

ปฏิบัติการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเอทานอล
โดยใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเคลือบฝังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

นายผดุงเดช ธรรมไชย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต
สาขาวิชาวิศวกรรมเคมี ภาควิชาวิศวกรรมเคมี
คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
ปีการศึกษา 2554
ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทคัดย่อและแฟ้มข้อมูลฉบับเต็มของวิทยานิพนธ์ตั้งแต่ปีการศึกษา 2554 ที่ให้บริการในคลังปัญญาจุฬาฯ (CUIR)
เป็นแฟ้มข้อมูลของนิสิตเจ้าของวิทยานิพนธ์ที่ส่งผ่านทางบัณฑิตวิทยาลัย

The abstract and full text of theses from the academic year 2011 in Chulalongkorn University Intellectual Repository (CUIR)
are the thesis authors' files submitted through the Graduate School.

TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL UNDER ETHANOL
USING IMPREGNATED CaO AS SOLID BASE CATALYSTS

Mr. Phadungdach Thammachai

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

Department of Chemical Engineering

Faculty of Engineering

Chulalongkorn University

Academic Year 2011

Copyright of Chulalongkorn University

หัวข้อวิทยานิพนธ์	ปฏิบัติการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเอทานอลโดยใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเคลือบฝังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
โดย	นายผดุงเดช ธรรมไชย
สาขาวิชา	วิศวกรรมเคมี
อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก	รองศาสตราจารย์ ดร.เหมื่อนเดือน พิศาลพงศ์

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้รับวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

..... คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.บุญสม เลิศธีรฤกษ์)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราธร มงคลศรี)

..... อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก
(รองศาสตราจารย์ ดร.เหมื่อนเดือน พิศาลพงศ์)

..... กรรมการ
(รองศาสตราจารย์ ดร.บรรเจิด จงสมจิตร์)

..... กรรมการภายนอกมหาวิทยาลัย
(รองศาสตราจารย์ ดร.เมตตา เจริญพานิช)

ผดุงเดช ธรรมไชย : ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเอทานอล โดยใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเคลือบฝังเป็นตัวเร่งปฏิกริยา.

(TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL UNDER ETHANOL USING IMPREGNATED CaO AS SOLID BASE CATALYSTS)

อ. ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก : รศ. ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์, 62 หน้า.

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการเกิดปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเคลือบฝังแคลเซียมออกไซด์ด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต และทำการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 5 ชั่วโมงในสภาวะอากาศหยุดนิ่ง ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าการเคลือบฝังด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตบนแคลเซียมออกไซด์มีผลอย่างมากต่อประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกริยา ตัวเร่งปฏิกริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเคลือบฝังสามารถเร่งปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มกับเอทานอลและให้เอทิลเอสเทอร์สูงถึง 91.1% โดยน้ำหนัก ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม (ปริมาณโซเดียมต่อแคลเซียมออกไซด์หลังจากการเคลือบฝัง 1% โดยน้ำหนักของแคลเซียมออกไซด์ ปริมาณตัวเร่งปฏิกริยา 20% โดยน้ำหนักของน้ำมัน สัดส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 9:1 อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ 20 ชั่วโมง เขย่าด้วยความเร็ว 300 รอบต่อนาที) ในขณะที่ไม่พบการเกิดเอทิลเอสเทอร์ในปฏิกริยาที่ใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังเป็นตัวเร่งปฏิกริยา นอกจากนี้พบว่าตัวเร่งปฏิกริยาที่เตรียมได้จากแคลเซียมคาร์บอเนตและเปลือกหอยแครงสามารถเร่งปฏิกริยาได้ดีโดยไม่จำเป็นต้องเคลือบฝังด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต.

ภาควิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อนิสิต.....
 สาขาวิชา.....วิศวกรรมเคมี..... ลายมือชื่อ อ.ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์หลัก.....
 ปีการศึกษา.....2554.....

5271493021 : MAJOR CHEMICAL ENGINEERING

KEYWORDS : ETHANOL / PALM OIL / TRANSESTERIFICATION / SOLID CATALYST /
CALCIUM OXIDE

PHADUNGDAH THAMMACHAI : TRANSESTERIFICATION OF PALM OIL
UNDER ETHANOL USING IMPREGNATED CaO AS SOLID BASE
CATALYSTS. ADVISOR : ASSOC. PROF. MUENDUEN PHISALAPHONG,
Ph.D., 62 pp.

This paper presents the study of the transesterification of palm oil with ethanol using CaO solid base catalysts prepared by impregnation of calcium oxide with aqueous solution of sodium carbonate and calcination in static air at 800 °C for 5 hrs. The results indicated that the impregnation with Na₂CO₃ had a significant effect on the catalytic activity of CaO base catalysts. The impregnated catalyst catalyzed the transesterification of palm oil to biodiesel with fatty acid ethyl ester (FAEE) yield of 91.1% under the optimal condition (the final amount of deposited sodium ion in Na⁺/CaO (calcined Na₂CO₃/CaO) catalyst was 1 wt%, 20 wt% catalysts (wt of catalyst /wt of oil) and 9:1 ethanol/oil molar ratio in 20 hrs at 75 °C at stirring rate 300 rpm), whereas, no ethyl ester formation was observed when CaO without post-impregnation treatment was used as catalyst. In addition, it was found that derived catalysts from calcium carbonate and mollusk shell (*Anadara granosa*) showed high biodiesel production activity without post-impregnation treatment.

Department : Chemical Engineering..... Student's Signature

Field of Study : Chemical Engineering..... Advisor's Signature

Academic Year : 2011.....

กิตติกรรมประกาศ

วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ เพราะความช่วยเหลืออย่างดียิ่งของ รศ.ดร. เหมือนเดือน พิศาลพงศ์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ซึ่งได้ให้คำแนะนำ ข้อคิดเห็น ตลอดจนความช่วยเหลือในด้านต่างๆ รวมถึงสละเวลาอันมีค่าในการให้คำปรึกษาและตรวจแก้ไขข้อผิดพลาดในการทำกรวิจัย

ขอขอบพระคุณท่านอาจารย์ รศ.ดร.ธราธร มงคลศรี รศ.ดร.บรรเจิด จงสมจิตร และ รศ.ดร.เมตตา เจริญพานิช ที่ได้สละเวลาอันมีค่ายิ่งเพื่อเป็นคณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์

ด้วยความรู้สึกขอบพระคุณยิ่งแก่ครูพิบูลย์ เกิดโภคทรัพย์ ที่ให้การอบรมการใช้เครื่อง GC รวมถึงการตรวจ SEM รวมถึงความช่วยเหลืออย่างยิ่งจากครูวรรณดารา อินทรปัญญา และครูณพวัชร์ ธีมพิพิธ ในขณะที่ทดลองวิจัย ณ ศูนย์เครื่องมือวิเคราะห์และห้องปฏิบัติการเคมี

ขอขอบคุณ พนักงาน บ. ไทยเรยอน จำกัด(มหาชน) ทุกท่าน ที่คอยช่วยเหลือและเอื้อเฟื้อสถานที่ทำงานวิจัย

ขอขอบคุณเพื่อนๆ รุ่นพี่ และรุ่นน้องในภาควิชาวิศวกรรมเคมี ที่ให้ความช่วยเหลือและแนะนำข้อมูลต่างๆ ในการวิจัยในครั้งนี้

ท้ายสุดผู้วิจัยใคร่ขอขอบพระคุณ บิดา มารดา พี่ชายและน้องสาว ที่ได้ให้การสนับสนุนและคอยช่วยเหลือรวมถึงเป็นกำลังใจให้ตลอดมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่ 1 บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
1.3 ขอบเขตของการวิจัย.....	3
1.4 คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	4
1.6 วิธีดำเนินการวิจัย.....	4
บทที่ 2 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2 แนวคิดและทฤษฎี.....	5
2.1 เทคโนโลยีในการผลิตไบโอดีเซล.....	8
2.1.1 การใช้โดยตรงหรือการผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม.....	8
2.1.2 กระบวนการไมโครอิมัลชัน.....	8
2.1.3 กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน.....	10
2.1.4 กระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	10
2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยารวพิษพันธุ์สำหรับการผลิตไบโอดีเซล.....	11
2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งชนิดเบส.....	12
2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งชนิดกรด.....	13
2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งชนิดกรด-เบส.....	15
2.2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์.....	16
2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	17
2.3.1 ผลกระทบที่เกิดขึ้นจากน้ำและกรดไขมันอิสระ.....	17

2.3.2 ผลกระทบที่เกิดขึ้นจากสัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันกับแอลกอฮอล์.....	17
2.3.3 ผลกระทบที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา.....	17
2.3.4 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	17
2.3.5 ผลกระทบที่เกิดจากอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา.....	18
2.4 คุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิง.....	18
2.4.1 การจุดระเบิด.....	18
2.4.2 ความหนืด.....	18
2.4.3 ค่าความร้อน.....	19
2.4.4 อุณหภูมิ.....	19
2.4.5 คุณสมบัติอื่นๆ ของน้ำมันเชื้อเพลิง.....	19
2.5 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	20
2.5.1 งานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตเอทิลเอสเทอร์โดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	20
2.5.2 งานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
2.5.3 งานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้สารประกอบแคลเซียมที่มาจากแหล่งธรรมชาติ.....	22
2.5.4 งานวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในการผลิตไบโอดีเซลโดยการเติมโลหะแอลคาไลบนแคลเซียมออกไซด์.....	23
บทที่ 3 วิธีดำเนินการวิจัย.....	27
3.1 วิธีการดำเนินงาน.....	27
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	27
3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง.....	28
3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	29
3.5 การทดลองปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	30
3.6 การวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น.....	31
3.7 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	32
3.7.1 X-ray powder diffraction measurement (XRD).....	32
3.7.2 การวิเคราะห์โดยวิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน.....	32

3.7.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด.....	32
บทที่ 4 ผลการวิเคราะห์ข้อมูล.....	33
4.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	33
4.1.1 ผลการวิเคราะห์ XRD.....	33
4.1.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน.....	34
4.1.3 ผลการวิเคราะห์ SEM.....	35
4.2 ตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	36
4.2.1 ผลของการเคลือบฝังโซเดียมคาร์บอเนตลงบนแคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนต และเปลือกหอย.....	36
4.2.2 ผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียม คาร์บอเนตที่ถูกดูดซับบนแคลเซียมออกไซด์.....	37
4.2.3 ผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	39
4.2.4 ผลจากการแปรค่าปริมาณเอทานอลกับน้ำมัน.....	40
4.2.5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง.....	41
4.2.6 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	42
4.2.7 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำ.....	43
บทที่ 5 สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ	44
5.1 สรุปผลการวิจัยและอภิปรายผล.....	44
5.2 ข้อเสนอแนะ.....	44
รายการอ้างอิง.....	45
ภาคผนวก.....	49
ภาคผนวก ก ข้อมูลจากการทดลอง.....	51
ภาคผนวก ข การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับด้วย ไนโตรเจน.....	57
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	62

สารบัญตาราง

		หน้า
ตารางที่ 1	สมบัติของทางเคมีของน้ำมันพืช.....	6
ตารางที่ 2	องค์ประกอบของกรดไขมันแต่ละชนิดจากแหล่งต่างๆ.....	7
ตารางที่ 3	ปัญหา สาเหตุที่เป็นไปได้ และวิธีแก้ไขที่เหมาะสมเมื่อนำน้ำมันพืชไปใช้แทนน้ำมันดีเซลโดยตรง.....	9
ตารางที่ 4	ผลของแอกทิฟไฮด์และพื้นที่ผิวที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา.....	15
ตารางที่ 5	คุณสมบัติของน้ำมันพืช เอสเทอร์ของน้ำมันพืชและน้ำมันดีเซล.....	19
ตารางที่ 6	พื้นที่ผิวและองค์ประกอบต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจากเปลือกไปเปลือกหอยเชอรี และเปลือกหอยลาย โดยการเผาที่ 800 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง.....	22
ตารางที่ 7	ค่าความเป็นเบสและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง (Macleod และคณะ).....	23
ตารางที่ 8	งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน.....	24
ตารางที่ 9	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	27
ตารางที่ 10	ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO และ 5% wt/wt Na ⁺ /CaO (Calcined Na ₂ CO ₃ /calcium compound) จากสารประกอบต่างชนิดกัน โดยใช้เทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน	35
ตารางที่ 11	ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ CaO(a), Na ₂ CO ₃ /CaO, CaCO ₃ , Na ₂ CO ₃ /CaCO ₃ , Shell และ Na ₂ CO ₃ /Shell หลังการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	37
ตาราง ก-1	ช่วงเวลาในการเกิดพีคของสารกลุ่มเอทิลเอสเทอร์ เมื่อวิเคราะห์ด้วย Gas Chromatogram.....	51
ตาราง ก-2	พื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐานที่วัดโดย Gas Chromatogram.....	51
ตาราง ก-3	ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโดยน้ำหนักของโซเดียมที่เคลือบฝังบนแคลเซียมออกไซด์.....	52
ตาราง ก-4	ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา.....	52

ตาราง ก-5	ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลองเมื่อ เปลี่ยนแปลงสัดส่วนเชิงโมลของ เอทานอลต่อน้ำมัน.....	53
ตาราง ก-6	ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยน แปลงตัวเร่งปฏิกิริยา.....	53
ตาราง ก-7	ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยน แปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	54
ตาราง ก-8	ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลอง ณ อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส.....	54
ตาราง ก-9	ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลองใช้ตัวเร่ง ปฏิกิริยาซ้ำ ณ อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส.....	55

สารบัญญภาพ

		หน้า
ภาพที่ 1	กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของไตรกลีเซอไรด์.....	10
ภาพที่ 2	ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล.....	10
ภาพที่ 3	กระบวนการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์เกิดเป็นเอสเทอร์กับกลีเซอรอล.....	11
ภาพที่ 4	โครงสร้างพื้นผิวของโลหะออกไซด์.....	12
ภาพที่ 5	กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมออกไซด์.....	13
ภาพที่ 6	กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา....	14
ภาพที่ 7	ปฏิกิริยาสaponนิฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระกับตัวเร่งปฏิกิริยา.....	15
ภาพที่ 8	ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับน้ำ.....	16
ภาพที่ 9	ปฏิกิริยาเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระและแอลกอฮอล์.....	16
ภาพที่ 10	กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
ภาพที่ 11	ส่วนประกอบของเครื่องที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา.....	28
ภาพที่ 12	Gas chromatogram ของผลิตภัณฑ์.....	31
ภาพที่ 13	XRD Pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO และ 5%wt/wt Na ⁺ /CaO (calcined Na ₂ CO ₃ /calcium compound) ที่ได้มาจากสารประกอบต่างกันหลังจากการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง.....	33
ภาพที่ 14	สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO และ 5% wt/wt Na ⁺ /CaO (Calcined Na ₂ CO ₃ /calcium compound): CaO(a), Na ₂ CO ₃ /CaO(b), CaCO ₃ (c), Na ₂ CO ₃ /CaCO ₃ (d), Shell(e) และ Na ₂ CO ₃ /Shell(f) หลังการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงโดยใช้เทคนิค SEM.....	36
ภาพที่ 15	อัตราการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) ของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันเร่งปฏิกิริยาโดยแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเคลือบฝังโดยโซเดียมคาร์บอเนตที่ความเข้มข้นต่างกัน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 75 °C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 เขย่าที่ความเร็ว 300 รอบต่ออนาที.....	38

ภาพที่ 16	ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา, อัตราส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 ณ สภาวะอุณหภูมิ 75 °C เวลาที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที.....	39
ภาพที่ 17	ผลของสัดส่วนเชิงโมลของเอทานอลและน้ำมันต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน ณ สภาวะ อุณหภูมิ 75 °C เวลาที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง.....	40
ภาพที่ 18	ผลของอุณหภูมิที่ใช้ต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 เวลาที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที.....	41
ภาพที่ 19	ผลของเวลาต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 ณ สภาวะ อุณหภูมิ 75 °C เวลาที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที.....	42
ภาพที่ 20	ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 ณ สภาวะ อุณหภูมิ 75 °C เวลาที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง.....	43
ภาพ ข-1	Isotherm linear พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/P_0) ที่เป็น ฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed (cm^3/g STP).....	59
ภาพ ข-2	BET Surface Area Plot พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/P_0) ที่เป็น ฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed (cm^3/g STP).....	59
ภาพ ข-3	BET Surface Area Plot พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/P_0) ที่เป็น ฟังก์ชันกับ $1/[Q(P_0/P-1)]$	60

ภาพ ๗-4	Langmuir Surface Area Plot พลลือระหว่าง Pressure (mmHg) ที่เป็น ฟังก์ชันกับ P/Q (mmHg.g/cm ³ STP).....	60
ภาพ ๗-5	t- Plot พลลือระหว่าง Relative Pressure (P/P_0) ที่เป็น ฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed (cm ³ /g STP).....	61

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

เนื่องจากอัตราการใช้น้ำมันในยานพาหนะเพิ่มสูงขึ้นอย่างรวดเร็ว ส่งผลกระทบต่อมลพิษทางอากาศ ภาวะโลกร้อนและทำให้แหล่งน้ำมันจากฟอสซิลลดลง ซึ่งนับเป็นปัญหาสำคัญมาก ด้วยเหตุนี้ไบโอดีเซลซึ่งเป็นพลังงานทดแทนที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมจึงได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก [1] การผลิตไบโอดีเซลสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การใช้โดยตรงหรือการผสม ไมโครอิมัลชัน การแตกตัวด้วยความร้อน(Thermocracking หรือ pyrolysis) และ ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน [2] อย่างไรก็ตาม การใช้โดยตรงนำไปสู่ปัญหามากมาย เช่น การจุดระเบิดและการอุดตันของเข็มที่เกิดจากการเผาไหม้ไม่สมบูรณ์ ในขณะที่น้ำมันไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันมีคุณสมบัติใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซลจากแหล่งฟอสซิลมากที่สุด [3]

ส่วนใหญ่แอลกอฮอล์ที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันคือ เมทานอลหรือเอทานอล ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ เมทิลเอสเทอร์และเอทิลเอสเทอร์ตามลำดับ แม้ว่าผลจากการใช้แอลกอฮอล์จะต่างกันเรื่องจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยาแต่ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้ไม่แตกต่างกันมากนัก [4] ดังนั้นการเลือกแอลกอฮอล์ต้องพิจารณาทั้งราคาและประสิทธิภาพ การผลิตเอทิลเอสเทอร์กำลังเป็นที่สนใจเพราะเอทานอลผลิตได้จากปฏิกิริยาทางชีวภาพโดยใช้วัตถุดิบทางเกษตรกรรมไม่ขึ้นกับแหล่งปิโตรเลียมและมีคุณสมบัติที่สามารถละลายในน้ำมันได้ดีกว่า นอกจากนี้มันอะตอมคาร์บอนที่มากกว่าเมื่อเทียบกับโมเลกุลเมทานอลทำให้ปริมาณความร้อนและเลขซีเทน (cetane number) สูง [5]

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถเร่งปฏิกิริยาด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ (กรดหรือเบส) และตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์ (กรด, เบส หรือ เอนไซม์) [6] อัตราการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบสเร็วกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ ซึ่งโดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แอลคาไลน์เมทัลไฮดรอกไซด์ (KOH และ NaOH) อย่างไรก็ตาม ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันนั้น หากมีกรดไขมันอิสระหรือน้ำปะปนในน้ำมันจะนำไปสู่ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันและปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสส่งผลให้เกิดสบู่ขึ้นและทำให้ปริมาณไบโอดีเซลลดลง นอกจากนี้แล้วการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ยังคงมีปัญหาเรื่องการแยกผลิตภัณฑ์และการทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ เพื่อหลีกเลี่ยงปัญหานี้จึงมีการพัฒนาใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์แทน [7]

ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสมีประโยชน์มากมาย คือ ไม่กัดกร่อน เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและไม่ค่อยมีปัญหาในเรื่องการกำจัด ขณะเดียวกันยังสามารถแยกออกจากผลิตภัณฑ์ที่เป็นของเหลวได้ง่ายกว่าและสามารถนำกลับมาใช้เร่งปฏิกิริยาได้หลายครั้ง [8, 9] ในปัจจุบันตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์หลายชนิดถูกนำมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันเพื่อผลิตไบโอดีเซล แคลเซียมออกไซด์ถือเป็นหนึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ได้รับความสนใจอย่างมากสำหรับปฏิกิริยานี้เนื่องจากมีความเป็นเบสสูง มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย ไม่ละลายในแอลกอฮอล์ และสามารถเตรียมขึ้นได้ในราคาถูก [10]

งานวิจัยนี้ศึกษาปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเอทานอลในแคลเซียมออกไซด์เตรียมขึ้นโดยวิธีการเคลือบฝังด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อผลิตไบโอดีเซล เหตุที่เลือกใช้น้ำมันปาล์มเนื่องจากเป็นน้ำมันที่มีราคาถูกและมีมากในเอเชียตะวันออกเฉียงใต้ [11] งานวิจัยนี้มุ่งเน้นเรื่องการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาและหาสภาวะที่เหมาะสมในการผลิตไบโอดีเซล เช่น ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ สัดส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มและเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา รวมถึงการศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้เพื่อศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์จากแหล่งอื่น ในงานวิจัยนี้ยังได้ทดสอบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากแคลเซียมคาร์บอเนตและเปลือกหอยอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

1.2.1 เพื่อส่งเสริมและพัฒนาการใช้วัตถุดิบจากธรรมชาติ ซึ่งมีราคาถูก มาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเอทานอลและนำไปใช้ประโยชน์ได้จริง

1.2.2 เพื่อศึกษาลักษณะหรือสมบัติทางกายภาพและทางเคมีที่เปลี่ยนแปลงของตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากเคลือบฝังโดยโซเดียมคาร์บอเนต

1.2.3 เพื่อศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มกับเอทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่เตรียมขึ้นและหาสภาวะที่เหมาะสม

1.2.4 เพื่อศึกษาคุณสมบัติและประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ซึ่งแหล่งที่มาต่างกัน คือ แคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนต หรือเปลือกหอย

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

ในงานวิจัยนี้เป็นการศึกษาปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเอทานอล(Absolute ethanol, >99.8 %v/v) เร่งปฏิกิริยาด้วยแคลเซียมออกไซด์เคลือบฝังด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต ตัวแปรที่ใช้ศึกษาในงานวิจัยนี้คือ

1.3.1 ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่ถูกต้องชั้นบนแคลเซียมออกไซด์: 0, 0.5, 1, 3 และ 5 % โดยน้ำหนักของโซเดียมต่อแคลเซียมออกไซด์ (ปริมาณของสารละลายอิงตามค่าจุดอิ่มตัวของแคลเซียมออกไซด์)

1.3.2 ปริมาณของตัวเร่งปฏิกิริยา : 0, 5, 10, 20, 35 และ 55 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน

1.3.3 ปริมาณเอทานอลต่อน้ำมันคิดเป็นสัดส่วนเชิงโมล : 6:1, 9:1, 15:1, 24:1 และ 36:1

1.3.4 อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา: 65 และ 75 องศาเซลเซียส

1.3.5 จำนวนรอบในการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำจำนวน 5 รอบ

1.3.6 เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา: 4, 8, 12, 16, 20 และ 24 ชั่วโมง

1.3.7 การเปลี่ยนแปลงที่มาของแคลเซียมออกไซด์ คือ แคลเซียมออกไซด์แคลเซียมคาร์บอเนต และเปลือกหอย

1.4 คำจำกัดความที่ใช้ในงานวิจัย

เอทานอล / น้ำมันปาล์ม / ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน / ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็ง/แคลเซียมออกไซด์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สภาพวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันเมื่อใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเคลือบฝังด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ข้อมูลแสดงผลของปัจจัยควบคุมต่างๆ ต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน ของน้ำมันปาล์มและเอทานอล

1.6 วิธีดำเนินการวิจัย

1. ศึกษากระบวนการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน และการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
2. ศึกษาทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง
3. ออกแบบการทดลอง
4. จัดหาอุปกรณ์และสารเคมีเพื่อใช้ในการทดลอง
5. ทำการทดลองเพื่อศึกษาผลกระทบของปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อปฏิกิริยา
6. วิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา
7. สรุปผลและจัดทำรายงาน

บทที่ 2

เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2 แนวคิดและทฤษฎี

ไบโอดีเซลเป็นน้ำมันที่สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลซึ่งเป็นพลังงานทดแทนที่ได้จากแหล่งธรรมชาติ เช่น น้ำมันจากพืชและไขมันจากสัตว์ ไบโอดีเซลสามารถย่อยสลายทางชีวภาพ ไม่เป็นพิษและปล่อยไอเสียน้อย ดังนั้นการใช้ไบโอดีเซลจึงเป็นการรักษาสิ่งแวดล้อมด้วย ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ไบโอดีเซลได้รับความสนใจเป็นอย่างมากในปัจจุบัน

เมื่อประมาณ 100 ปีที่แล้ว รูดอล์ฟ ดีเซล ทดลองใช้น้ำมันจากพืชกับเครื่องยนต์เป็นครั้งแรกและได้หาสัดส่วนที่เหมาะสมระหว่างน้ำมันพืชและน้ำมันดีเซลที่ใช้ในการทดลองด้วย ในช่วง ค.ศ. 1940 น้ำมันจากพืชได้ถูกนำมาใช้อีกครั้งในสภาวะฉุกเฉินระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 2 ปัจจุบันการเพิ่มขึ้นของราคาน้ำมันดิบเนื่องจากข้อจำกัดของแหล่งพลังงานจากฟอสซิลรวมถึงการเพิ่มขึ้นของมลพิษ ดังนั้นจึงได้ให้ความสำคัญไปที่พลังงานทดแทนซึ่งได้จากน้ำมันพืชและไขมันจากสัตว์ในการผลิตไบโอดีเซล เพื่อลดปัญหามลภาวะทางอากาศและภาวะเรือนกระจก [2]

ไขมันและน้ำมันส่วนใหญ่ไม่ละลายน้ำประกอบด้วยกลีเซอรอล 1 โมลและกรดไขมัน 3 โมล ซึ่งปกติจะหมายถึงไตรกลีเซอไรด์ กรดไขมันมีหลายชนิดตามความยาวของโซ่คาร์บอนและจำนวนพันธะที่ไม่อิ่มตัว (พันธะคู่) กรดไขมันในน้ำมันพืชสรุปไว้ในตารางที่ 1 ส่วนตารางที่ 2 นั้นแสดงองค์ประกอบของกรดไขมันแต่ละชนิดจากแหล่งต่างๆ [3]

ในไขมันสัตว์มีส่วนประกอบที่เป็นกรดไขมันอิ่มตัวเกือบ 50 % ของกรดไขมันทั้งหมด กรดไขมันสเตียริกและปาล์มิติกทำให้ไขมันสัตว์มีจุดหลอมเหลวต่ำและความหนืดสูง ไขมันสัตว์และน้ำมันพืชโดยปกติแล้วจะถูกอัดหรือสกัดเป็นไขมันและน้ำมันดิบซึ่งจะประกอบไปด้วย กรดไขมันอิสระ ฟอสโฟไลปิด สเตอรอล น้ำ สารที่มีกลิ่นฉุนและความไม่บริสุทธิ์อื่นๆ แม้ว่าไขมันหรือน้ำมันที่กลั่นแล้วจะประกอบด้วยปริมาณน้ำหรือกรดไขมันอิสระเพียงเล็กน้อย แต่ปริมาณกรดไขมันอิสระและน้ำมีผลอย่างมากต่อปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแอลคาไลหรือกรด และทำให้การแยกเอสเทอร์ยุ่งยากขึ้นด้วย [3]

ตารางที่ 1 สมบัติทางเคมีของน้ำมันพืช [3]

Chemical properties of vegetable oil (Goering et al., 1982a)

Vegetable Oil	Fatty acid composition, %by weight									Acid ^a	Phos ^b	Peroxide ^c
	16:0	18:0	20:0	22:0	24:0	18:1	22:1	18:2	18:3	value	ppm	value
Corn	11.67	1.85	0.24	0.00	0.00	25.16	0.00	60.60	0.48	0.11	7.00	18.40
Cottonseed	28.33	0.89	0.00	0.00	0.00	13.27	0.00	57.51	0.00	0.07	8.00	64.80
Crambe	2.07	0.70	2.09	0.80	1.12	18.86	58.51	9.00	6.85	0.36	12.00	26.50
Peanut	11.38	2.39	1.32	2.52	1.23	48.28	0.00	31.95	0.93	0.20	9.00	82.70
Rapeseed	3.49	0.85	0.00	0.00	0.00	64.40	0.00	22.30	8.23	1.14	18.00	30.20
Soybean	11.75	3.15	0.00	0.00	0.00	23.26	0.00	55.53	6.31	0.20	32.00	44.50
Sunflower	6.08	3.26	0.00	0.00	0.00	16.93	0.00	73.73	0.00	0.15	15.00	10.70

a Acid values are milligrams of KOH necessary to neutralize the FFA in 1 g of oil sample.

b Phosphatide (gum) content varies in direct proportion to phosphorus value

c Peroxide values are miliequivalents of peroxides per 1000 g of oil sample, which oxidize potassium iodide under condition of the test.

เมื่อพิจารณางานวิจัยซึ่งได้ทดลองใช้น้ำมันจากแหล่งธรรมชาติเป็นไบโอดีเซลพืชที่ใช้ในงานวิจัยส่วนมากจะเป็น น้ำมันปาล์ม น้ำมันถั่วลิสง น้ำมันเมล็ดทานตะวัน น้ำมันมะพร้าว น้ำมันเรพซีด และน้ำมันทัง ส่วนไขมันสัตว์แม้จะถูกกล่าวถึงบ่อยแต่ก็ไม่ได้ทำการศึกษา มากเหมือนน้ำมันจากพืช วิธีการบางอย่างที่ใช้กับน้ำมันพืชไม่เหมาะสมกับไขมันสัตว์เนื่องจาก ความแตกต่างกันของคุณสมบัติ นอกจากนี้แล้วน้ำมันจากสาหร่าย แบคทีเรียและฟังไจยังถูกนำมา วิจัยด้วย [3]

ตารางที่ 2 องค์ประกอบของกรดไขมันแต่ละชนิดจากแหล่งต่างๆ [3]

Typical fatty acid composition-common oil source (Kincs, 1985)

Fatty acid	Soybean	Cottonseed	Palm	Lard	Tallow	Coconut
Lauric	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	46.50
Myristic	0.10	0.70	1.00	1.40	2.80	19.20
Palmitic	10.20	20.10	42.80	23.60	23.30	9.80
Stearic	3.70	2.60	4.50	14.20	19.40	3.00
Oleic	22.80	19.20	40.50	44.20	42.40	6.90
Linoleic	53.70	55.20	10.10	10.70	2.90	2.20
Linolenic	8.60	0.60	0.20	0.40	0.90	0.00

กลีเซอไรด์จากธรรมชาติบางชนิดประกอบด้วยกรดไขมันอิ่มตัวสูงกว่าปกติซึ่งจะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้อง การนำไปใช้โดยตรงยังคงมีปัญหาเรื่องความหนืดสูง สำหรับไขมันจะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้องและไม่สามารถใช้เป็นไบโอดีเซลกับเครื่องยนต์ได้ เนื่องจากปัญหาหลายชนิด เช่น การสะสมของคาร์บอนหรือเขม่าภายในเครื่องยนต์ การปนเปื้อนในสารหล่อลื่นของเครื่องยนต์ เมื่อใช้น้ำมันหรือไขมันเป็นเชื้อเพลิงโดยตรง ดังนั้นควรเปลี่ยนรูปของน้ำมันหรือไขมันให้เหมาะสมกับเครื่องยนต์ก่อน การผลิตไบโอดีเซลสามารถผลิตได้หลายวิธี เช่น การใช้โดยตรงหรือการผสม ไมโครอิมัลชัน ไพโรไลซิส และ ทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันที่ใช้กันอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน [2]

2.1 เทคโนโลยีในการผลิตไบโอดีเซล

วิธีการผลิตไบโอดีเซลมีหลายวิธี โดยทั่วไปแล้วจะมีด้วยกัน 4 วิธีหลักๆ ดังนี้

1. การใช้โดยตรงหรือการผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม (Direct Use or Blending)
2. กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion)
3. กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน (Pyrolysis)
4. กระบวนการแลกเปลี่ยนด้วยหมู่เอสเทอร์ (Transesterification)

2.1.1 การใช้โดยตรงหรือการผสมกับน้ำมันเชื้อเพลิงปิโตรเลียม (Direct Use or Blending) [3]

น้ำมันพืชสามารถใช้แทนน้ำมันปิโตรเลียมได้โดยตรงเพราะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิห้องส่วนไขมันจากสัตว์นั้นเป็นของแข็งที่อุณหภูมิต่ำเนื่องจากจุดหลอมเหลวสูงกว่าจึงมีความยุ่งยากที่จะนำมาใช้ได้โดยตรง แม้จะสามารถใช้น้ำมันพืชได้โดยตรงแต่เนื่องจากคุณสมบัติไม่เหมือนกับน้ำมันดีเซลจึงเกิดปัญหาขึ้นมากมายแสดงไว้ในตารางที่ 3

เพื่อลดปัญหาดังกล่าว จึงมีการศึกษาการผสมระหว่างน้ำมันพืชกับน้ำมันดีเซลในสัดส่วนต่างๆ สำหรับน้ำมันพืชแต่ละชนิด แตกต่างกันไป เช่น สัดส่วนน้ำมันถั่วเหลืองต่อน้ำมันดีเซลเท่ากับ 1:2 ได้ทดลองใช้ในเครื่องยนต์ขนาด 6.6 ลิตร เป็นเวลา 600 ชั่วโมง (Adams et al., 1983) อย่างไรก็ตามการผสมนี้ยังคงมีปัญหาเรื่อง การอุดตันของหัวฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงหากใช้เป็นเวลานาน

2.1.2 กระบวนการไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) [3]

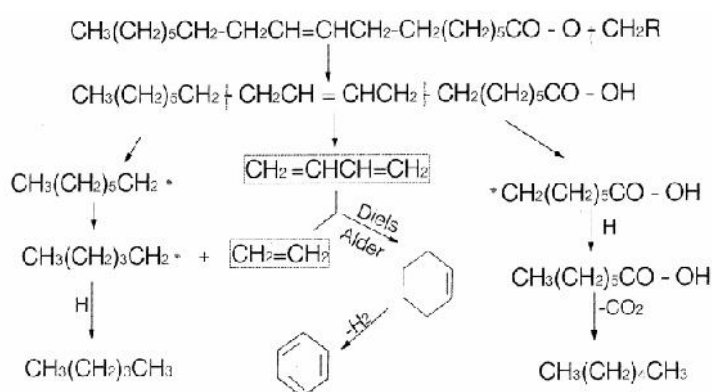
กระบวนการไมโครอิมัลชันระหว่างน้ำมันพืชกับสารละลายเช่น เมทานอล, เอทานอล และ 1-บิวทานอล เป็นการแก้ปัญหาค่าความหนืดสูงในน้ำมันพืช โดยไมโครอิมัลชันหมายถึงคอลลอยด์ที่กระจายตัวในสภาวะสมดุล โดยมีอนุภาคคอลลอยด์ส่วนมากอยู่ในช่วง 1-150 นาโนเมตร

ตารางที่ 3 ปัญหา สาเหตุที่เป็นไปได้ และวิธีแก้ไขที่เหมาะสม เมื่อน้ำมันพืชไปใช้แทนน้ำมันดีเซลโดยตรง [3]

ปัญหา	สาเหตุที่เป็นไปได้	วิธีแก้ไขที่เหมาะสม
ระยะสั้น		
1. เมื่ออากาศเริ่มเย็น	ความหนืดสูง ค่าซีเทนต่ำ และจุดวาบไฟของน้ำมันพืชต่ำ	อุ่นน้ำมันก่อนการฉีดเข้าสู่เครื่องยนต์หรือเปลี่ยนคุณสมบัติทางเคมีของน้ำมันเป็นเอสเทอร์
2. เกิดการเกาะติดของยางเหนียวในตัวกรอง สายท่อหรือหัวฉีด	ยางเหนียวตามธรรมชาติ (phosphatide) ในน้ำมันพืชหรือถ้าอื่นๆ	ควรปรับปรุงคุณภาพโดยการกำจัดยางเหนียวโดยการกรองด้วยตะแกรง ขนาด 4 ไมครอน
3. เครื่องน็อค	ค่าซีเทนต่ำมากในน้ำมันบางชนิด เวลาในการฉีดน้ำมันเข้าสู่เครื่องยนต์ไม่เหมาะสม	ปรับเวลาในการฉีดน้ำมันเข้าสู่เครื่องยนต์ ใช้เครื่องยนต์ที่มีกำลังอัดมากกว่านี้ อุ่นน้ำมันก่อนการฉีดน้ำมันเข้าสู่เครื่องยนต์ เปลี่ยนคุณสมบัติทางเคมีของน้ำมัน เป็นเอสเทอร์
ระยะยาว		
4. การเกิดไค้กของหัวฉีดบนลูกสูบและฝาสูบ	น้ำมันพืชมีความหนืดสูง การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไม่สมบูรณ์ การเผาไหม้ไม่ดีในพื้นที่ที่รับน้ำมัน	อุ่นน้ำมันก่อนฉีดเข้าสู่เครื่องยนต์ เปลี่ยนเครื่องยนต์เมื่อเกิดการเผาไหม้ที่ไม่ดีในส่วนรับน้ำมัน เปลี่ยนคุณสมบัติทางเคมีของน้ำมันเป็นเอสเทอร์
5. เกิดเขม่าสะสมบนลูกสูบและฝาสูบ	น้ำมันพืชมีความหนืดสูง การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไม่สมบูรณ์ การเผาไหม้ไม่ดีในพื้นที่ที่รับน้ำมัน	อุ่นน้ำมันก่อนฉีดเข้าสู่เครื่องยนต์ เปลี่ยนเครื่องยนต์เมื่อเกิดการเผาไหม้ที่ไม่ดีในส่วนรับน้ำมัน เปลี่ยนคุณสมบัติทางเคมีของน้ำมันเป็นเอสเทอร์
6. เครื่องยนต์เกิดการสึกหรอมากกว่าปกติ	น้ำมันพืชมีความหนืดสูง การเผาไหม้ของเชื้อเพลิงไม่สมบูรณ์ การเผาไหม้ไม่ดีในพื้นที่ที่รับน้ำมัน อาจเป็นเพราะกรดไขมันอิสระในน้ำมัน หรือความเข้มข้นของน้ำมันหล่อลื่นลดลง เนื่องจากน้ำมันพืชที่ใช้เป็นน้ำมันเชื้อเพลิง	อุ่นน้ำมันก่อนฉีดเข้าสู่เครื่องยนต์ เปลี่ยนเครื่องยนต์เมื่อเกิดการเผาไหม้ที่ไม่ดีในส่วนรับน้ำมัน เปลี่ยนคุณสมบัติทางเคมีของน้ำมันเป็นเอสเทอร์ เปลี่ยนน้ำมันเครื่องบ่อยขึ้น เติมน้ำมันเครื่องที่มีสารต่อต้านการเกิดออกซิเดชัน
7. เครื่องยนต์หล่อลื่นได้ไม่ดีเนื่องจากเกิดพอลิเมอไรเซชัน	การสะสมของน้ำมันพืชไม่อิมตัวในข้อเหวี่ยงซึ่งเป็นจุดที่เกิดพอลิเมอไรเซชันได้	อุ่นน้ำมันก่อนฉีดเข้าสู่เครื่องยนต์ เปลี่ยนเครื่องยนต์เมื่อเกิดการเผาไหม้ที่ไม่ดีในส่วนรับน้ำมัน เปลี่ยนคุณสมบัติทางเคมีของน้ำมันเป็นเอสเทอร์ เปลี่ยนน้ำมันเครื่องบ่อยขึ้น เติมน้ำมันเครื่องที่มีสารต่อต้านการเกิดออกซิเดชัน

2.1.3 กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อน (Pyrolysis) [3]

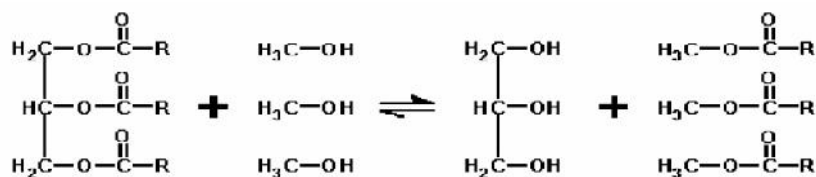
กระบวนการแตกตัวด้วยความร้อนเป็นกระบวนการเปลี่ยนสารประกอบหนึ่งชนิดเป็นสารประกอบอื่นๆ มากกว่าหนึ่งชนิดโดยใช้ความร้อนหรือใช้ความร้อนร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยา ทั้งนี้จะต้องจำกัดปริมาณอากาศหรือออกซิเจนเพื่อป้องกันไม่ให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์ อุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการประมาณ 450-600 องศาเซลเซียส สารประกอบที่ผ่านกระบวนการไพโรไลซิสจะถูกทำให้มีขนาดโมเลกุลที่เล็กลงซึ่งกระบวนการนี้ยากที่จะกำหนดหรือควบคุมให้ได้ผลผลิตตามที่ต้องการเนื่องด้วยความหลากหลายทางปฏิกิริยาและผลิตภัณฑ์ที่ได้จากกระบวนการ วัตถุประสงค์ที่สามารถนำมาใช้ในกระบวนการไพโรไลซิสได้แก่น้ำมันพืช ไขมันสัตว์ กรดไขมันธรรมชาติ และ เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน เฟสของสารอินทรีย์ที่ถูกควบคุมจะถูกแยกส่วนเพื่อไปผลิตพลังงานไบโอแก๊สโซลีนและไบโอดีเซล ส่วนประกอบทางเคมี (ไฮโดรคาร์บอนหนัก) ของอัตราส่วน (Fraction) ของดีเซลมีความคล้ายคลึงกับพลังงานจากฟอสซิล



ภาพที่ 1 กลไกการเกิดปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อนของไตรกลีเซอไรด์ [3]

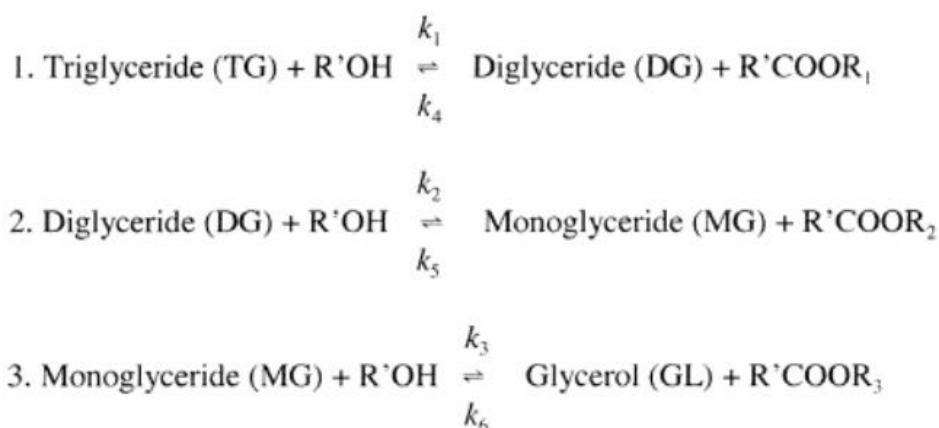
2.1.4 กระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน [3]

กระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันกับแอลกอฮอล์ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อเปลี่ยนรูปเป็นอัลคิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล ชนิดของอัลคิลเอสเทอร์ขึ้นอยู่กับชนิดของแอลกอฮอล์ที่ใช้และชนิดของกรดไขมันอิสระที่อยู่ในน้ำมัน



ภาพที่ 2 ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล [2]

แอลกอฮอล์ที่ใช้ในเชิงพาณิชย์ปกติแล้วจะใช้เมทานอลหรือเอทานอลเนื่องจากมีราคาถูกและคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพที่ดี เมทานอลและเอทานอลสามารถทำปฏิกิริยาได้อย่างรวดเร็วกับไตรกลีเซอไรด์โดยใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้เมทานอลและเอทานอลยังง่ายต่อการละลายในระหว่างทำปฏิกิริยา เพื่อให้ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันสมบูรณ์ปริมาณแอลกอฮอล์ที่ใช้คิดเป็นสัดส่วนโดยโมลต่อน้ำมันเท่ากับ 3:1 ดังแสดงไว้ในภาพที่ 2 ซึ่งเป็นตัวอย่างปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล



ภาพที่ 3 กระบวนการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์เกิดเป็นเอสเทอร์กับกลีเซอรอล [3]

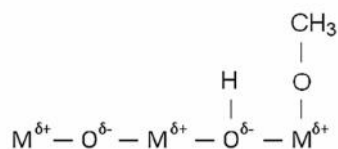
ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน แบ่งเป็น 3 ขั้นตอน แสดงไว้ในภาพที่ 3 จะเห็นว่า เป็นปฏิกิริยาที่ย้อนกลับได้ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายประเภทที่สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันได้ มีทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์และตัวเร่งปฏิกิริยาวិวิพันธ์ แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์ชนิดหนึ่งที่สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันได้

2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิพันธ์สำหรับการผลิตไบโอดีเซล

ในการผลิตไบโอดีเซลในเชิงพาณิชย์จากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ส่วนมากจะใช้ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน และตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้คือ KOH และ NaOH ซึ่งเป็นของเหลวจัดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ ประโยชน์ที่ใช้กระบวนการนี้ก็คือสามารถผลิตเอสเทอร์ได้ปริมาณมากและใช้เวลาไม่ถึง 1 ชั่วโมง ในสภาวะที่เหมาะสม โดยใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้น [12]

อย่างไรก็ตามยังมีปัญหาเกิดขึ้นเมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลในปริมาณมาก คือค่าใช้จ่ายสูงจากขั้นตอนการทำไบโอดีเซลให้บริสุทธิ์ การล้างไบโอดีเซลด้วยน้ำในจำนวนครั้งที่มากขึ้น เพื่อจะขจัด K และ Na ที่อยู่ในผลิตภัณฑ์ ซึ่งหมายความว่าต้องใช้ปริมาณน้ำมากขึ้นในการล้างและทำให้ไบโอดีเซลบริสุทธิ์ ทั้งหมดนี้เป็นต้นเหตุในการเพิ่มค่าใช้จ่ายในการผลิตทั้งสิ้น และด้วยเหตุนี้หลายงานวิจัยได้ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์แทนเพื่อลดปัญหาดังกล่าว ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล หลักๆ แล้ว มี 4 ประเภทคือ ตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งประเภทเบส (Solid base catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งประเภทกรด (Acid solid catalyst) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งประเภทกรด-เบส (Acid-base solid catalyst) และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ [12]

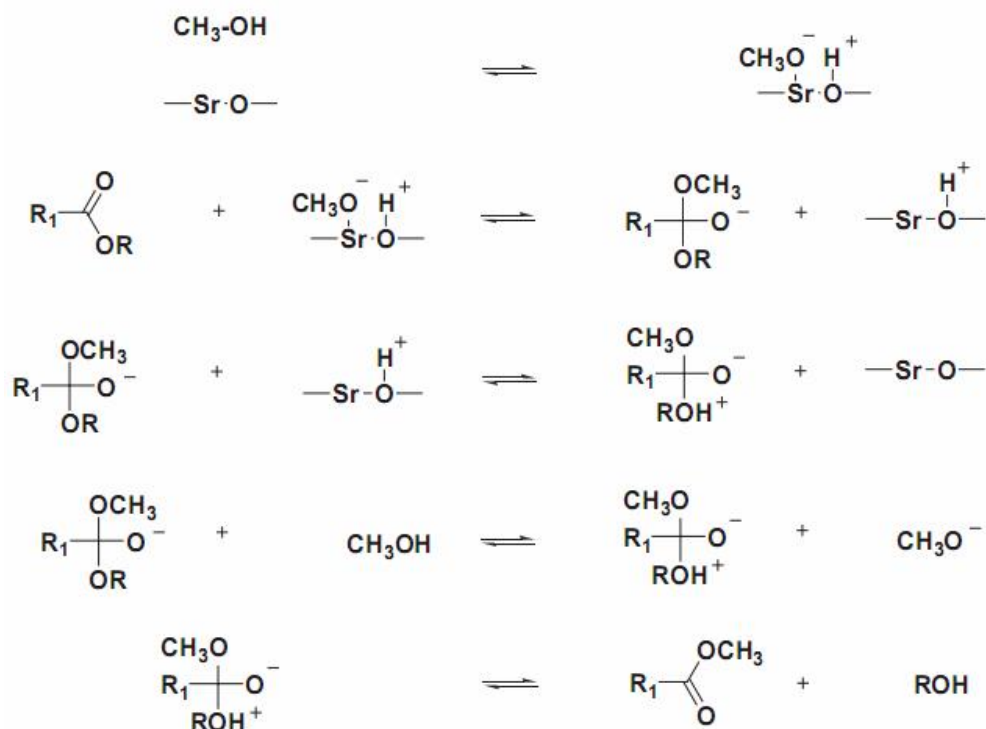
ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งที่ใช้ในงานวิจัยส่วนมากจะเป็น ออกไซด์ของโลหะ (Metal Oxide) ซึ่งประกอบด้วย ออกไซด์ของโลหะแอลคาไลด์เอิร์ท และออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน โครงสร้างของออกไซด์ของโลหะประกอบด้วย ประจุโลหะบวก (cations) ซึ่งจัดเป็นกรดลิวอิส และประจุออกซิเจนลบ (anions) ซึ่งจัดเป็นเบสบรอนสเตรท ในกระบวนการเมทาโนไลซิสของน้ำมันจะเกิดการดูดซับเมทานอล โดยการแตกตัวของ พันธะ O-H เป็น เมทอกไซด์แอนไอออน (Methoxide anions) และ ไฮโดรเจนแคทไอออน (Hydrogen cations) ซึ่งแสดงไว้ในภาพที่ 4 [10]



ภาพที่ 4 โครงสร้างพื้นผิวของโลหะออกไซด์ [10]

2.2.1 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งชนิดเบส [12]

โดยทั่วไปแล้วตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันจะเป็นเบส (KOH และ NaOH) จึงมีหลายงานวิจัยที่ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งชนิดเบส ได้แก่ ออกไซด์ของโลหะแอลคาไลด์เอิร์ท คือ แมกนีเซียมออกไซด์ (Magnesium oxide) แคลเซียมออกไซด์ (Calcium Oxide) และ สตรอนเทียมออกไซด์ (Strontium Oxide) ในปี ค.ศ. 2007 Liu และคณะ [24] ได้ใช้ SrO สำหรับปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน เกิดผลิตภัณฑ์ 95% อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาเท่ากับ 65 องศาเซลเซียส ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 3% โดยน้ำหนักของน้ำมัน สัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมัน 12:1 ใช้เวลา ทำปฏิกิริยา 30 นาที โดยผู้เขียนยังอธิบาย กลไกการเกิดปฏิกิริยาไว้ แสดงในภาพที่ 5

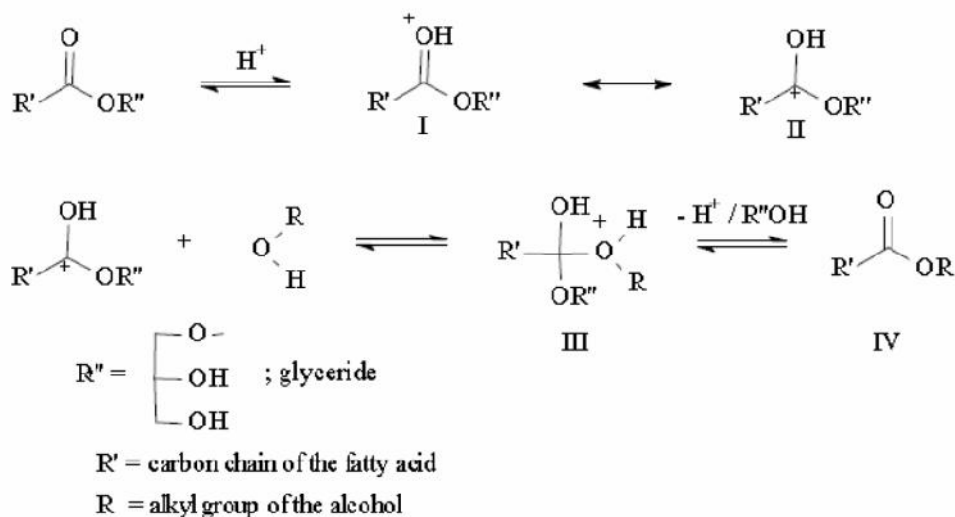


ภาพที่ 5 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาเซอร์โคเนียมออกไซด์ [24]

หลายงานวิจัยทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งชนิดเบสที่มาจากแหล่งธรรมชาติ ในปี ค.ศ. 2009 Sarin และคณะ ได้ทดลองใช้เปลือกหอยและเปลือกไข่ซึ่งมีปริมาณแคลเซียมสูง ในการผลิตไบโอดีเซลจากแหล่งน้ำมันพืชหลายชนิดเช่น ทานตะวัน ถั่วเหลือง เรพซีด ข้าวโพด มะพร้าว และอื่นๆ ในปฏิกรณ์แบบกะ ซึ่งในปริมาณผลิตภัณฑ์สูงและใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาน้อยใกล้เคียงกัน นอกจากนี้แล้วยังมีการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งชนิดเบสโดยการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาบนตัวรองรับต่างๆ อีกด้วย

2.2.2 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งชนิดกรด (Solid acid catalyst) [12]

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ ส่วนมากใช้กรดซัลฟอนิกและกรดซัลฟิวริกเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งเกิดปริมาณอัลคิลเอสเทอร์สูงแต่ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ช้าและอุณหภูมิที่ใช้ในกระบวนการผลิตสูง กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงไว้ในภาพที่ 6 [13]



ภาพที่ 6 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [13]

ภาพที่ 6 แสดงกลไกการเกิดปฏิกิริยาของโมโนกลีเซอไรด์ ซึ่งสามารถอธิบายในส่วนของไดและไตรกลีเซอไรด์ได้อีกด้วย ซึ่งโปรโตเนชันของกลุ่มคาร์บอนิลของเอสเทอร์นำไปสู่ carbocation II ซึ่งเกิดขึ้นหลังจากเกิดการกระแทกด้วยนิวเคลียสของแอลกอฮอล์ (nucleophilic attack) ทำให้เกิดสารมัธยันต์ที่มีโครงสร้างเตตระฮีดรอล ซึ่งกำจัดกลีเซอรอลไปเป็นเอสเทอร์ IV และทำให้เกิดตัวเร่งปฏิกิริยา H^+ ขึ้นมาใหม่

ตามกลไกการเกิดปฏิกิริยานี้ กรดคาร์บอกซิลิกสามารถฟอร์มตัวโดยปฏิกิริยาของ carbocation II ซึ่งจะมีน้ำเกิดขึ้นในส่วนผสมจากการทำปฏิกิริยาด้วย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันด้วยกรดควรจะไม่มีการเติมน้ำเพื่อหลีกเลี่ยงปัญหาของกรดคาร์บอกซิลิกซึ่งส่งผลให้ปริมาณการเกิดอัลคิลเอสเทอร์ลดลง

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งที่เป็นกรดนั้นส่วนมากจะเป็นออกไซด์ของโลหะทรานซิชัน ได้แก่ เซอร์โคเนียออกไซด์ (Zirconium oxide) ไททาเนียออกไซด์ (Titanium oxide) และซิงค์ออกไซด์ (Zinc oxide) เนื่องจากมีความเป็นกรด เซอร์โคเนียเคยถูกใช้ในหลายปฏิกิริยา เช่น แอลคิลเลชัน ไอโซเมอไรเซชัน เช่นเดียวกับไททาเนียมที่ถูกใช้ในหลายปฏิกิริยารวมถึงปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน สำหรับปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันนั้นมักจะพบบางงานวิจัยที่ใช้เซอร์โคเนียเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่าออกไซด์ของโลหะทรานซิชันชนิดอื่น เนื่องจากมีความเป็นกรดสูงและพบว่าความเป็นกรดเพิ่มขึ้นเมื่อพื้นผิวของโลหะประกอบด้วย แอนไอออนเช่น ซัลเฟต (sulfate) หรือ ทังสเตต (tungstate) [10]

Jitputti และคณะได้ศึกษาประสิทธิภาพตัวเร่งปฏิกิริยาของแข็งประเภทกรดคือ ซิงค์ออกไซด์และเซอร์โคเนียออกไซด์ ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเมทานอล พบว่าหลังจาก 1 ชั่วโมงของเวลาในการทำปฏิกิริยา ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา 3% และสัดส่วนเชิงโมลของเมทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1 เกิดเมทิลเอสเทอร์ 86.1% สำหรับซิงค์ออกไซด์ และเกิดเมทิลเอสเทอร์เพียง 64.5% สำหรับเซอร์โคเนียออกไซด์ อย่างไรก็ตาม ซัลเฟตเซอร์โคเนียสามารถเพิ่มเมทิลเอสเทอร์เป็น 90.3% อาจเป็นเพราะความเป็นกรดสูงขึ้นเนื่องจากซัลเฟตแอนไอออนบนผิวของเซอร์โคเนีย [10]

Lopez และคณะได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาของ ZrO_2/SO_4^{2-} และ ZrO_2/WO_3^{2-} ในกระบวนการ ทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทานอลและไตรอะซีทิน (Triacetin) ซึ่งผลการทดลองแสดงไว้ในตารางที่ 4 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพื้นที่ผิว (Surface Area) และส่วนที่แอคทีฟ (Active site) มีความสำคัญอย่างมากในการเร่งปฏิกิริยาโดย ซัลเฟตเซอร์โคเนียจะเร่งปฏิกิริยาได้ดีกว่าทั้งสเตเซอร์โคเนียเนื่องจากพื้นที่ผิวที่มากกว่าและส่วนว่องไวต่อปฏิกิริยามากกว่า [10]

ตารางที่ 4 ผลของแอคทีฟไซด์และพื้นที่ผิวที่มีต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา [10]

Catalyst	BET (m ² /g)	Active site concentration (μmol/g)	Conversion (%)
ZrO ₂ /SO ₄ ²⁻	134	94	57
ZrO ₂ /WO ₃ ²⁻	89	54	10

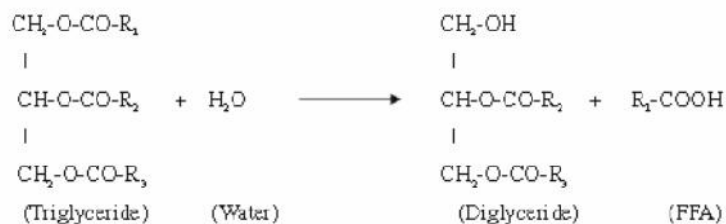
2.2.3 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งชนิดกรด-เบส (Acid-base solid catalyst) [12]

น้ำมันราคาถูกเช่นน้ำมันใช้แล้วหรือไขมันสัตว์ไม่สามารถเปลี่ยนเป็นไบโอดีเซลโดยใช้วิธีการดั้งเดิมซึ่งใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเนื่องจากกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid, FFA) สามารถทำให้เกิดปัญหาจากปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชัน [14] ซึ่งแสดงไว้ในภาพที่ 7



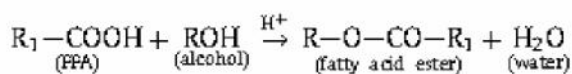
ภาพที่ 7 ปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระกับตัวเร่งปฏิกิริยา [14]

ภาพที่ 7 แสดงปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบส (NaOH) และกรดไขมันอิสระเกิดเป็นสบู่และน้ำ น้ำที่เกิดขึ้นยังส่งผลกระทบต่อปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันคือ น้ำสามารถทำปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (ภาพที่ 8) กับไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็นไดกลีเซอไรด์และกรดไขมันอิสระ



ภาพที่ 8 ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับน้ำ

ปฏิกิริยาสaponification และปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสเป็นปฏิกิริยาที่ไม่ต้องการให้เกิดขึ้นเนื่องจากสบู่ทำให้ปริมาณการเกิดไบโอดีเซลลดลงและสามารถยับยั้งการแยกชั้นของน้ำมันและกลีเซอรอลทำให้ต้องใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยามากขึ้นอีกด้วย ปัญหาการเกิดสบู่เนื่องจากกรดไขมันอิสระนี้สามารถแก้ไขได้โดยปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันและแอลกอฮอล์โดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงไว้ในภาพที่ 9 แต่เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาเกิดได้ช้าและข้อจำกัดเรื่องตัวเร่งปฏิกิริยามีราคาแพงจึงไม่ค่อยเป็นที่นิยมมากนัก ดังนั้นจึงได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยารวพิษพันธุ์ที่มีทั้งกรดและเบสซึ่งสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันสำหรับกรดไขมันอิสระและปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์เป็นไบโอดีเซลได้ในเวลาเดียวกัน



ภาพที่ 9 ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันระหว่างกรดไขมันอิสระและแอลกอฮอล์

2.2.4 ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเอนไซม์ [12]

เมื่อพิจารณาปัญหาที่เกิดขึ้นเนื่องจากปฏิกิริยาสaponification ระหว่างกระบวนการทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันที่มีกรดไขมันอิสระผสมอยู่เมื่อใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสและอัตราการเกิดปฏิกิริยาที่ช้าสำหรับปฏิกิริยาที่ใช้กรด ปัญหาทั้งหมดนี้ทำให้เกิดการวิจัยการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เอนไซม์ การใช้เอนไซม์เร่งปฏิกิริยามีข้อดีหลายเรื่อง คือ หลีกเลี่ยงปัญหาการเกิดสบู่ ปฏิกิริยาเกิดในสภาวะที่เป็นกลาง อุณหภูมิที่ใช้ในปฏิกิริยาต่ำกว่าและประหยัดอีกด้วย เอนไซม์ยังสามารถใช้ซ้ำได้โดยการตรึงบนตัวรองรับที่เป็นของแข็ง มีหลายวิธีสำหรับการตรึงเอนไซม์ เช่น covalent bonding, cross-linking and micro-encapsulation ส่วนใหญ่เอนไซม์จะถูกเลือกเป็นเอนไซม์ที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ฟิเคชันเนื่องจากมีราคาถูกและสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ทั้งไฮโดรไลซิสและทรานเอสเทอร์ฟิเคชันของไตรกลีเซอไรด์ในสภาวะที่เหมาะสม

2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน

2.3.1 ผลกระทบที่เกิดขึ้นจากน้ำและกรดไขมันอิสระ [3]

ในปี 1944 Wright และคณะได้เริ่มกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเบสและได้กำหนดเงื่อนไขไว้ว่า กลีเซอรอลควรมีกรดไขมันอิสระไม่เกิน 1 และสารตั้งต้นทุกชนิดต้องไม่มีน้ำปนอยู่ ถ้าหากเกินค่าที่กำหนดไว้ จะต้องใช้ NaOH มากกว่าปกติในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากกรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยาสะปอนนิฟิเคชันเกิดเป็นสบู่และลดประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยา และสบู่ยังเป็นสาเหตุทำให้ความหนืดสูงขึ้น มีเจลเกิดขึ้นและทำให้ยากต่อการแยกกลีเซอรอลอีกด้วย

2.3.2 ผลกระทบที่เกิดขึ้นจากสัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันกับแอลกอฮอล์ [3]

สัดส่วนเชิงโมลของน้ำมันกับแอลกอฮอล์นับเป็นปัจจัยที่มีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันอย่างมาก สำหรับสัดส่วนเชิงโมลจากปฏิกิริยา คือ แอลกอฮอล์ 3 โมลทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ 1 โมลเพื่อให้เกิดเอสเทอร์ 3 โมลและกลีเซอรอล 1 โมล ซึ่งสัดส่วนเชิงโมลนี้สัมพันธ์กับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ ยกตัวอย่างเช่น ในปี ค.ศ. 1986 Freeman และคณะใช้กรดเร่งปฏิกิริยาต้องใช้สัดส่วนเชิงโมลของ BuOH ต่อน้ำมันถั่วเหลือง 30:1 ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นเบสใช้สัดส่วนเชิงโมลเพียง 6:1 เพื่อให้ได้ปริมาณเอสเทอร์ที่เท่ากันในเวลาเดียวกัน

2.3.3 ผลกระทบที่เกิดจากตัวเร่งปฏิกิริยา [3]

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สามารถแบ่งออกเป็น แอลคาไล กรด หรือเอนไซม์ โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นแอลคาไลสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่ากรด อย่างไรก็ตามหากมีน้ำหรือกรดไขมันอิสระปนอยู่ในน้ำมันตัวเร่งปฏิกิริยาควรเป็นกรดจึงจะเหมาะสมกว่า

2.3.4 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา [3]

ปกติแล้วอัตราการเกิดเอสเทอร์จะเพิ่มขึ้นตามเวลา ในปี ค.ศ. 1998 Ma และคณะได้ศึกษาความสัมพันธ์ของเวลาในการทำปฏิกิริยาที่มีต่อกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของไขมันวัวกับเอทานอลพบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นช้าในนาที่แรกเนื่องจากการผสมและการกระจายตัวของเมทานอลเข้าสู่ไขมันวัวและต่อมาปฏิกิริยาเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วในนาที่ที่ 1 ถึง 5 โดยผลิตภัณฑ์เกิดขึ้นมากที่สุดเมื่อเวลาผ่านไป 15 นาที

2.3.5 ผลกระทบที่เกิดจากอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา [3]

ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิแตกต่างกันขึ้นอยู่กับน้ำมันที่ใช้ ในปี ค.ศ. 1949 Smith ได้ทำปฏิกิริยาเมทาโนไลซิสของน้ำมันคาสเตอร์ (Castor oil) เป็น เมทิลริซิโนเลต ซึ่งกระบวนการที่เหมาะสมคือที่อุณหภูมิ 20-35 องศาเซลเซียส สัดส่วนเชิงโมล 6:1 – 12 :1 และตัวเร่งปฏิกิริยา NaOH เท่ากับ 0.005-0.35% โดยน้ำหนักของน้ำมัน แต่สำหรับปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอล (6:1) ใช้ NaOH 1% เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งศึกษาโดย Freedman และคณะ(1984) พบว่าหลังจาก 1 ชั่วโมง เกิดเอสเทอร์ 94, 87 และ 64% สำหรับ 60 45 และ 32 องศาเซลเซียส ตามลำดับ เป็นที่แน่ชัดแล้วว่าอุณหภูมิมิมีผลต่อปริมาณการเกิดเอสเทอร์

2.4 คุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิง [2]

น้ำมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์ที่ใช้ในเครื่องยนต์ควรมีคุณสมบัติคล้ายคลึงกับน้ำมันดีเซลซึ่งน้ำมันที่ใช้แทนน้ำมันดีเซลควรมีคุณสมบัติดังต่อไปนี้

2.4.1 การจุดระเบิด

การเผาไหม้ของน้ำมันดีเซลต้องการความสามารถในการจุดระเบิดเองขณะที่น้ำมันถูกฉีด ณ ตำแหน่งใกล้ศูนย์ตายบน หากการจุดระเบิดช้าเกินไปจะทำให้เครื่องยนต์น็อคได้ ดังนั้นเลขซีเทน (cetane number) ของน้ำมันเชื้อเพลิงทดแทนควรสูงพอ เป็นเครื่องวัดแนวโน้มการน็อคของเครื่องยนต์ ซึ่งน้ำมันเชื้อเพลิงที่ดีควรมีเลขซีเทนระหว่าง 40 และ 60

2.4.2 ความหนืด

ความหนืดของน้ำมันเชื้อเพลิงมีความสำคัญมากต่อการเผาไหม้ เมื่อทดลองทำการฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงโดยตรง (direct injection) เข้าสู่ห้องเผาไหม้แบบเปิดผ่านหัวฉีดในรูปของการสเปรย์เพื่อออกแบบการเผาไหม้และประสิทธิภาพความร้อนของเครื่องยนต์ พบว่าที่ความหนืดของน้ำมันน้อยเกินไปจะนำไปสู่การปั๊มที่มากเกินไป ในขณะที่ความดันของระบบยังไม่ถึงระดับที่ยอมรับได้และจะมีผลต่อการฉีดน้ำมันเชื้อเพลิงในช่วงที่ทำการสเปรย์อัดโนมิติ โดยความหนืดจะมีผลกระทบอย่างมากเมื่อความเร็วต่ำหรือในสภาวะที่โหลดต่ำ

2.4.3 ค่าความร้อน

ถึงแม้ว่าระบบห้องเผาไหม้น้ำมันดีเซลสามารถใช้ได้กับน้ำมันเชื้อเพลิงที่มีค่าความร้อนได้อย่างกว้างขวางแต่ในทางปฏิบัติแล้วระบบเหมาะสมกับน้ำมันที่มีค่าแคลอรีสูง เพื่อยืดอายุการใช้งานของเครื่องยนต์ มันพีชที่ต้องการจำเป็นต้องมีค่าแคลอรีใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล

2.4.4 อุณหภูมิ

จุดไหลเท (pour point) และจุดน้ำมันเป็นฝ้า (cloud point) มีความสำคัญเมื่อเครื่องยนต์มีความเย็น สำหรับการทำงานที่เหมาะสมค่าทั้งสองควรต่ำกว่าจุดเยือกแข็งของน้ำมันที่ใช้ จุดวาบไฟเป็นอุณหภูมิที่สำคัญในเรื่องความปลอดภัย และควรมีค่าสูง โดยน้ำมันเชื้อเพลิงจากพีชควรมีจุดวาบไฟอยู่ในช่วง 50 และ 110 องศาเซลเซียส เพื่อความปลอดภัยจุดวาบไฟของน้ำมันดีเซลผสมไม่ควรลดลงมากหลังการผสม

2.4.5 คุณสมบัติอื่นๆ ของน้ำมันเชื้อเพลิง

กำมะถัน คาร์บอนตกค้างและเถ้าถ่านสามารถทำให้เกิดการสึกหรอหรือสารตกค้างภายในเครื่องยนต์ มีผลทำให้อายุการใช้งานของเครื่องยนต์ลดลง ปริมาณสารตกค้างในน้ำมันเชื้อเพลิงเหล่านี้ควรมีค่าน้อยมากเท่าที่จะเป็นไปได้ โดยค่าที่ใช้งานจริงคือต้องมี ปริมาณกำมะถันไม่เกิน 0.5 % ปริมาณคาร์บอนไม่เกิน 0.27 % และปริมาณเถ้าถ่านไม่เกิน 0.27 %

ตารางที่ 5 คุณสมบัติของน้ำมันพีช เอสเทอร์ของน้ำมันพีชและน้ำมันดีเซล [2]

Fuel type	Caloric value (kJ/kg)	Density (kg/m ³)	Viscosity at 27 °C (mm ² /s)	Cetane number
Diesel fuel	43,350	815	4.3	47.0
Sunflower oil	39,525	918	58.5	37.1
Sunflower methyl ester	40,579	878	10.3	45.5
Cotton seed oil	39,648	912	50.1	48.1
Cotton seed methyl ester	40,580	874	11.1	45.5
Soyabean oil	39,623	914	65.4	38.0
Soyabean methyl ester	39,760	872	11.1	37.0
Corn oil	37,825	915	46.3	37.6
Opium poppy oil	38,920	921	56.1	–
Rapeseed oil	37,620	914	39.2	37.6

ตารางที่ 5 แสดงคุณสมบัติของน้ำมันพืชและเอสเทอร์ของน้ำมันพืชเทียบกับน้ำมันดีเซล พบว่าน้ำมันพืชโดยทั่วไปแล้วมีคุณสมบัติที่แตกต่างจากน้ำมันดีเซล คือ มีค่าแคลลอรี่ต่ำ ความหนาแน่นสูง ความหนืดสูง และเลขซีเทนต่ำ ซึ่งจะทำให้เกิดปัญหาขึ้นมากมายดังที่กล่าวไว้ข้างต้น อย่างไรก็ตามเมื่อน้ำมันพืชผ่านปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันเปลี่ยนรูปเป็นสารประกอบเอสเทอร์แล้วจะเห็นว่ามีความใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล

2.5 เอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

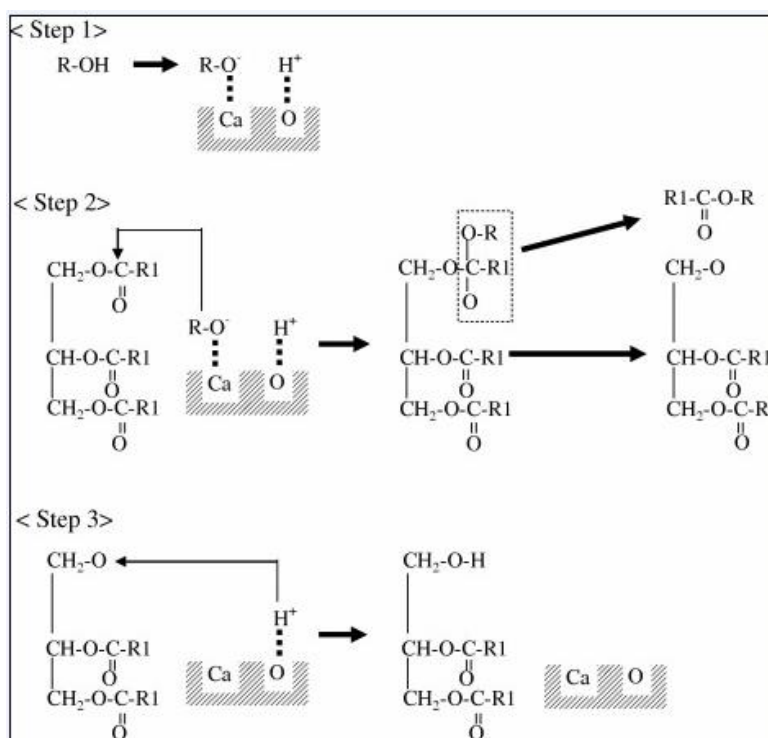
งานวิจัยที่เกี่ยวข้องจะแบ่งออกเป็น 4 ส่วน ส่วนแรกเป็นงานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตเอทิลเอสเทอร์โดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน ส่วนที่สองเป็นงานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนที่สามเป็นงานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้สารประกอบแคลเซียมที่มาจากแหล่งธรรมชาติ ส่วนสุดท้ายเป็นงานวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในการผลิตไบโอดีเซลโดยการใส่โลหะแอลคาไลบนแคลเซียมออกไซด์

2.5.1 งานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตเอทิลเอสเทอร์โดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน

ในปี ค.ศ. 2011 Kanitkar และคณะ [15] ได้ศึกษาปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันพืช (จากถั่วเหลืองและรำข้าว) เป็นเมทานอลและเอทิลเอสเทอร์โดยใช้ระบบไมโครเวฟแบบกะ เพื่อเปรียบเทียบระหว่างแอลกอฮอล์ 2 ชนิด คือ ปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้คุณภาพและจลนพลศาสตร์ของปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาคือ 60, 70 และ 80 องศาเซลเซียส เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาคือ 5, 10, 15, และ 20 นาที ซึ่งทุกสภาวะที่ทำการทดสอบให้ปริมาณเอสเทอร์มากกว่า 96 % ทั้งเมทานอลและเอทานอล และยังพบว่าการใช้เทคโนโลยีไมโครเวฟสามารถช่วยให้ปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันเกิดได้เร็วขึ้นและลดปริมาณการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา สำหรับเมทานอลนั้นจะใช้ สัดส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์ต่อน้ำมันต่ำกว่าปกติเมื่อเทียบกับการให้ความร้อนแบบเดิม ในขณะที่เอทานอลใช้สัดส่วนเชิงโมลที่สูงกว่า เมื่อวัดคุณภาพของเอสเทอร์ที่ได้ทั้งหมดพบว่า เมทานอลดีกว่าเรื่องคุณภาพและราคาในขณะที่เอทานอลมีประโยชน์เรื่องความปลอดภัยและสิ่งแวดล้อม

2.5.2 งานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ในปี ค.ศ. 2007 Kouzu และคณะ [16] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งชนิดเบสสำหรับการผลิตไบโอดีเซลเนื่องจากเห็นว่าเป็นประโยชน์ต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งศึกษาผ่านปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองและเมทานอลใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา คือ แคลเซียมออกไซด์, แคลเซียมไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมคาร์บอเนต หลังจากทำปฏิกิริยา 1 ชั่วโมงพบว่าเกิดปริมาณ เมทิลเอสเทอร์ 93 % สำหรับแคลเซียมออกไซด์ 12 % สำหรับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และ 0% สำหรับแคลเซียมคาร์บอเนตที่สภาวะเดียวกัน เมื่อเปรียบกับการใช้โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเห็นว่าเกิดเมทิลเอสเทอร์ ปริมาณสูงใกล้เคียงกัน เมื่อใช้แคลเซียมออกไซด์ทดสอบกับน้ำมันที่ใช้แล้ว (Waste cooking oil, WCO) ที่มีความเป็นกรด 5.1 mg-KOH/g เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์สูงกว่า 99 % เมื่อใช้เวลาในการทดลอง 2 ชั่วโมง แต่มีตัวเร่งปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นสบู่โดยทำปฏิกิริยากับกรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ใช้แล้วขณะที่เริ่มทำปฏิกิริยา และพบว่าความเข้มข้นของแคลเซียมที่ปะปนในไบโอดีเซลที่ได้สูงขึ้นจาก 187 ppm สู่ 3065 ppm งานวิจัยนี้ได้อธิบายกลไกการเกิดปฏิกิริยาโดยใช้แคลเซียมออกไซด์ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงไว้ในภาพที่ 10



ภาพที่ 10 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้แคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [16]

ในปี ค.ศ.2008 Kawashima และคณะ [1] ได้ศึกษาการเพิ่มความรวดเร็วในการเร่งปฏิกิริยาของ แคลเซียมออกไซด์ เพื่อพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธุ์ที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลโดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันพืชและเมทานอล ซึ่งแคลเซียมออกไซด์สามารถเพิ่มความรวดเร็วในการเร่งปฏิกิริยาได้ โดยการกระตุ้นด้วยเมทานอลก่อนทำปฏิกิริยา ในงานวิจัยนี้ยังศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันและการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมที่ได้จากการทดลองคือ ใช้ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ 0.1 กรัม เมทานอล 3.9 กรัม น้ำมันเรพซีด 15 กรัม และการกระตุ้น 1.5 ชั่วโมงในอุณหภูมิห้อง เมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้น 90 % ภายในเวลา 3 ชั่วโมง ที่ อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังศึกษากลไกการกระตุ้นตัวเร่งปฏิกิริยาและสรุปได้ว่าแคลเซียมออกไซด์ถูกกระตุ้นโดยเปลี่ยนรูปเป็น $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$ ซึ่งมีรูปเหมือนสารตั้งต้นสำหรับปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน นอกจากนี้แล้วยังพบว่ากลีเซอรินที่เกิดจากปฏิกิริยาสามารถรวมกับ แคลเซียมออกไซด์ เกิดเป็นสารประกอบแคลเซียม-กลีเซอริน(calcium-glycerin complex) ซึ่งสามารถเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและเร่งความเร็วในการเร่งปฏิกิริยาครั้งต่อไปอีกด้วย [1]

2.5.3 งานวิจัยเกี่ยวกับการผลิตไบโอดีเซลโดยใช้สารประกอบแคลเซียมที่มาจากแหล่งธรรมชาติ

ในปี ค.ศ. 2010 Empikul และคณะ [17] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นโลหะออกไซด์ที่ได้จากเปลือกไข่(egg shell) เปลือกหอยเซอริ (golden apple snail) และ เปลือกหอยลาย(meretrix venus) เพื่อใช้ในการผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์ม โดยทำการเผาเปลือกไข่และเปลือกหอยที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 2-4 ชั่วโมงเพื่อเปลี่ยนสารประกอบแคลเซียมให้อยู่ในรูป CaO โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดสามารถผลิตเมทิลเอสเทอร์ได้มากกว่า 90 % ภายในเวลา 2 ชั่วโมง โดยความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาสัมพันธ์กับพื้นที่ผิวและปริมาณ แคลเซียมออกไซด์ภายในตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่งแสดงไว้ในตารางที่ 6

ตารางที่ 6 พื้นที่ผิวและองค์ประกอบต่างๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นจากเปลือกไข่ เปลือกหอยเซอริ และเปลือกหอยลาย โดยการเผาที่ 800 °C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง [17]

Source of catalyst	S_{BET}^a ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	Total pore volume ^a ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	Composition (%) ^b				
			Ca	Si	S	Cr	Others
Eggshell	1.1	0.005	99.2	0.4	0.3	0.1	0.0
Golden apple snail shell	0.5	0.004	99.0	0.4	0.3	0.2	0.1
Meretrix venus shell	0.5	0.002	98.6	0.6	0.4	0.3	0.1

^a Determined by N_2 adsorption analysis

^b Determined by EDXRF analysis.

2.5.4 งานวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ในการผลิตไบโอดีเซลโดยการเติมโลหะแอลคาไลบนแคลเซียมออกไซด์

ในปี ค.ศ. 2007 Macleod และคณะ [18] ได้ศึกษาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นออกไซด์ของโลหะซึ่งมีการเติมโลหะแอลคาไลเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันเรพซีดเป็นไบโอดีเซลพบว่า LiNO_3/CaO , NaNO_3/CaO , KNO_3/CaO และ LiNO_3/MgO สามารถเร่งปฏิกิริยาเกิดเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 90% ในเวลา 3 ชั่วโมง สอดคล้องกับค่าความเป็นเบสที่สูงดังแสดงไว้ในตารางที่ 7 ตัวเร่งปฏิกิริยาเหล่านี้สามารถใช้แทนตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ได้เนื่องจากเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาลดลงพอที่จะใช้ในกระบวนการผลิตที่ต่อเนื่องได้ อย่างไรก็ตามยังพบการหลุดของโลหะแอลคาไลออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาเข้าสู่ผลิตภัณฑ์ ซึ่งอาจเกิดปัญหาเหมือนกับการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

ตารางที่ 7 ค่าความเป็นเบสและปริมาณผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทดลอง [18]

Catalyst	Base strength (pK_{BH^+})	Conversion (%)
LiNO_3/CaO	$11 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 15$	85
NaNO_3/CaO	$11 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 15$	98
KNO_3/CaO	$11 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 15$	90
LiNO_3/CaO (calcined)	$11 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 15$	99
NaNO_3/CaO (calcined)	$11 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 15$	100
KNO_3/CaO (calcined)	$11 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 15$	100
LiNO_3/MgO	$8.2 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 10.1$	5
NaNO_3/MgO	$10.1 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 11$	4
KNO_3/MgO	$10.1 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 11$	4
LiNO_3/MgO (calcined)	$11 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 15$	100
NaNO_3/MgO (calcined)	$10.1 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 11$	7
KNO_3/MgO (calcined)	$10.1 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 11$	4
$\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	< 8.2	8
$\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	< 8.2	3
$\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	< 8.2	6
$\text{LiNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (calcined)	$10.1 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 11$	5
$\text{NaNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (calcined)	$10.1 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 11$	6
$\text{KNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ (calcined)	$10.1 < \text{pK}_{\text{BH}^+} < 11$	5

ตารางที่ 8 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน

Reference	Material	Method	Condition			Yield	Objective
			Temp.	Time	Molar		
			°C	hr.	ratio	wt%	
[1]	Methanol, rapeseed oil	Conventional method, solid base catalyst	60	3	-	90	Intended to examine the activated CaO catalyst in order to develop an effective catalyst for the FAME production.
[19]	Soybean oil, Methanol	Conventional method, solid base catalyst	65	1.5	12:1	95	Examined the transesterification reaction mechanism in the presence of a little water in methanol and investigated the effects of the reaction conditions and the catalyst lifetime.
[20]	Waste cooking oil, methanol	Conventional method, solid base catalyst	60	2	-	97.3	Investigated the effect of co-solvents (THF or dimethyl ether) on the transesterification rate.
[21]	Soybean oil, Methanol	Conventional method, solid base catalyst	60	1	7.5:1	almost 100	Investigated the optimum conditions for preparing sodium silicate-based solid base catalyst ($\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$) used for the transesterification of soybean oil to biodiesel and the optimum reaction conditions.
[22]	Palm olein oil, methanol	Conventional method, solid base catalyst	65	2.5	-	96.5	Characterized the shell and utilized it in the production of biodiesel using palm olein and methanol.
[6]	Soybean oil, Methanol	Conventional method, solid base catalyst	65	2	-	98	Investigated the physical and chemical characterizations of calcium methoxide solid base catalyst and investigated the effects of various reaction conditions on the biodiesel yields.

Reference	Material	Method	Condition			Yield	Objective
			Temp.	Time	Molar		
			°C	hr.	ratio	wt%	
[24]	Soybean oil, Methanol	Conventional method,solid base catalyst	65	0.5	6:1	95	Investigated the reaction mechanism and the optimum reaction conditions in the transesterification reaction of soybean oil for biodiesel products using SrO as a solid base catalyst to produce biodiesel.
[25]	Soybean oil, Methanol	Conventional method,solid base catalyst	65	3	9:1	98.7	Developed a simple and low cost route for preparing the CaO with a novel morphology which can present high catalytic activity in catalyzing transesterification reaction for biodiesel.
[17]	Palm olein oil, methanol	Conventional method,solid base catalyst	60	3	18:1	99	Studied the transesterification of palm olein oil using two types of waste mollusk shells, golden apple snail shell and meretrix venus shell, and waste eggshell as biodiesel production catalysts.
[26]	Palm oil,methanol	Conventional method,solid base catalyst	190	1.33	15:1	81	Optimized the reaction conditions for methyl ester (ME) production from the transesterification of CPO with methanol using CaO/AC as the solid catalyst.
[27]	Ethyl butyrate, methanol	Conventional method,solid base catalyst	60	3	12:1	92	Investigated the use of MgAl and MaCa oxides as catalysts for transesterification process, in order to evaluate their potential as heterogeneous catalysts for biodiesel production.
[28]	Rapeseed oil, methanol	Conventional method,solid base catalyst	60	2	-	96.5	Evaluated the solid base catalysis of calcium oxide is for producing biodiesel industrially.

Reference	Material	Method	Condition			Yield	Objective
			Temp.	Time	Molar		
			°C	Hr.	ratio	wt%	
[29]	Palm oil, methanol	Conventional method, solid base catalyst	64.29	5	12:1	98.6	Investigated the optimum reaction conditions for transesterification of palm oil using CaO/Al ₂ O ₃ solid base catalyst.
[30]	Palm kernel oil (PKO), methanol	Conventional method, solid base catalyst	60	3	6:1	98	Investigated the possibility to use various types of natural calciums as the catalysts for the methanolysis of palm kernel oil.
[31]	Jatropha curcas oil (JCO), methanol	Conventional method, solid base catalyst	70	2.5	9:1	93	Evaluated the catalyst activity of CaO catalyst after dipping in ammonium carbonate solution followed by calcination.
[32]	Soybean oil, Methanol	Conventional method, solid base catalyst	70	5	6.9:1	97	Developed a fly ash supported heterogeneous CaO using waste egg shell for transesterification of soybean oil to yield fuel grade biodiesel.
[33]	Soybean oil, Methanol	Conventional method, solid base catalyst	65	3	9:1	95	Explored the possibility of application of eggshell as a catalyst in catalytic process of biodiesel production.

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 วิธีการดำเนินงาน

งานวิจัยนี้เป็นการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งเพื่อใช้ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างน้ำมันปาล์มและเอทานอลโดยวิธีการเคลือบฝังด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตพร้อมทั้งหาสภาวะที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยาและหาประสิทธิภาพของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วย โดยแบ่งขั้นตอนการดำเนินงานดังนี้

- 3.1.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทดลอง
- 3.1.2 การทดลองปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน ณ สภาวะการทดลองต่างๆ
- 3.1.3 การวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน
- 3.1.4 การวิเคราะห์ผลการทดลอง

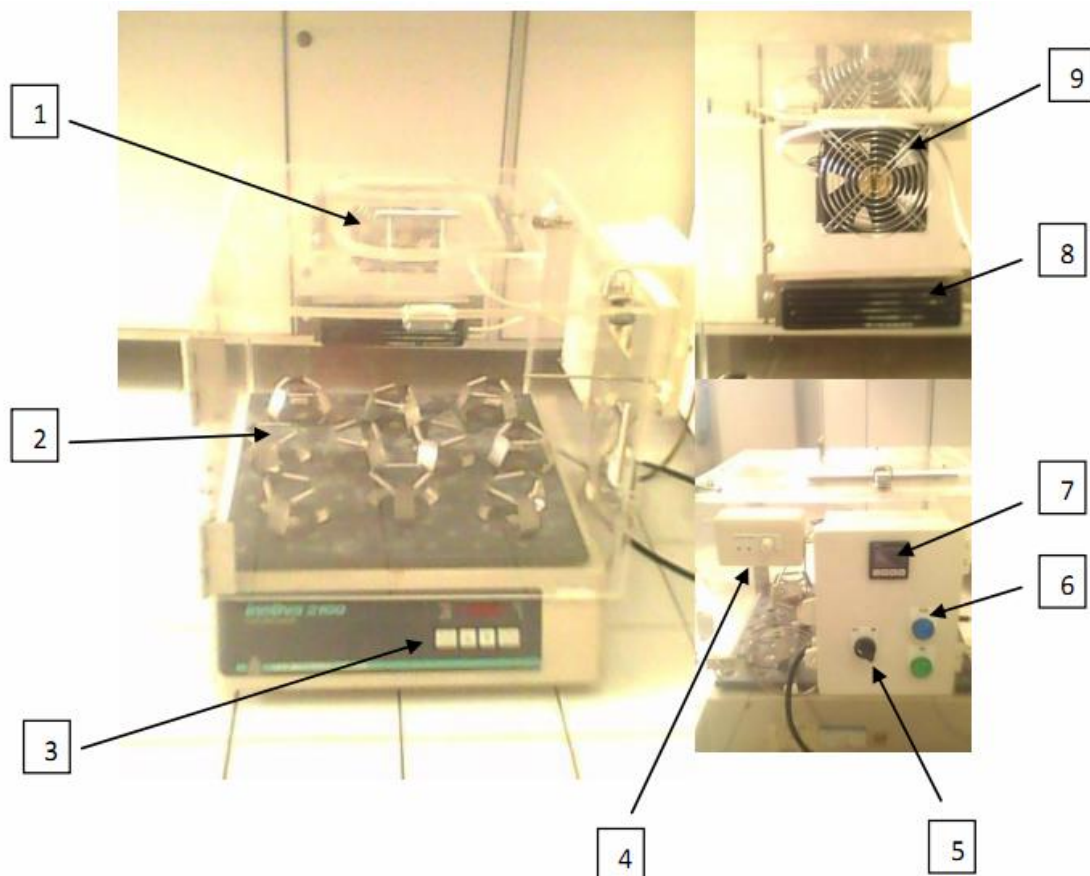
3.2 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

ตารางที่ 9 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

สารเคมี	บริษัท	คุณลักษณะ
เอทานอล	ARSOM CO., LTD.	>99.8v/v
น้ำมันปาล์ม	OLEEN CO.,LTD.	
แคลเซียมออกไซด์	ARSOM CO., LTD.	Powder
แคลเซียมคาร์บอเนต	ARSOM CO., LTD.	Powder
โซเดียมคาร์บอเนต	ARSOM CO., LTD.	Powder
เฮกเซน	ARSOM CO., LTD.	95% v/v
เปลือกหอย	Local market	

3.3 อุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

อุปกรณ์ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์รีฟิเคชัน คือ เครื่องเขย่า (Shaker) ซึ่งออกแบบพิเศษเพื่อควบคุมอุณหภูมิ ให้ความร้อนโดยฮีตเตอร์อินฟราเรด ควบคุมอุณหภูมิแบบ PID ประกอบด้วยระบบต่างๆ ดังรูป



ภาพที่ 11 ส่วนประกอบของเครื่องที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

- | | |
|--|------------------------------------|
| 1. ฝาเปิด-ปิด สำหรับเก็บสารตัวอย่าง | 5. ปุ่มเปิด-ปิด ระบบควบคุมอุณหภูมิ |
| 2. ตัวจับขวดรูปชมพู่ | 6. ไฟแสดงระบบการทำงาน |
| 3. ปุ่มปรับระบบความเร็วรอบในการทำปฏิกิริยา | 7. ปุ่มปรับอุณหภูมิ |
| 4. ปุ่มปรับค่าความร้อน | 8. ฮีตเตอร์อินฟราเรด |
| | 9. พัดลมกระจายความร้อน |

3.4 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

3.4.1 นำแคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนต และเปลือกหอยอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เพื่อไล่ความชื้น สำหรับเปลือกหอยแครงที่นำมาใช้ในการทดลองจะทำการต้มและล้างส่วนที่เป็นโปรตีนออก หลังจากนั้นทำการบดและกรองโดยใช้เครื่องกรองขนาด 0.5 มิลลิเมตร

3.4.2 วัดจุดอิ่มตัวของแคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนต และหอยบด เพื่อนำมาคำนวณปริมาตรของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนต โดยค่อยๆ หยดน้ำลงบนตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวที่ผ่านการอบมาแล้วระหว่างการทำทดสอบให้เข้ากันด้วย ทำเช่นนี้ไปเรื่อยๆ จนกว่าแคลเซียมออกไซด์จะไม่สามารถดูดซับน้ำได้

3.4.3 เตรียมสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตความเข้มข้นต่างๆ กัน โดยสุดท้ายหลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะมีสัดส่วน โซเดียม/แคลเซียมออกไซด์ 0.5, 1, 3 และ 5 % โดยน้ำหนัก*

3.4.4 เตรียมแคลเซียมออกไซด์ ปริมาณ 18 กรัม ในถ้วยเซรามิก และค่อยๆ หยดสารละลายที่เตรียมไว้ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ลงบนแคลเซียมออกไซด์ ในช่วงนี้ให้ใช้ช้อนคนสารเพื่อให้เกิดการดูดซับอย่างทั่วถึง ระวังอย่าให้แคลเซียมออกไซด์ฟุ้งกระจายเพราะหากสูดดมจะเป็นอันตรายต่อระบบหายใจ และควรใช้ผ้าปิดจมูกขณะเตรียมสาร

3.4.5 นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้จากข้อ 3.4.4 ไปอบที่อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำไปเผาในเตาเผา ที่ 800 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง เพื่อไล่สารประกอบคาร์บอนไดออกไซด์ โดยเพิ่มอุณหภูมิ 5 องศาเซลเซียสต่อนาที และปล่อยให้อุณหภูมิลดลงเองภายในเตา หลังจากนั้นเก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้ไว้ในตู้ดูดความชื้น

หมายเหตุ * การทดลองหาสภาวะที่เหมาะสมต่างๆ จะใช้แคลเซียมออกไซด์ สำหรับแคลเซียมคาร์บอเนตและเปลือกหอยแครงจะนำมาใช้ในการเปรียบเทียบเท่านั้น

3.5 การทดลองปฏิบัติการทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน

3.5.1 ผสมเอทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้ตามสัดส่วนที่ต้องการเพื่อให้ตัวเร่งปฏิกิริยาถูกกระตุ้นโดยเอทานอลก่อนในขวดรูปชมพู่ ขนาด 250 มิลลิลิตร

3.5.2 ผสมน้ำมันปาล์ม ปริมาตร 60 มิลลิลิตร ในสารผสมระหว่างเอทานอลและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมไว้แล้ว หลังจากนั้นนำไปเข้าเครื่องเขย่า เขย่าสารที่ความเร็วรอบ 300 รอบต่อนาที ให้ความร้อนโดย ฮีทเตอร์อินฟราเรดและปรับอุณหภูมิไว้ตามที่ต้องการ ปล่อยให้เกิดปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน

3.5.3 เก็บตัวอย่าง 5 มิลลิลิตรไว้ในหลอดทดลอง ทุกๆ 4 หรือ 6 ชม. เพื่อนำไปวิเคราะห์ปริมาณสารเอสทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น

3.5.4 แยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากตัวอย่างสารโดยเครื่องเหวี่ยงสาร หลังจากนั้นแยกส่วนบนซึ่งเป็นสารผสมระหว่างเอทานอลที่เหลือกับเอทิลเอสเทอร์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาและกลีเซอรอลซึ่งจะผสมอยู่ด้านล่าง

3.5.5 ระเหยเอทานอลที่เหลือออกจากเอทิลเอสเทอร์โดยฮีทเตอร์ภายในตู้ดูดควัน

3.5.6 ล้างเอทิลเอสเทอร์ด้วยน้ำกลั่นเพื่อแยกสารบางตัวเช่น ตัวเร่งปฏิกิริยาที่อาจจะปนอยู่ในผลิตภัณฑ์ที่ได้ และแยกตัวอย่างน้ำมันโดยเครื่องเหวี่ยงสาร ใช้ออกโต้ปิเปตเก็บตัวอย่างน้ำมันตามปริมาตรที่ต้องการเพื่อนำไปวิเคราะห์ ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยา

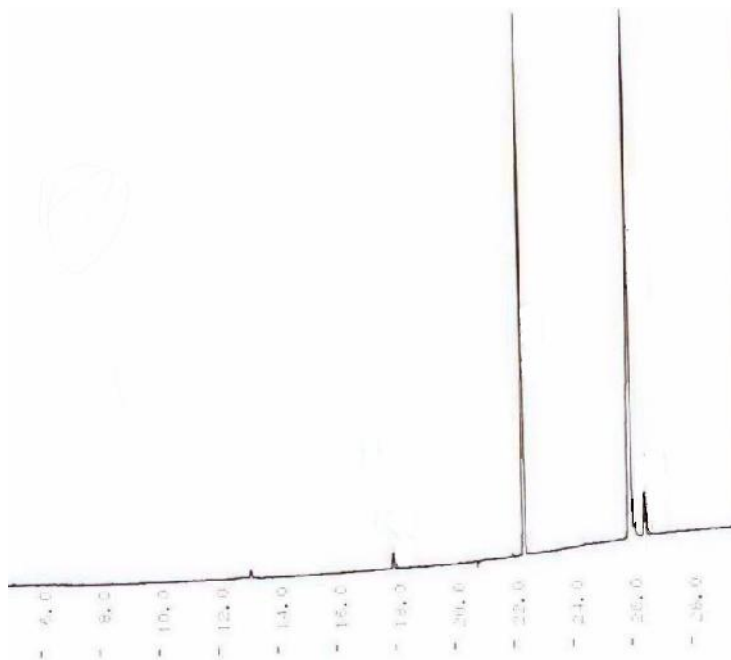
เพื่อศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยา อุณหภูมิที่ศึกษาจะต่ำกว่าจุดเดือดของเอทานอล คือ 65 และ 75 องศาเซลเซียส สัดส่วนโดยโมลของเอทานอลต่อน้ำมันอยู่ในช่วง 6:1 ถึง 36: 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณน้ำมันอยู่ในช่วง 5 ถึง 55% โดยน้ำหนักของน้ำมัน

3.6 การวิเคราะห์ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้น (Ethyl Ester Yield)

ตัวอย่างไบโอดีเซลถูกวัดโดย เครื่อง Gas Chromatograph (Shimadzu Model C-R8A) ซึ่งอุปกรณ์ ต่อเข้ากับ Flame ionization detector และ capillary column โดยตัวอย่างน้ำมัน ปริมาณ 0.1 มิลลิลิตรจะถูกละลายใน เฮกเซน ปริมาตร 4.9 มิลลิลิตรเพื่อนำไปวิเคราะห์ในเครื่อง GC ในขั้นตอนการวิเคราะห์นั้น ตัวอย่างสารละลายที่เตรียมไว้ปริมาตร 1 ไมโครลิตรถูกฉีดเข้าสู่ เครื่อง GC อุณหภูมิเตาช่วง 5 นาทีแรกเท่ากับ 150 °C หลังจากนั้นเพิ่มอุณหภูมิ 5 °C/min จน อุณหภูมิเป็น 250 °C และรักษาอุณหภูมินี้ไว้ 5 นาที อุณหภูมิ injector และ detector เท่ากับ 280 °C ฮีเลียมและไนโตรเจนถูกใช้เป็น carrier gas และ make up gas ตามลำดับ ภาพที่ 12 แสดง ตัวอย่าง gas chromatograms ของผลิตภัณฑ์โดยพีคของเอทิลเอสเทอร์คือ เอทิลปาล์มมีเตท เอทิลไลโนลีเอท เอทิลโอลีเอท และเอทิลสเตียเรทจะเกิดขึ้น ณ เวลา 22.51, 26.08, 26.15 และ 26.63 นาที ตามลำดับ ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นคำนวณได้ตามสมการ

$$\% \text{Yield of ethylester} = \frac{\text{Weight of ethylester}}{\text{Weight of law material}} \times 100$$

น้ำหนักของเอสเทอร์คำนวณจากพื้นที่ใต้กราฟของสารตัวอย่างเปรียบเทียบกับ พื้นที่ใต้กราฟของสารละลายเอทิลเอสเทอร์มาตรฐาน



ภาพที่ 12 Gas chromatogram ของผลิตภัณฑ์

3.7 การวิเคราะห์คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

3.7.1 X-ray powder diffraction measurement(XRD)

X-ray diffraction จะใช้สำหรับการวิเคราะห์คุณภาพและปริมาณเฟสทางเคมี เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของสารประกอบและธาตุ โดยหลักการทำงานจะอาศัยการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ เมื่อลำแสงตกกระทบวัตถุหรืออนุภาคจะเกิดการหักเหของลำแสงสะท้อนออกมาทำให้มุมกับระนาบของอนุภาคเท่ากับมุมของรังสีตกกระทบ สารประกอบแต่ละชนิดจะมีรูปแบบ (XRD pattern) เฉพาะตัวแตกต่างกันออกไป งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง X-Ray diffraction รุ่น SIEMENS Model D500G วัดในสภาวะ Cu Ka radiation ($k = 1.54056^\circ$, 1.54439° และ 1.39222° , KV=30, MA=30) มุมสแกน (2Θ) จาก 10° ถึง 80° กับค่า scan-step คือ 0.04° ต่อวินาที

3.7.2 การวิเคราะห์โดยวิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน

พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาหาได้โดยใช้การดูดซับและการควบแน่นของแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิไนโตรเจนเหลวในบรรยากาศที่เป็นสุญญากาศ ไนโตรเจน 1 โมเลกุลดูดซับบนพื้นที่เท่ากับ 0.162 ตารางนาโนเมตร ดังนั้นถ้าเราทราบปริมาณแก๊สไนโตรเจนที่ดูดซับขึ้นได้ เราจะสามารถคำนวณหาพื้นที่ผิวทั้งหมดได้ งานวิจัยนี้ใช้เครื่อง Surface Area and Porosity Analyzer รุ่น micromeritics Model ASAP 2020 ซึ่งใช้วิธีวัดแบบ Single point

3.7.3 กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy หรือ SEM)

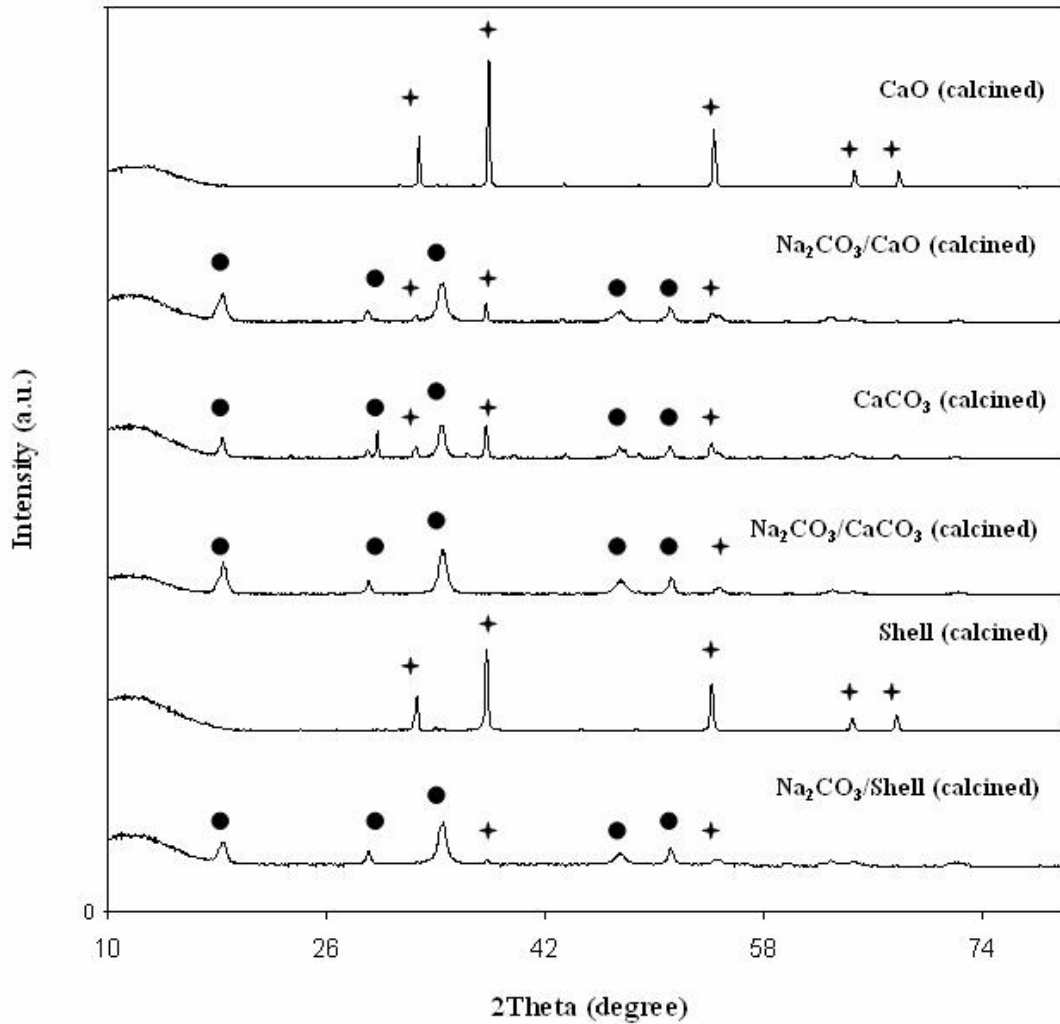
ใช้ในการวิเคราะห์สัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิว มีกำลังขยายสูงสุดประมาณ 10 nm หลักการทำงานของ SEM เกิดจากการที่ Primary electron วิ่งไปกระทบพื้นผิวของวัตถุทำให้มีการสะท้อนกลับของพลังงานในรูปแบบต่างๆ เช่น back-scatter electron หรือ secondary electron เป็นต้น ในลำกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องกราดจะมีตัวรับสัญญาณที่ทำหน้าที่รับและเปลี่ยน secondary electron ให้เป็นสัญญาณอิเล็กตรอน (electrical signal) แล้วส่งสัญญาณไปยังจอภาพแล้วแสดงผลออกมา ในงานวิจัยนี้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดใช้กระแสไฟฟ้า 10 kV กำลังขยาย 50-10,000 เท่า โดยตัวเร่งปฏิกิริยาจะถูกเคลือบด้วยทองคำก่อนการวิเคราะห์

บทที่ 4

ผลการวิเคราะห์ข้อมูล

4.1 คุณลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยา

4.1.1 ผลการวิเคราะห์ XRD



ภาพที่ 13 XRD Pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO และ 5%wt/wt Na⁺/CaO (calcined Na₂CO₃/calcium compound) ที่ได้มาจากสารประกอบต่างกัน หลังจากการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส 5 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ ● = CaCO₃, + = CaO)

จากการวิเคราะห์ XRD ตามภาพที่ 13 แสดง XRD Pattern ของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO และ 5% wt/wt Na⁺/CaO (calcined Na₂CO₃/calcium compound) ที่ได้มาจากสารประกอบต่างกัน หลังจากการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส 5 ชม. พีคแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของ CaO ที่มีมุม 2 Θ เท่ากับ 32.68°, 37.84° and 54.36° และพีคแสดงลักษณะโครงสร้างผลึกของ CaCO₃ นั้นปรากฏชัดเจนที่มีมุม 2 Θ เท่ากับ 34.36° ผลการวิเคราะห์พบว่าพีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเผา CaO และเปลือกหอยแครงไม่มีลักษณะพีคของ CaCO₃ เลย แตกต่างจาก พีคของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจาก CaCO₃ และที่เตรียมโดยมีการเคลือบฝังด้วย Na₂CO₃ แสดงให้เห็นว่า การเผาสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้จากหอยนั้นสามารถปล่อย CO₂ ได้ดีกว่าผงแคลเซียมคาร์บอเนต สอดคล้องกับงานวิจัยของ Wei และคณะในปี ค.ศ 2009 ซึ่งได้ทดลองเผาเปลือกไข่ที่อุณหภูมิต่างๆ จากผลการวิเคราะห์ XRD พบว่าการเผาที่อุณหภูมิมากกว่า 800 °C ไม่ปรากฏพีคของ CaCO₃ แต่ปรากฏพีคของ CaO อย่างชัดเจน [33] นอกจากนั้นแล้ว ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเคลือบฝังด้วยสารละลาย Na₂CO₃ พีคของ CaCO₃ จะสูงและเห็นได้ชัดเจนมากกว่าพีคของ CaO ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเคลือบฝังไซเดียมคาร์บอเนตบนแคลเซียมคาร์บอเนตและเปลือกหอยแครงแทบจะไม่แสดงพีคของ CaO จากการวิเคราะห์นี้สรุปได้ว่า โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยามีการเปลี่ยนแปลงไปหลังจากทำการเคลือบฝังด้วยไซเดียมคาร์บอเนตโดยมีผลทำให้ผลึกของ CaO มีขนาดเล็กลง

4.1.2 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวโดยวิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจน

จากผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่างๆ โดยวิธีการดูดซับด้วยก๊าซไนโตรเจนแสดงไว้ในตารางที่ 10 โดยตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละชนิดผ่านการเผาเพื่อเปลี่ยนรูปเป็น CaO ที่ความเข้มข้น 5% wt/wt Na⁺/CaO พบว่าการเคลือบฝังด้วยสารละลายไซเดียมคาร์บอเนตบนแคลเซียมออกไซด์ส่งผลให้พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้นสำหรับแคลเซียมออกไซด์ โดยเพิ่มจาก 0.7159 เป็น 8.1707 m²/g หลังการเคลือบฝัง แตกต่างจากผลของการเคลือบฝังลงบนสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตซึ่งให้ผลตรงกันข้ามคือพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงทั้งสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตที่ได้มาจากห้องทดลองและที่ได้จากเปลือกหอย โดยพื้นที่ผิวลดลงเพียงเล็กน้อยสำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากเปลือกหอย เมื่อเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเผา CaO, CaCO₃ และหอย พบว่ามีพื้นที่ผิวแตกต่างกัน โดยพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จาก CaO และเปลือกหอยมีค่าเพียง 0.7159 และ 1.1443 m²/g ตามลำดับ โดยมีรายงานวิจัยก่อนหน้านี้รายงานว่าพื้นที่ผิวที่แตกต่างกันซึ่งเกิดจากการเคลือบฝังหรือการเปลี่ยนแหล่งที่มาของสารประกอบแคลเซียมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจะส่งผลให้เกิดความแตกต่างกันของอัตราการ

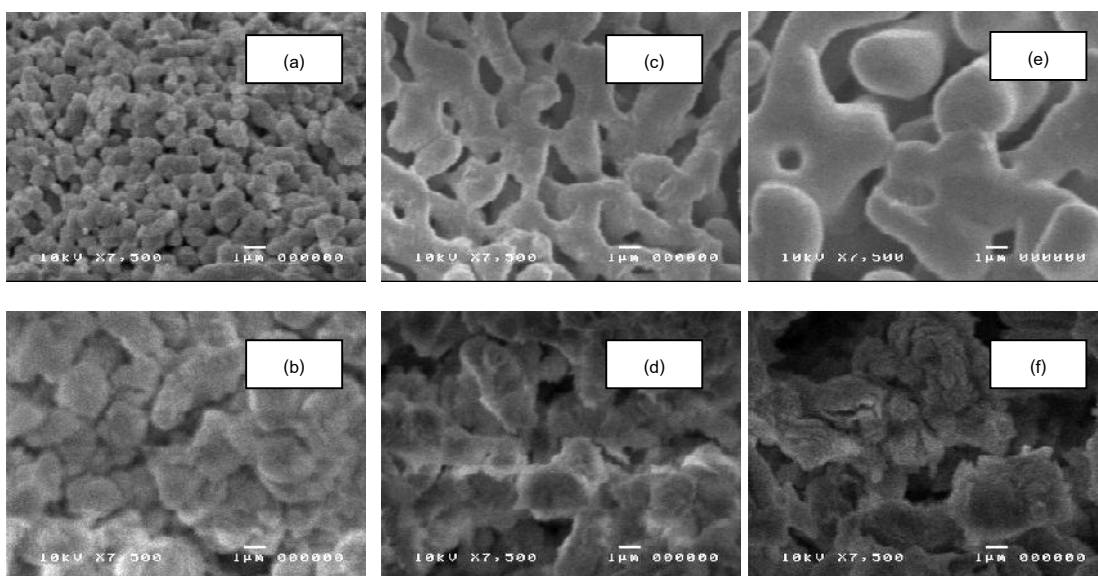
เกิดปฏิกิริยาระหว่างเอทานอลและน้ำมันปาล์มซึ่งปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [17]

ตารางที่ 10 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO และ 5% wt/wt Na⁺/CaO (Calcined Na₂CO₃/calcium compound) จากสารประกอบต่างชนิดกัน โดยใช้เทคนิคการดูดซับด้วยแก๊สไนโตรเจน

Catalysts	BET Surface Area (m ² /g)
CaO(Calcined)	0.7159
Na ₂ CO ₃ /CaO(Calcined)	8.1707
CaCO ₃ (Calcined)	10.0019
Na ₂ CO ₃ / CaCO ₃ (Calcined)	5.0274
Shell(Calcined)	1.1443
Na ₂ CO ₃ /Shell(Calcined)	0.9245

4.1.3 ผลการวิเคราะห์ SEM

การวิเคราะห์สัณฐานและรายละเอียดของลักษณะพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาแต่ละตัวหลังจากเผาที่ 800 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง โดยใช้ กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy หรือ SEM) กระแสไฟฟ้า 10 kV กำลังขยาย 7,500 เท่า แสดงไว้ในภาพที่ 14 ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าลักษณะสัณฐานของแคลเซียมออกไซด์(a) มีรูปร่างเป็นทรงกลมขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเล็กและพื้นผิวไม่ขรุขระ ในขณะที่แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเคลือบฝัง(b) มีรูปร่างเปลี่ยนไปมากคือ ขนาดของอนุภาคเฉลี่ยเพิ่มขึ้นและพื้นผิวมีลักษณะขรุขระเมื่อเปรียบเทียบกับสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากการเผา แคลเซียมคาร์บอเนต(c) หอย(e) และแคลเซียมออกไซด์(a) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากหอยและแคลเซียมคาร์บอเนต มีรูปร่างไม่เป็นทรงกลมขนาดอนุภาคเฉลี่ยใหญ่กว่าโดยช่องว่างระหว่างอนุภาคใหญ่และเป็นระเบียบมากกว่าด้วย โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากเปลือกหอยมีขนาดใหญ่ที่สุด ผลจากการเคลือบฝังด้วยโซเดียมคาร์บอเนตบนแคลเซียมคาร์บอเนต (d) และ หอย(f) พบว่าพื้นผิวของตัวเร่งมีลักษณะขรุขระไม่เป็นระเบียบและมีลักษณะสัณฐานที่ไม่เหมือนเดิม โดยมีรายงานวิจัยก่อนหน้านี้พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจากสารประกอบต่างชนิดกันหรือสัณฐานตัวเร่งปฏิกิริยาที่เปลี่ยนไปโดยการเคลือบฝัง ด้วยโซเดียมคาร์บอเนต ส่งผลกระทบต่อการแพร่ของไตรกลีเซอไรด์และเอทานอลและส่งผลต่ออัตราเร็วปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา [21].



ภาพที่ 14 สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา CaO และ 5% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{calcium compound}$): CaO(a), $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$ (b), CaCO_3 (c), $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ (d), Shell(e) และ $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Shell}$ (f) หลังการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมงโดยใช้เทคนิค SEM

4.2 ตัวแปรที่มีผลต่อปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน

4.2.1 ผลของการเคลือบฝังโซเดียมคาร์บอเนตลงบนแคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนต และเปลือกหอย

ตารางที่ 11 แสดงปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันทำการทดลองที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส สัดส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 21:1 ความเร็วรอบในการแกว่ง 350 รอบต่อนาที ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ 10% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้เตรียมขึ้นจากสารประกอบที่มีคุณสมบัติต่างกัน โดยแหล่งแคลเซียมออกไซด์เตรียมจาก แคลเซียมออกไซด์ แคลเซียมคาร์บอเนต และ เปลือกหอย ทำการทดลองเคลือบฝังด้วยโซเดียมคาร์บอเนตเพื่อให้ได้ปริมาณโซเดียมต่อแคลเซียมออกไซด์เหมือนกันคือ 5% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{calcium compound}$) เวลาที่ใช้ในการทดลองเท่ากับ 12 ชั่วโมง โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ผ่านการเคลือบฝังจะถูกเผาที่อุณหภูมิเดียวกันเพื่อใช้ในการเปรียบเทียบ จากการทดลองพบว่า การเคลือบฝังด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตมีผลอย่างมากต่อแคลเซียมออกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยาซึ่งสังเกตได้จากเอทิลเอสเทอร์ไม่สามารถเกิดขึ้นได้เมื่อใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ได้ผ่านการเคลือบฝังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ในขณะที่เอทิลเอสเทอร์เกิดขึ้น

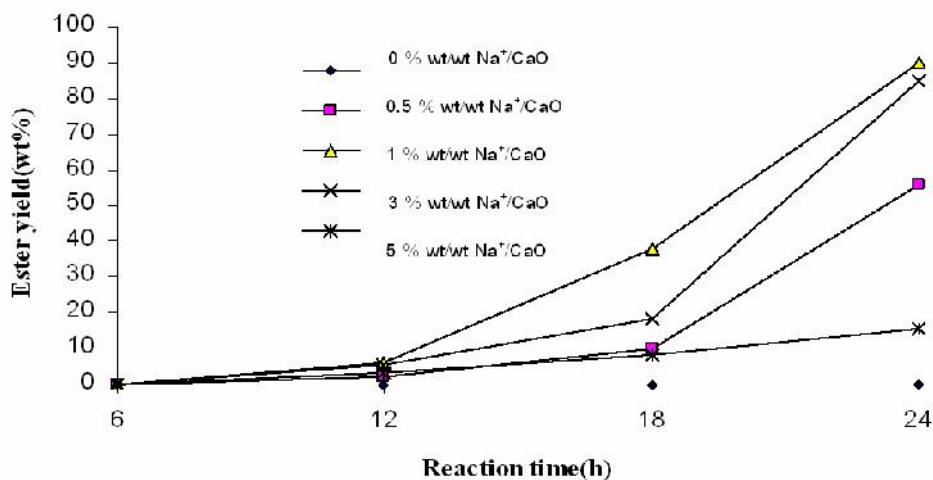
45.7 % เมื่อใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเคลือบฝัง (calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแคลเซียมออกไซด์ที่เพิ่มขึ้นหลังการเคลือบฝังอาจเป็นผลมาจากพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นและลักษณะโครงสร้างที่เปลี่ยนไปดังที่แสดงในตารางที่ 10 และภาพที่ 14 ก่อนหน้านี้ สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3 และเปลือกหอย) นั้นสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีโดยไม่ต้องผ่านการเคลือบฝัง ซึ่งให้ปริมาณเอทิลเอสเทอร์สูงกว่า 60 % ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ขนาดและรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเอทานอล

ตารางที่ 11 ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้ CaO(a) , $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$, CaCO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$, Shell และ $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Shell}$ หลังการเผาที่ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

No.	Catalysts	Ethyl ester yield (wt %)
1	CaO (calcined)	0 (Not detected by GC)
2	CaCO_3 (calcined)	67.1
3	Shell (calcined)	72.8
4	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$ (Calcined)	45.7
5	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaCO}_3$ (Calcined)	65.3
6	$\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{Shell}$ (Calcined)	76.3

4.2.2 ผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่ถูกดูดซับบนแคลเซียมออกไซด์

ภาพที่ 15 แสดงปริมาณการเกิดเอทิลเอสเทอร์โดยปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันโดยใช้แคลเซียมออกไซด์เตรียมขึ้นโดยการเคลือบฝังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณโซเดียมต่อแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 0, 0.5, 1, 3 และ 5% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) ที่ 75 °C เวลาในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วงระหว่าง 6 ถึง 24 ชั่วโมง ตัวแปรอื่นที่เกี่ยวข้องคงที่ (ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมัน สัดส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 9:1 เขย่าที่ความเร็วรอบเท่ากับ 300 รอบต่อนาที)

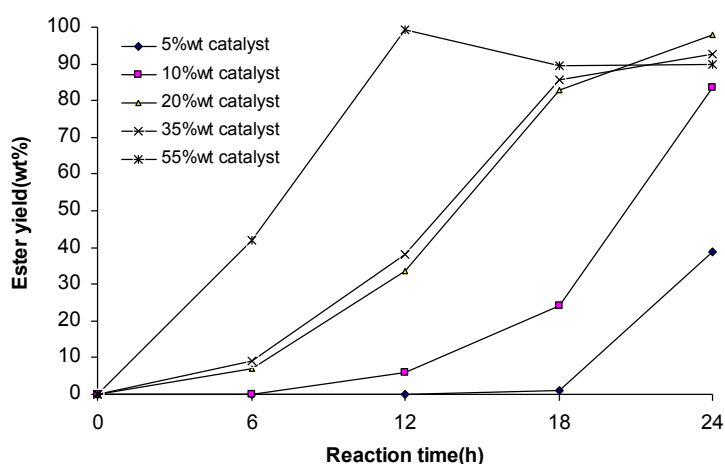


ภาพที่ 15 อัตราการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) ของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันเร่งปฏิกิริยาโดยแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเคลือบฝังโดยโซเดียมคาร์บอเนตที่ความเข้มข้นต่างกัน ทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 75 °C ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 10% โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 เขย่าที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที

ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตที่ใช้ในการเคลือบฝัง โดยปริมาณการเกิดเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 89.9 % เมื่อใช้ 1% wt/wt Na⁺/CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา แม้ว่าความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาจะเพิ่มขึ้นตามความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตบนแคลเซียมออกไซด์ที่ใช้ในการเคลือบฝังจาก 0.5 % เป็น 1.0% wt/wt Na⁺/CaO แต่ความเข้มข้นของโซเดียมคาร์บอเนตที่ใช้ในการเคลือบฝังมากเกินไป 1% wt/wt Na⁺/CaO ไม่ทำให้เร่งปฏิกิริยาได้ดีขึ้น ยิ่งกว่านั้นยังพบว่าเกิดเอสเทอร์ได้เพียง 15.5% เมื่อใช้ 5% wt/wt Na⁺/CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งนี้ อาจเป็นไปได้ว่าโซเดียมที่เกิดจากการไหลไปปกคลุมพื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาและเป็นเหตุให้ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง ผลที่ได้สอดคล้องกับรายงานวิจัยก่อนหน้าของ Watcharathamrongkul และคณะ ในปี ค.ศ. 2010 ที่ทำการเคลือบฝังสารละลายเบสบนแคลเซียมออกไซด์[34] จากผลการทดลองทั้งหมดสรุปว่า ปริมาณโซเดียมต่อแคลเซียมออกไซด์ที่เหมาะสมต่อปฏิกิริยา คือ 1% wt/wt Na⁺/CaO ถึงแม้ว่า 3% wt/wt Na⁺/CaO จะสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีพอๆ กับ 1% wt/wt Na⁺/CaO ด้วยเหตุที่ว่าปริมาณโซเดียมที่มากในตัวเร่งปฏิกิริยา 3% wt/wt Na⁺/CaO ทำให้เพิ่มโอกาสที่จะเกิดการหลุดของโซเดียมมาปนเปื้อนกับผลิตภัณฑ์ในระหว่างเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากการกวาดหรือเขย่าตาม โดยตามรายงานวิจัยของ Macleod และคณะ ในปี 2008 [18] ซึ่งได้ทดลองไหลโลหะแอลคาไลบนตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของเมทานอลและน้ำมันเรพซีดและได้รายงานการหลุดของโลหะแอลคาไลซึ่งจะส่งผลให้เกิดปัญหาเดียวกับตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์

4.2.3 ผลกระทบจากการเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

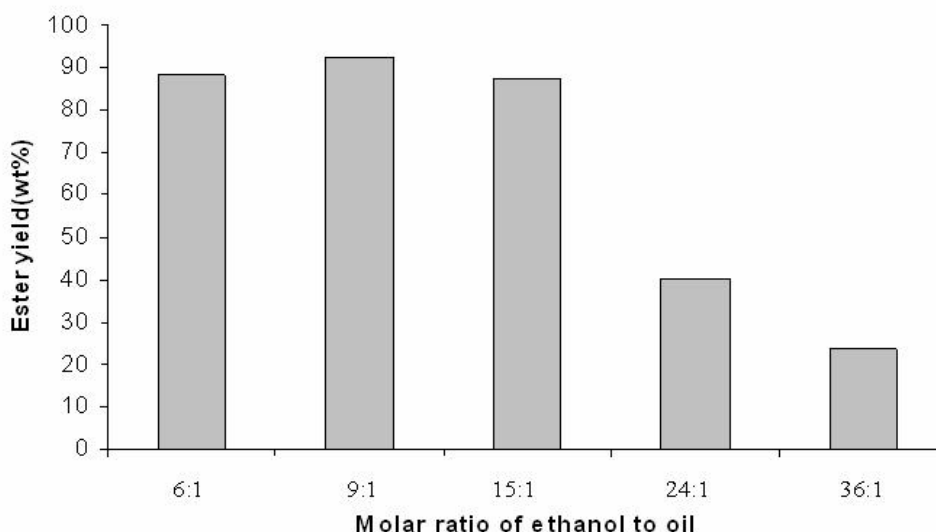
ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันมีผลต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ ซึ่งในการทดลองนี้ทำการเปลี่ยนปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา คือ 5, 10, 20, 35 และ 55% โดยน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยาต่อน้ำมัน ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีปริมาณโซเดียมต่อแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) สัดส่วนเชิงโมลเอทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 9:1 เขย่าที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 75°C ผลการทดลองแสดงไว้ในภาพที่ 16 พบว่าปฏิกิริยาเกิดขึ้นช้ามากเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 5% โดยน้ำหนัก ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เวลาเดียวกันเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา โดยปริมาณเอทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นมากกว่า 80 % ภายในเวลา 18 ชั่วโมง ถึงแม้อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะสูงขึ้นเมื่อปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มมากขึ้นแต่เพื่อลดปริมาณสิ่งเจือปนในไบโอดีเซลที่อาจเกิดขึ้นได้จากการที่แอลคาไลหลุดออกจากตัวเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเท่ากับ 20% โดยน้ำหนักของน้ำมัน นอกจากนี้พบว่าการเกิดปฏิกิริยาจะมีแนวโน้มที่คล้ายกันคือมีลักษณะเป็นเส้นโค้งในลักษณะตัว S คือ มีอัตราเร็วต่ำเมื่อเริ่มปฏิกิริยาในช่วงต้น จากนั้นมีอัตราเร็วปฏิกิริยาที่สูงขึ้นในช่วงกลางและมีอัตราเร็วค่อยๆ ลดลงจนปฏิกิริยายุติในช่วงท้าย ซึ่งอาจอธิบายด้วยเหตุผลที่ว่าหลังจากปฏิกิริยาเกิดขึ้นจะทำให้เกิดโมโนกลีเซอไรด์และไดกลีเซอไรด์ซึ่งสามารถที่เป็น co-solvent ระหว่างกลีเซอไรด์กับแอลกอฮอล์ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้เร็วขึ้น ตามรายงานวิจัยของ Jiang และคณะ ในปี ค. ศ. 2011 [23] พบว่าปฏิกิริยาที่เพิ่มสาร co-solvent สามารถเพิ่มความเร็วของปฏิกิริยาได้



ภาพที่ 16 ผลของปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา, อัตราส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 ณ สภาวะ อุณหภูมิ 75°C เขย่าที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที

4.2.4 ผลจากการแปรค่าปริมาณเอทานอลกับน้ำมัน

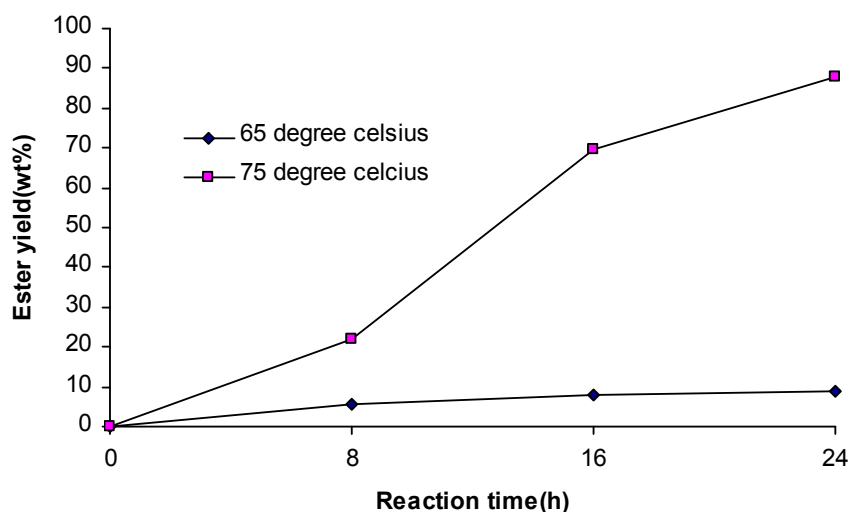
สัดส่วนโดยโมลของไตรกลีเซอไรด์ต่อแอลกอฮอล์คือ 1:3 จากสมการของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน อย่างไรก็ตามปฏิกิริยาจะเปลี่ยนสารตั้งต้นเป็นผลิตภัณฑ์ได้ดีขึ้นเมื่อแอลกอฮอล์มากกว่านี้ โดยสัดส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมันปาล์มมีผลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยา [3] ภาพที่ 17 แสดงปริมาณการเกิดเอทิลเอสเทอร์เมื่อแปรค่าปริมาณเอทานอลกับน้ำมันปาล์ม ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นของโซเดียมต่อแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 20% โดยน้ำหนักของน้ำมัน เวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 18 ชั่วโมง เขย่าที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที ณ อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส จากการทดลองพบว่าปริมาณเอทิลเอสเทอร์มากเมื่อสัดส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมันเท่ากับ 6:1, 9:1 และ 15:1 ซึ่งให้ค่ามากที่สุด 92.4% เมื่อสัดส่วนเชิงโมลเท่ากับ 9:1 แต่ปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่ได้กลับลดลงเมื่อเพิ่มสัดส่วนเชิงโมลเป็น 24:1 และ 36:1 สอดคล้องกับงานวิจัยของ Ngamcharussrivichai และคณะ ในปี ค.ศ 2010 [30] ที่ได้อธิบายว่าปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันเป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ปฏิกิริยาย้อนกลับระหว่างกลีเซอรอลและเอทิลเอสเทอร์เป็นโมโนกลีเซอไรด์หรือไดกลีเซอไรด์ สามารถเป็น co-solvent ระหว่างเอทานอล กลีเซอรอลและเอสเทอร์ และเมื่อสัดส่วนเชิงโมลของแอลกอฮอล์และน้ำมันสูงอาจมีผลให้ปฏิกิริยาเกิดยากขึ้นเนื่องจากน้ำมันเข้าทำปฏิกิริยาที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาได้ยากขึ้น



ภาพที่ 17 ผลของสัดส่วนเชิงโมลของเอทานอลและน้ำมันต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20% โดยน้ำหนักของน้ำมัน ณ สภาวะ อุณหภูมิ 75 °C เขย่าที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง

4.2.5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง

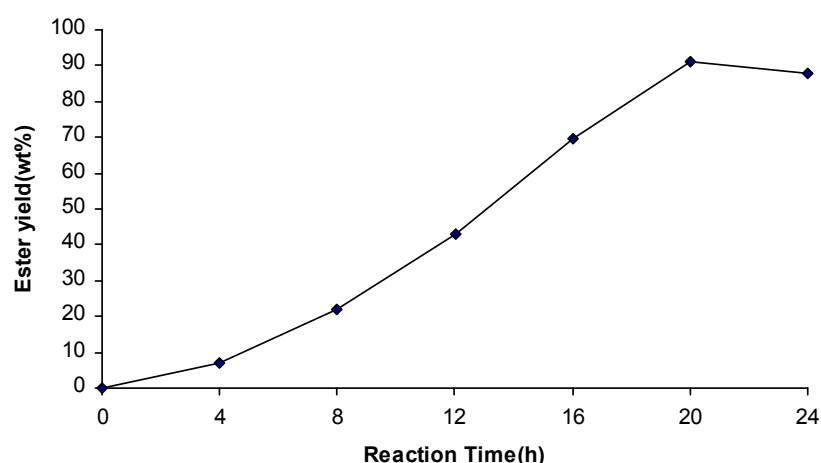
อุณหภูมิสามารถส่งผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาและปริมาณผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน [3] สำหรับงานวิจัยนี้ ทดสอบทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 65 และ 75 องศาเซลเซียส ในสภาวะควบคุมอื่นๆ เหมือนกัน (ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นของโซเดียมต่อแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 20% โดยน้ำหนักของน้ำมัน สัดส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 เขย่าที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที) ผลการทดลองแสดงในภาพที่ 18 พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาต่ำที่อุณหภูมิต่ำ โดยปริมาณเอสเทอร์เกิดขึ้นเพียง 9.1% ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส หลังจากทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง ปริมาณเอสเทอร์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาสังเกตได้จากปริมาณเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นมากกว่า 80% ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส หลังจากทำปฏิกิริยา 24 ชั่วโมง อุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้เวลาในการทำปฏิกิริยาลดลง ซึ่งเป็นไปตามการเพิ่มขึ้นของค่าคงที่ของการเกิดปฏิกิริยาตามกฎของอาร์เรเนียส (Arrhenius's equation) อย่างไรก็ตามควรหลีกเลี่ยงอุณหภูมิที่สูงขึ้นมากกว่าจุดเดือดของเอทานอล เอทานอลจะระเหยและเกิดฟองจำนวนมากทำให้ยากต่อการควบคุมในสภาวะความดันบรรยากาศ ตามรายงานผลการวิจัยของ Liu และคณะ ในปี ค.ศ 2007 [24] ดังนั้นอุณหภูมิที่เหมาะสมสำหรับปฏิกิริยา คือ 75 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 18 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20% โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 เขย่าที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที

4.2.6 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

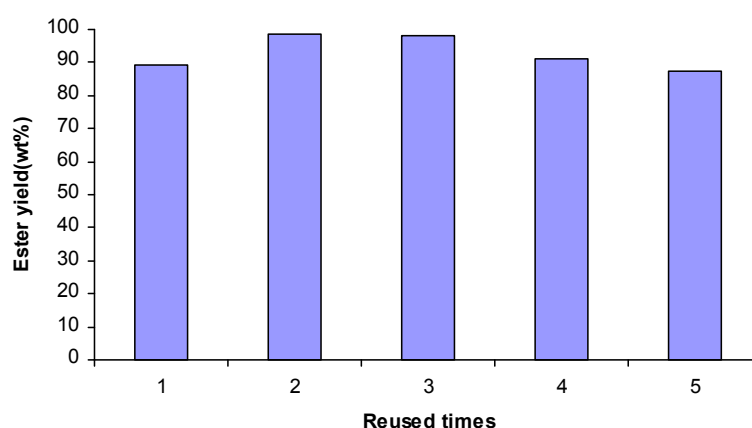
ปริมาณเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันนั้นจะเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นและปริมาณเอสเทอร์จะคงที่เมื่อปฏิกิริยาเข้าสู่จุดสมดุล ในการผลิตไบโอดีเซลนั้นจำเป็นต้องทราบเวลาที่เหมาะสมของปฏิกิริยาเพื่อลดการสิ้นเปลืองพลังงานในการผลิต ภาพที่ 19 แสดงอัตราการเกิดเอสเทอร์ (ester yield) เป็นฟังก์ชันกับเวลาในการทำปฏิกิริยา ในสภาวะที่เหมาะสมของปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันระหว่างเอทานอลและน้ำมันปาล์ม(ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นของโซเดียมต่อแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 20% โดยน้ำหนักของน้ำมัน สัดส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 เขย่าที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที ที่อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส) ผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้ช้าในช่วง 4 ชั่วโมงแรก ปริมาณเอสเทอร์เกิดขึ้นเพียง 7% เนื่องจากการถ่ายโอนมวลที่ช้าสำหรับปฏิกิริยาวិวิพันธุ์ [31] หลังจากนั้นอัตราการเกิดปฏิกิริยาเร็วขึ้นและเข้าสู่จุดสมดุลของปฏิกิริยาที่เวลา 20 ชั่วโมง ปริมาณเอสเทอร์เกิดขึ้น 91.1 % แต่หากเปรียบเทียบระหว่างการใช้เอทานอลกับการใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้นแล้ว ปฏิกิริยาที่ใช้เอทานอลจะเกิดขึ้นช้ากว่าอย่างเห็นได้ชัดเจน จากรายงานวิจัยของ Macleod และคณะ ในปี ค.ศ.2008 [18] ซึ่งเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาแคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการไหลดด้วยโซเดียมไนเตรตมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาและใช้เมทานอลเป็นสารตั้งต้นพบว่า ปริมาณเมทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นมากกว่า 90% หลังจากทำปฏิกิริยาเพียง 3 ชั่วโมง



ภาพที่ 19 ผลของเวลาต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20 % โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 ณ สภาวะ อุณหภูมิ 75 °C เขย่าที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที

4.2.7 การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำ

การเลือกใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เป็นของแข็งในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันและแอลกอฮอล์เพื่อลดปัญหาในการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์ นอกจากนั้นแล้วการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ก็นับว่าเป็นวัตถุประสงค์หลักเช่นกัน ในงานวิจัยนี้ได้ทดลองการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำ 5 ครั้ง ในสภาวะเดียวกัน (ใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความเข้มข้นของไฮเดียมต่อแคลเซียมออกไซด์เท่ากับ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 20% โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 เขย่าที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที เวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง) โดยหลังจากทำปฏิกิริยาจะทิ้งให้ตัวเร่งปฏิกิริยาตกตะกอน หลังจากนั้นแยกผลิตภัณฑ์ออกและนำตัวเร่งปฏิกิริยาไปใช้เร่งปฏิกิริยาในครั้งต่อไป โดยเติมเอทานอลและน้ำมันปาล์มในสัดส่วนเชิงโมลตามที่ได้ระบุไว้ข้างต้น ผลการทดลองแสดงไว้ในภาพที่ 20 ซึ่งแสดงให้เห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังคงสามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีหลังจากใช้เร่งปฏิกิริยา 5 ครั้ง ให้ปริมาณเอสเทอร์ 87-100% โดยมีแนวโน้มลดลงเล็กน้อยในการทำปฏิกิริยาครั้งที่ 5 นอกจากนี้ยังมีข้อสังเกตว่าปริมาณเอสเทอร์จากการทดลองครั้งที่สองและสามเกิดขึ้นมากกว่าครั้งแรกซึ่งอาจเป็นเหตุผลเดียวกับงานวิจัยก่อนหน้าของ Kawashima และคณะ ในปี ค.ศ. 2009 [1] ที่รายงานว่าการเกิดลิเซอรินจากการทำการทำปฏิกิริยารวมกับแคลเซียมออกไซด์ จะเกิดเป็นสารประกอบ แคลเซียม-กลีเซอริน (calcium-glycerin complex) ซึ่งสามารถช่วยเร่งความเร็วในการเกิดปฏิกิริยา



ภาพที่ 20 ผลของการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำต่อปริมาณเอทิลเอสเทอร์ที่เกิดขึ้นในปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชัน โดยใช้ 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20% โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 ณ สภาวะ อุณหภูมิ 75 °C เขย่าที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 18 ชั่วโมง

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย อภิปรายผล และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัยและอภิปรายผล

5.1.1 การเคลือบฝังด้วยสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตมีผลอย่างมากต่อแคลเซียมออกไซด์ในการเร่งปฏิกิริยา สอดคล้องกับพื้นที่ผิวที่เพิ่มขึ้นและโครงสร้างที่ใหญ่ขึ้นเมื่อผ่านการเคลือบฝัง สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จากสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3 และเปลือกหอย) สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีโดยไม่ต้องผ่านการเคลือบฝัง จากผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา สรุปได้ว่า ขนาดรูปร่างและลักษณะพื้นผิวที่เปลี่ยนไปของตัวเร่งปฏิกิริยามีผลอย่างมากต่อการเร่งปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเอทานอล

5.1.2 จากการศึกษาปฏิกิริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเอทานอลโดยใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเคลือบฝังโดยโซเดียมคาร์บอเนตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา สภาวะที่เหมาะสม คือ ปริมาณโซเดียมคาร์บอเนตที่ใช้ในการเคลือบฝัง 1% wt/wt Na^+/CaO (Calcined $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}$) ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา 20% โดยน้ำหนักของน้ำมัน สัดส่วนเชิงโมลของเอทานอลต่อน้ำมัน 9:1 อุณหภูมิที่ใช้ในการทดลอง 75 องศาเซลเซียส เวลาที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที ปริมาณเอทิลเอสเทอร์เกิดขึ้นมากกว่า 90% ภายในเวลา 20 ชั่วโมง

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1 หากทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยาในงานวิจัยนี้ไปใช้ในการผลิตไบโอดีเซลในขนาดที่ใหญ่ขึ้นต้องออกแบบปฏิกรณ์ที่สามารถทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยากระจายตัวได้ดี

5.2.2 สำหรับสารประกอบแคลเซียมคาร์บอเนตและเปลือกหอยหลังการเผาที่อุณหภูมิสูงสามารถเร่งปฏิกิริยาระหว่างเอทานอลกับน้ำมันปาล์มได้จึงควรทำการศึกษาหาสภาวะที่เหมาะสมต่อไป

5.2.3 เนื่องจากแคลเซียมออกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสซึ่งไม่เหมาะกับน้ำมันที่ใช้แล้วเนื่องจากมีปริมาณกรดไขมันอิสระปะปนอยู่มาก ดังนั้นควรจะทำการศึกษาวิจัยร่วมกับตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดกรด โดยใช้ น้ำมันที่ใช้แล้วหรือน้ำมันที่ผสมกรดไขมันอิสระในการทดลอง

รายการอ้างอิง

- [1] Kawashima, A., Matsubara, K., and Honda, K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. Bioresource Technol 100(2009): 696-700.
- [2] Ramadhas, A.S., Jayaraj, S., and Muraleedharan, C. Use of vegetable oils as I.C. engine fuels-A review. Renewable Energy 29(2004): 727-742.
- [3] Ma, F., and Hanna, MA. Biodiesel production:a review. Bioresource Technol 70(1990): 1-15.
- [4] Issariyakul, T., Kulkarni, MG., Dalai, AK., and Bakhshi, NN. Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system. Fuel Process Technol 88(2007): 429-36.
- [5] Encinar, J.M., Gonzalez, J.F., and Rodriguez-Reinares, A. Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. Fuel Process Technol 88(2007): 513-22.
- [6] Liu, X., Piao, X., Wang, Y., Zhu, S., and He, H. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol. Fuel 87(2008):1076-1082.
- [7] Jitputti, J., Kitiyanan, B., Rangsunvigit, P., Bunyakit, K., Attanatho, L., and Jenvanitpanjakul, P. Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. Chemical Engineering Journal 116(2006):61-66.
- [8] Gryglewicz, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. Bioresour Technol 70(1999): 249-53.
- [9] Tanabe, K., and Holderich, WF. Industrial application of solid acid-base catalysts. Applied Catalysis A 181(1999): 399-434.
- [10] Zabeti, M., Wan Daud, WMA., and Aroua, MK. Activity of solid catalysts for biodiesel production: a review. Fuel Process technol 90(2009): 770-777.
- [11] Suppalakpanya, K., Ratanawilai, S.B., and Tongurai, C. Production of ethyl ester from crude palm oil by two-step reaction. Fuel 89(2010): 2140-2144.

- [12] Semwal, S., Arora, Ajay K., Badoni, Rajendra P., and Tuli, Deepak K. Biodiesel production using heterogeneous catalyst. Bioresource Technology 90(2009): 770-777.
- [13] Schuchardt, U., Serchelia, R., and Vargas, R.M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. Braz. Chem 9(1998): 199-210.
- [14] Leung, Y.C., Wu, X., and Leung, M.K.H. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. Applied Energy 87(2010): 1083–1095.
- [15] Kanitkar, A., Balasubramanian, S., Lima, M., and Boldor, D. A critical comparison of methyl and ethyl esters production from soybean and rice bran oil in the presence of microwaves. Bioresource Technology 102(2011): 7896–7902.
- [16] Kouzu, M., and others. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. Fuel 87(2008): 2798–2806.
- [17] Empikul, V., and others. Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts. Bioresource Technology 101(2010): 3765-3767.
- [18] MacLeod, C.S., Harvey, A. P., Lee, A. F., and Wilson, K. Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production. Chemical Engineering Journal 135(2008):63–70.
- [19] Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., and Piao, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. Fuel 87(2008): 216-221.
- [20] Guoqing, G., Katsuki, K., and Satoko, Y. Tri-potassium phosphate as a solid catalyst for biodiesel production from waste cooking oil. Fuel Processing Technology 90(2009): 520-524.
- [21] Guo, F., Peng, Z.G., Dai, J.Y., and Xiu, Z.L. Calcined sodium silicate as solid base catalyst for biodiesel production. Fuel Processing Technology 91(2010): 322-328.

- [22] Boey, P.L., Pragas Manima, G., and Abd Hamid, S. Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst. Bioresource Technology 100(2009): 6362-6368.
- [23] Jiang, J.J., and Tan, C.S. Biodiesel production from coconut oil in supercritical methanol in the presence of cosolvent. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers (2011).
- [24] Liu, X., He, Huayang., Wang, Y., and Zhu, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solid base catalyst. Catalysis Communications 8(2007): 1107-1111.
- [25] Bai, H.X., Shen, X.Z., Liu, X.H., and Liu, S.Y. Synthesis of porous CaO microsphere and its application in catalyzing transesterification reaction for biodiesel. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19(2009): s674-s677.
- [26] Wan, Z., and Hameed, B.H. Transesterification of palm oil to methyl ester on activated carbon supported calcium oxide catalyst. Bioresource Technology 102(2011): 2659-2664.
- [27] Albuquerque, M.C.G., and others. MgM(M=Al and Ca) oxides as basic catalysts in transesterification processes. Applied Catalysis A 347(2008): 162-168.
- [28] Kouzu, M., Hidaka, J.S., Komichi, Y., Nakano, H., and Yamamoto, M. A process to transesterify vegetable oil with methanol in the presence of quick lime bit functioning as solid base catalyst. Fuel 88(2009): 1983-1990.
- [29] Zabeti, M., and others. Biodiesel production using alumina-Supported calcium oxide: An optimization study. Fuel Processing Technology 91(2010): 243-248.
- [30] Ngamcharussrivichai, C., Nunthasanti, P., Tanachai, S., and Bunyakiat, K. Biodiesel production through transesterification over natural calciums. Fuel Processing Technology 91(2010): 1409-1415.
- [31] Zhu, H., and others. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process. Chin J Catal 27(2006): 391-396.
- [32] Chakraborty, R., Bepari, S., and Banerjee, A. Transesterification of soybean oil catalyzed by fly ash and egg shell derived solid catalysts. Chemical Engineering Journal 165(2010): 790-805.

- [33] Wei, Z., Xu, C., and Li, B. Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production. Bioresource Technology 100(2009): 2883-2885.
- [34] Watcharathamrongkul, k., Jongsomjit, B., and Phisalaphong, M. Calcium oxide based catalysts for ethanolysis of soybean oil. Songklanakarin J. Sci.Technol 32(2010): 627-634.

ภาคผนวก

ภาคผนวก ก

ภาคผนวก ก
ข้อมูลจากการทดลอง

ก-1 ข้อมูลที่ใช้คำนวณการเกิดเอสเทอร์

ตาราง ก-1 ช่วงเวลาในการเกิดพีคของสารกลุ่มเอทิลเอสเทอร์ เมื่อวิเคราะห์ด้วย Gas Chromatogram

Number of peak	Retention time	Peak of sample
1	2.91	Hexane
2	22.51	Ethyl Palmitate
3	26.08	Ethyl linoleate
4	26.15	Ethyl Oleate
5	26.63	Ethyl Stearate

ตาราง ก-2 พื้นที่ใต้กราฟของสารมาตรฐานที่วัดโดย Gas Chromatogram

Retention time	Peak of sample	Area of standard (Volume 0.05 ml)	Area of standard (Volume 0.1 ml)
22.51	Ethyl Palmitate	15777	30943
26.08	Ethyl linoleate	12969	28519
26.15	Ethyl Oleate	9427	18762
26.63	Ethyl Stearate	14780	32017

ตาราง ก-3 ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงสัดส่วนโดยน้ำหนักของโซเดียมที่เคลือบฝังบนแคลเซียมออกไซด์

Time(h)	Ester yield (wt%)				
	0 wt%*	0.5 wt%	1 wt%	3 wt%	5 wt%
0	0	0	0	0	0
6	0	0	0	0	0
12	0	2	5.9	5.6	3.1
18	0	10	38.2	18.3	8.4
24	0	56.1	89.9	85	15.5

หมายเหตุ * wt% = wt/wt of Na⁺ to CaO

ตาราง ก-4 ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา

Time(h)	Ester yield (wt%)				
	5 wt%	10 wt%	20wt%	35wt%	55wt%
0	0	0	0	0	0
6	0	0	7	9.2	41.8
12	0	6.1	33.5	38	99.4
18	1	24	82.7	85.6	89.5
24	38.7	83.4	97.8	92.6	89.9

ตาราง ก-5 ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลง สัดส่วนเชิงโมลของ เอทานอลต่อน้ำมัน

No.	Molar Ratio	Ester yield (wt%)
1	6	88.5
2	9	92.4
3	15	87.4
4	24	40.3
5	36	23.8

ตาราง ก-6 ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงที่มา ของตัวเร่งปฏิกิริยา

No.	Catalyst	Ester yield (wt%)
1	CaO(calcined)	0
2	CaCO ₃ (calcined)	67.13
3	Shell (calcined)	72.8
4	Na ₂ CO ₃ /CaO(calcined)	45.7
5	Na ₂ CO ₃ /CaCO ₃ (calcined)	65.3
6	Na ₂ CO ₃ /Shell(calcined)	76.3

ตาราง ก-7 ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลองเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

Time(h)	Ester yield (wt%)	
	65°C	75°C
0	0	0
8	5.6	22
16	7.8	69.7
24	9.1	87.7

ตาราง ก-8 ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลอง ณ อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส

Time(h)	Ester yield (wt%)
0	0
4	7
8	22
12	42.8
16	69.7
20	91.1
24	87.7

ตาราง ก-9 ค่าอัตราส่วนการเกิดเอสเทอร์ (Ester yield) จากการทดลองใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซ้ำ ณ อุณหภูมิ 75 องศาเซลเซียส

Reuse number	Ester yield (wt%)
1	89.1
2	98.4
3	98.2
4	91
5	87.2

ภาคผนวก ข

ภาคผนวก ข

การวิเคราะห์คุณสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีการดูดซับด้วยไนโตรเจน

Calcium Oxide

SURFACE AREA DATA

Single point surface are at $P/P_0 = 0.200715990$	0.7230	m^2/g
BET Surface Area.....	0.7159	m^2/g
Langmuir Surface Area.....	0.9578	m^2/g
t-Plot Micropore Area.....	0.5260	m^2/g
t-Plot External Surface Area.....	0.1900	m^2/g

CaO (Calcium carbonate)

SURFACE AREA DATA

Single point surface are at $P/P_0 = 0.200479279$	9.4929	m^2/g
BET Surface Area.....	10.0019	m^2/g
Langmuir Surface Area.....	14.0410	m^2/g
t-Plot Micropore Area.....	0.0002	m^2/g
t-Plot External Surface Area.....	10.0017	m^2/g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores		
Between 1.7000 nm and 300.000 nm diameter.....	9.9251	m^2/g
BJH Desorption cumulative surface area of pores		
Between 1.7000 nm and 300.000 nm diameter.....	11.5701	m^2/g

CaO(shell)

SURFACE AREA DATA

Single point surface are at $P/P_0 = 0.200345440$	1.0569	m^2/g
BET Surface Area.....	1.1443	m^2/g
Langmuir Surface Area.....	1.6240	m^2/g
t-Plot Micropore Area.....	1.2580	m^2/g

5% w/w Na⁺/Calcium Oxide

SURFACE AREA DATA

Single point surface are at $P/P_0 = 0.200650522$	7.6375	m ² /g
BET Surface Area.....	8.1707	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	11.5928	m ² /g
t-Plot Extenal Surface Area.....	8.7325	m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores		
Between 1.7000 nm and 300.000 nm diameter.....	5.5713	m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores		
Between 1.7000 nm and 300.000 nm diameter.....	5.8649	m ² /g

5% w/w Na⁺/CaO (Calcium carbonate)

SURFACE AREA DATA

Single point surface are at $P/P_0 = 0.200467634$	4.5859	m ² /g
BET Surface Area.....	5.0274	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	7.2576	m ² /g
t-Plot Extenal Surface Area.....	6.0393	m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores		
Between 1.7000 nm and 300.000 nm diameter.....	4.4893	m ² /g
BJH Desorption cumulative surface area of pores		
Between 1.7000 nm and 300.000 nm diameter.....	4.7779	m ² /g

5% w/w Na⁺/CaO (Shell)

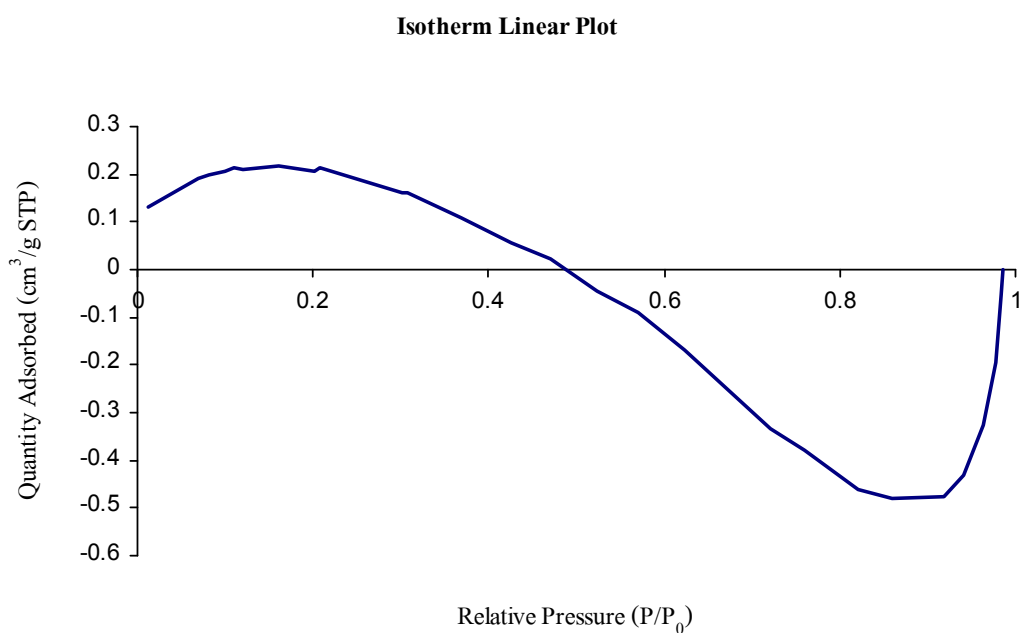
SURFACE AREA DATA

Single point surface are at $P/P_0 = 0.220065691$	1.0180	m ² /g
BET Surface Area.....	0.9245	m ² /g
Langmuir Surface Area.....	1.1759	m ² /g
t-Plot Micropore Area.....	3.3712	m ² /g
t-Plot Extenal Surface Area.....	-2.4467	m ² /g
BJH Adsorption cumulative surface area of pores		
Between 1.7000 nm and 300.000 nm diameter.....	0.1485	m ² /g

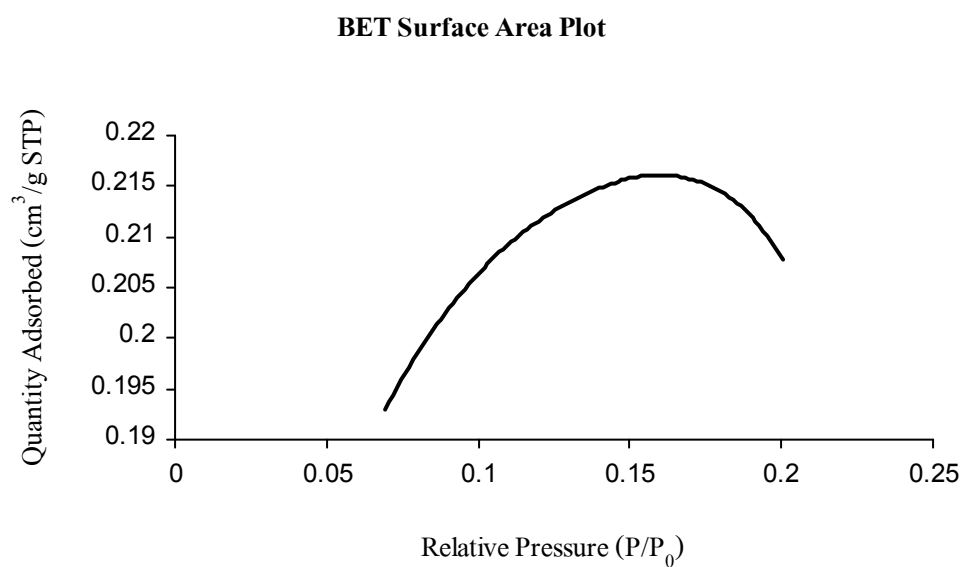
กราฟแสดงคุณสมบัติของแคลเซียมออกไซด์ด้วยวิธีวิเคราะห์ต่างๆ

Calcium Oxide

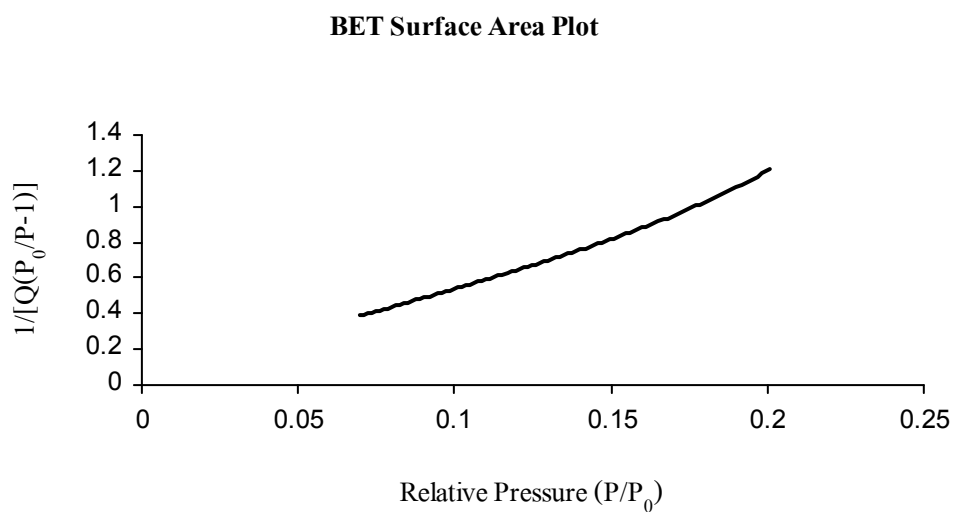
ภาพ ข-1 Isotherm linear พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/P_0) ที่เป็น ฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)



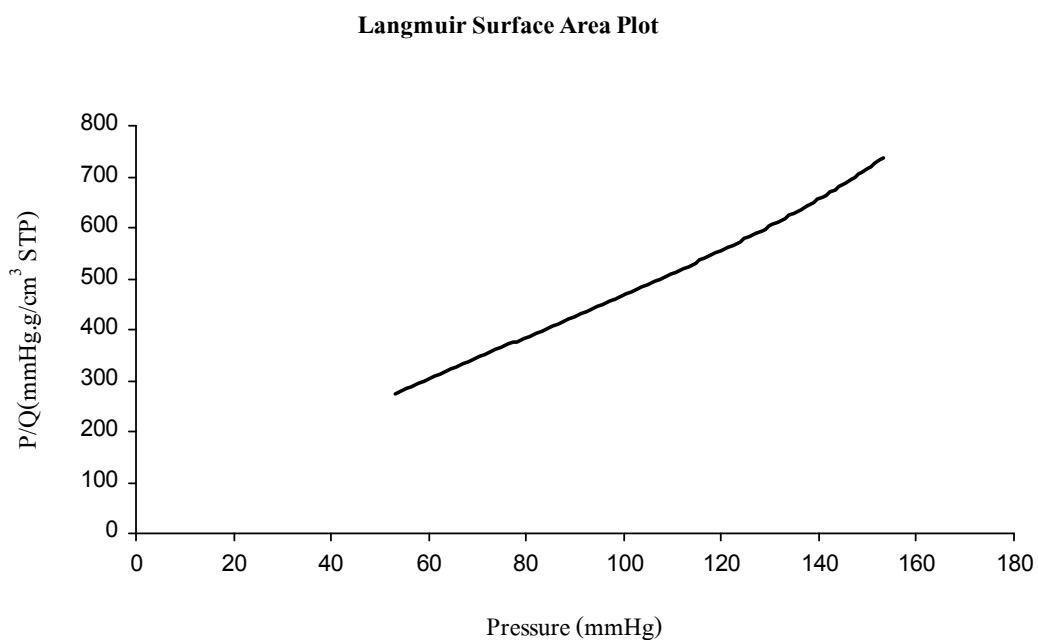
ภาพ ข-2 BET Surface Area Plot พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/P_0) ที่เป็น ฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)



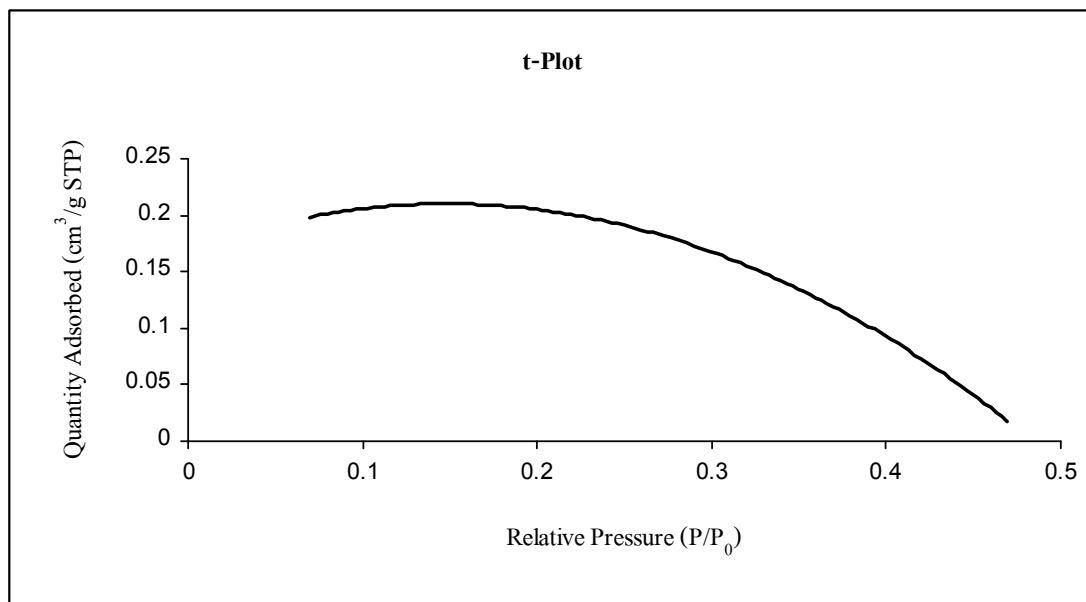
ภาพ ข-3 BET Surface Area Plot พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/P_0) ที่เป็น ฟังก์ชันกับ $1/[Q(P_0/P-1)]$



ภาพ ข-4 Langmuir Surface Area Plot พล็อตระหว่าง Pressure (mmHg) ที่เป็น ฟังก์ชันกับ $P/Q(\text{mmHg.g/cm}^3 \text{ STP})$



ภาพ ข-5 t-Plot พล็อตระหว่าง Relative Pressure (P/P_0) ที่เป็น ฟังก์ชันกับ Quantity Adsorbed ($\text{cm}^3/\text{g STP}$)



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

ชื่อ : นายผดุงเดช ธรรมไชย

ชื่อวิทยานิพนธ์ : ปฏิกริยาทรานเอสเทอร์ริฟิเคชันของน้ำมันปาล์มและเอทานอลโดยใช้แคลเซียมออกไซด์ที่ผ่านการเคลือบฝังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

สาขาวิชา : วิศวกรรมเคมี

วัน เดือน ปี เกิด : 16 มิถุนายน 2526

ประวัติการศึกษา : พ.ศ. 2546-2549 ปริญญาบัณฑิต ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เริ่มศึกษาปริญญาโทบัณฑิต ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ ในปี พ. ศ. 2552

ประวัติผลงาน Phadungdach Thammachai and Muenduen Phisalaphong. Transesterification of palm oil with ethanol using CaO as solid base catalysts prepared by an impregnation method The 3rd BMB International Conference 2011 “ From Basic to Translational Research for a Better Life”