู่กับ การเตรียม ความเข้มข้นของฟอสฟอริก และประเภทของแก๊สไนโตรเจนขั้นตอนการกลั่นสลาย ผลที่ได้พบว่าสามารถผลิตตัวดูดซับที่มีพื้นที่ผิวมากที่สุด  $1360 \text{ m}^2/\text{g}$  และการใช้ไอน้ำในการทำปฏิกิริยาขั้นตอนการกลั่นสลาย จะทำให้ได้ตัวดูดซับที่มีโครงสร้างดีที่สุด และการใช้แก๊สไนโตรเจนผสมไอน้ำสามารถเพิ่มความจุของรูพรุนได้จาก  $0.618 \text{ cm}^3/\text{g}$  เป็น  $1.026 \text{ cm}^3/\text{g}$  การใช้ไอน้ำนั้นมีคุณสมบัติในการลดองค์ประกอบที่เป็นฟอสฟอรัสบนตัวดูดซับที่สังเคราะห์ได้จาก 2.2 ถึงน้อยกว่า 0.2 wt.% และมีค่าคุณสมบัติในการดูดซับคือ  $160 \text{ mg/g}$  ซึ่งเหมาะสมที่จะใช้ในการดูดซับปรอทจากของเหลว

ในปี 2008 M. Berrios<sup>[4]</sup> และคณะเปรียบเทียบวิธีการล้างด้วยน้ำ ion exchange resins และตัวดูดซับที่เป็นของแข็งที่เคลือบด้วย magnesium silicate (magnesol) โดยทั้ง 3 วิธีนี้ถูกทดสอบภายใต้สภาวะเดียวกันเช่น อุณหภูมิ

ความเข้มข้น และอัตราการเขย่าที่เท่ากันพบว่าวิธีการล้างด้วยน้ำนั้นถึงแม้จะแยก กลีเซอรอลออกจากน้ำมันไบโอดีเซลได้จามข้อกำหนด EN 14214 แต่ก็มีข้อเสียคือ สิ้นเปลือง, เกิดอิมัลชัน, เกิดน้ำเสีย และความยากในการกำจัดน้ำออกของผลิตภัณฑ์สุดท้าย และวิธี ion exchange resins นั้นก็สามารถแยกกลีเซอรอลออกจากน้ำมันไบโอดีเซลได้จามข้อกำหนด EN 14214 เช่นกันแต่มีประสิทธิภาพต่ำในการกำจัดเมทานอล และสุดท้ายคือตัวดูดซับ magnesol มีประสิทธิภาพในการกำจัดเมทานอลดีกว่าวิธี ion exchange resins แต่ว่าไม่สามารถแยกกลีเซอรอลออกจากน้ำมันไบโอดีเซลได้ตามข้อกำหนด EN 14214 โดยสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการล้างของทั้ง 3 วิธีนี้ได้โดยการทำให้ pre-drying สารตั้งต้น หรือทำการทดลองที่อุณหภูมิสูงๆ

ในปี 2011 A. Buasri<sup>[5]</sup> และคณะได้ศึกษาการใช้ตัวเร่ง 2 ชนิดคือ  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$  และ  $\text{CaO}$  ที่ผลิตโดยนำสารทั้ง 2 ตัวนี้ไปเคลือบบนตัวดูดซับที่ผลิตจากเปลือกของปาล์ม ในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างน้ำมันปาล์มและเมทานอล และตัวเร่งทั้ง 2 นี้เป็นชนิด heterogeneous catalyst ผลการทดลองที่ได้พบว่า  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$  นั้นมีพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยาน้อยกว่า  $\text{CaO}$  และสภาวะที่เหมาะสมในการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันในการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลคือ อัตราส่วนของเมทานอลต่อน้ำมัน คือ 20 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา คือ 60 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้คือ 4 ชั่วโมง และใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 10.5 และ 6% (w/w) สำหรับตัวดูดซับ  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{AC}$  และ  $\text{CaO}$  ตามลำดับ

ในปี 2012 Z. Wang<sup>[6]</sup> และคณะ ได้ทำการศึกษาตัวดูดซับที่ผลิตจากขี้เถ้าแกลบกับโพแทสเซียมคาร์บอเนตจะได้ Silica และถ่านออกมาพร้อมกัน ซึ่งพื้นที่ผิวและขนาดของรูเฉลี่ยของถ่านเท่ากับ  $1,713 \text{ m}^2/\text{g}$  และ 4 นาโนเมตรตามลำดับ ความจุในการดูดซับสูงสุดของถ่านเท่ากับ  $210 \text{ mg/g}$  สำหรับ methylene blue และมีค่าความจุถึง  $190 \text{ F/g}$  และ %yield ของซิลิกา มีค่าเท่ากับ 96.84 และขนาดอนุภาคเท่ากับ 40-50 นาโนเมตร โดยที่โพแทสเซียมคาร์บอเนตสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ ซึ่งขั้นตอนในการสังเคราะห์ทั้งหมดเกิดขึ้นได้ง่าย เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อมและประหยัด

ในปี 2012 M. A. Rouf<sup>[7]</sup> และคณะได้ศึกษาถ่านกัมมันต์ที่ถูกเตรียมใช้สำหรับไบโอดีเซลของเสีย จาก Jatropha seed cake โดยการใช้กระบวนการไอน้ำในระดับของปฏิบัติการ ในการทดสอบเบื้องต้นได้ดำเนินการเพื่อตรวจสอบผลกระทบของพารามิเตอร์ที่แตกต่างกัน เช่น ขนาดของวัสดุเริ่มต้น อุณหภูมิในการเผา เพื่อตรวจสอบสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการผลิตถ่านกัมมันต์จากผลกระทบของอุณหภูมิและเวลาที่ใช้ในการศึกษา โดยพบว่ามีพื้นที่ผิว BET ที่มากที่สุดเท่ากับ  $613.43 \text{ m}^2/\text{g}$  และความจุในการดูดซับ methylene blue ที่สูงที่สุดเท่ากับ  $8.27 \text{ mg/g}$  โดยเผาไหม้ที่อุณหภูมิ  $600^\circ\text{C}$  และใช้เวลา 1.5 ชั่วโมง ตามด้วยการใช้ไอน้ำที่อุณหภูมิ  $800^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 1 ชั่วโมง การผลิตถ่านกัมมันต์คล้ายกับการผลิตขี้เถ้า โดยใช้อุณหภูมิที่  $900^\circ\text{C}$  โดยใช้ FT-IR และ TG /DTA ตรวจสอบเพื่อให้เข้าใจถึงการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างในระหว่างกระบวนการ และวัตถุดิบนี้เหมาะสมในการผลิตของคาร์บอนที่มีคุณภาพดี

ในปี 2013 L.A. Rodrigues<sup>[8]</sup> และคณะได้ทำการศึกษาตัวดูดซับที่ทำจากเปลือกของถั่วแมคคาเดเมีย โดยใช้ดูดซับฟีนอล พบว่าประสิทธิภาพของการดูดซับขึ้นอยู่กับตัวแปรสองชนิดคือ ค่าความเป็นกรดและเบสของสารละลายตัวดูดซับ และของปริมาณของตัวดูดซับที่ใช้ และผลการศึกษพบว่าค่าความเป็นกรดและเบสที่เหมาะสมอยู่ในช่วง 2 ถึง 8 และปริมาณของตัวดูดซับที่เหมาะสมคือ 0.1 กรัม และปริมาณที่ตัวดูดซับนี้ดูดซับได้คือ  $341 \text{ mg/g}$  โดยคำนวณจากสมการ

ของ Langmuir และการดูดซับฟีนอลขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของ การทำปฏิกิริยา และการเกิดการคาย(Desorption) เพื่อนำตัวดูดซับกลับมาใช้ใหม่ โดยการใช้สารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 M พบว่าเปอร์เซ็นต์ recovery สูงสุดคือ 55%



ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## บทที่ 3

## ขั้นตอนและวิธีดำเนินงานวิจัย

## 3.1 สารเคมีและเครื่องมือ

## 3.1.1 วัสดุดิบ

1. น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์; บริษัท สุขสมบุญธรรมน้ำมันพืช จำกัด
2. เปลือกแมคคาเดเมียร์

## 3.1.2 สารเคมี

1. Methanol,  $\text{CH}_3\text{OH}$ : Analytical grade; Merck
2. Sodium hydroxide,  $\text{KOH}$ : Analytical grade; Merck
3. Hydrochloric acid,  $\text{HCl}$ : Analytical grade; Merck
4. Potassium hydrogen phthalate
5. Phenolphthalein indicator: Analytical grade; Carlo Erba
6. Phenol red indicator; Fluka
7. Bromothymol blue; M&B
8. Isopropyl alcohol
9. DI water
10. Phosphoric acid,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : Analytical grade; Merck
11. Potassium hydroxide;  $\text{KOH}$ : Analytical grade; Merck
12. Sodium sulfate anhydrous,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ : Analytical grade; Carlo Erba



### 3.1.3 อุปกรณ์

1. Round bottom flask
2. Reflux condenser
3. Graduated cylinder
4. Beaker
5. Volumetric flask
6. Flask
7. Thermometer
8. Separatory funnel
9. Sieve (100 meshes)
10. Syringe 10 mL
11. Filter syringe 0.45 mL
12. pH paper
13. Dropper
14. Burette
15. Pipette
16. Gravimetric pipette
17. Stirring rod
18. Magnetic bar
19. Glass funnel
20. Erlenmeyer flask



ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

### 3.1.4 เครื่องมือ

1. เครื่องชั่งไฟฟ้า: Mettler, PB3002-S
2. Magnetic stirrer
3. Hot-plate magnetic stirrer
4. Oven
5. เครื่องเขย่า: Memmert

## 3.2 วิธีดำเนินงานวิจัย

### 3.2.1 สังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซล

นำน้ำมันปาล์มมาทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอลในอัตราส่วน 1:12 โดยโมลของน้ำมันต่อเมทานอลในขวดก้นกลมและใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณ 1% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม (วิธีคำนวณปริมาณเมทานอลและโซเดียมไฮดรอกไซด์แสดงไว้ในภาคผนวก) โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาทีแล้วนำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปแยกโดยใช้กรวยแยกสารในกรวยแยกจะแบ่งออกเป็น 2 ชั้นโดยชั้นที่ต้งไขเก็บไว้คือชั้นบนซึ่งเป็นชั้นของเมทิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลอยู่มีลักษณะเป็นของเหลวสีเหลืองขุ่นส่วนชั้นล่างเป็นชั้นของน้ำซึ่งกลีเซอรินละลายอยู่มีลักษณะเป็นสีขาวขุ่น

### 3.2.2 การเตรียมตัวดูดซับที่เป็นถ่านกัมมันต์จากเปลือกแมคคาเดเมียร์

#### 3.2.2.1 การเตรียมตัวดูดซับชนิดธรรมชาติ

นำเปลือกแมคคาเดเมียร์มาล้างน้ำ DI ให้สะอาดจากนั้นนำไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมงแล้วนำไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงหลังจากนั้นนำไปบดโดยใช้เครื่องบดจะได้ผงถ่านกัมมันต์บรรจุใส่ขวดแล้วปิดฝาให้สนิท

#### 3.2.2.2 การเตรียมถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยกรดฟอสเฟอริกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

นำเปลือกแมคคาเดเมียร์มาล้างน้ำ DI ให้สะอาดจากนั้นนำไปอบให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 12 ชั่วโมงแล้วแบ่งเปลือกที่ได้ออกเป็น 2 ส่วนส่วนแรกนำมาแช่ในสารละลายกรดฟอสเฟอริกที่มีความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยมวลของถ่านและอีกส่วนนำแช่ในสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้นร้อยละ 50 โดยมวลของถ่านจากนั้นนำไปเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิ 250 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมงหลังจากนั้นนำไปบดโดยใช้เครื่องบดจะได้ผงถ่านกัมมันต์บรรจุใส่ขวดแล้วปิดฝาให้สนิท

### 3.2.3 การศึกษาหาปริมาณถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากเปลือกแมคคาเดเมียร์ที่เหมาะสมสำหรับการล้างน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์ม

ซึ่งถ่านกัมมันต์ชนิดธรรมชาติในขนาดที่มีผิวดินน้ำหนัก 1%, 2%, 3%, 4%, 5%, 6%, 8% และ 10% โดยน้ำหนัก ถ่านต่อน้ำมันแล้วซึ่งน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากข้อ 3.2.1 น้ำหนัก 15 กรัมลงในขวดที่มีถ่านแต่ละขวดและอีกขวดหนึ่งใส่ขวดเปล่าเพื่อใช้เป็นตัวควบคุมจากนั้นนำไปเขย่าพร้อมกันทั้งหมดโดยใช้เครื่องเขย่าเป็นเวลา 20 นาทีจากนั้นนำน้ำมันมาไทเทรตกับกรดไฮโดรคลอริก โดยในการไทเทรตครั้งแรกจะเป็นการไทเทรตเพื่อหาปริมาณตัวเร่งโดยใช้ฟีนอลเรดเป็นอินดิเคเตอร์และการไทเทรตครั้งที่สองจะเป็นการหาปริมาณกลีเซอรินที่เหลืออยู่

#### 3.2.3.1 การวิเคราะห์หาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (alkaline catalyst) และกลีเซอรินคงเหลือ

##### 1) สารเคมี

- สารละลายกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 0.01 โมลาร์

เตรียมโดยบีเปตConc.HClจำนวน 0.83 mL ใส่ขวดปรับปริมาตรขนาด 1000 mL ปรับปริมาตรให้ได้ 1000 mL ด้วยน้ำกลั่น

- อินดิเคเตอร์ฟีนอลเรด

เตรียมโดยชั่งฟีนอลเรดจำนวน 0.25 กรัม ใส่ขวดปรับปริมาตรขนาด 250 mL เติมไอโซ-โพรพิลแอลกอฮอล์ (IPA) 50 mL เขย่าให้ละลายและปรับปริมาตรให้เป็น 250 mL ด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้เข้ากัน

- อินดิเคเตอร์โบรโมฟีนอลบลู 1%

ชั่งโบรโมฟีนอลบลู 0.1 กรัม ใส่ขวดรูปปรับปริมาตรขนาด 250 mL และปรับปริมาตรให้เป็น 250 mL ด้วยน้ำกลั่น เขย่าให้เข้ากัน

##### 2) วิธีหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (alkaline catalyst) และกลีเซอรินที่คงเหลือ

2.1 ) ชั่งไบโอดีเซล (ไบโอดีเซลที่ยังไม่ผ่านการดูดซับ เท่ากับ 5 กรัม และไบโอดีเซลที่ผ่านการดูดซับเท่ากับ 10 กรัม) ใส่ขวดรูปชมพูนขนาด 250 mL )

2.2 ) เติมสารละลายไอโซโพรพิลแอลกอฮอล์ (IPA) จำนวน 100 mL เขย่าให้เข้ากันจน

2.3 ) เติมอินดิเคเตอร์ฟีนอลเรด ไทเทรตทันทีด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 โมลาร์ จนสารละลายเปลี่ยนสีจากสีส้มเป็นสีเหลือง จดปริมาตรกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ (A)

2.4 ) เติมอินดิเคเตอร์โบรโมฟีนอลบลู ไทเทรตทันทีด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 0.01 โมลาร์ จนสารละลายเปลี่ยนสีจากสีฟ้าเป็นสีเหลือง จดปริมาตรกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ (B)

### 3) วิธีการคำนวณหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (alkaline catalyst) และกลีเซอรินคงเหลือ

3.1 ) การคำนวณหาปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (alkaline catalyst) คงเหลือสามารถหาได้จากสมการ

$$\text{ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา (alkaline catalyst)} = \frac{A \times [HCl] \times 40.0}{M \times 1000}$$

เมื่อ A = ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ (mL)

M = น้ำหนักไบโอดีเซล (กรัม)

3.2 ) การคำนวณหาปริมาณกลีเซอรินคงเหลือสามารถหาได้จากสมการ

$$\text{ปริมาณกลีเซอริน} = \frac{B \times [HCl] \times 303.4}{M \times 1000}$$

เมื่อ B = ปริมาตรของกรดไฮโดรคลอริกที่ใช้ (mL)

M = น้ำหนักไบโอดีเซล (กรัม)

#### 3.2.4 การหาเวลาที่เหมาะสมในการใช้ถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากเปลือกแมคคาเดเมียรล้างน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์ม

ซึ่งถ่านกัมมันต์ชนิดธรรมชาติใส่ขวดที่มีฝาปิดน้ำหนักโดยใช้น้ำหนักจากการทดลองในข้อ 3.2.3 โดยน้ำหนักถ่านต่อน้ำมันจำนวน 4 ขวดแล้วซึ่งน้ำมันไบโอดีเซลที่ได้จากข้อ 3.2.1 น้ำหนัก 15 กรัมลงในขวดทั้ง 4 ขวดจากนั้นนำไปเขย่าโดยใช้เครื่องเขย่าโดยใช้เวลาที่แตกต่างกันคือ 5, 10, 15 และ 20 นาทีจากนั้นนำไปไทเทรตเพื่อหาปริมาณตัวเร่งและกลีเซอรินที่เหลือโดยใช้วิธีเดียวกับ 3.2.3

#### 3.2.5 การทดสอบเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการทำให้น้ำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ระหว่างถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยกรดฟอสเฟอริกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

ซึ่งถ่านกัมมันต์ทั้ง 2 ชนิดโดยใช้น้ำหนักจากผลการทดลองในข้อ 3.2.3 แล้วนำไปเขย่าโดยใช้เครื่องเขย่าที่เวลาที่ได้จากข้อ 3.2.4 จากนั้นนำไปไทเทรตเพื่อหาปริมาณตัวเร่งและกลีเซอรินที่เหลือโดยใช้วิธีเดียวกับ 3.2.3

### 3.2.6 การหาแนวโน้มในการลดลงของกลีเซอรินในน้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์ม

สังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลวิธีการเดียวกับข้อ 3.2.1 หลังจากนั้นนำน้ำมันที่ได้มาทดสอบโดยใช้วิธีการคำนวณตามข้อ 3.2 ใช้ น้ำมันประมาณ 5 กรัม ทำซ้ำ 2 ครั้ง และวัดปริมาณกลีเซอรินที่เวลา 30 นาที 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง 4 ชั่วโมง 6 ชั่วโมง 8 ชั่วโมง 10 ชั่วโมง 12 ชั่วโมง 1 วัน 2 วัน 4 วัน 8 วัน และ 32 วัน

### 3.2.7 การวิเคราะห์ปริมาณและโครงสร้างโดยใช้เทคนิคนิวเคลียร์แมกเนติกเรโซแนนซ์(NMR)

นำน้ำมันที่ยังไม่ได้ผ่านการดูดซับ, น้ำมันที่ถูกทำให้บริสุทธิ์ด้วยถ่านกัมมันต์ที่ไม่ถูกกระตุ้นน้ำมันที่ถูกทำให้บริสุทธิ์ด้วยถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดฟอสเฟอริกและน้ำมันที่ถูกทำให้บริสุทธิ์ด้วยถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นที่โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ความปริมาณของถ่านกัมมันต์ที่ได้จาก 3.2.3 และเวลาที่ได้จาก 3.2.4 หยดใส่หลอดที่ใช้สำหรับตรวจสอบ NMR 1 หยดแล้วเติมตัวทำละลายที่ใช้สำหรับการวิเคราะห์ต่อไป



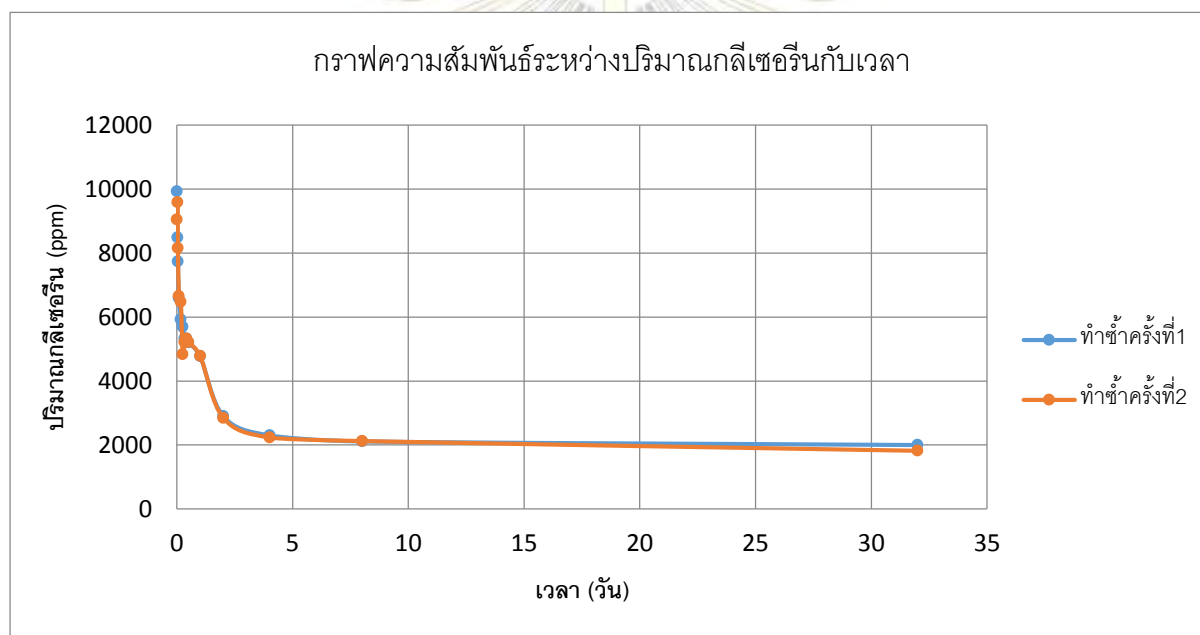


## บทที่ 4

### ผลการทดลองและอภิปราย

#### 4.1 การศึกษาปริมาณของกลีเซอรินเมื่อเทียบกับเวลา

หลังจากสังเคราะห์น้ำมันไบโอดีเซลวิธีการเดียวกับข้อ 3.2.1 และนำน้ำมันที่ได้มาทดสอบโดยใช้วิธีการคำนวณตามข้อ 3.2 ใช้ไขมันประมาณ 5 กรัม ทำซ้ำ 2 ครั้ง และวัดปริมาณกลีเซอรินที่เวลา 0, 0.02, 0.04, 0.08, 0.17, 0.25, 0.33, 0.42, 0.50, 1, 2, 4, 8, และ 32 วัน พบว่าไบโอดีเซลมีปริมาณกลีเซอรินที่เหลือในการทำซ้ำครั้งที่ 1 เท่ากับ  $9.93 \times 10^3$ ,  $8.49 \times 10^3$ ,  $7.74 \times 10^3$ ,  $6.60 \times 10^3$ ,  $5.92 \times 10^3$ ,  $5.69 \times 10^3$ ,  $5.33 \times 10^3$ ,  $5.33 \times 10^3$ ,  $5.21 \times 10^3$ ,  $4.77 \times 10^3$ ,  $2.90 \times 10^3$ ,  $2.30 \times 10^3$ ,  $2.12 \times 10^3$  และ  $2.00 \times 10^3$  ppm ตามลำดับและในการทำซ้ำครั้งที่ 2 พบว่าได้ค่าที่ใกล้เคียงกัน ดังแสดงในรูปที่ 4.1 ซึ่งจากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าปริมาณกลีเซอรินที่เหลืออยู่จะมีค่าลดลงเมื่อเวลาผ่านไป และจะคงที่เมื่อเวลาผ่านไปประมาณ 8 วัน ซึ่งใช้เวลานานมากในการที่ไบโอดีเซลจะบริสุทธิ์เองตามธรรมชาติ ทำให้สิ้นเปลืองเวลา



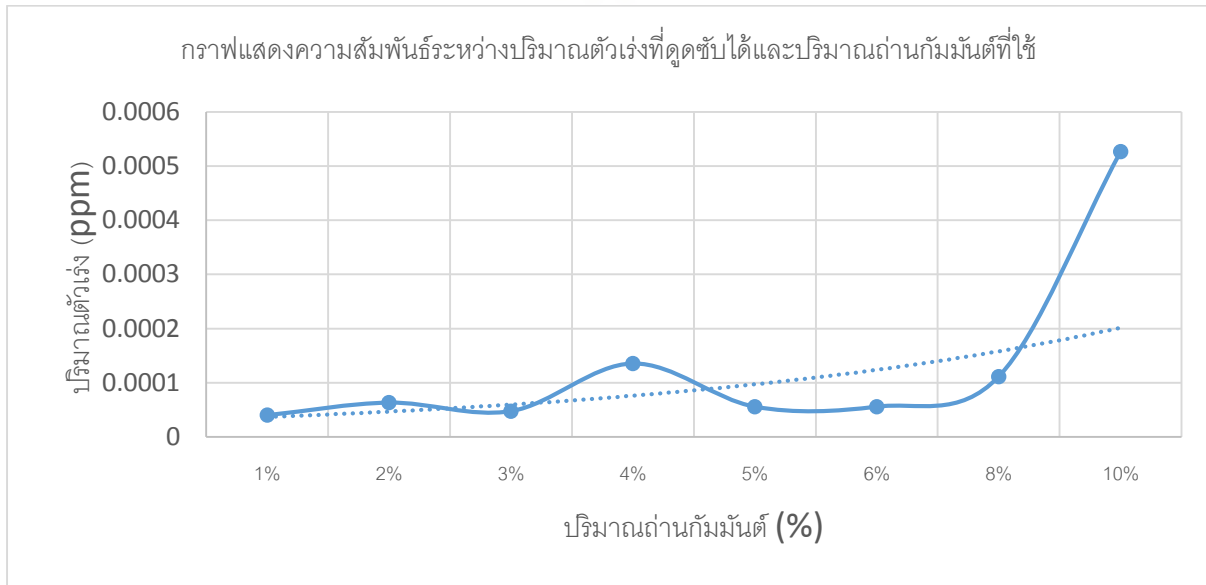
รูปที่ 4.1 กราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกลีเซอรินกับเวลา

#### 4.2 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาและกลีเซอริน

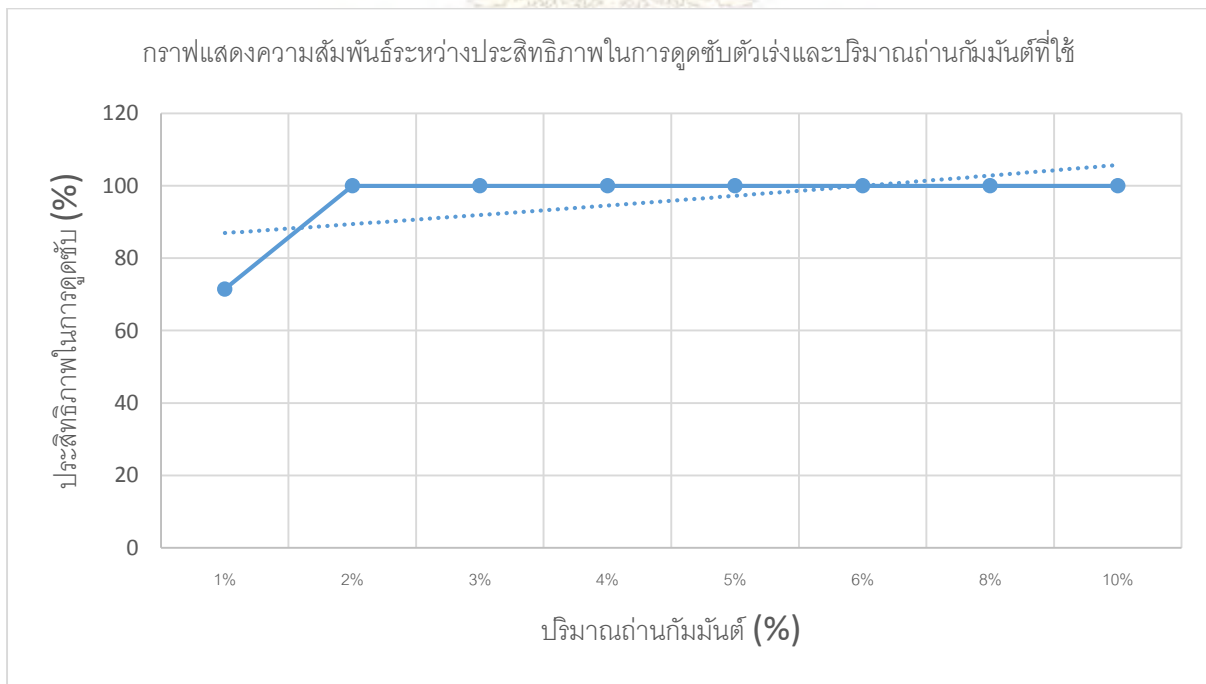
##### 4.2.1 การศึกษาผลของความเข้มข้นของถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากเปลือกแมคคาเดเมียร์ในการทำให้น้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

นำไบโอดีเซลที่แยกเอาชั้นกลีเซอรินออกแล้ว มาทำการดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาและกลีเซอรินที่เหลืออยู่โดยใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกแมคคาเดเมียร์ที่ไม่ได้รับการกระตุ้นปริมาณร้อยละ 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 และ 10 โดยน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ต่อน้ำหนักน้ำมันไบโอดีเซล ระยะเวลาที่ใช้ในการเขย่าคือ 20 นาที ที่อุณหภูมิห้อง พบว่ามีปริมาณตัวเร่งลดลงไปเป็นความเข้มข้น 40.03, 63.24, 47.52, 135.54, 55.78, 55.81, 111.20 และ 526.42 ppm ตามลำดับ และเมื่อคิดประสิทธิภาพของการดูดซับตัวเร่งจะได้ร้อยละ 71.49, 100, 100, 100, 100, 100, 100 และ 100 ตามลำดับเมื่อเทียบกับ

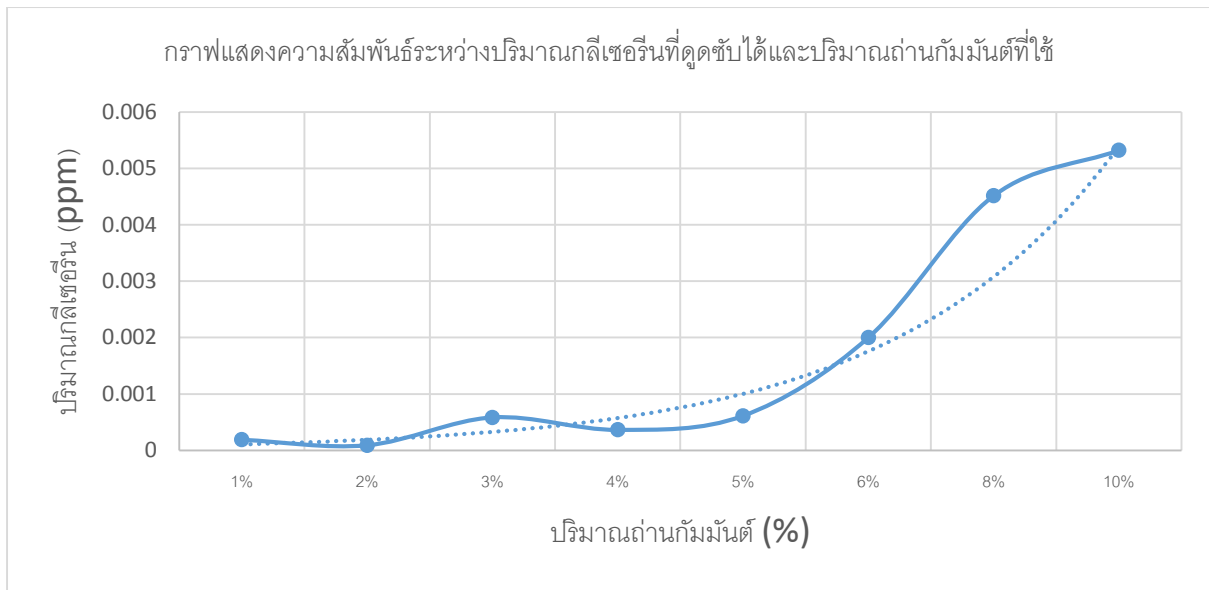
ผลการทดลองของตัวควบคุม และปริมาณกลีเซอรินลดลงไปเป็นความเข้มข้น 11.51, 188.10, 910.00, 585.44, 363.89, 613.36, 2001.45, 4517.75 และ 5325.37ppm และเมื่อคิดประสิทธิภาพของการดูดซับกลีเซอรินจะได้ร้อยละ 5.89, 3.62, 23.20, 17.19, 29.00, 61.29, 88.22 และ 94.65ตามลำดับเมื่อเทียบกับผลการทดลองของตัวควบคุม จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ค่าการดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาและกลีเซอรินมีค่าเพิ่มมากขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของถ่านกัมมันต์ ดังนั้นจึงเลือกใช้ปริมาณตัวดูดซับที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ต่อน้ำหนักน้ำมันไบโอดีเซลเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด



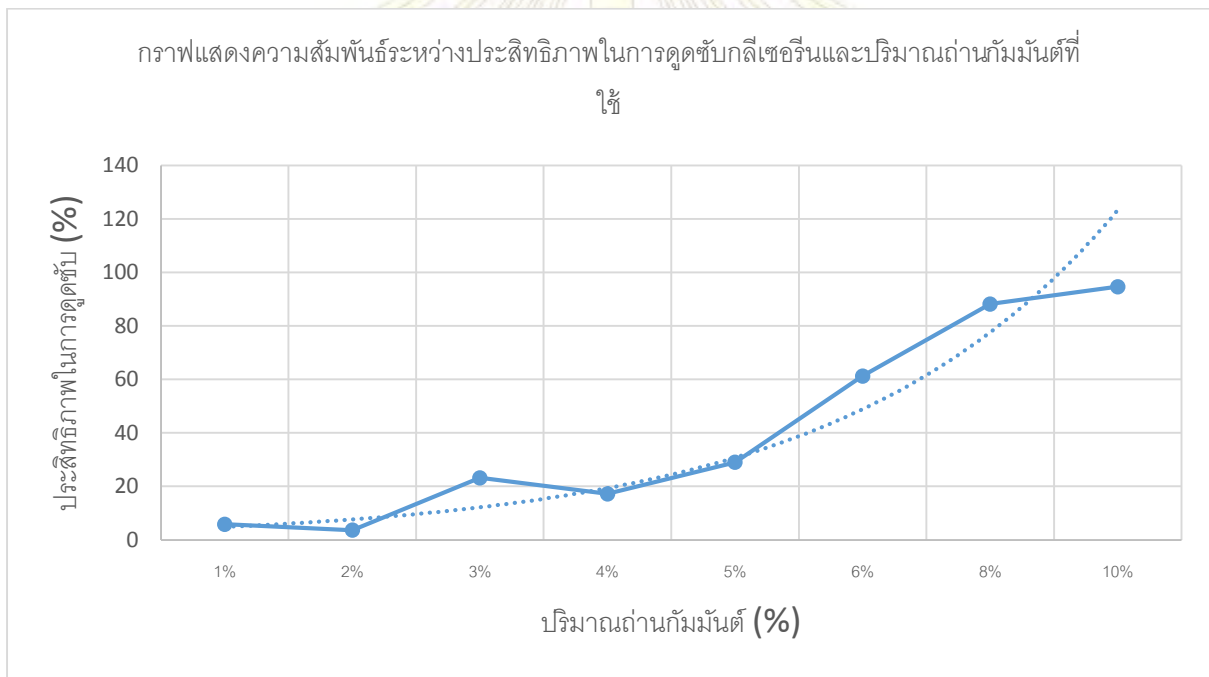
รูปที่ 4.2 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณตัวเร่งที่ดูดซับได้และปริมาณถ่านกัมมันต์ที่ใช้



รูปที่ 4.3 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการดูดซับตัวเร่งและปริมาณถ่านกัมมันต์ที่ใช้



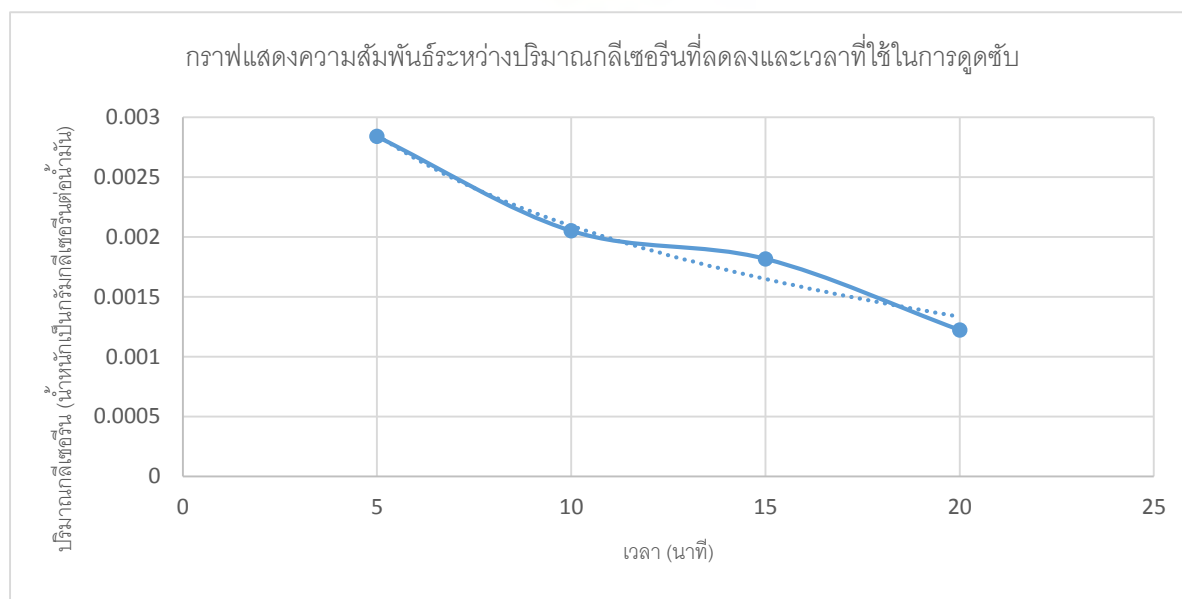
รูปที่ 4.4 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกลีเซอรินที่ดูดซับได้และปริมาณถ่านกัมมันต์ที่ใช้



รูปที่ 4.5 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างประสิทธิภาพในการดูดซับกลีเซอรินและปริมาณถ่านกัมมันต์ที่ใช้

#### 4.2.2 การศึกษาผลของเวลาที่ใช้ในการดูดซับที่ทำให้น้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

นำไบโอดีเซลที่แยกเอาชั้นกลีเซอรินออกแล้ว มาทำการดูดซับตัวเร่งปฏิกิริยาและกลีเซอรินที่เหลืออยู่โดยใช้ ถ่านกัมมันต์จากเปลือกแมคคาเดเมียรีที่ไม่ได้รับการกระตุ้นปริมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ต่อน้ำหนัก น้ำมันไบโอดีเซล ระยะเวลาที่ใช้ในการเขย่าคือ 5, 10, 15 และ 20 นาทีที่อุณหภูมิห้องพบว่าปริมาณกลีเซอรินเป็น  $2.8 \times 10^3$ ,  $2.1 \times 10^3$ ,  $1.8 \times 10^3$  และ  $1.2 \times 10^3$  ppm ตามลำดับจะเห็นว่าเมื่อเพิ่มเวลาในการดูดซับ ประสิทธิภาพในการดูดซับก็จะมากขึ้นเรื่อยๆ ดังนั้นจึงเลือกใช้เวลาในการดูดซับที่ 20 นาทีเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด

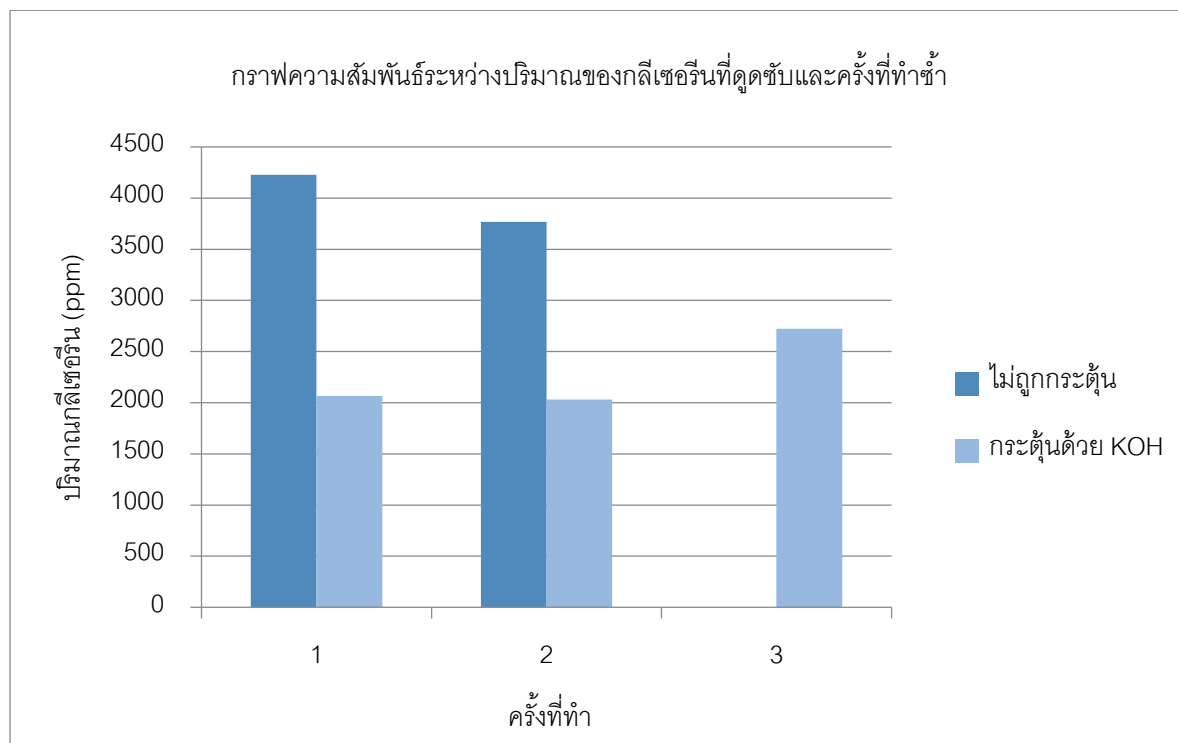


รูปที่ 4.6 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณกลีเซอรินที่ลดลงและเวลาที่ใช้ในการดูดซับ

#### 4.3 การศึกษาผลของการทดสอบเปรียบเทียบตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากเปลือกถั่วแมคคาเดเมียรีทำให้น้ำมันไบโอดีเซลที่ผลิตจากน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์

จากการทดลองตามข้อ 3.2.5 การทดสอบเปรียบเทียบประสิทธิภาพในการทำให้น้ำมันไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ระหว่าง ถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากเปลือกถั่วแมคคาเดเมียรีกระตุ้นด้วยกรดฟอสเฟอริกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่าสภาวะที่เหมาะสมของตัวดูดซับเป็นไปตามผลการทดลองตามข้อ 4.2.1 และ 4.2.2 ซึ่งจะพบว่าสภาวะที่เหมาะสมของการทดสอบของตัวดูดซับคือปริมาณตัวดูดซับที่ร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ต่อน้ำหนักน้ำมันไบโอดีเซลและใช้เวลาในการดูดซับที่ 20 นาที ซึ่งจากการทดลองนี้ แบ่งทำการทดลองเป็น 3 ครั้งคือ 1 ครั้ง จะทำการทดสอบตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ธรรมชาติ ตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยกรดฟอสเฟอริกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจากการทดลองพบว่า ปริมาณของกลีเซอรินที่ตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ธรรมชาติที่ไม่มีตัวกระตุ้นสามารถดูดซับปริมาณกลีเซอรินได้ปริมาณในครั้งที่ 1 และ 2 เท่ากับ  $4.26 \times 10^3$  และ  $3.77 \times 10^3$  ppm ตามลำดับ โดยที่ครั้งที่ 3 ในการทดลองพบว่าปริมาณของกรดไฮโดรคลอริก สำหรับการไทเทรตหาปริมาณกลีเซอรินไม่มีค่าเปลี่ยนแปลง ซึ่งอาจจะเกิดจากที่ตัวดูดซับสามารถดูดซับกลีเซอรินได้หมด หรืออาจจะเกิดของผิดพลาดของตัวดูดซับซึ่งก็มีความเป็นไปได้ ซึ่งมากกว่าปริมาณกลีเซอรินที่ถูกดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์ที่

กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งปริมาณกลีเซอรินที่ดูดซับได้ในครั้งที่ 1, 2 และ 3 เท่ากับ  $2.07 \times 10^3$ ,  $2.03 \times 10^3$  และ  $2.72 \times 10^3$  ppm ตามลำดับ



รูปที่ 4.7 แผนภูมิความสัมพันธ์ปริมาณของกลีเซอรินที่ดูดซับ

โดยในการทดสอบถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยกรดฟอสเฟอริกพบว่าปริมาณการดูดซับของกลีเซอรินที่ได้ไม่สามารถอ่านค่าได้ เนื่องจากการทดลองอาจจะเกิดจากการที่กลีเซอรินเปลี่ยนเป็นไปกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) จึงทำให้มีปริมาณกรดในน้ำมันมากขึ้น ผลการไทเทรตกับกรดไฮโดรคลอริกจึงผิดพลาด สาเหตุที่เป็นเช่นนี้อาจจะเกิดจากการเตรียมถ่านกัมมันต์ที่ผิดพลาดจากการล้างถ่านกัมมันต์ได้ไม่สมบูรณ์จึงทำให้ยังมีกรดคงเหลืออยู่ และสำหรับถ่านกัมมันต์ที่กระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์อาจมีข้อผิดพลาดในรูปแบบเดียว คือล้างถ่านกัมมันต์ได้ไม่สมบูรณ์ ทำให้ความเบสของถ่านยังเหลืออยู่ จึงทำให้ผลที่ได้มีความคลาดเคลื่อนไปด้วยเช่นกัน

ซึ่งวิธีการแก้ไขข้อผิดพลาด คือ ในการล้างถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นแล้ว ควรจะใช้เครื่อง Sonicator ในการล้าง เนื่องจากจะทำให้กรดและเบสออกจากรูพรุนให้ได้มากที่สุด และอีกวิธีคือการใช้เครื่อง Gas Chromatography ในการวัดปริมาณกลีเซอริน ซึ่งจะทำให้ได้ผลการทดลองที่แน่นอนมากขึ้นและทำให้ความเป็นกรดและเบสของตัวดูดซับไม่มีผลต่อวัด



## บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง

จากการทดลองเพื่อศึกษาการทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์โดยกระบวนการดูดซับด้วยถ่านกัมมันต์จากเปลือกแมคคาเดเมียร์ ทำโดยสังเคราะห์ไบโอดีเซลโดยใช้น้ำมันปาล์มทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันกับเมทานอลที่อัตราส่วนโดยโมลระหว่าง เมทานอลต่อน้ำมันเป็น 12 : 1 โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์ปริมาณ 1% โดยน้ำหนักของน้ำมันเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที จากนั้นนำไบโอดีเซลแยกชั้นกลีเซอรินแล้วมาทำให้บริสุทธิ์ด้วยการดูดซับ โดยใช้ถ่านกัมมันต์จากเปลือกแมคคาเดเมียธรรมดาและที่กระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ โดยการศึกษาผลของปริมาณตัวดูดซับ (ร้อยละ 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8 และ 10 โดยน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ต่อน้ำหนักน้ำมันไบโอดีเซล ตามลำดับ) ระยะเวลาที่ใช้ในการเขย่า ( 5, 10, 15 และ 20 นาที) และการเปรียบเทียบถ่านกัมมันต์ธรรมดาและที่ผ่านการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ จากการทดลองพบว่า สภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการดูดซับกลีเซอรินคือใช้ปริมาณตัวดูดซับร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของถ่านกัมมันต์ต่อน้ำหนักไบโอดีเซล และใช้ระยะเวลาในการเขย่า 20 นาที ซึ่งสามารถดูดซับปริมาณกลีเซอรินได้ 526.42และ $1.2 \times 10^3$  ppm ตามลำดับและจากการทดลองการเปรียบเทียบถ่านกัมมันต์ธรรมดาและที่ผ่านการกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริกและโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ที่สภาวะที่เหมาะสม พบว่าเมื่อใช้ถ่านกัมมันต์ธรรมดาที่ไม่ถูกกระตุ้น ปริมาณกลีเซอรินที่ถูกดูดซับสามารถดูดซับกลีเซอริน ได้มากกว่าการใช้ตัวดูดซับถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ แต่เมื่อเวลาผ่านไปประสิทธิภาพของตัวดูดซับจะลดลง ส่วนถ่านกัมมันต์ที่ถูกกระตุ้นด้วยกรดฟอสฟอริก พบว่าปริมาณของกรดไฮโดรคลอริกสำหรับการไทเทรตไม่เปลี่ยนแปลง ซึ่งเกิดจากการเตรียมถ่าน โดยในขั้นตอนการล้างถ่านกัมมันต์ที่ไม่สะอาดทำให้ถ่านยังเหลือความเป็นกรด ผลที่ได้จึงมีความคลาดเคลื่อน

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

ภาควิชาเคมี  
คณะวิทยาศาสตร์  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## ภาคผนวก

## ตัวอย่างการคำนวณปริมาณการใช้สารตั้งต้น

ตัวอย่างการคำนวณเพื่อหาปริมาณสารตั้งต้นจากการทดลองที่สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาไฮดรอกไซด์

สภาวะของการทดลองที่ใช้ในการคำนวณ

ปริมาณการใช้น้ำมันปาล์ม 320 กรัม ต่อ 1 กะ

อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

สัดส่วนโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 12 : 1

ปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 1% โดยน้ำหนักของน้ำมันปาล์ม

มวลโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันปาล์ม 839.1 กรัม/โมล

มวลโมเลกุลของเมทานอล 32 กรัม/โมล

ความหนาแน่นของเมทานอล 0.79 กรัม/มิลลิลิตร

การคำนวณหาปริมาณเมทานอลที่ต้องใช้สำหรับการทำปฏิกิริยา

$$m_{\text{MeOH}} = \frac{320 \times 12 \times 32}{839.1 \times 0.79} = 185.4$$

ดังนั้นต้องใช้ปริมาณเมทานอลเท่ากับ 185.4 มิลลิลิตรในการผลิตไบโอดีเซล

การคำนวณปริมาณตัวเร่ง

$$m_{\text{cat}} = 320 \times \frac{1}{100} = 3.2$$

ดังนั้นจะต้องใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซลเท่ากับ 3.2 กรัม

### บรรณานุกรม

1. A. AHMADPOUR.; D. D. Do. The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation, *Carbon*1997, 35, 1723-1732
2. J. GUO.; A. C. LUA.Surface functional groups on oil-palm-shell adsorbents prepared by H3PO4 and KOH activation and their effects on adsorptive capacity.*Trans IChemE*2003, 81
3. T. Budinova.; E. Ekinici.; F. Yardim.; A. Grimm.; E. Björnbohm .; V. Minkova.; M. Goranova. Characterization and application of activated carbon produced by H3PO4 and water vapor activation.*Fuel Processing Technology*2006, 87, 899–905
4. M. Berrios.; R.L. Skelton.Comparison of purification methods for biodiesel.*Chemical Engineering Journal*2008, 144, 459–465
5. A. Buasri.; N.Chaiyut.; C. Nakweang.Preparing Activated Carbon from Palm Shell for Biodiesel Fuel Production. *Chiang Mai J. Sci.* 2011, 38(4), 572-578
6. Y. Liu.; Y. Guo.; W. Gao.; Z. Wang.; Y. Ma.; Z. Wang. Simultaneous preparation of silica and activated carbon from rice husk ash.*Journal of Cleaner Production*2012,32, 204-209
7. M. S. Islam.; M. A. Rouf.; S. Fujimoto.; T. Minowa. Preparation and characterization of activated carbon from bio-diesel by-products(*Jatropha seedcake*) by steam activation,*Bangladesh J. Sci. Ind. Res*2012,47(3), 257-264
8. L. A. Rodrigues.; L.A.Ribeiro.; G. P. Thim.; R. R. Ferreira.; M. O. Alvarez-Mendez.; A. R.Coutinho. Activated carbon derived from macadamia nut shells an effective adsorbent for phenol removal, *J Porous Mater*2013, 20, 619–627
9. เตชา ฉัตรศิริเวช. **กระบวนการดูดซับ**. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2552.
10. ธราพงษ์ วิทิตสานต์. ถ่านกัมมันต์ การผลิตและการนำไปใช้. ภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2553.
11. พรรณนิตา บรรจง. การดูดซับเมทานอลในไบโอดีเซลด้วยถ่านกัมมันต์ที่ผลิตจากเปลือกถั่วแมคคาเดเมีย. ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2554.