

รายการอ้างอิง

1. Rudnick, L.R. *Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants: chemistry and technology*. 2013: CRC press.
2. Schuchardt, U., Sercheli, R. and Vargas, R.M. *Transesterification of vegetable oils: a review*. Journal of the Brazilian Chemical Society, 1998. **9**(3): p. 199-210.
3. Borges, M. and Diaz, L. *Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: a review*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(5): p. 2839-2849.
4. Roelofs, J.C., Bokhoven, J.A., Dillen, A.J. and Geus, J.W. *The thermal decomposition of Mg-Al hydrotalcites: effects of interlayer anions and characteristics of the final structure*. Chemistry-A European Journal, 2002. **8**(24): p. 5571-5579.
5. Mang, T. and Dresel, W. *Lubricants and lubrication*. 2007: John Wiley & Sons.
6. Reitz, R. and Diwakar, R. *Structure of high-pressure fuel sprays*. Training, 1987. **2013**: p. 11-19.
7. Rudnick, L.R. and Shubkin, R.L. *Synthetic lubricants and high-performance functional fluids, revised and expanded*. 1999: CRC Press.
8. Eychenne, V., Mouloungui, Z. and Gaset, A. *Total and partial erucate of pentaerythritol. Infrared spectroscopy study of relationship between structure, reactivity, and thermal properties*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1998. **75**(2): p. 293-299.
9. Gryglewicz, S., Piechocki, W. and Gryglewicz, G. *Preparation of polyol esters based on vegetable and animal fats*. Bioresource Technology, 2003. **87**(1): p. 35-39.
10. Bakar, A.A., Yunus, R. and Chuah, A.L. *Study of effect of hydroxyl group on lubrication properties of palm based trimethylolpropane esters: development of synthesis method*. Journal of Applied Sciences, 2007. **7**(15).
11. Xiao, G. and Gao, L. *First generation biodiesel*. Bernardes dos S., MA, Biofuel production—recent developments and prospects. InTech. Croacia, 2011: p. 45-64.
12. Cavigelli, M.A., Robertson, G.P. and Klug, M.J. *Fatty acid methyl ester (FAME) profiles as measures of soil microbial community structure*. Plant and Soil, 1995. **170**(1): p. 99-113.



13. Sivasamy, A., Cheah, K.Y., Fornasiero, P. and Kemausuor, F. *Catalytic applications in the production of biodiesel from vegetable oils*. ChemSusChem, 2009. 2(4): p. 278-300.
14. Bartholomew, C.H. and Farrauto, R.J. *Fundamentals of industrial catalytic processes*. 2011: John Wiley & Sons.
15. Serio, M., Ledda, M., Cozzolino, M. and Minutillo, G. *Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts*. Industrial & engineering chemistry research, 2006. 45(9): p. 3009-3014.
16. Li, F. and Duan, X. *Applications of layered double hydroxides, In layered double hydroxides*. 2006, Springer. p. 193-223.
17. Hoyo, C. *Layered double hydroxides and human health: an overview*. Applied Clay Science, 2007. 36(1): p. 103-121.
18. Brown, G. and Gastuche, M. *Mixed magnesium-aluminium*. Clay Minerals, 1967. 7: p. 193.
19. Prescott, H., Li, Z., Kemnitz, E. and Trunschke, A. *Application of calcined Mg-Al hydrotalcites for Michael additions: an investigation of catalytic activity and acid-base properties*. Journal of Catalysis, 2005. 234(1): p. 119-130.
20. Choy, J.H. and Son, Y.H. *Intercalation of vitamin into LDH and their controlled release properties*. Bulletin-Korean Chemical Society, 2004. 25(1): p. 122-126.
21. Sulaiman, S.Z., Chuah, A.L. and Fakhru'l-Razi, A. *Batch production of trimethylolpropane ester from palm oil as lubricant base stock*. Journal of Applied Sciences, 2007. 7(15).
22. Yunus, R., Lye, O.T., Fakhru'l-Razi, A. and Basri, S. *A simple capillary column GC method for analysis of palm oil-based polyol esters*. Journal of the American Oil Chemists' Society, 2002. 79(11): p. 1075-1080.
23. Chang, T.S.M., Yunus, R., Rashid, U, C., Thomas, S. Y. and Biak, R. A. *Activity of calcium methoxide catalyst for synthesis of high oleic palm oil based trimethylolpropane triesters as lubricant base stock*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2012. 51(15): p. 5438-5442.
24. Masood, H., Yunus, R., Choong, T.S. and Rashid, U. *Synthesis and characterization of calcium methoxide as heterogeneous catalyst for trimethylolpropane esters conversion reaction*. Applied Catalysis A: General, 2012. 425: p. 184-190.



25. Xie, W., Peng, H. and Chen, L. *Calcined Mg–Al hydrotalcites as solid base catalysts for methanolysis of soybean oil*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 2006. **246**(1-2): p. 24-32.
26. Zeng, H., Feng, Z., Deng, X. and Li, Y. *Activation of Mg–Al hydrotalcite catalysts for transesterification of rape oil*. Fuel, 2008. **87**(13-14): p. 3071-3076.
27. Wan, T., Yu, P., Gong, S. and Li, Q. *Application of KF/MgO as a heterogeneous catalyst in the production of biodiesel from rapeseed oil*. Korean Journal of Chemical Engineering, 2008. **25**(5): p. 998-1003.
28. Xu, C. and Liu, Q. *Catalytic performance and mechanism of KF-loaded catalysts for biodiesel synthesis*. Catalysis Science & Technology, 2011. **1**(6): p. 1072.
29. Wu, G., Wang, X., Wei, W. and Sun, Y. *Fluorine-modified Mg–Al mixed oxides: A solid base with variable basic sites and tunable basicity*. Applied Catalysis A: General, 2010. **377**(1-2): p. 107-113.
30. Gao, L., Xu, B., Xiao, G. and Lv, J. *Transesterification of palm oil with methanol to biodiesel over a KF/hydrotalcite solid catalyst*. Energy & Fuels, 2008. **22**(5): p. 3531-3535.
31. Cantrell, D.G., Gillie, L.J., Lee, A.F. and Wilson, K. *Structure-reactivity correlations in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis*. Applied Catalysis A: General, 2005. **287**(2): p. 183-190.
32. Brito, A., Borges, M.E., Garin, M. and Hernández, A. *Biodiesel production from waste oil using Mg–Al layered double hydroxide catalysts*. Energy & Fuels, 2009. **23**(6): p. 2952-2958.
33. Wang, Q., Tay, H.H., Guo, Z. and Chen, L. *Morphology and composition controllable synthesis of Mg–Al–CO₃ hydrotalcites by tuning the synthesis pH and the CO₂ capture capacity*. Applied Clay Science, 2012. **55**: p. 18-26.
34. Singh, B., Birla, A., Upadhyay, S. and Yaakob, Z. *Synthesis of biodiesel using potassium fluoride (KF) supported by hydrotalcite and process optimization by Box–Behnken design*. Biomass Conversion and Biorefinery, 2012. **2**(4): p. 317-325.
35. Chuayplod, P. and Trakarnpruk, W. *Transesterification of rice bran oil with methanol catalyzed by Mg (Al) La hydrotalcites and metal/MgAl oxides*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(9): p. 4177-4183.



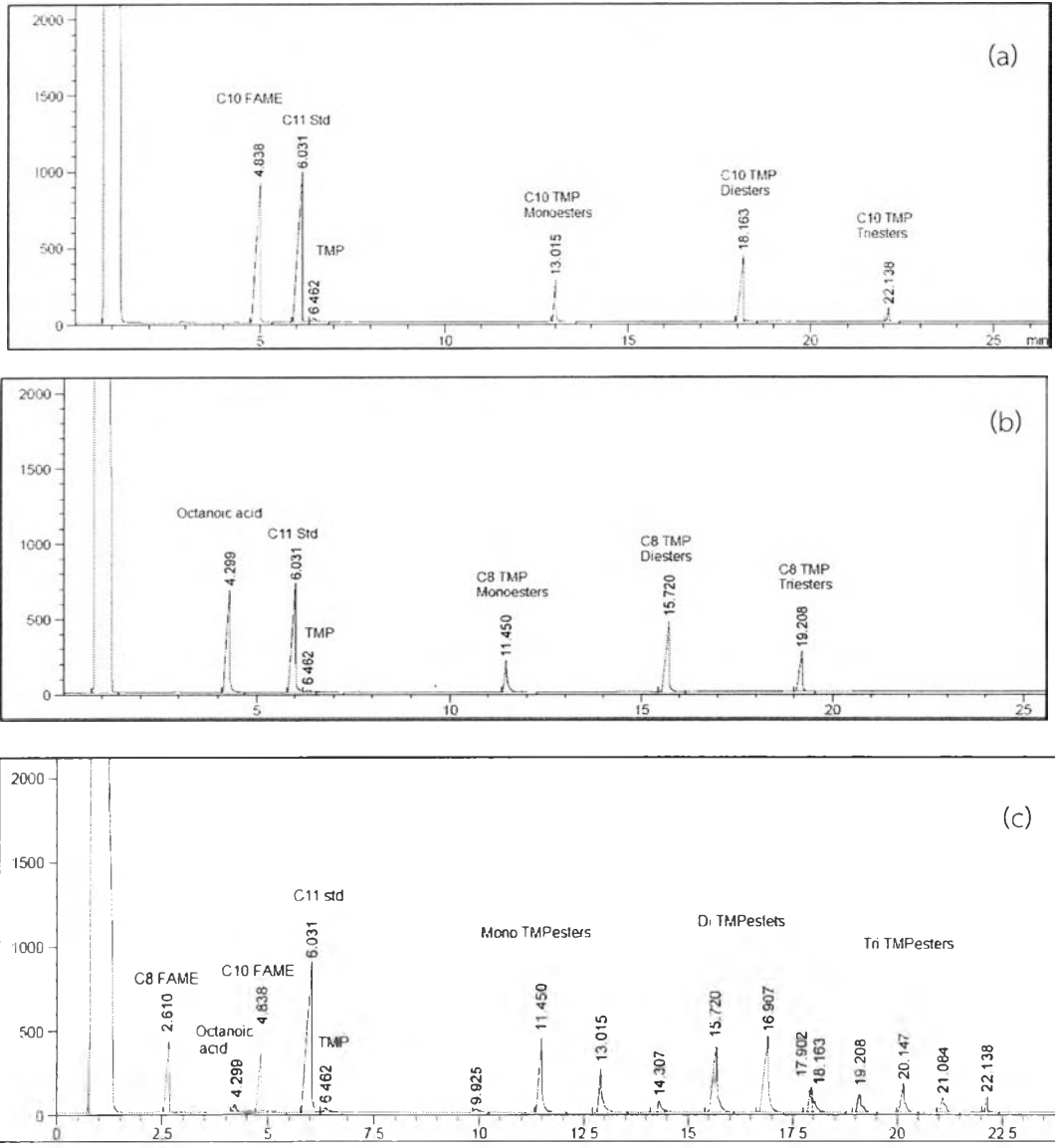
36. Lee, D.W., Park, Y.M. and Lee, K.Y. *Heterogeneous base catalysts for transesterification in biodiesel synthesis*. Catalysis Surveys from Asia, 2009. **13**(2): p. 63-77.
37. Yunus, R., Fakhru'l, R, A., Ooi, T.L. and Omar, R. *Synthesis of palm oil based trimethylolpropane esters with improved pour points*. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2005. **44**(22): p. 8178-8183.
38. Hamid, H.A., Yunus, R., Rashid, U. and Choong, T.S. *Synthesis of palm oil-based trimethylolpropane ester as potential biolubricant: chemical kinetics modeling*. Chemical Engineering Journal, 2012. **200**: p. 532-540.
39. Kamil, R.N.M., Yusup, S. and Rashid, U. *Optimization of polyol ester production by transesterification of Jatropha-based methyl ester with trimethylolpropane using Taguchi design of experiment*. Fuel, 2011. **90**(6): p. 2343-2345.



ภาคผนวก



ภาคผนวก ก
โครมาโทแกรมของผลิตภัณฑ์



รูป ก1.1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ (a) C₈ ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ (b) C₁₀ ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์ และ (c) C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์



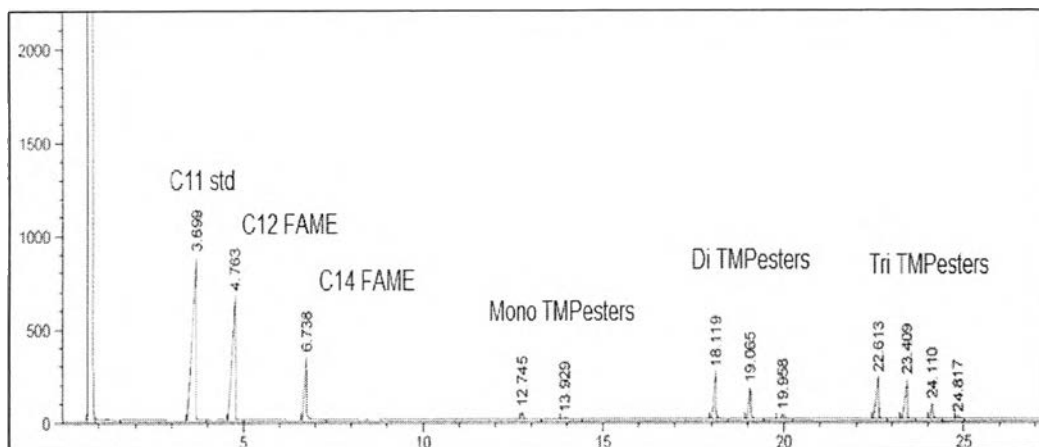
ตารางที่ ก1.1 องค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน C₈-C₁₀ วิเคราะห์โดย GC

องค์ประกอบ	% โดยมวล
Methyl hexanoate (C ₇ H ₁₄ O ₂), C ₆ FAME	3.17
Methyl octanoate (C ₉ H ₁₈ O ₂), C ₈ FAME	60.63
Methyl decanoate (C ₁₁ H ₂₂ O ₂), C ₁₀ FAME	36.20

ตารางที่ ก1.2 ค่า retention time ขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ C₈-C₁₀ ไตรเมทิลอลโพรเพนเอสเทอร์

Retention time (min)	องค์ประกอบ
2.610	C ₈ FAME
4.299	Octanoic acid
4.838	C ₁₀ FAME
6.031	C ₁₁ Std
6.462	Trimethylolpropane
9.925	C ₆ Monoester
11.450	C ₈ Monoester
13.015	C ₁₀ Monoester
14.307	C ₆ /C ₈ Diester
15.720	C ₈ /C ₈ Diester
16.907	C ₈ /C ₁₀ Diester
17.902	C ₆ /C ₆ /C ₈ Triester
18.163	C ₁₀ /C ₁₀ Diester
19.208	C ₈ /C ₈ /C ₈ Diester
20.147	C ₈ /C ₈ /C ₁₀ Triester
21.084	C ₈ /C ₁₀ /C ₁₀ Triester
22.138	C ₁₀ /C ₁₀ /C ₁₀ Triester





รูป ก1.2 ตัวอย่างโครมาโทแกรมในการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ C₁₂-C₁₄ ไตรเมทิลอลิพรินเอสเทอร์

ตารางที่ ก1.3 องค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน C₁₂-C₁₄ วิเคราะห์โดย GC

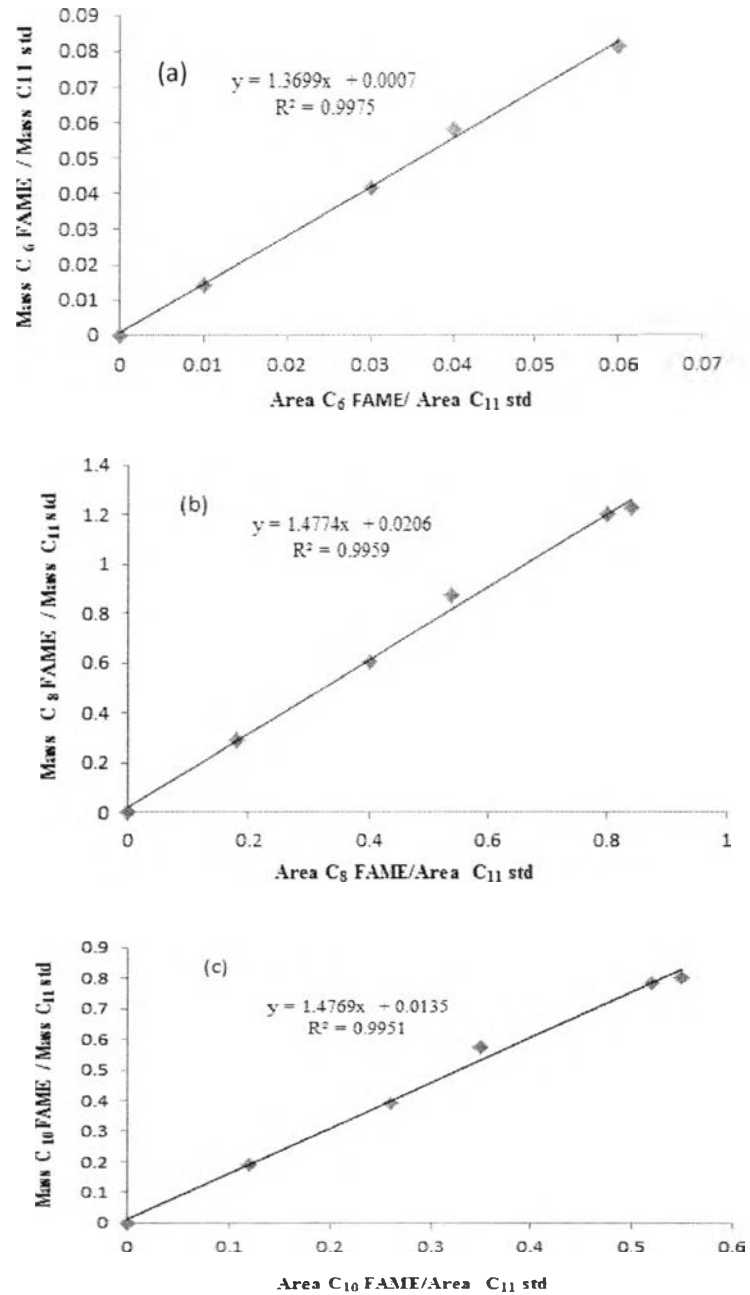
องค์ประกอบ	% โดยมวล
Methyl dodecanoate (C ₁₃ H ₂₆ O ₂), C ₁₂ FAME	77.22
Methyl tetradecanoate (C ₁₄ H ₂₈ O ₂), C ₁₄ FAME	22.78

ตารางที่ ก1.4 ค่า retention time ขององค์ประกอบในผลิตภัณฑ์ C₁₂-C₁₄ ไตรเมทิลอลิพรินเอสเทอร์

Retention time (min)	องค์ประกอบ
3.699	C ₁₁ Std
4.763	C ₁₂ FAME
6.738	C ₁₄ FAME
12.745	C ₁₂ Monoester
13.929	C ₁₄ Monoester
18.119	C ₁₂ /C ₁₂ Diester
19.085	C ₁₂ /C ₁₄ Diester
19.958	C ₁₄ /C ₁₄ Diester
22.613	C ₁₂ /C ₁₂ /C ₁₂ Triester
23.409	C ₁₂ /C ₁₂ /C ₁₄ Triester
24.110	C ₁₂ /C ₁₄ /C ₁₄ Triester
24.817	C ₁₄ /C ₁₄ /C ₁₄ Triester



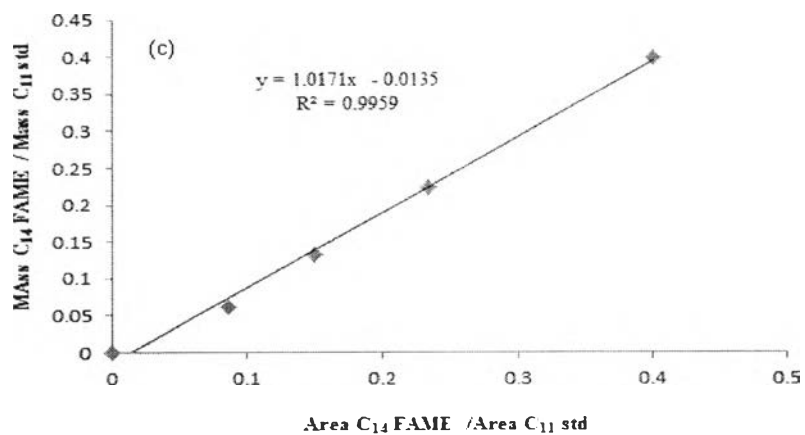
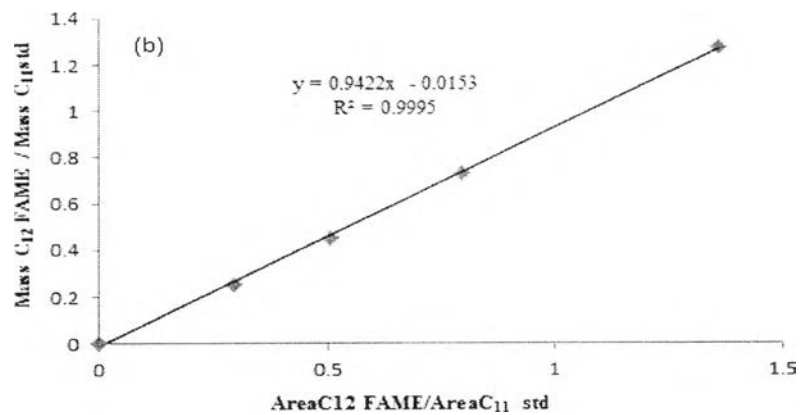
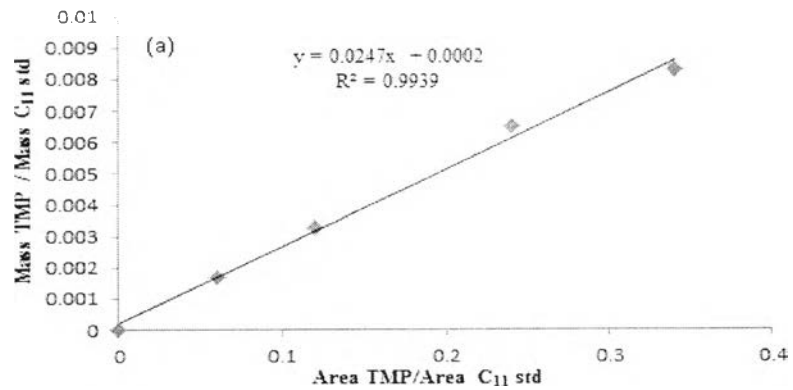
ภาคผนวก ข
เส้นโค้งสอบเทียบของสารตั้งต้น



รูปที่ ข1.1 เส้นโค้งสอบเทียบของ (a) methyl hexanoate (C₆ FAME), (b) methyl octanoate (C₈ FAME) และ (c) methyl decanoate (C₁₀ FAME)



226379310



รูปที่ ข1.2 เส้นโค้งสอบเทียบของ (a) trimethylolpropane (TMP), (b) methyl dodecanoate (C₁₂ FAME) และ (c) methyl tetradecanoate (C₁₄ FAME)



226379310

ภาคผนวก ค

การคำนวณการเปลี่ยนยเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME conversion) ที่ได้จาก
ทราส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

1. หาเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเริ่มต้น

จากเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ใช้ทำปฏิกิริยาประกอบด้วยเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันหลายชนิด (ดังภาคผนวก ก) ดังนั้นต้องแบ่งสัดส่วนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแต่ละชนิดที่ใช้ทำปฏิกิริยา ตัวอย่าง กำหนดเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา 12 กรัม ซึ่งจะประกอบด้วย

$$C_6 \text{ FAME เท่ากับ } \frac{12 \times 3.2}{100} = 0.46 \text{ กรัม}$$

$$C_8 \text{ FAME เท่ากับ } \frac{12 \times 60.6}{100} = 7.27 \text{ กรัม}$$

$$C_{18} \text{ FAME เท่ากับ } \frac{12 \times 36.2}{100} = 4.34 \text{ กรัม}$$

2. หาเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเริ่มต้นตอนเจือจาง

จากเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเริ่มต้นจะถูกเจือจางเพื่อวิเคราะห์ GC โดยใช้ 1,4-ไดออกเซนเป็นตัวทำละลาย ซึ่งเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแต่ละชนิดจะถูกเจือจางและมีปริมาณใหม่ ดังนั้นจำเป็นต้องชั่งน้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ถูกแบ่งก่อนเจือจางและน้ำหนักสารละลายหลังเจือจางเพื่อใช้คำนวณ

ตัวอย่าง กำหนดน้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่แบ่งมาเจือจาง เท่ากับ 0.1 กรัม คัดสัดส่วนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแต่ละชนิดได้ดังนี้

$$C_6 \text{ FAME เท่ากับ } \frac{0.46 \times 0.1}{12} = 0.003 \text{ กรัม}$$

$$C_8 \text{ FAME เท่ากับ } \frac{7.27 \times 0.1}{12} = 0.06 \text{ กรัม}$$

$$C_{18} \text{ FAME เท่ากับ } \frac{4.34 \times 0.1}{12} = 0.036 \text{ กรัม}$$

ซึ่งเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันแต่ละชนิดที่คำนวณได้จะถูกเจือจางกับ 1,4-ไดออกเซนในปริมาณ 1.5 เท่าของน้ำหนักทั้งหมด ดังนั้นกำหนดน้ำหนักสารละลายเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ได้เท่ากับ 1.5 กรัม ซึ่งมีปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเริ่มต้นเท่ากับก่อนเจือจาง



3. หาเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเริ่มต้นที่อยู่ใน vial

จากสารละลายเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันข้างต้นจะถูกแบ่งใส่ vial ดังนั้นจำเป็นต้องชั่งน้ำหนักสารละลายที่ถูกแบ่งใส่ vial เพื่อคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเริ่มต้นใน vial

ตัวอย่าง กำหนดน้ำหนักสารละลายที่แบ่งใส่ vial เท่ากับ 0.1 กรัม คัดสัดส่วน FAME แต่ละชนิดได้ดังนี้

$$C_6 \text{ FAME เท่ากับ } \frac{0.003 \times 0.1}{15} = 0.0002 \text{ กรัม}$$

$$C_8 \text{ FAME เท่ากับ } \frac{0.06 \times 0.1}{15} = 0.0004 \text{ กรัม}$$

$$C_{18} \text{ FAME เท่ากับ } \frac{0.036 \times 0.1}{15} = 0.00024 \text{ กรัม}$$

จากน้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่คำนวณได้จะเป็นน้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเริ่มต้นที่จะใช้คำนวณการเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน

4. หาเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่เหลือจากสมการเส้นโค้งสอบเทียบ

จากสมการเส้นโค้งสอบเทียบ $Y = mX + C$

โดยที่ Y คือ อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันกับน้ำหนักสารมาตรฐาน

X คือ อัตราส่วนระหว่างพื้นที่ได้กราฟของสารกับพื้นที่ได้กราฟของสารมาตรฐาน

จากโครมาโทแกรมจะได้พื้นที่ได้กราฟของเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันและสารมาตรฐาน และทราบน้ำหนักสารมาตรฐานที่ใส่ลงไป จะได้น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่ต้องการโดยการแทนค่าตามเส้นโค้งสอบเทียบของสารแต่ละชนิด (ดังภาคผนวก ข) ซึ่งจะเป็นน้ำหนักสารที่อยู่ใน vial

ตัวอย่าง $Y = 1.4774X + 0.0206$ เป็นสมการเส้นโค้งสอบเทียบของ C_8 FAME

โดย พื้นที่ได้กราฟของ C_8 FAME เท่ากับ 4262.6206

พื้นที่ได้กราฟของสารมาตรฐานเท่ากับ 6670.75146, น้ำหนักสารมาตรฐานเท่ากับ 0.00032 กรัม

ดังนั้น อัตราส่วนพื้นที่ได้กราฟ เท่ากับ 0.693

แทนค่าในสมการ

$$\begin{aligned} \text{น้ำหนัก } C_8 \text{ FAME} &= [1.4774(0.693) + 0.0206] \times 0.00032 \\ &= 0.000296 \end{aligned}$$

ดังนั้น น้ำหนัก C_8 FAME ที่เหลือมีค่าเท่ากับ 0.000296 กรัม



5. คัดการเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน (FAME conversion)

จากน้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเริ่มต้นและน้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันที่เหลือ สามารถคำนวณหาการเปลี่ยนเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันได้ โดยแทนค่าดังสมการ

$$\begin{aligned}
 &= \frac{\text{Weight of initial FAME} - \text{Weight of final FAME}}{\text{Weight of initial FAME}} \times 100 \\
 &= \frac{(C_1 + C_2 + C_3) - (c_1 + c_2 + c_3)}{(C_1 + C_2 + C_3)} \times 100
 \end{aligned}$$

โดย C_1, C_2, C_3 คือ น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเริ่มต้น (ตามหัวข้อที่ 3)

โดย c_1, c_2, c_3 คือ น้ำหนักเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันเริ่มต้น (ตามหัวข้อที่ 4)



ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายสุรพจน์ เกตุคง เกิดวันที่ 1 กรกฎาคม 2532 ที่จังหวัดกรุงเทพฯ สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหิดล ปีการศึกษา 2554 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาเปโตรเคมีและพอลิเมอร์ คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2554 และได้เข้าร่วมเสนอผลงานประชุมทางวิชาการระดับชาติของ Proceedings pure and applied chemistry international conference 2013 (PACCON2013), January 23-25, 2013 at Bangsaen Beach Thailand ชื่อผลงานที่นำเสนอ Effects of transesterification conditions on synthesis of trimethylolpropane esters

