

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากโคโลไมต์ธรรมชาติสำหรับทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันพืช



นางสาววรากร มีจันทร์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2550

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

PREPARATION OF CATALYSTS FROM NATURAL DOLOMITE FOR TRANSESTERIFICATION
OF VEGETABLE OIL



Miss Warakorn Meechan

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

Department of Chemical Technology

Faculty of Science
Chulalongkorn University

Academic Year 2007

Copyright of Chulalongkorn University

500594

วรากร มีจันทร์ : การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากโดโลไมต์ธรรมชาติสำหรับทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันพืช. (PREPARATION OF CATALYSTS FROM NATURAL DOLOMITE FOR TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OIL) อ. ที่ปรึกษา : ดร. ขวลิต งามจรัดศรีวิชัย, 103 หน้า.

ศึกษาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยารวส่วนผสมชนิดเบสจากโดโลไมต์ธรรมชาติผสมกับออกไซด์ไฮดรอกไซด์ และ คาร์บอเนตของอะลูมิเนียม แมกนีเซียม และ แคลเซียม ด้วยวิธีผสมทางกายภาพ เพื่อใช้ในการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มกับเมทานอล พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{dolomite} + \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{MgO} + \text{NaAlO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ ที่มีอัตราส่วนโดยโมล $\text{Ca}:\text{Mg}:\text{Al}$ เป็น 4:3:1 ซึ่งเตรียมจากโดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส โดยใช้ น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย และเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด 97.1 ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน เป็น 30 ต่อ 1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเทียบกับน้ำหนักน้ำมัน เมื่อทดสอบการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่พบว่ายังคงให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงกว่า 90 เมื่อผ่านการทำปฏิกิริยา 7 ครั้ง และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นสามารถอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดได้ มีความแข็ง มีร้อยละการสูญเสียน้ำหนักเพียง 0.5 เมื่อผ่านการทดสอบความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาในเมทานอล และการอัดขึ้นรูปไม่ส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต..... วรากร มีจันทร์
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2550.....

4972474623 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: TRANAESTERIFICATION / HETEROGENEOUS CATALYST / DOLOMITE

WARAKORN MEECHAN : PREPARATION OF CATALYSTS FROM NATURAL

DOLOMITE FOR TRANSESTERIFICATION OF VEGETABLE OIL. THESIS ADVISOR :

CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, 103 pp.

Preparation of heterogeneous base catalysts by physical mixing of dolomite with oxide, hydroxide and carbonate of aluminium, magnesium and calcium that used for production of biodiesel via transesterification of palm kernel oil with methanol, has been studied. The results indicated that the dolomite+Al(OH)₃+MgO+NaAlO₂+Ca(OH)₂ catalyst with Ca:Mg:Al molar ratio of 4:3:1 which is prepared from calcined dolomite at 600°C, using distilled water as a solvent and the subsequent calcination of the catalyst at 800°C for 2 hours, exhibited the most active catalyst. The catalyst gave the methyl ester content greater than 97% from the transesterification reaction that is carried out with the methanol/oil molar ratio of 30 at 60°C for 3 hours. This catalyst can be reused for 7 cycles with methyl ester content of 90%. Moreover, the catalyst can be pelletized without a decreasing of surface area. This pelletized catalyst had only 0.5 % weight loss after fragmentation test in methanol solution.

ศูนย์วิทยทรัพยากร

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

Department.....Chemical Technology.....Student's signature.....*Warakorn Meechan*.....

Field of study....Chemical Technology....Advisor's signature.....*Chawalit Ngamcharussrivichai*.....

Academic year.....2007.....

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบพระคุณ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่ได้กรุณา
 สละเวลาให้คำปรึกษา คำแนะนำ ข้อคิดเห็นต่าง ๆ รวมทั้งให้กำลังใจในการทำวิจัยมาโดยตลอด
 จนทำให้วิทยานิพนธ์ฉบับนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยดี และขอขอบพระคุณคณาจารย์ภาควิชาเคมี
 เทคนิคทุกท่าน ที่ให้คำแนะนำและข้อคิดเห็นต่าง ๆ ในการวิจัย รวมทั้งให้การอบรมสั่งสอนด้าน
 วิชาการตลอดมา

ขอขอบคุณ บริษัทชุมชนพรอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด ที่ให้ความอนุเคราะห์น้ำมัน
 เมล็ดในปาล์มมาใช้ตลอดการทดลอง

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษา
 และวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี
 ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านปิโตรเลียม ปิโตรเคมี และวัสดุขั้นสูง และ สำนักงานกองทุน
 สนับสนุนการวิจัย ที่สนับสนุนทุนวิจัยตลอดการศึกษา

ขอขอบคุณทุนสนับสนุนการวิจัยจากบริษัท ปตท. จำกัด มหาชน

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ ประธานกรรมการ
 สอบวิทยานิพนธ์ รองศาสตราจารย์ ดร. สมเกียรติ งามประเสริฐสิทธิ์ และ ดร.กัญญ์ กังวานสายชล
 กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณารับเชิญเป็นกรรมการสอบ ตลอดจนให้คำแนะนำ ข้อเสนอแนะ
 และความคิดเห็นที่เป็นประโยชน์ต่อการทำวิทยานิพนธ์อย่างยิ่ง

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้กรุณาอำนวยความสะดวกในการ
 ใช้ห้องปฏิบัติการและช่วยเหลือในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่าง ๆ พี่ ๆ เพื่อน ๆ และน้อง ๆ ใน
 ภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำปรึกษา ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้
 สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่สั่งสอน ให้
 คำแนะนำ และให้การสนับสนุนด้านต่าง ๆ เสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย.....	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ.....	ช
สารบัญตาราง.....	ฎ
สารบัญภาพ.....	ฏ

บทที่

1	บทนำ.....	1
	1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา.....	1
	1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย.....	2
	1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ.....	3
	1.4 ขอบเขตของการศึกษา.....	3
	1.5 ขั้นตอนของดำเนินงานวิจัย.....	3
2	ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
	2.1 แนวคิดและทฤษฎี.....	5
	2.2 น้ำมันพืช.....	5
	2.2.1 องค์ประกอบของน้ำมันพืช.....	5
	2.2.2 พืชน้ำมัน.....	7
	2.2.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืช.....	11
	2.3 ไบโอดีเซล.....	13
	2.3.1 คุณภาพของไบโอดีเซลที่มีต่อเครื่องยนต์ดีเซล.....	14
	2.3.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำมันไบโอดีเซลต่อเครื่องยนต์....	16
	2.4 ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	19
	2.5 การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	20
	2.5.1 การเร่งปฏิกิริยาด้วยเบส.....	20
	2.5.2 การเร่งปฏิกิริยาด้วยกรด.....	22
	2.5.3 การใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
	2.6 การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่ง-	

	ปฏิกิริยาอิวินทรีย์.....	24
2.7	การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอิวินทรีย์.....	26
	2.7.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาอิวินทรีย์ด้วยวิธีต่าง ๆ.....	26
	2.7.2 การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาอิวินทรีย์.....	30
2.8	ตัวเร่งปฏิกิริยาอิวินทรีย์สำหรับทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	31
2.9	โคโลไมต์.....	33
	2.9.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโคโลไมต์.....	34
	2.9.2 สมบัติของโคโลไมต์.....	35
	2.9.3 การสลายตัวด้วยความร้อนของโคโลไมต์.....	35
	2.9.4 แหล่งแร่โคโลไมต์ในประเทศไทย.....	36
2.10	งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	37
3	วิธีดำเนินการวิจัย.....	40
3.1	รูปแบบการศึกษา.....	40
3.2	เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย.....	40
	3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	40
	3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	41
	3.2.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
	3.2.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมัน.....	45
	3.2.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์.....	46
3.3	สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง.....	47
	3.3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	47
	3.3.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณกรดไขมันในน้ำมัน เมสตีดในปาล์ม.....	48
	3.3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน.....	48
	3.3.4 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์.....	48
3.4	ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง.....	49
	3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบอิวินทรีย์.....	49
	3.4.2 การอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา.....	51
	3.4.3 การทดสอบความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาในเมทานอล.....	52
	3.4.4 การวิเคราะห์ชนิดและปริมาณกรดไขมันในน้ำมันเมสตีดในปาล์ม.....	52

3.4.4.1	การเตรียมอนุพันธ์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันในน้ำมันเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	52
3.4.4.2	การวิเคราะห์ชนิดและปริมาณกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	53
3.4.5	การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน.....	53
3.4.6	การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์.....	54
4	ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	55
4.1	สมบัติของน้ำมันพืช.....	55
4.1.1	สมบัติทางกายภาพและเคมี.....	55
4.1.2	องค์ประกอบของกรดไขมัน.....	55
4.2	ผลของชนิดของโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	56
4.2.1	ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแต่ละองค์ประกอบ.....	57
4.2.2	ผลของชนิดของโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	58
4.2.2.1	ผลของโลหะชนิดต่าง ๆ ต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	58
4.2.2.2	ผลของชนิดของโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของโคโลไมต์.....	61
4.2.3	ผลของปริมาณของสารประกอบแมกนีเซียม.....	64
4.2.3.1	ผลของปริมาณของสารประกอบแมกนีเซียมต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	64
4.2.3.2	ผลของปริมาณของสารประกอบแมกนีเซียมต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา.....	66
4.2.4	ผลของการเติมสารประกอบแคลเซียมต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา.....	67
4.3	ผลของชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	68
4.4	ผลของอุณหภูมิในการเผาโคโลไมต์ก่อนใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา.....	69
4.4.1	ผลของอุณหภูมิในการเผาโคโลไมต์ก่อนใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	69
4.4.2	ผลของอุณหภูมิในการเผาโคโลไมต์ก่อนใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อ	

	ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา.....	72
4.5	ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา.....	72
4.5.1	ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	72
4.5.2	ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา.....	73
4.6	การปรับปรุงความแข็งและความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา.....	74
4.6.1	ผลของการปรับปรุงความแข็งและความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโซเดียมอะลูมิเนต.....	74
4.6.1.1	ผลของการเติมโซเดียมอะลูมิเนตต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	74
4.6.1.2	ผลของการเติมโซเดียมอะลูมิเนตต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา.....	77
4.6.1.3	ผลของการเติมโซเดียมอะลูมิเนตต่อความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาในเมทานอล.....	78
4.6.2	ผลของการปรับปรุงความว่องไวและความแข็งของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์.....	80
4.6.2.1	ผลของการเติมแคลเซียมไฮดรอกไซด์ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา.....	80
4.6.2.2	ผลของการเติมแคลเซียมไฮดรอกไซด์ต่อความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาในเมทานอล.....	82
4.7	ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่.....	82
4.7.1	ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	82
4.7.2	ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา.....	83
5	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	85
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	85
5.2	ข้อเสนอแนะ.....	86
5.3	ข้อเสนอแนะเพื่อเป็นประโยชน์ในงานวิจัยขั้นต่อไป.....	86

บทที่	หน้า
รายการอ้างอิง.....	87
ภาคผนวก.....	91
ภาคผนวก ก การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และ ร้อยละการสูญเสีย น้ำหนักของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา.....	92
ภาคผนวก ข การคำนวณปริมาณสารเคมีในปฏิกิริยา.....	94
ภาคผนวก ค การหาชนิดและปริมาณเมทิลเอสเทอร์.....	95
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	103



ศูนย์วิทยทรัพยากร จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 สมบัติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันพืช.....	6
2.2 ปริมาณการผลิตพืชน้ำมันของประเทศ.....	7
2.3 สมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ ที่ใช้เพื่อการบริโภค.....	8
2.4 สมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ ที่ไม่ใช่เพื่อการบริโภค.....	9
2.5 สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ ที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล.....	12
2.6 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลของประเทศไทย.....	14
2.7 การเปรียบเทียบข้อดี-ข้อเสียของการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันด้วยตัวเร่ง-ปฏิกิริยา กรด เบส และ เอนไซม์ไลเปส.....	24
2.8 การเปรียบเทียบปัจจัยในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์และวิวิธพันธุ์.....	25
2.9 ความสามารถในการละลายในเมทานอลของสารประกอบโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท.....	33
3.1 ภาวะในการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมัน.....	45
3.2 ภาวะในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์.....	46
3.3 ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยวิวิธพันธุ์ที่เตรียมขึ้น.....	50
4.1 สมบัติของน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ใช้ในการทดลอง.....	55
4.2 ชนิดและองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ใช้ในการทดลอง.....	56
4.3 ผลของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มของแต่ละองค์ประกอบ.....	57
4.4 ผลของชนิดของโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	62
4.5 ผลของชนิดของสารประกอบอะลูมิเนียมและแมกนีเซียมที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยาและร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	63
4.6 ผลของปริมาณของสารประกอบแมกนีเซียมต่อความแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยาและร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	66

ตาราง

4.7	ผลของการเติมสารประกอบแคลเซียมชนิดต่าง ๆ ผสมกับโดโลไมต์ต่อความแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยาและร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	67
4.8	ผลของตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	68
4.9	ผลของอุณหภูมิในการเผาโดโลไมต์ก่อนใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	72
4.10	ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	74
4.11	พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของโดโลไมต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน.....	77
4.12	ผลของการเติม NaAlO ₂ ต่อความแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยาและร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	78
4.13	ผลของการเติม NaAlO ₂ ต่อร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	79
4.14	ผลการปรับปรุงความว่องไวและการอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม.....	80
4.15	พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของโดโลไมต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน.....	81
4.16	ผลของการเติม Ca(OH) ₂ ต่อร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา.....	82
4.17	ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH) ₃ +MgO+NaAlO ₂ +Ca(OH) ₂ ก่อนและหลังการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน ด้วยเทคนิค XRF.....	83
ก1	มวลโมเลกุลของสารประกอบโลหะชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง.....	92
ค1	มวลโมเลกุลของสารเคมี.....	98

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 ลักษณะของทะเลายปาล์มและผลปาล์ม.....	10
2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	21
2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	23
2.4 แผนภาพของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอิมเพกเนชัน.....	28
2.5 แผนภาพของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม.....	29
2.6 รูปร่างแบบต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาวีอิพินธุ์.....	31
2.7 แบบจำลองโครงสร้างผลึกของโดโลไมต์.....	34
3.1 อุปกรณ์อัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา.....	41
3.2 เทคนิค X-ray diffraction (XRD).....	42
3.3 เทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF).....	43
3.4 เครื่อง Surface area and porosity analyzer รุ่น ASAP 2020 ยี่ห้อ Micromeritic.....	44
3.5 เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM).....	44
3.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) ยี่ห้อ Shimudzu รุ่น GC-14 B SP.....	46
3.7 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) ยี่ห้อ Varian รุ่น CP-3800...	47
3.8 ลักษณะเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้ว.....	52
4.1 ภาพถ่าย SEM ของ dolomite, Al(OH) ₃ , Mg(OH) ₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite +Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₃ หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	59
4.2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ ที่มีอัตราส่วน โดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1:1:1 ก่อนและหลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	60
4.3 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ ที่มี อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1:1:1 1:3:1 และ 1:6:1 หลังผ่านการเผา ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	64
4.4 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ ที่มีอัตราส่วน โดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1:1:1 1:3:1 และ 1:6:1 หลังผ่านการเผาที่	

	ฐ หน้า
ภาพประกอบ	
อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	65
4.5 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al = 1:1:1) ที่เตรียมจากโดโลไมต์ที่ไม่ผ่านการเผา ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	69
4.6 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al = 1:1:1) ที่เตรียมจากโดโลไมต์ที่ไม่ผ่านการเผา ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	71
4.7 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1:1:1 หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และ 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	73
4.8 ภาพถ่าย SEM ของ ตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ และตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ +NaAlO ₂ ที่มีอัตราส่วนโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1:3:1 และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	75
4.9 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH) ₃ +MgO และ ตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH) ₃ +MgO+NaAlO ₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1:3:1 หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง.....	76
4.10 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มโดยใช้ dolomite+Al(OH) ₃ +MgO+NaAlO ₂ +Ca(OH) ₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 4:3:1 หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา.....	84
ค1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์.....	95
ค2 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลคาโพรเลต.....	99
ค3 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลคาเพรต.....	99
ค4 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลลอเรต.....	100
ค5 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลไมริสเตต.....	100

	๓
ภาพประกอบ	หน้า
ค6 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลปาล์มิเตด.....	101
ค7 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลสเตียเรต.....	101
ค8 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลโอเลเอต.....	102
ค9 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลลิโนเลเอต.....	102



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

พลังงานเป็นสิ่งจำเป็นอย่างยิ่งสำหรับมนุษย์ เนื่องจากเป็นปัจจัยพื้นฐานที่สำคัญ ในการดำรงชีวิตและการพัฒนาประเทศ เชื้อเพลิงปิโตรเลียมเป็นแหล่งพลังงานหลักที่ใช้ในการขับเคลื่อนเครื่องยนต์และเครื่องจักร ในช่วงหลายปีที่ผ่านมาราคาน้ำมันปิโตรเลียมในตลาดโลกปรับตัวสูงขึ้นอย่างมาก ส่งผลกระทบต่อเศรษฐกิจและการพัฒนาประเทศ จึงมีความจำเป็นต้องหาแหล่งพลังงานใหม่ที่สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบภายในประเทศมาทดแทน ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงหนึ่ง ที่ได้รับความสนใจใช้เป็นพลังงานทดแทนหลักของประเทศ สามารถใช้แทนน้ำมันดีเซลที่ผลิตจากปิโตรเลียมโดยไม่ต้องปรับแต่งเครื่องยนต์ เนื่องจากมีสมบัติทางเชื้อเพลิงใกล้เคียงกัน การเผาไหม้ไบโอดีเซลก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศน้อยกว่าน้ำมันดีเซล เพราะในไบโอดีเซลไม่มีธาตุกำมะถันเป็นองค์ประกอบจึงไม่ก่อให้เกิดแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์และมีออกซิเจนอยู่ประมาณร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนโดยปริมาตรของอากาศต่อน้ำมันจึงเพิ่มขึ้น ทำให้การเผาไหม้สมบูรณ์ จึงเป็นการช่วยลดปริมาณแก๊สคาร์บอนมอนอกไซด์และเขม่า (particulate matter) ที่ปล่อยสู่บรรยากาศอีกวิธีหนึ่ง

ไบโอดีเซลผลิตได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน ซึ่งเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบหลักในน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ไปเป็นโมโนแอลคิลเอสเทอร์ (mono-alkyl ester) โดยทำปฏิกิริยากับแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็ก เช่น เมทานอล เอทานอล เป็นต้น ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดได้ในภาวะที่ไม่รุนแรงคือที่ความดันบรรยากาศ อุณหภูมิห้องจนถึงอุณหภูมิจุดเดือดของแอลกอฮอล์ (ประมาณ 60-65 องศาเซลเซียส) แต่ต้องทำในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา

ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในการทำทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันสามารถจำแนกได้เป็น 3 ประเภท ได้แก่ กรด เบสและเอนไซม์ การผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดเบส เช่น โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) โซเดียมเมทอกไซด์ (NaOCH₃) เป็นต้น เนื่องจากเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่า และมีราคาถูก แต่มีข้อจำกัดคือไม่เหมาะสำหรับน้ำมันตั้งต้นที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระมากและมีน้ำปนอยู่ด้วย เนื่องจากกรดไขมันอิสระจะทำปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน (saponification) กับตัวเร่งปฏิกิริยาเบสได้เป็นสบู่ ส่งผลให้สูญเสียตัวเร่งปฏิกิริยา ผลิตภัณฑ์แอลคิลเอสเทอร์กับกลีเซอรอลแยกออกจากกันได้ยาก เนื่องจากสบู่มีสมบัติเป็นอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) และร้อยละผลได้ของแอลคิลเอสเทอร์ลดลง ตัวเร่ง

ปฏิกิริยาเอกพันธ์ชนิดกรด เช่น กรดซัลฟิวริก (H_2SO_4) และ กรดไฮโดรคลอริก (HCl) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ได้กับน้ำมันตั้งต้นที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง แต่การเร่งปฏิกิริยาใช้เวลานานและต้องใช้ภาวะรุนแรงกว่า (อุณหภูมิ 100-200 องศาเซลเซียส, ความดัน 50-70 บาร์) อย่างไรก็ตามก็ตีตัวเร่งปฏิกิริยาเอกพันธ์ละลายเป็นเนื้อเดียวกับสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ การแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจึงทำได้ยาก ต้องใช้น้ำปริมาณมากและทำการล้างผลิตภัณฑ์หลายขั้นตอน ก่อให้เกิดน้ำเสียในปริมาณมาก และสิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการบำบัดน้ำเสีย เพื่อเป็นการลดปัญหาดังกล่าวจึงมีการศึกษาการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชัน เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยชนิดนี้ไม่ละลายในสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ จึงแยกออกจากผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซลได้ง่าย และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ น่าจะเป็นการลดต้นทุนในการผลิตไบโอดีเซลได้อีกทางหนึ่งด้วย

โดยทั่วไปตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เตรียมขึ้นมีลักษณะเป็นผง มีขนาดอนุภาคเล็ก เนื่องจากต้องการให้พื้นที่ผิวสูง กระจายตัวได้ดีในสารตั้งต้นและช่วยลดข้อจำกัดในการแพร่ (diffusion limitation) แต่การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตระดับอุตสาหกรรมจำเป็นต้องผ่านขั้นตอนการอัดเม็ด (pelletization) เพื่อให้ได้เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีขนาดเหมาะสมสำหรับใช้ในกระบวนการปฏิกรณ์แบบต่าง ๆ ในการอัดเม็ดจะมีตัวประสาน (binder) เป็นส่วนผสม เพื่อให้อนุภาคตัวเร่งปฏิกิริยาเกาะกันและคงสภาพเป็นเม็ดได้ขณะใช้งาน

ตัวประสานที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีหลายชนิด เช่น อะลูมินา ซิลิกา ดินเหนียว เป็นต้น สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า (commercial catalyst) ชนิดและสัดส่วนของตัวประสานที่ใช้มักปกปิดเป็นความลับ การใช้ตัวประสานอาจมีผลให้พื้นที่ผิวและจำนวนตำแหน่งที่ว่องไว (active site) ของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง ตัวประสานบางชนิดเกิดปฏิกิริยากับตัวเร่งปฏิกิริยากลายเป็นสารประกอบใหม่ได้ ดังนั้นการเลือกชนิดตัวประสานและปริมาณที่ใช้ที่เหมาะสมจึงเป็นสิ่งสำคัญอย่างยิ่งในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับใช้ในระดับอุตสาหกรรม

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาจากโคโลไมต์ธรรมชาติ เพื่อพัฒนาเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเชิงการค้า สำหรับปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันพืช โดยศึกษาหาชนิดและสัดส่วนที่เหมาะสมของตัวประสานที่ใช้ และภาวะที่เหมาะสมในการเตรียม ทำการทดสอบการอัดเม็ดและความคงทนในการใช้งาน และทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา นอกจากนั้นศึกษาการฟื้นฟูสภาพ (regeneration) และการนำกลับมาใช้ใหม่ (reusability) ด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

- 1.2.1. ศึกษาและพัฒนาการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากโคโลไมต์ธรรมชาติ สำหรับการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันพืช
- 1.2.2. ศึกษาการอัดเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ความคงทนในการใช้งาน การฟื้นฟูสภาพและการ

นำกลับมาใช้ใหม่ได้ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น

1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

- 1.3.1 ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากโดไลไมต์ธรรมชาติที่มีความองไวสูง อัดเป็นเม็ดได้ และมีความคงทนในการใช้งานเหมาะสำหรับการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอส-เทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันพืช
- 1.3.2 ได้องค์ความรู้ใหม่เพื่อการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรม

1.4 ขอบเขตการศึกษา

- 1.4.1 เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากโดไลไมต์ธรรมชาติและสารประกอบของโลหะประจุบวกสองและสาม ด้วยวิธีการผสมทางกายภาพ (physical mixing)
- 1.4.2 ทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เตรียมได้ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม
- 1.4.3 ทดสอบการอัดเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและความคงทนต่อการแตกหักของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา
- 1.4.4 ทดสอบการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

1.5 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

- 1.5.1 ศึกษาค้นคว้าทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส และการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ิฟิเคชันในระบบวิวิธพันธุ์
- 1.5.2 ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสจากโดไลไมต์ธรรมชาติ โดยการผสมกับออกไซด์ ไฮดรอกไซด์และคาร์บอนเนตของโลหะหมู่ 2 และหมู่ 3 โดยตัวแปรที่ใช้ในการศึกษาคือ
 - ชนิดของสารประกอบของโลหะหมู่ 2 และหมู่ 3
 - สัดส่วนองค์ประกอบของโลหะในตัวเร่งปฏิกิริยา
 - ชนิดของตัวทำละลาย
 - อุณหภูมิในการเผาโดไลไมต์ก่อนนำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
 - อุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้

- 1.5.3. ทดสอบความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มกับเมทานอล
- 1.5.4. วิเคราะห์หาร้อยละความบริสุทธิ์และร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี
- 1.5.5. ทดสอบการอัดเม็ด ความคงทนในการใช้งาน การฟื้นฟูสภาพ และการนำกลับมาใช้ใหม่ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น
- 1.5.6. วิเคราะห์ลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น โดยใช้เทคนิคต่าง ๆ ดังนี้
 - วิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนสเปกโทรสโกปี (X-ray fluorescence spectroscopy ; XRF)
 - วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction ; XRD)
 - วิเคราะห์พื้นที่ผิวบีอีที (BET surface area) ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับแก๊สไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption measurement)
 - วิเคราะห์สัณฐานด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscopy ; SEM)
- 1.5.7. สรุปผลการทดลองและเขียนวิทยานิพนธ์



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แนวคิดและทฤษฎี

ประเทศไทยเป็นประเทศหนึ่งที่มีทรัพยากรพลังงานจำกัด ไม่เพียงพอต่อความต้องการ ส่งผลให้ต้องมีการนำเข้าพลังงานเชื้อเพลิงจากต่างประเทศปีละจำนวนมาก ก่อให้เกิดปัญหาการขาดดุลการค้า จึงจำเป็นต้องหาแหล่งพลังงานใหม่เพื่อลดปัญหาเหล่านี้

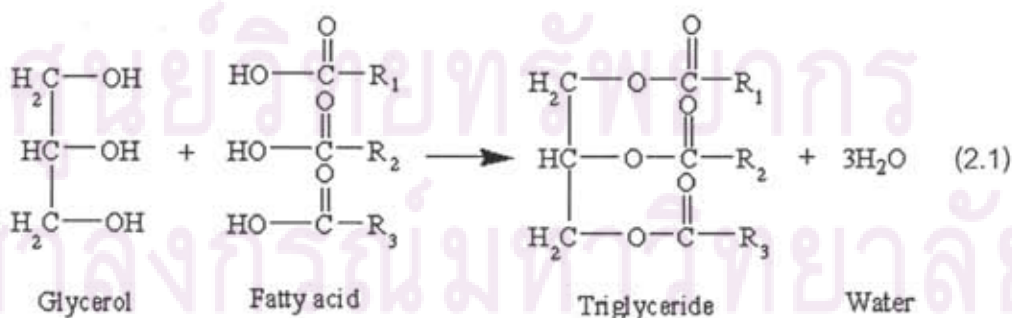
ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพที่กำลังได้รับความนิยม เนื่องจากเป็นทรัพยากรหมุนเวียน ซึ่งมีอยู่อย่างไม่จำกัด สามารถผลิตได้จากวัตถุดิบภายในประเทศ ช่วงพยุกราคาพืชผลทางการเกษตรของประเทศ ไม่ว่าจะเป็นปาล์ม หรือ มะพร้าว ซึ่งเป็นพืชน้ำมันที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซล นอกจากนี้ไบโอดีเซลยังมีสมบัติทางเชื้อเพลิงใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล จึงสามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยไม่ก่อให้เกิดปัญหากับเครื่องยนต์

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ซึ่งเป็นน้ำมันพืชที่มีปริมาณการผลิตและผลผลิตต่อไร่สูงที่สุดในบรรดาพืชน้ำมันเศรษฐกิจที่มีการเพาะปลูกของประเทศ โดยมุ่งเน้นในส่วนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์จากโพลีไมด์ธรรมชาติ และพัฒนาให้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาสำหรับการผลิตไบโอดีเซลในเชิงพาณิชย์

2.2 น้ำมันพืช [นิธิยา, 2545; สุกัญญาและวิเชียร, 2547]

2.2.1 องค์ประกอบของน้ำมันพืช

น้ำมันพืชเป็นสารประกอบไตรกลีเซอไรด์ (triglyceride) ที่มีจำนวนคาร์บอนตั้งแต่ 10 ถึง 30 อะตอม ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอลกับกรดไขมันแสดงดังสมการที่ 2.1



เนื่องจากโมเลกุลของกลีเซอรอลมีตำแหน่งที่กรดไขมันจะเข้าทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ถึง 3 ตำแหน่ง ทำให้ได้ไตรกลีเซอไรด์หลายชนิด โมเลกุลไตรกลีเซอไรด์ที่ประกอบด้วยกรดไขมัน

ชนิดเดียวกันทั้ง 3 ตำแหน่งเรียกว่า ไตรกลีเซอไรด์ชนิดเดียว (simple triglycerides) ถ้าประกอบด้วยกรดไขมันต่างชนิดกันเรียกว่า ไตรกลีเซอไรด์ชนิดผสม (mixed triglycerides) ไตรกลีเซอไรด์ชนิดเดียวพบได้น้อยมากในธรรมชาติ ส่วนใหญ่จะเป็นไตรกลีเซอไรด์ผสม โดยสามารถจำแนกชนิดของกรดไขมันได้เป็น 2 ประเภท คือ กรดไขมันชนิดอิ่มตัวและไม่อิ่มตัว กรดไขมันไม่อิ่มที่มีพันธะคู่ระหว่างคาร์บอนอะตอม 1 แห่ง เรียกว่ากรดไขมันไม่อิ่มตัว 1 พันธะ (monounsaturated fatty acid) หากมีมากกว่า 1 แห่งเรียกว่ากรดไขมันไม่อิ่มตัวหลายพันธะ (polyunsaturated fatty acid) กรดไขมันอิ่มตัวที่พบมากในธรรมชาติคือ กรดปาล์มิติก (C16:0) โดยจะสามารถพบได้ในไขมันและน้ำมันเกือบทุกชนิด ส่วนกรดไขมันไม่อิ่มตัวที่พบมากคือกรดโอเลอิก(C18:1) ซึ่งไขมันและน้ำมันแต่ละชนิดจะมีสมบัติทางเคมีและกายภาพแตกต่างกันตามสมบัติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบ เช่น น้ำมันมะพร้าวมีกรดไขมันอิ่มตัวโมเลกุลสั้นจำนวนมาก และมีกรดไขมันไม่อิ่มตัวจำนวนน้อย จึงมีจุดหลอมเหลวต่ำ ทำให้มีลักษณะเป็นของเหลวที่อุณหภูมิปกติ ส่วนไขวัวมีกรดไขมันชนิดอิ่มตัวโมเลกุลยาวจำนวนมากเป็นองค์ประกอบ จึงมีลักษณะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิปกติ เนื่องจากมีจุดหลอมเหลวสูง ตารางที่ 2.1 แสดงชนิดและสมบัติของกรดไขมันที่พบบ่อยในน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ ซึ่งนอกจากกรดไขมันเหล่านี้แล้ว ยังมีกรดไขมันอื่น ๆ อีกที่พบในน้ำมันพืชแต่มีในปริมาณน้อย

ตารางที่ 2.1 สมบัติของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของน้ำมันพืช [Knothe, 1996; นิธิยา, 2545]

Fatty acid	Molecular Weight	Melting point (°C)	Boiling point (°C)	Heat of combustion (kg-cal/mol)
Caprylic acid (C8:0)	144.2	16.5	240	-
Capric acid (C10:0)	172.3	31.6	271	1453.1
Lauric acid (C12:0)	200.3	44.8	130	1763.3
Myristic acid (C14:0)	228.4	54.4	149	2073.9
Palmitic acid (C16:0)	256.4	62.9	167	2384.7
Stearic acid (C18:0)	284.5	70.1	184	2696.1
Oleic acid (C18:1)	282.5	16.3	286	2657.4
Linoleic acid (C18:2)	280.4	-5.0	229	-
Linolenic acid (C18:3)	278.4	-11.0	231	-
Erucic acid (C22:1)	338.6	33.7	265	-

2.2.2 พืชน้ำมัน

ประเทศไทยทำการเพาะปลูกพืชน้ำมันเป็นพืชเศรษฐกิจ 8 ชนิด คือ ถั่วเหลือง ปาล์มน้ำมัน ถั่วลิสง มะพร้าว ทานตะวัน ละหุ่ง สบู่ดำ และงา ตามรายงานเศรษฐกิจการเกษตรกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ ในพืชน้ำมัน 8 ชนิดนี้ ปาล์มน้ำมันนับว่าเป็นพืชน้ำมันที่มีศักยภาพในการเป็นแหล่งวัตถุดิบเพื่อผลิตไบโอดีเซลในเชิงอุตสาหกรรม เนื่องจากมีปริมาณการผลิตและผลผลิตต่อไร่สูงที่สุดในบรรดาพืชน้ำมันเศรษฐกิจที่มีการเพาะปลูกของประเทศ ดังแสดงในตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.2 ปริมาณการผลิตพืชน้ำมันของประเทศ (พันตัน) [สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร, 2549]

ปี พ.ศ.	ปาล์มน้ำมัน	มะพร้าว	ถั่วเหลือง	ถั่วลิสง	ทานตะวัน	ละหุ่ง	งา
2540	2,578	1,864	338	126	-	6	35
2541	2,523	1,853	321	135	-	7	36
2542	3,413	1,986	319	138	-	7	37
2543	3,343	1,795	312	132	51	9	39
2544	4,097	1,935	261	107	32	9	39
2545	4,001	2,037	260	112	29	10	40
2546	4,903	2,117	231	76	32	10	40
2547	5,182	2,126	318	65	49	10	41
2548	5,003	1,861	226	67	38	10	42
2549	6,241	1,561	225	68	24	11	41

ก) องค์ประกอบกรดไขมันของน้ำมันพืช

น้ำมันพืชส่วนใหญ่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบในกรดไขมันระหว่าง 12 ถึง 18 อะตอม และมีจำนวนคาร์บอนอะตอมในโมเลกุลเป็นเลขคู่เสมอ โดยมีกรดไขมันทั้งประเภทอิ่มตัวและไม่อิ่มตัวในปริมาณที่แตกต่างกัน องค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในการบริโภคและไม่ใช้ในการบริโภค แสดงในตารางที่ 2.3 และ 2.4 ตามลำดับ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.3 สมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ ที่ใช้เพื่อการบริโภค [Hui และคณะ, 1996]

องค์ประกอบกรดไขมัน	น้ำมันพืช								
	มะพร้าว	เมล็ดในปาล์ม	ปาล์ม	ถั่วลิสง	เมล็ดเรพ	ถั่วเหลือง	ทานตะวัน	ข้าวโพด	รำข้าว
C<12:0	15.0	8.1	-	-	-	-	-	-	-
C12:0	47.5	50.4	0.2	-	-	0.1	-	-	-
C14:0	18.1	17.3	1.1	-	0.1	0.2	0.1	-	0.3
C16:0	8.8	7.9	44.0	8.1	3.5	10.7	6.0	12.9	15.0
C18:0	2.6	2.3	4.5	1.5	1.5	3.9	4.0	2.5	1.7
อื่นๆ (เช่น C20:0, C22:0, C24:0)	0.1	-	0.4	4.2	0.9	0.2	1.1		0.6
ปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวทั้งหมด	92.1	86	50.2	13.8	6.0	15.0	11.2	15.4	17.6
C16:1	-	-	0.1	-	0.2	0.3	<1.0	-	-
C18:1	6.2	11.8	39.2	49.9	60.1	22.8	16.5	33.1	43.0
C18:2	1.6	2.1	10.1	35.4	20.1	50.8	72.4	48.8	37.4
อื่น ๆ (เช่น C18:3, C20:1, C22:1, C24:1)	Trace	Trace	0.4	Trace	11.2	6.8	0.6	2.6	1.5
ปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวทั้งหมด	7.8	13.9	49.7	85.3	91.6	80.7	89.5	84.5	81.9

ตารางที่ 2.4 สมบัติและองค์ประกอบกรดไขมันหลักของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ ที่ไม่ใช่เพื่อการบริโภค [Hui และคณะ, 1996]

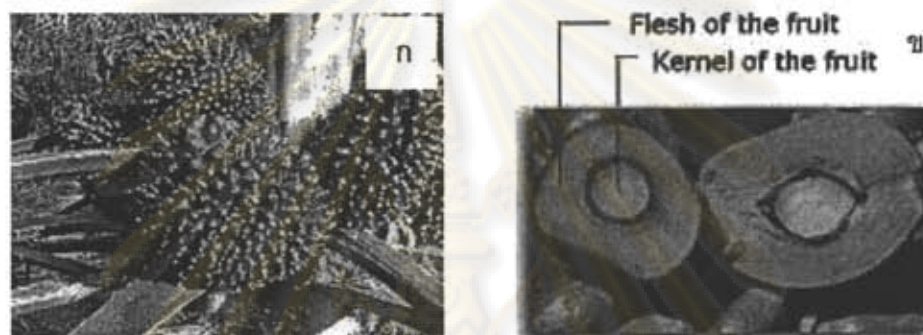
องค์ประกอบกรดไขมัน	น้ำมันพืช					
	สบู่ดำ	ละหุ่ง	ยางพารา	เงาะ	กระเจียบเขียว	ถั่วพู
C14:0	-	-	0.4	-	0.3	-
C16:0	16.2	1.5	8.5	5.0	35.0	9-19
C18:0	5.1	1.7	10.2	6.6	2.7	5-6
อื่น ๆ (C20:0, C22:0, C24:0)	-	0.6	-	35.0	-	15-21
ปริมาณกรดไขมันอิ่มตัวทั้งหมด	21.3	3.8	19.1	46.6	38.0	29-38
C16:1	-	-	0.2	0.7	-	-
C18:1	44.9	4.8	23.9	41.5	20.4	33-41
C18:2	33.8	6.5	39.3	2.1	40.6	22-29
อื่น ๆ (เช่น C18:3, C20:1, C22:1, C24:1 และอื่น ๆ)	-	84.2 (Ricinoleic_OH18:1)	17.5	9.0	1.1 (Malvalic)	2-3
ปริมาณกรดไขมันไม่อิ่มตัวทั้งหมด	78.7	96.2	80.9	53.3	62.0	57.73

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ข) ปาล์มน้ำมัน [กล้าณรงค์และคณะ, 2546; นุชชรี และสุวดี 2538]

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชน้ำมันที่ให้ปริมาณน้ำมันสูงถึง 0.6-0.8 ตัน/ไร่/ปี และน้ำมันที่ได้มีราคาต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันพืชชนิดอื่น

ทะลายปาล์มสดประกอบด้วยผลปาล์มจำนวนมากเกาะติดอยู่บนก้านทะลาย น้ำมันเป็นส่วนที่ได้จากผลปาล์ม ซึ่งผลปาล์มน้ำมันจะให้ไขมัน 2 ชนิด คือ น้ำมันปาล์ม (palm oil) และ น้ำมันเมล็ดในปาล์ม (palm kernel oil) น้ำมันปาล์มเป็นส่วนที่สกัดได้จากส่วนเปลือกนอกของผลปาล์ม ขณะที่น้ำมันเมล็ดในปาล์มสกัดได้จากเมล็ดในของผลปาล์ม



รูปที่ 2.1 ลักษณะของ (ก) ทะลายปาล์มและ (ข) ผลปาล์ม

โดยทั่วไปทะลายปาล์มสดมีน้ำมันปาล์มอยู่ประมาณร้อยละ 20-21 แต่การผลิตน้ำมันปาล์มในอุตสาหกรรมของประเทศไทยสามารถสกัดน้ำมันออกได้เพียงร้อยละ 17 สำหรับน้ำมันเมล็ดในปาล์ม พบในทะลายปาล์มสดร้อยละ 5 คิดเป็นร้อยละ 50 ของน้ำหนักเมล็ดในปาล์ม

น้ำมันปาล์มและน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีสมบัติต่างกันอย่างมาก น้ำมันปาล์มมีกรดปาล์มติก (กรดไขมันที่มีคาร์บอน 16 อะตอม) เป็นองค์ประกอบหลัก ส่วนน้ำมันเมล็ดในปาล์มมีกรดลอริก (กรดไขมันที่มีคาร์บอน 12 อะตอม) เป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งคล้ายคลึงกับน้ำมันมะพร้าว น้ำมันปาล์มมีลักษณะเป็นของเหลวปนอยู่กับของแข็งที่อุณหภูมิห้อง เมื่อต้องการนำน้ำมันปาล์มมาบรรจุขวดจำหน่ายเพื่อใช้ในการประกอบอาหาร ต้องทำให้น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์โดยการกำจัดกรด กำจัดสี และกลั่นก่อน จากนั้นทำการแยกส่วนของเหลว และของแข็งออกจากกัน ส่วนของเหลวเรียกว่า น้ำมันปาล์มโอเลอิน ส่วนของแข็งเรียกว่า ปาล์มสเตียรีน หรือไซสเตียรีน ซึ่งสามารถนำไปใช้ในการทำเนยเทียม ครีมเทียม และสบู่ โดยทั่วไปน้ำมันปาล์มโอเลอิน และปาล์มสเตียรีน มีสัดส่วนปริมาณระหว่างร้อยละ 65-70 ต่อ ร้อยละ 30-35 ขึ้นอยู่กับกระบวนการผลิตของแต่ละโรงงาน

น้ำมันและไซทุกชนิดจากปาล์มน้ำมันสามารถนำมาใช้ในการผลิตไบโอดีเซลได้

2.2.3 การวิเคราะห์สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืช [นิธิยา, 2545; Song และคณะ, 2000]

1. ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) คืออัตราส่วนระหว่างความหนาแน่นของสารต่อความหนาแน่นของน้ำที่ใช้เป็นมาตรฐาน ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส โดยใช้ไฮโดรมิเตอร์ เป็นเครื่องตรวจวัด ซึ่งน้ำมันที่มีจำนวนพันธะคู่ในโมเลกุลของกรดไขมันเพิ่มขึ้น จะมีค่าความถ่วงจำเพาะเพิ่มขึ้นด้วย น้ำมันที่อยู่ในสภาพของแข็งจะความถ่วงจำเพาะแตกต่างไปจากเมื่อได้รับความร้อนแล้วหลอมตัวกลายเป็นของเหลว เนื่องจากขณะที่เป็นของเหลวจะมีปริมาตรเพิ่มขึ้น

2. ดัชนีหักเห (Reflexive index) เป็นการวัดการหักเหแสงจากอากาศผ่านน้ำมันตัวอย่าง โดยใช้เครื่องรีเฟรกโตมิเตอร์ (refractometer) ที่อุณหภูมิ 25 องศาเซลเซียส การวัดดัชนีหักเห มีประโยชน์ในการชี้บอกและตรวจสอบชนิด คุณภาพ และความบริสุทธิ์ของน้ำมัน โดยดัชนีหักเหของน้ำมันชนิดต่าง ๆ จะขึ้นอยู่กับความยาวของสายคาร์บอนในโมเลกุลของกรดไขมัน จำนวนพันธะคู่ และชนิดของไตรกลีเซอไรด์ที่เป็นองค์ประกอบอยู่ในน้ำมัน กรดไขมันที่มีจำนวนคาร์บอนสูงหรือมีจำนวนพันธะคู่สูงก็จะมีค่าดัชนีหักเหสูงเช่นกัน

3. ค่าความหนืด (Viscosity) เป็นค่าที่แสดงความต้านทานการเปลี่ยนแปลงรูปร่าง เนื่องจากการเคลื่อนที่ของของไหล ซึ่งเกิดจากแรงยึดเหนี่ยวระหว่างโมเลกุล ดังนั้นน้ำมันที่มีค่าความหนืดสูงจึงมีความต้านทานการไหลมากกว่าน้ำมันที่มีค่าความหนืดต่ำ ซึ่งความหนืดของน้ำมันจะเพิ่มขึ้นเมื่อจำนวนคาร์บอนในโมเลกุลของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบของไตรกลีเซอไรด์เพิ่มขึ้น โดยนิยมรายงานในหน่วยเซนติพอยส์ (cP) และ เซนติสโตกส์ (cSt) การวัดความหนืดทำได้โดยการจับเวลาที่ของไหลปริมาตรคงที่ค่าหนึ่งใช้ในการไหลผ่านหลอดคาปิลลารี (capillary) ด้วยแรงโน้มถ่วง ณ อุณหภูมิคงที่

4. ค่าแซพอนิฟิเคชัน (saponification number) หมายถึงจำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ที่ทำปฏิกิริยาพอดีกับไขมันหรือน้ำมัน จำนวน 1 กรัม ได้เป็นสบู่และกลีเซอรอล ใช้เป็นตัวบ่งชี้ขนาดของโมเลกุล หรือน้ำหนักโมเลกุลของกรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของไขมันหรือน้ำมันนั้น ๆ ไขมันหรือน้ำมันที่มีค่าแซพอนิฟิเคชันสูงแสดงว่ากรดไขมันที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำมาก จึงมีจำนวนโมเลกุลของไตรกลีเซอไรด์ต่อหน่วยน้ำหนักเป็นจำนวนมาก จึงต้องใช้โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์เป็นจำนวนมากในการทำปฏิกิริยา

5. ค่าไอโอดีน (iodine number) หมายถึงจำนวนกรัมของไอโอดีนที่ทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวที่เป็นองค์ประกอบในโมเลกุลของไขมันหรือน้ำมันจำนวน 100 กรัม ค่าไอโอดีนจะบ่งชี้ว่าไขมันหรือน้ำมันมีกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวเป็นองค์ประกอบอยู่ในโมเลกุลมากน้อยเพียงใด ถ้าค่าไอโอดีนสูงแสดงว่ามีปริมาณกรดไขมันชนิดไม่อิ่มตัวเป็นองค์ประกอบมาก

ทำให้เกิดปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ได้ง่าย เช่น ปฏิกิริยารวมตัว หรือถูกออกซิไดซ์จากออกซิเจนในอากาศ ซึ่งเป็นปัญหาต่อการใช้เป็นเชื้อเพลิงและการเก็บรักษา

6. ค่าของกรด (acid value) หมายถึงจำนวนมิลลิกรัมของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่ทำให้กรดไขมันอิสระที่อยู่ในไขมันหรือน้ำมัน 1 กรัม สะเทินพอดี กรดไขมันที่มีอยู่ในไขมันหรือน้ำมันนี้เกิดจากการสลายตัวของไตรกลีเซอไรด์ทางเคมีหรือการกระทำของแบคทีเรีย ถ้าค่าไอโอดีนสูงแสดงว่าไตรกลีเซอไรด์ถูกทำลายได้เป็นกรดไขมันอิสระมาก

ตัวอย่างสมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ ที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซลแสดงในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 สมบัติทางเชื้อเพลิงของน้ำมันพืชชนิดต่าง ๆ ที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล [พิศมัยและลลิตา, 2549]

สมบัติ	น้ำมันพืช			
	ปาล์มดิบ	เมล็ดในปาล์ม	มะพร้าว	สบู่ดำ
1. ความต้วงจำเพาะ	0.89	0.92	0.92	0.91
2. ดัชนีหักเห	1.49	1.45	1.45	1.46
3. ค่าของกรด (AV), มก. KOH/กรัมไขมัน	6.66	3.18	10.76	0.99
4. ปริมาณกรดไขมันอิสระ %	2.37	1.13	3.83	n/a
5. ค่าไอโอดีนแบบวิจส์, มก.KOH/กรัมไขมัน	51.32	18.10	9.07	101.40
6. ค่าแซฟอนิฟิเคชัน, มก.KOH/กรัมไขมัน	202.67	255.00	260.00	145.20
7. ปริมาณน้ำและสิ่งที่จะเหยได้, % โดยน้ำหนัก	0.46	0.18	n/a	0.14
8. ความหนืดที่ 40° ซ, เซนติสโตกรก	24.90	28.65	24.85	34.55

n/a ไม่มีข้อมูล

2.3 ไบโอดีเซล [พิศมัยและละลิตา, 2549]

ไบโอดีเซล เป็นเชื้อเพลิงที่ผลิตจากน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์ผ่านกระบวนการทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชัน เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของไตรกลีเซอไรด์ของน้ำมันให้เป็นแอลคิลเอสเทอร์ ซึ่งสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงในเครื่องยนต์ดีเซลได้โดยตรงหรือใช้ผสมกับน้ำมันดีเซลจากแหล่งปิโตรเลียม โดยทั่วไปนิยมผสมตั้งแต่อัตราส่วนร้อยละ 5 โดยปริมาตรขึ้นไป น้ำมันที่ได้จากการผสมไบโอดีเซลและน้ำมันดีเซลจะมีเรียกชื่อตามอัตราส่วนโดยปริมาตรของการผสม เช่น B20 คือเชื้อเพลิงที่มีไบโอดีเซลร้อยละ 20 ผสมกับน้ำมันดีเซลร้อยละ 80 โดยปริมาตร อย่างไรก็ตามเนื่องจากน้ำมันดีเซลและไบโอดีเซล มีองค์ประกอบและมีโครงสร้างที่ต่างกัน ทำให้ไบโอดีเซลมีสมบัติที่แตกต่างจากน้ำมันดีเซล ซึ่งสมบัติบางประการก็เป็นข้อได้เปรียบ และสมบัติบางประการก็เป็นข้อเสียเปรียบ โดยสามารถเปรียบเทียบสมบัติของไบโอดีเซลกับน้ำมันดีเซลได้ดังนี้

1. ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงสะอาด ไม่มีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ ทำให้ไอเสียที่ปล่อยออกจากเครื่องยนต์ไม่ก่อให้เกิดภาวะฝนกรด แต่น้ำมันดีเซลจะมีกำมะถันเป็นองค์ประกอบ เมื่อถูกเผาไหม้แล้ว กำมะถันในน้ำมันดีเซล จะเปลี่ยนรูปเป็นซัลเฟอร์ไดออกไซด์ และกรดซัลฟิวริก ตามลำดับ เกิดเป็นมลพิษทางอากาศ เมื่อฝนตกจะชะล้างมลพิษเหล่านี้เกิดเป็นฝนกรดได้
2. น้ำมันดีเซล ไม่มีออกซิเจนในโครงสร้างโมเลกุล และมีสารประกอบแอมโรมาติกถึงร้อยละ 20-40 ขณะที่ไบโอดีเซลไม่มีสารประกอบประเภทแอมโรมาติก แต่มีออกซิเจนอยู่ในโมเลกุลถึงร้อยละ 10-12 ทำให้เมื่อใช้ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิง ไอเสียที่เกิดขึ้นจะมีปริมาณฝุ่นละอองขนาดเล็ก และมีควันดำต่ำกว่าการใช้้ำมันดีเซล
3. ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟสูงกว่าน้ำมันดีเซล จึงมีค่าการจุดระเบิดในเครื่องยนต์ต่ำกว่าน้ำมันดีเซล
4. น้ำมันดีเซลไม่มีพันธะคู่ในโครงสร้างโมเลกุล ขณะที่ไบโอดีเซลมีพันธะคู่ในน้ำมันพืช ซึ่งมีปริมาณที่แตกต่างกันตามชนิดของน้ำมันพืช ทำให้ไบโอดีเซลไม่เสถียรเกิดออกซิเดชันได้เร็วกว่าน้ำมันดีเซล และมีระยะเวลาเก็บรักษาหลังการผลิตสั้นกว่าน้ำมันดีเซล
5. ไบโอดีเซลมีสมบัติในการหล่อลื่นเครื่องยนต์ดีกว่าน้ำมันดีเซล ทำให้ช่วยลดการสึกหรอของเครื่องยนต์ได้ดี

2.3.1 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซล [ศิริวรรณ, 2549]

ปัจจุบันประเทศไทยได้มุ่งพัฒนากระบวนการผลิตไบโอดีเซลชนิดเมทิลเอสเทอร์อย่างกว้างขวาง ดังนั้นไบโอดีเซลที่ผลิตและจำหน่ายตามแหล่งบริการจึงต้องมีคุณภาพเป็นไปตามประกาศของกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน ซึ่งในข้อกำหนดจะบอกถึงวิธีทดสอบมาตรฐานที่ใช้ และกำหนดเครื่องมือที่ใช้ ทั้งขนาดรูปร่างอย่างละเอียด โดยข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ.2550 ของกรมธุรกิจพลังงาน ซึ่งประกาศในราชกิจจานุเบกษา เมื่อวันที่ 23 พฤษภาคม พ.ศ. 2550 แสดงในตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลของประเทศไทย [กรมธุรกิจพลังงาน, 2550: 7-10]

ข้อกำหนด	ข้อกำหนด ขั้นต่ำ	ข้อกำหนด ขั้นสูง	วิธีทดสอบ ¹
เมทิลเอสเทอร์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Methyl ester, wt.%)	ไม่ต่ำกว่า 96.5	-	EN 14103
ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส, กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร (Density at 15 °C, kg/m ³)	ไม่ต่ำกว่า 860	ไม่สูงกว่า 900	ASTM D 1298
ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส, เซนติสโตกส์ (Viscosity at 40 °C, cSt)	ไม่ต่ำกว่า 3.5	ไม่สูงกว่า 5	ASTM D 445
จุดวาบไฟ, องศาเซลเซียส (Flash point, °C)	ไม่ต่ำกว่า 120	-	ASTM D 93
กำมะถัน, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulphur, wt.%)	-	ไม่สูงกว่า 0.0010	ASTM D 2622
กากถ่าน, ร้อยละโดยน้ำหนัก (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น) (Carbon residue, on 10% distillation residue, wt.%)	-	ไม่สูงกว่า 0.30	ASTM D 4530
จำนวนซีเทน (Cetane number)	ไม่ต่ำกว่า 51	-	ASTM D 613
เถ้าซัลเฟต, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Sulfated ash, wt.%)	-	ไม่สูงกว่า 0.02	ASTM D 874
น้ำ, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Water, wt.%)	-	ไม่สูงกว่า 0.050	ASTM D 2709
สิ่งปนเปื้อนทั้งหมด, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Total contaminate, wt.%)	-	ไม่สูงกว่า 0.0024	ASTM D 5452

ตารางที่ 2.6 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลของประเทศไทย (ต่อ)

ข้อกำหนด	ข้อกำหนด ขั้นต่ำ	ข้อกำหนด ขั้นสูง	วิธีทดสอบ ¹
การกัดกร่อนแผ่นทองแดง (Copper strip corrosion)	-	ไม่สูงกว่า หมายเลข1	ASTM D 130
เสถียรภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ณ อุณหภูมิ 110 องศาเซลเซียส, ชั่วโมง (Oxidation stability at 110 °C, hours)	-	ไม่สูงกว่า 6	EN 14112
ค่าความเป็นกรด, มิลลิกรัมโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์/กรัม (Acid value, mg KOH/g)	-	ไม่สูงกว่า 0.50	ASTM D 664
ค่าไอโอดีน, กรัมไอโอดีน/100กรัม (Iodine value, g Iodine /100 g)	-	ไม่สูงกว่า 120	EN 14111
กรดไลโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Linolenic acid methyl ester, wt.%)	-	ไม่สูงกว่า 12	EN 14103
เมทานอล, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Methanol, wt.%)	-	ไม่สูงกว่า 0.20	EN 14110
โมโนกลีเซอไรด์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Monoglyceride, wt.%)	-	ไม่สูงกว่า 0.80	EN 14105
ไดกลีเซอไรด์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Diglyceride, wt.%)	-	ไม่สูงกว่า 0.20	EN 14105
ไตรกลีเซอไรด์, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Triglyceride, wt.%)	-	ไม่สูงกว่า 0.20	EN 14105
กลีเซอรินอิสระ, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Free glycerin, wt.%)	-	ไม่สูงกว่า 0.02	EN 14105
กลีเซอรินทั้งหมด, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Total glycerin, wt.%)	-	ไม่สูงกว่า 0.25	EN 14105
โลหะกลุ่ม 1 (โซเดียมและโพแทสเซียม), มิลลิกรัมกิโลกรัม (Group I metals (Na+K), mg/kg)	-	ไม่สูงกว่า 5.0	EN 14108 และ EN 14109
โลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม), มิลลิกรัมกิโลกรัม (Group II metals (Ca+Mg), mg/kg)	-	ไม่สูงกว่า5.0	prEN 14538
ฟอสฟอรัส, ร้อยละโดยน้ำหนัก (Phosphorus, wt.%)	-	ไม่สูงกว่า 0.0010	prEN 14538

ตารางที่ 2.6 มาตรฐานน้ำมันไบโอดีเซลของประเทศไทย (ต่อ)

ข้อกำหนด	ข้อกำหนด ขั้นต่ำ	ข้อกำหนด ขั้นสูง	วิธีทดสอบ ^ก
สารแต่งเติม (ถ้ามี) (Additive)	ให้เป็นไปตามที่ได้รับความเห็นชอบจากอธิบดี กรมธุรกิจพลังงาน		

^ก วิธีทดสอบใช้วิธีอื่นที่เทียบเท่าได้ แต่ในกรณีที่มีข้อโต้แย้งให้ใช้วิธีที่กำหนดในรายละเอียด
แนบท้ายนี้

ก) สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของน้ำมันไบโอดีเซลต่อเครื่องยนต์ [พิศมัย
และลลิตา, 2549]

ในกระบวนการผลิตไบโอดีเซลจะต้องมีการควบคุมสมบัติต่าง ๆ ของไบโอดีเซลให้
เป็นไปตามข้อกำหนดต่าง ๆ ที่ตั้งไว้เช่น ข้อกำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภท
เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ.2550 ของกรมธุรกิจพลังงานซึ่งกำหนดตามมาตรฐาน EN14214
ของสหภาพยุโรป ส่วนสหรัฐอเมริกาใช้ข้อกำหนดตามมาตรฐาน ASTM D 6751 ไม่ว่าข้อกำหนด
ของประเทศใดก็ตามจะพิจารณาถึงการนำไปใช้งานได้อย่างมีประสิทธิภาพ ไม่ก่อให้เกิดความ
เสียหายในการใช้งาน มีความปลอดภัย และไม่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ดังนั้นใน
ข้อกำหนดนั้นจึงแบ่งวิธีทดสอบออกเป็น 2 ประเภท คือ ประเภทแรกเป็นการทดสอบสมบัติทางเคมี
และกายภาพ เช่นการหาค่าความเป็นกรด ปริมาณกากคาร์บอน จุดวาบไฟ ความหนืด เป็นต้น
อีกประเภทเป็นการทดสอบในการทำงานเช่น การหาจำนวนซีเทน เป็นต้น น้ำมันไบโอดีเซลที่มี
สมบัติบางประการไม่เป็นไปตามมาตรฐานดังกล่าวอาจก่อให้เกิดผลเสียต่อเครื่องยนต์ดีเซลเมื่อใช้
งานในระยะยาว

1. ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ คือค่าที่แสดงถึงความบริสุทธิ์ของไบโอดีเซล หากมีปริมาณน้อย
กว่าที่กำหนด แสดงถึงมีปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์ หรือ ไตรกลีเซอไรด์อยู่ในไบโอดีเซล
ในปริมาณสูงกว่าที่กำหนด ส่งผลให้ความหนืดของไบโอดีเซลมีค่าสูง เป็นสาเหตุให้เกิดการอุดตัน
ในหัวฉีดหรือกระบอกสูบของเครื่องยนต์

2. ความหนาแน่น ณ อุณหภูมิ 15 องศาเซลเซียส เป็นค่าที่บ่งบอกถึงปริมาณของพลังงาน
เชื้อเพลิง เมื่อมีค่ามากก็จะให้พลังงานความร้อนมากขึ้นตามไปด้วย ความหนาแน่นของไบโอดีเซล
จากน้ำมันพืชแต่ละชนิดจะแตกต่างกัน นอกจากนี้ปริมาณเมทานอลที่ตกค้างในไบโอดีเซลยังเป็น
สาเหตุให้ความหนาแน่นมีค่าต่ำด้วย

3. ความหนืด ณ อุณหภูมิ 40 องศาเซลเซียส เป็นค่าที่เกี่ยวข้องกับการไหล การฉีดเป็นฝอยของหัวฉีดในห้องเผาไหม้ การฉีดเป็นฝอยขนาดเล็กจะทำให้การเผาไหม้สมบูรณ์ ความหนืดของไบโอดีเซลขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันพืชที่ใช้เป็นวัตถุดิบ

4. จุดวาบไฟ คืออุณหภูมิต่ำสุดเมื่อเปลวไฟผ่านเหนือไอของน้ำมัน แล้วทำให้น้ำมันติดไฟ ปริมาณเมทานอลที่หลงเหลืออยู่ในไบโอดีเซลเป็นสาเหตุให้จุดวาบไฟมีค่าต่ำกว่ามาตรฐานได้ จุดวาบไฟมีผลต่อการขนส่ง เคลื่อนย้าย และการจัดเก็บ ปริมาณเมทานอลที่ยังคงเหลืออยู่ในไบโอดีเซลในปริมาณมากกว่า 0.2 % ส่งผลให้จุดวาบไฟมีค่าต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส

5. ปริมาณกำมะถัน ไบโอดีเซลเป็นเชื้อเพลิงที่มีปริมาณกำมะถันต่ำ เนื่องจากน้ำมันมีองค์ประกอบของกำมะถันต่ำกว่า 15 ส่วนในล้านส่วน องค์ประกอบของกำมะถันในน้ำมันเมื่อถูกเผาไหม้จะเปลี่ยนเป็นแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ซึ่งถูกปล่อยออกมาพร้อมไอเสียของรถยนต์ และส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม

6. ปริมาณกากดำ (ร้อยละ 10 ของกากที่เหลือจากการกลั่น) เป็นค่าที่สัมพันธ์กับปริมาณกลีเซอไรด์ กรดไขมันอิสระ สบู่ ตัวเร่งปฏิกิริยา ที่ยังหลงเหลืออยู่ในไบโอดีเซล หากมีปริมาณกากดำสูงกว่าข้อกำหนด แสดงถึงการมีสารต่าง ๆ ที่กล่าวข้างต้นหลงเหลืออยู่ในไบโอดีเซล นอกจากนั้นยังแสดงถึงแนวโน้มของปริมาณกากดำที่เหลืออยู่หลังจากการเผาไหม้ในห้องเผาไหม้ กากดำมีผลต่อการอุดตันในหัวฉีดหรือที่ลูกสูบ ทำให้กำลังของเครื่องยนต์ลดลง เครื่องยนต์สกปรกและต้องเปลี่ยนถ่ายน้ำมันเครื่องบ่อยครั้ง

7. ปริมาณแฉะซัลเฟต เป็นค่าที่มีผลต่อการอุดตันในเครื่องยนต์ ซึ่งเกิดจากการเผาไหม้ของสารปนเปื้อนในไบโอดีเซล เนื่องจากการตกค้างของสบู่ และตัวเร่งปฏิกิริยา

8. ปริมาณน้ำ เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้หัวฉีดอุดตัน เนื่องจากเป็นตัวเร่งให้เกิดการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ในถังน้ำมัน นอกจากนี้ น้ำในน้ำมันทำให้การเผาไหม้ไม่ดี และยังเป็นสาเหตุให้เกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับเอสเทอร์ เกิดเป็นกรดไขมันอิสระ ซึ่งส่งผลให้เกิดการกัดกร่อนในเครื่องยนต์

9. ปริมาณสิ่งปนเปื้อนทั้งหมด มีผลเสียต่อเครื่องยนต์หลายด้าน เช่น สมบัติด้านความเสถียรของไบโอดีเซลระหว่างการเก็บรักษา ซึ่งส่วนใหญ่เป็นผลมาจากกระบวนการทรานส์-เอสเทอร์ฟิเคชันและปฏิกิริยาข้างเคียง เช่น ปฏิกิริยาการเกิดสบู่ของกรดไขมันอิสระและตัวเร่งปฏิกิริยาเบส, กรดไขมันอิสระ, สารประกอบไฮโดรคาร์บอน, แอลกอฮอล์อย่างแข็ง, สารประกอบแคโรทีน วิตามิน และอื่น ๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับสมบัติของวัตถุดิบน้ำมันพืชเริ่มต้น โดยทั่วไปสิ่งปนเปื้อนทั้งหมดจะถูกกำจัดออกจากไบโอดีเซลในขั้นตอนการล้างน้ำ

10. การกักกรองแผ่นทองแดง เป็นค่าที่แสดงถึงการกักกรองของน้ำมันต่อโลหะที่ใช้เป็นชิ้นส่วนในเครื่องยนต์ดีเซล เนื่องจากปริมาณกรด เช่น กรดไขมันอิสระ และสารประกอบซัลเฟอร์ในน้ำมัน ซึ่งค่าการกักกรองนี้มีผลต่อการทำงานของเครื่องยนต์

11. ค่าของกรด เป็นค่าที่แสดงความเป็นกรดในน้ำมันไบโอดีเซล เป็นผลมาจากปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืช และปริมาณกรดที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการผลิตไบโอดีเซล ซึ่งมีผลต่อการกักกรองในเครื่องยนต์ ทำให้อายุการใช้งานของปั๊มและไส้กรองน้ำมันลดลง

12. ปริมาณกรดไลโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์ เป็นค่าที่แสดงถึงพันธะคู่และความไม่อิ่มตัวของไบโอดีเซล ซึ่งมีแนวโน้มทำให้เกิดการพอลิเมอไรเซชันในเครื่องยนต์ ทำให้เกิดการอุดตัน และการเสื่อมสภาพของน้ำมันเครื่อง ซึ่งปริมาณกรดไลโนเลนิกเมทิลเอสเทอร์จะขึ้นอยู่กับชนิดของน้ำมันพืชที่เลือกมาใช้เป็นวัตถุดิบ

13. ค่าไอโอดีน เป็นค่าที่แสดงถึงปริมาณพันธะคู่ในน้ำมันที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตไบโอดีเซล ค่าไอโอดีนสูง แสดงถึงมีแนวโน้มที่จะเกิดออกซิเดชัน ได้มาก นอกจากนี้ค่าไอโอดีนยังมีความสัมพันธ์กับจุดเกิดหมอก ซึ่งแสดงถึงอุณหภูมิที่น้ำมันเริ่มเกิดไข หรือจับตัวเป็นก้อนแข็ง ไบโอดีเซลที่มีค่าไอโอดีนต่ำจะมีจุดเกิดหมอกสูง ซึ่งมีผลต่อการใช้งานสภาพอากาศเย็น

14. ปริมาณเมทานอล เป็นค่าที่เกี่ยวข้องจุดวาบไฟ เนื่องจากเมทานอลมีจุดวาบไฟต่ำ ถ้ามีเมทานอลปนอยู่ในไบโอดีเซล จะทำให้ไบโอดีเซลมีจุดวาบไฟต่ำลงด้วย ซึ่งมีผลต่อความปลอดภัยในการเก็บรักษา การขนส่งและการนำมาใช้ในเครื่องยนต์ และหากเมทานอลมีค่าความเข้มข้นมากกว่า 5% จะมีผลกระทบต่อค่าซีเทน และความหล่อลื่นของน้ำมัน

15. ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์ ไดกลีเซอไรด์และไตรกลีเซอไรด์ เป็นค่าที่แสดงถึงความสมบูรณ์ของปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล ปริมาณโมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ที่เหลือจากการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ไม่สมบูรณ์ ส่งผลให้เกิดการอุดตันบริเวณหัวฉีด ระบายกลับและวาล์วภายในเครื่องยนต์

16. ปริมาณกลีเซอรินอิสระ คือปริมาณกลีเซอรินที่ยังเหลืออยู่ในไบโอดีเซล เนื่องมาจากการแยกกลีเซอรินไม่สมบูรณ์ ทำให้มีปัญหาการแยกชั้นของกลีเซอรินในการจัดเก็บไบโอดีเซล รวมถึงการสะสมที่บริเวณด้านล่างของถังน้ำมัน กลีเซอรินมีผลต่อการอุดตัน ที่หัวฉีดและระบบลำเลียงน้ำมัน

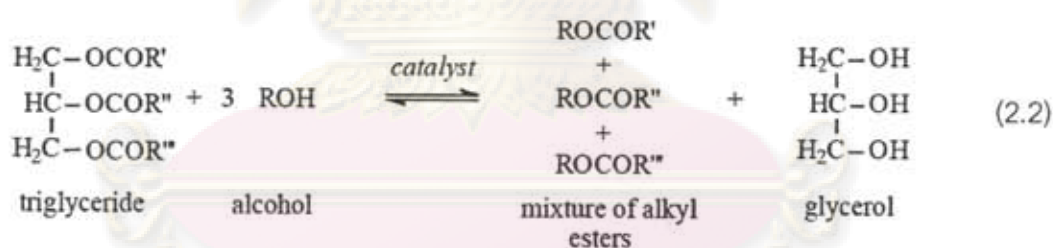
17. ปริมาณกลีเซอรินทั้งหมด คือปริมาณของกลีเซอรินอิสระ และปริมาณกลีเซอรินในโมเลกุลของ โมโนกลีเซอไรด์, ไดกลีเซอไรด์ และไตรกลีเซอไรด์ ที่เจือปนในองค์ประกอบไบโอดีเซล ซึ่งเป็นผลจากการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันไม่สมบูรณ์ มีผลก่อให้เกิดการอุดตันที่บริเวณหัวฉีดและไส้กรอง และปัญหาการใช้งานในสภาพอากาศเย็น

18. ปริมาณโลหะกลุ่ม 1 (โซเดียมและโพแทสเซียม) และโลหะกลุ่ม 2 (แคลเซียมและแมกนีเซียม) เป็นค่าที่ได้จากการวัดปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาเบส สบู่และโลหะหนักจากน้ำที่ใช้ในขั้นตอนการล้างไบโอดีเซลที่หลงเหลือในผลิตภัณฑ์ไบโอดีเซล นอกจากนี้แคลเซียมยังมีสมบัติเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดีสำหรับกระบวนการพอลิเมอไรเซชันของเอสเทอร์อีกด้วย

19. ปริมาณฟอสฟอรัส โดยปกติแล้วฟอสฟอรัสเป็นสารปนเปื้อนอยู่ในวัตถุดิบน้ำมันพืชตั้งแต่เริ่มต้น หากไม่ทำการกำจัดออกจากกระบวนการผลิตไบโอดีเซล จะทำให้ไบโอดีเซลที่ผลิตได้มีฟอสฟอรัสปนอยู่ด้วย และหากมีปริมาณเกินกว่าที่กำหนด จะทำให้เกิดความเสียหายกับอุปกรณ์คะตะไลติกส์คอนเวอร์เตอร์ (catalytic converter) ซึ่งเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในการควบคุมการปล่อยมลพิษ จากการที่มาตรฐานของการปล่อยมลพิษเป็นกฎข้อบังคับมากขึ้น อุปกรณ์คะตะไลติกส์คอนเวอร์เตอร์ จึงเป็นอุปกรณ์ที่ใช้ในเครื่องยนต์ดีเซล

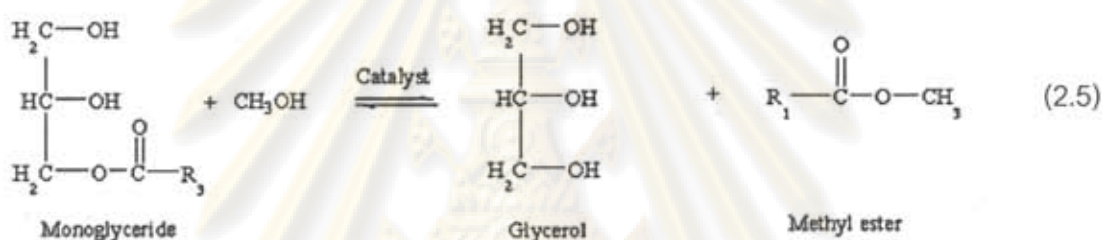
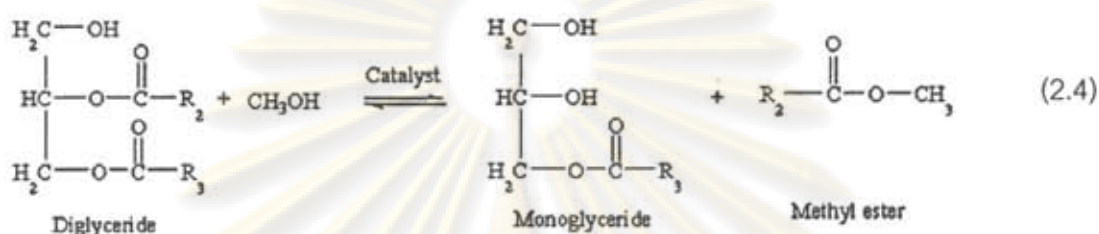
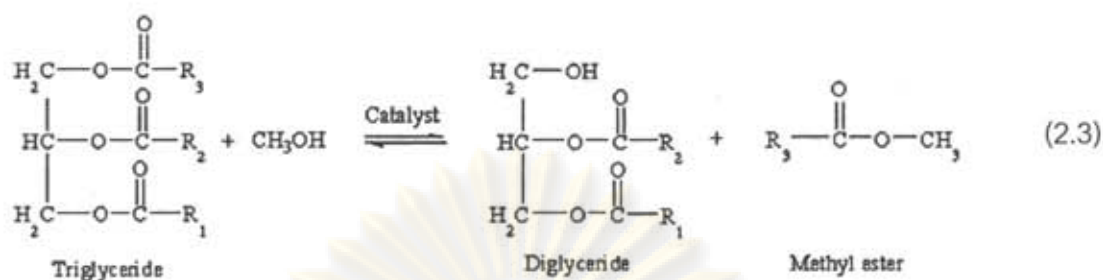
2.4 **ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน (Transesterification)** [Fangrui และ Hanna, 1999; Ail และ Hanna, 1994; Demitrbas, 2003]

ทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน เป็นปฏิกิริยาระหว่างน้ำมันพืชหรือไขมันสัตว์กับแอลกอฮอล์เพื่อเปลี่ยนโครงสร้างของน้ำมันจากไตรกลีเซอไรด์ให้เป็นสารประกอบโมโนแอลคิลเอสเทอร์หรือไบโอดีเซลและดักลิเซอร์ออลเป็นผลิตภัณฑ์ข้างเคียง โดยปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.2



จากปฏิกิริยาพบว่า 1 โมลของไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาพอดีกับ 3 โมลของแอลกอฮอล์ แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากปฏิกิริยานี้เป็นปฏิกิริยาผันกลับได้ ในทางปฏิบัติจึงต้องใช้ปริมาณแอลกอฮอล์ให้มากเกินพอ เพื่อให้สมดุลเลื่อนไปทางขวาทำให้ได้ร้อยละของผลผลิตสูง

ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอน ดังแสดงในสมการที่ 2.3 2.4 และ 2.5 โดยขั้นตอนแรก ไตรกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยากับเมทานอล เกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์กับไดกลีเซอไรด์ ซึ่งขั้นตอนนี้เป็นขั้นตอนที่เกิดช้าที่สุด จึงเป็นขั้นตอนควบคุมอัตราการเกิดปฏิกิริยา จากนั้นไดกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาต่อกับเมทานอลเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์กับโมโนกลีเซอไรด์ ขั้นตอนสุดท้ายโมโนกลีเซอไรด์ทำปฏิกิริยาต่อกับเมทานอลเกิดเป็นเมทิลเอสเทอร์กับกลีเซอร์ออล



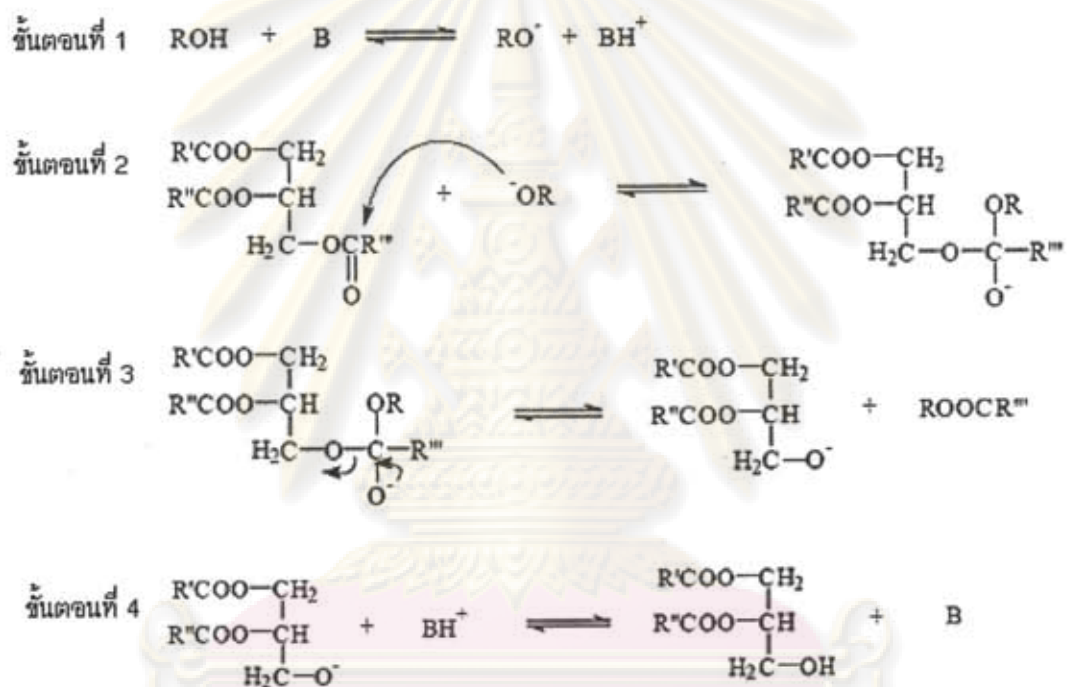
แอลกอฮอล์ที่ใช้ในการผลิตไบโอดีเซลเป็นแอลกอฮอล์โมเลกุลขนาดเล็ก เช่น เมทานอล เอทานอล โพรพานอล และบิวทานอล แต่ที่นิยมใช้คือเมทานอล เนื่องจากขนาดโมเลกุลที่เล็กที่สุด จึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ได้ง่าย ปฏิกิริยาจึงเกิดได้เร็ว และมีราคาถูก ปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันเกิดได้ที่ความดันบรรยากาศ ตั้งแต่อุณหภูมิห้องถึงจุดเดือดของแอลกอฮอล์ ในภาวะที่มีตัวเร่งปฏิกิริยา โดยตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้มีทั้งที่เป็นกรด เบสและเอนไซม์ แต่กระบวนการผลิตไบโอดีเซลโดยทั่วไปมักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสมากกว่าชนิดกรด เนื่องจากสามารถเร่งปฏิกิริยาได้เร็วกว่าและไม่ก่อให้เกิดปัญหาการกัดกร่อนภายในเครื่องปฏิกรณ์ ส่วนการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทเอนไซม์ แม้ผลิตภัณฑ์แอลคิลเอสเทอร์ที่ได้จะมีความบริสุทธิ์สูงแต่ต้องใช้เวลาในการเร่งปฏิกิริยานานกว่าการใช้กรดและเบสมาก

2.5 การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

2.5.1 การเร่งปฏิกิริยาด้วยเบส [Schuchardt และคณะ, 1998]

การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันที่ใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจะเร็วกว่าการใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบส ได้แก่ โซเดียมไฮดรอกไซด์ โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และ โซเดียมเมทอกไซด์ โซเดียมไฮดรอกไซด์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสที่ได้รับความนิยม

นิยมมากที่สุด เนื่องจากมีราคาถูก และกลีเซอรอลที่ได้เป็นที่ต้องการของโรงงานกลีเซอรอลมากกว่าด้วย กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดเบสเริ่มจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างตัวเร่งปฏิกิริยาเบสกับแอลกอฮอล์ได้แอลคอกไซด์ (ขั้นตอนที่ 1) ต่อมาแอลคอกไซด์จะทำหน้าที่เป็นนิวคลีโอไฟล์เข้าชนที่หมู่คาร์บอนิลของไตรกลีเซอไรด์เกิดเป็น tetrahedral intermediate ขั้นตอนนี้เกิดได้ช้าที่สุด (ขั้นตอนที่ 2) จากนั้น tetrahedral intermediate จะจัดอิเล็กตรอนเป็นโครงสร้างใหม่ทำให้ได้แอลคิลเอสเทอร์และไตรกลีเซอไรด์แอนไอออน (ขั้นตอนที่ 3) ขั้นตอนที่สุดท้ายไตรกลีเซอไรด์แอนไอออนจะดึงโปรตอนจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้เป็นไตรกลีเซอไรด์ (ขั้นตอนที่ 4) ดังแสดงในรูปที่ 2.3



เมื่อ B คือ ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส

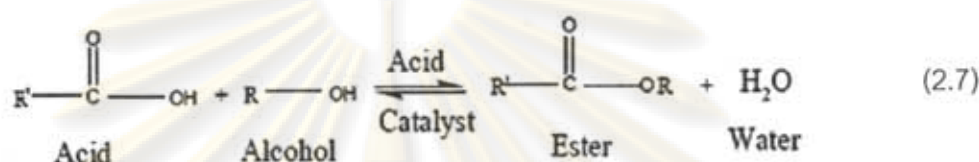
R', R'', R''' คือ สายโซ่ไฮโดรคาร์บอนของกรดไขมันอิสระ

R คือ หมู่แอลคิลของแอลกอฮอล์

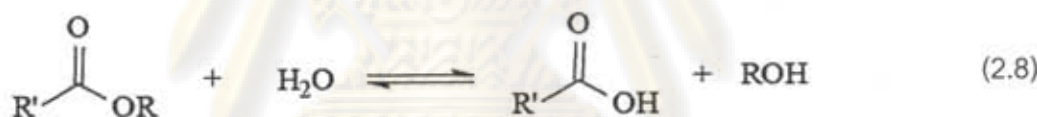
รูปที่ 2.2 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

ข้อจำกัดของการเร่งปฏิกิริยาด้วยเบสคือ น้ำมันพืชที่ใช้ต้องมีปริมาณกรดไขมันอิสระ (free fatty acid) น้อยกว่าร้อยละ 1 เนื่องจากตัวเร่งปฏิกิริยาเบสจะทำปฏิกิริยาแซพอนิฟิเคชัน (saponification) กับกรดไขมันอิสระ เกิดเป็นสบู่ขึ้น ปฏิกิริยาแสดงดังสมการที่ 2.6 ซึ่งสบู่มีสมบัติเป็นอิมัลซิไฟเออร์ (emulsifier) ทำให้ผลิตภัณฑ์เมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอลแยกออกจากกันยาก ต้องใช้น้ำล้างปริมาณมากและทำให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์ต่ำลงด้วย ดังนั้นใน

กระบวนการที่ใช้วัตถุดิบที่มีปริมาณกรดไขมันอิสระสูง เช่น น้ำมันพืชใช้แล้ว ไขมันสัตว์ จำเป็นต้องมีขั้นตอนการกำจัดกรดไขมันอิสระก่อน โดยการทำปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันของกรดไขมันอิสระกับแอลกอฮอล์ ในภาวะที่มีกรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้ผลิตภัณฑ์เป็นเอสเทอร์และน้ำ ปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันแสดงดังสมการที่ 2.7

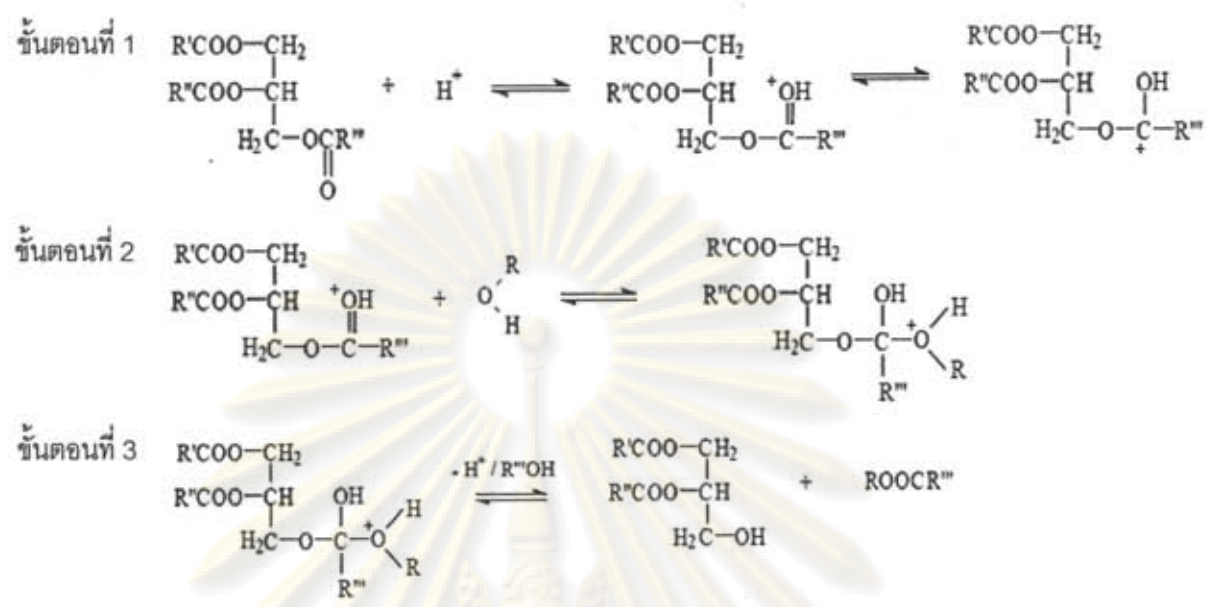


นอกจากนี้ปริมาณน้ำในน้ำมันพืชก็เป็นสิ่งสำคัญที่ทำให้การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันถดถอยลง เนื่องจากน้ำจะทำปฏิกิริยากับเอสเทอร์เกิดเป็นกรดไขมันอิสระแสดงในสมการที่ 2.8 ซึ่งกรดไขมันอิสระก็จะทำให้เกิดสบู่ดังที่กล่าวมาข้างต้น



2.5.2 การเร่งปฏิกิริยากด้วยกรด [Schuchardt และคณะ, 1998]

การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยากรดในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ปฏิกิริยาจะเกิดช้ากว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาเบส ต้องใช้อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส และเวลามากกว่า 3 ชั่วโมงจึงจะเกิดปฏิกิริยาอย่างสมบูรณ์ อย่างไรก็ตามการเร่งปฏิกิริยากด้วยกรดใช้ได้กับน้ำมันตั้งต้นที่มีองค์ประกอบของกรดไขมันอิสระหรือน้ำในปริมาณมาก ตัวเร่งปฏิกิริยากรดที่นิยมใช้ได้แก่กรดซัลฟิวริก กรดฟอสฟอริก และ กรดไฮโดรคลอริก เป็นต้น กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังรูปที่ 2.6 ขั้นตอนที่ 1 หมู่คาร์บอนิลของเอสเทอร์จะถูกโปรโตเนตเกิดเป็นคาร์โบแคทไอออน ขั้นตอนที่ 2 แอลกอฮอล์จะเข้ามาทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งคาร์โบแคทไอออนได้เป็น tetrahedral intermediate และขั้นตอนที่ 3 จะเกิดการจัดเรียงโครงสร้างใหม่เป็นเมทิลเอสเทอร์และไดกลีเซอไรด์



รูปที่ 2.3 กลไกการเกิดปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันโดยใช้กรดเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

2.5.3 การใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา [Fukuda และคณะ, 2001; Schuchardt และคณะ, 1998]

เอนไซม์ที่ใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันคือเอนไซม์ไลเปส ซึ่งมีหลายชนิดตามสายพันธุ์ของจุลินทรีย์ที่ทำการสกัด โดยเอนไซม์ไลเปสแต่ละชนิดจะมีสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาได้ต่างกัน กล่าวคือ เอนไซม์ไลเปสชนิด extracellular lipase จะไม่เหมาะสมกับการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันระหว่างไตรกลีเซอไรด์กับเมทานอล (methanolysis) เนื่องจากเมทานอลจะทำให้โปรตีนในเอนไซม์เสื่อมสภาพ แต่หากใช้แอลกอฮอล์ที่มีจำนวนคาร์บอนยาวขึ้น เช่น เอทานอล หรือ บิวทานอล จะทำให้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์เพิ่มขึ้นจากร้อยละ 15.0 เป็น 72.0 และ 86.8 ตามลำดับ เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 48 ชั่วโมง ส่วนเอนไซม์ไลเปสชนิด intracellular lipase ต้องผ่านกระบวนการทำให้เอนไซม์บริสุทธิ์ก่อน ซึ่งเป็นกระบวนการที่ยากทำให้เอนไซม์ชนิดนี้มีราคาแพง นอกจากนี้ยังไม่สามารถใช้เอนไซม์ชนิดนี้เร่งปฏิกิริยาได้โดยตรง ต้องผ่านกระบวนการตรึงเอนไซม์บนตัวรองรับ (immobilization) ก่อน แต่ข้อดีของเอนไซม์ชนิดนี้คือ ให้อัตราผลผลิตเอสเทอร์สูงถึงร้อยละ 90 แม้จะมีน้ำในน้ำมันตั้งต้นสูงถึงร้อยละ 20 เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 70 ชั่วโมง โดยข้อดี-ข้อเสียของการเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ไลเปสเปรียบเทียบกับ กรด และ เบส แสดงดังตารางที่ 2.7

ตารางที่ 2.7 การเปรียบเทียบข้อดี-ข้อเสียของการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันด้วยตัวเร่งปฏิกิริยา กรด เบส และ เอนไซม์ไลเปส [Fukuda และคณะ, 2001; Lotero และคณะ 2005]

ปัจจัย	การเร่งปฏิกิริยา ด้วยเบส	การเร่งปฏิกิริยา ด้วยกรด	การเร่งปฏิกิริยา ด้วยเอนไซม์ ไลเปส
อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (°C)	60-70	100-200	30-40
เวลาในการทำปฏิกิริยา (ชั่วโมง)	0.5-3	4-10	48-72
กรดไขมันอิสระในน้ำมันตั้งต้น	สูง	แอลคิลเอสเทอร์	แอลคิลเอสเทอร์
น้ำในสารตั้งต้น	เป็นสิ่งเจือปน	เป็นสิ่งเจือปน	ไม่เป็นสิ่งเจือปน
ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์	90-99	80-90	80-90
การแยกกลีเซอรอลออกจาก ผลิตภัณฑ์	ยาก	ยาก	ง่าย
การทำให้เมทิลเอสเทอร์บริสุทธิ์	ล้างหลาย ๆ ครั้ง	ล้างหลาย ๆ ครั้ง	ไม่ต้องล้าง
ราคาของตัวเร่งปฏิกิริยา	ถูก	ถูก	แพง

จากตารางพบว่าการใช้เอนไซม์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามีสมบัติเด่นกว่า กรด และ เบส หลายประการ เช่น อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาต่ำกว่า ไม่มีสนุ่เกิดขึ้นแม้ น้ำมันตั้งต้นจะมีน้ำและกรดไขมันอิสระมาก เนื่องจากเอนไซม์ไลเปสสามารถเร่งปฏิกิริยาเอสเทอร์ฟิเคชันได้ และยังช่วยลดปริมาณน้ำเสียได้ เนื่องจากไม่ต้องล้างผลิตภัณฑ์ แต่อย่างไรก็ตามเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยานานกว่าการเร่งปฏิกิริยาด้วยกรดและเบสมาก นอกจากนี้แอลกอฮอล์ยังทำให้เอนไซม์เสื่อมสภาพได้ จึงต้องมีการฟื้นฟูสภาพเมื่อใช้เป็นเวลานานและมีราคาแพง ทำให้กระบวนการเร่งปฏิกิริยาด้วยเอนไซม์ยังไม่เป็นที่แพร่หลายในปัจจุบัน

2.6 การผลิตไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา วิธีพันธุ์

กระบวนการผลิตไบโอดีเซลของโรงงานในปัจจุบันนิยมใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ ซึ่งจะกลายเป็นวัฏภาคเดียวกับน้ำมันตั้งต้น เมทานอล ผลิตภัณฑ์แอลคิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล ซึ่งมีข้อดีคือมีความสามารถในการเลือกทำปฏิกิริยาสูง ว่องไวต่อปฏิกิริยา และสามารถเลือกให้เร่งปฏิกิริยาที่ต้องการได้ง่ายกว่า อีกทั้งภาวะการทดลองที่ไม่รุนแรง แต่ข้อเสียคือการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกจากกันทำได้ยาก ต้องใช้น้ำล้างปริมาณมากใน

ขั้นตอนการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออก เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ที่มีความบริสุทธิ์ และมีสมบัติตรงกับค่าที่กำหนดไว้ตามมาตรฐาน จึงก่อให้เกิดน้ำเสียปริมาณมาก รวมทั้งตัวเร่งปฏิกิริยาประเภทนี้ยังมีอายุการใช้งานสั้น และการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ก็ทำได้ยาก ดังนั้นตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่อยู่ในสถานะแตกต่างจากสารที่ทำปฏิกิริยาจึงถูกวิจัยและพัฒนาขึ้น เนื่องจากมีข้อดีคือ สามารถแยกสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ออกจากตัวเร่งปฏิกิริยาได้ง่าย ใช้ได้ในภาวะที่มีอุณหภูมิ และ/หรือ ความดันสูงได้ ตัวเร่งปฏิกิริยามีอายุการใช้งานที่ยาวนาน โดยตารางที่ 2.8 เป็นการเปรียบเทียบสมบัติ และปัจจัยต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์

ตารางที่ 2.8 การเปรียบเทียบปัจจัยในการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์และวิวิธพันธุ์ [จตุพร และ นุรักษ์, 2547]

ปัจจัย	การเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์	การเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์
กัมมันตภาพเมื่อเทียบปริมาณโลหะที่เท่ากัน	สูง	แปรค่าได้
สัดส่วนการเลือกทำปฏิกิริยา	สูง	แปรค่าได้
ภาวะของปฏิกิริยา	ไม่รุนแรง	รุนแรง
อายุการใช้งานของตัวเร่งปฏิกิริยา	แปรค่าได้	นาน
ความไวของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อการเป็นพิษ	ต่ำ	สูง
ปัญหาจากการแพร่	ไม่มี	อาจมีผล
การนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้	ทำไม่ได้	ทำได้
การปรับสมบัติเชิงโมเลกุลของตัวเร่งปฏิกิริยาโดยการเปลี่ยนอะตอมที่เป็นองค์ประกอบ	ทำไม่ได้	อาจทำได้

จากตารางพบว่าการใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์จะมีปัญหาจากการแพร่ของโมเลกุลของสารตั้งต้นคือไตรกลีเซอไรด์ มายังพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา จึงทำให้มีความว่องไวน้อยกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธุ์ ดังนั้นจำเป็นต้องใช้อุณหภูมิและอัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลสูงขึ้น เพื่อให้ได้ร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์สูงตามต้องการ แต่ข้อดีที่เป็นจุดเด่นของตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์คือ สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้หลายครั้ง จึงน่าจะช่วยลดต้นทุนค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซลได้

2.7 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [สมชัย, 2546]

ขั้นตอนก่อนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือการสำรวจรวบรวมข้อมูลต่าง ๆ จากวารสารวิชาการ เตรียมสารเคมีและอุปกรณ์ ขั้นตอนต่อไปคือการเลือกชนิดของตัวรองรับและสังเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถทำได้หลายวิธีด้วยกัน คือ วิธีอิมเพกเนชัน (impregnation) วิธีตกตะกอนร่วม (co-precipitation) วิธีคลุกเคล้า (kneading) วิธีแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) และวิธีหลอมเหลว (melting) เป็นต้น หลังจากเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเรียบร้อยแล้ว อาจจำเป็นที่จะต้องทำการล้างซึ่งโดยปกติแล้วจะใช้น้ำ เพื่อกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออก จากนั้นทำการอบเพื่อไล่ตัวทำละลายต่างๆ ที่อุณหภูมิ 80-300 องศาเซลเซียส ขั้นตอนสุดท้ายคือการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาภายใต้ภาวะออกซิโดซ์หรือรีดิวซ์ หรืออาจจะมีไอน้ำพร้อมทั้งกำจัดส่วนประกอบที่ไม่ต้องการออกไป ถ้าการเผาถูกดำเนินการภายใต้ภาวะที่มีอากาศ เกลือของโลหะหรือเกลือไฮดรอกไซด์ของโลหะจะเปลี่ยนไปเป็นโลหะออกไซด์ และถ้าโลหะออกไซด์นั้นถูกรีดิวซ์อย่างต่อเนื่องที่อุณหภูมิสูงก็จะทำให้เกิดเป็นโลหะขึ้น

2.7.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ด้วยวิธีต่าง ๆ

ก) วิธีอิมเพกเนชัน (impregnation)

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดที่มีตัวรองรับวิธีหนึ่ง ซึ่งเป็นที่นิยมใช้กันมากที่สุด วิธี impregnation เป็นวิธีการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์หลักที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาหรือการทำให้ตัวรองรับชุ่มด้วยสารละลายนั้น ซึ่งสามารถแบ่งออกได้ 5 วิธี คือ

- วิธีดูดซับ (adsorption)

ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีนี้ ก่อนการเตรียมจะต้องตรวจสอบดูว่าตัวรองรับที่เลือกใช้สามารถดูดซับสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ไอออนของโลหะ ได้มากน้อยเพียงใด หลังจากนั้นจึงทำการดูดซับภายใต้ภาวะที่จะทำให้ปริมาณการดูดซับต่ำกว่าการดูดซับอิ่มตัว เพื่อให้มั่นใจว่าปริมาณของสารทั้งหมดถูกดูดซับจนหมด แต่ถ้าวการดูดซับถูกกระทำขึ้นโดยการแช่ตัวรองรับในสารละลายที่มีส่วนประกอบกัมมันต์ที่ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากเกินกว่าปริมาณการดูดซับที่อิ่มตัว และตามด้วยการกรองเอาส่วนที่เกินออกแล้ว เราจะเรียกวิธีนี้ว่าการดูดซับที่ภาวะสมดุล (equilibrium adsorption)

- **วิธีการอุดซึม (pore filling)**

การเตรียมโดยวิธีนี้ ผู้เตรียมจะต้องวัดหาปริมาตรของรูพรุนภายในตัวรองรับก่อน หลังจากนั้นก็จะเติมสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาในปริมาตรเท่ากับปริมาตรของรูพรุน ซึ่งตัวรองรับก็จะดูดเอาสารละลายเหล่านั้นเข้าไปในรูพรุน

- **วิธีทำให้เปียกชุ่ม (incipient wetness)**

วิธีนี้เป็นวิธีการทำให้ตัวรองรับเปียกชุ่มไปพร้อม ๆ กับการวัดปริมาตรของรูพรุนของตัวรองรับนั้นกรรมวิธี คือ กวนตัวรองรับไปพร้อม ๆ กับหยดสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยบิวเรตลงบนพื้นผิวของตัวรองรับ จนกระทั่งตัวรองรับนั้นเปียกอย่างทั่วถึง แต่ไม่เหลือมากเกินไป ปริมาณการฉาบสามารถปรับเปลี่ยนได้โดยการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของสารละลาย

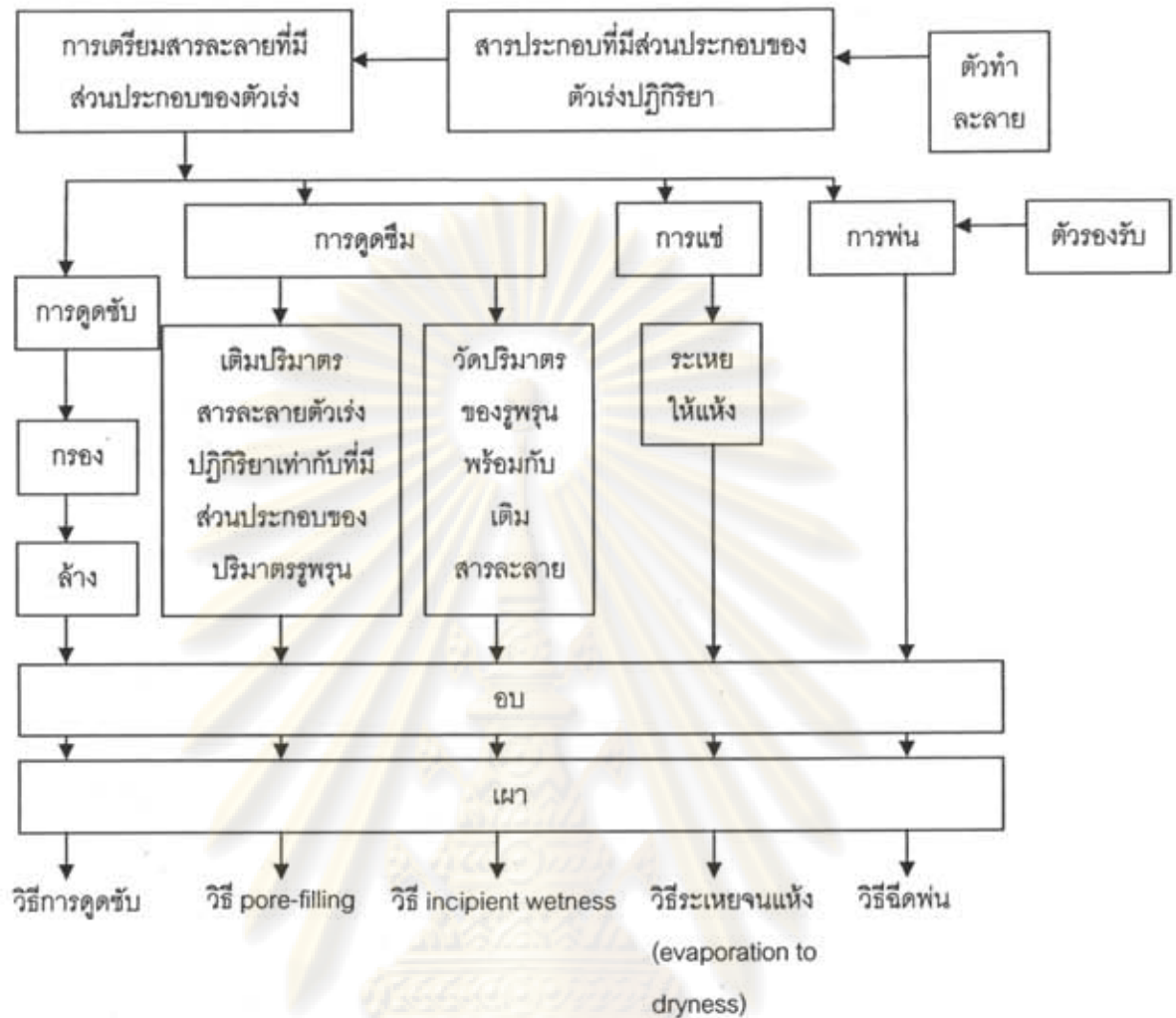
- **วิธีการระเหยจนแห้ง (evaporation to dryness)**

วิธีนี้เป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา โดยการแช่ตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาและนำขึ้นวางบนอ่างน้ำร้อน ทำการกวนไปพร้อมกับให้ความร้อนกับตัวทำละลาย (เช่น น้ำ) จะถูกระเหยจนกระทั่งส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้นแห้งติดอยู่บนตัวรองรับ วิธีนี้เหมาะสำหรับใช้ในกรณีที่ต้องการให้ปริมาณการฉาบมีจำนวนมาก ๆ แต่ข้อเสียของวิธีนี้คือ ยากที่จะทำให้การกระจายตัวส่วนประกอบเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ

- **วิธีพ่น (spray)**

วิธีการนี้จะทำโดยการใส่ตัวรองรับเข้าไปในเครื่องระเหย และการทำกวนไปพร้อม ๆ กับระบายแก๊สออกจากเครื่องระเหยนั้น หลังจากนั้นทำการพ่นสารละลายที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาลงบนตัวรองรับไปพร้อมกับอบให้แห้ง

จะเห็นได้ว่าวิธีอิมเพกเนชันเป็นวิธีการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ค่อนข้างง่ายและสามารถควบคุมปริมาณการฉาบของสารได้ ข้อควรระวัง นอกจากวิธีการดูดซับแล้ว จะไม่มีกระบวนการล้าง ดังนั้นถ้ามีส่วนประกอบที่ไม่ต้องการปะปนอยู่แล้วส่วนประกอบนี้ไม่สามารถถูกกำจัดออกได้ และเมื่อทำการอบหรือเผา ก็จะทำให้เกิดเป็นสิ่งปนเปื้อนหลงเหลืออยู่ในตัวเร่งปฏิกิริยา และความแข็งแรงของแรงดึงดูดระหว่างตัวรองรับและสารที่มีส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยานั้น จะมีผลกระทบอย่างมากต่อลักษณะการกระจายของส่วนประกอบ



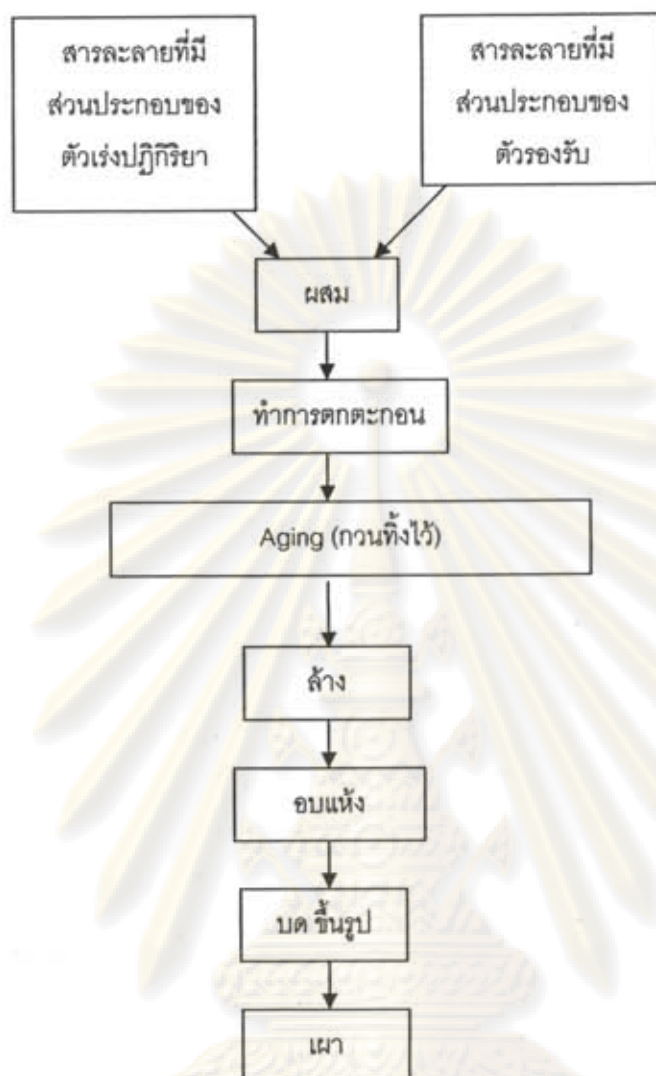
รูปที่ 2.4 แผนภาพของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีอิมเพกเนชัน

ข) วิธีการตกตะกอน

แบ่งได้เป็น 2 วิธี คือ

- วิธีการตกตะกอนร่วม

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาโดยวิธีการตกตะกอนร่วมนั้นสามารถทำได้โดยการนำเอาสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 1 ชนิดและสารละลายที่มี 1 ชนิด และสารละลายที่มีส่วนประกอบของสารที่จะใช้เป็นตัวรองรับผสมเข้าด้วยกันหลังจากนั้นทำการเติมสารก่อตะกอน (precipitant) ลงไป ในบางครั้งการตกตะกอนร่วมอาจจะมีเพียงส่วนประกอบของสารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากกว่า 2 ชนิดเท่านั้น โดยไม่มีส่วนประกอบของตัวรองรับก็ได้ หลังจากที่ได้ตะกอนแล้วก็จะทำการล้าง อบ ขึ้นรูป และเผาต่อไป แสดงดังรูป 2.5



รูปที่ 2.5 แผนภาพของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยวิธีตกตะกอนร่วม

- วิธีตกตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ

วิธีการนี้สามารถทำได้ คือ เติมตัวรองรับลงในสารละลายที่มีส่วนประกอบของ ตัวเร่งปฏิกิริยา หลังจากนั้นทำการกวนไปพร้อมๆ กับเติมสารก่อตะกอน ส่วนประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยาจะก่อตะกอนและพอกพูนบนตัวรองรับ ต่อจากนั้น จะทำการล้างสารก่อตะกอนที่มากเกินไปหรือแอนไอออนออกด้วยน้ำ พร้อมทั้งทำการอบและเผาต่อไป ตัวรองรับที่ใช้อาจจะมีลักษณะเป็นเม็ด ผง hydrogel หรือ hydrosol

ค) วิธีการคลุกเคล้า (kneading)

เริ่มด้วยการเตรียมตกตะกอนของส่วนประกอบที่จะใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาซึ่ง อาจจะมีมากกว่า 1 ชนิดก่อน หลังจากนั้นจึงเติมตัวรองรับที่มีลักษณะเป็นผงหรือ hydrogel หรือ

hydrosol ผสมลงไปกับตะกอนดังกล่าวที่ได้เตรียมขึ้น นอกจากนี้ยังอาจจะมีการเติมสารยึดเหนี่ยว เช่น น้ำ ผสมลงไปด้วย หลังจากนั้นจะทำการคลุกเคล้าด้วยเครื่อง ball mill วิธีนี้จะทำให้ได้ส่วนผสมที่ค่อนข้างมีความสม่ำเสมอดี

ง) วิธีการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange)

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

2.7.2 การขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ [วิทยา, 2547]

นอกจากการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาตามวิธีต่าง ๆ ที่ได้กล่าวมาแล้วนั้น อาจต้องนำตัวเร่งปฏิกิริยามาทำการขึ้นรูปเพื่อให้ได้รูปร่างที่เหมาะสมกับการใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ชนิดต่าง ๆ ในการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาโดยทั่วไปมักมีการเติมตัวประสานเข้าไปเพื่อให้เม็ดของตัวเร่งปฏิกิริยาคงตัวและไม่แตกหักง่ายเมื่อนำไปใช้การทำปฏิกิริยาจริง ตัวประสานที่นิยมใช้ ได้แก่ ซิลิกา อะลูมินา และดินเหนียว (clay) ในเชิงพาณิชย์การอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาจะใช้อุปกรณ์ขึ้นรูปสำเร็จรูป เช่น เครื่องอัด (extruder) ซึ่งเป็นเครื่องมือขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีลักษณะเป็นเส้นยาว เครื่องทำเม็ด (sphertizer) ซึ่งจะขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาให้มีลักษณะเป็นเม็ดกลม เป็นต้น ซึ่งรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์มีหลายแบบ โดยมีความเหมาะสมกับการนำไปใช้ในเครื่องปฏิกรณ์ต่างชนิด ดังนี้

1 เม็ด (pellets) เกิดจากการกดอัดตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยความดันสูง โดยทั่วไปจะมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 2-10 มิลลิเมตร เหมาะสำหรับการใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง (fixed bed reactor) และแบบท่อ (turbular)

2. วงแหวน (rings) มีลักษณะคล้ายเม็ด แต่มีช่องตรงกลาง เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการแพร่ของสารเหมาะสำหรับการใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง

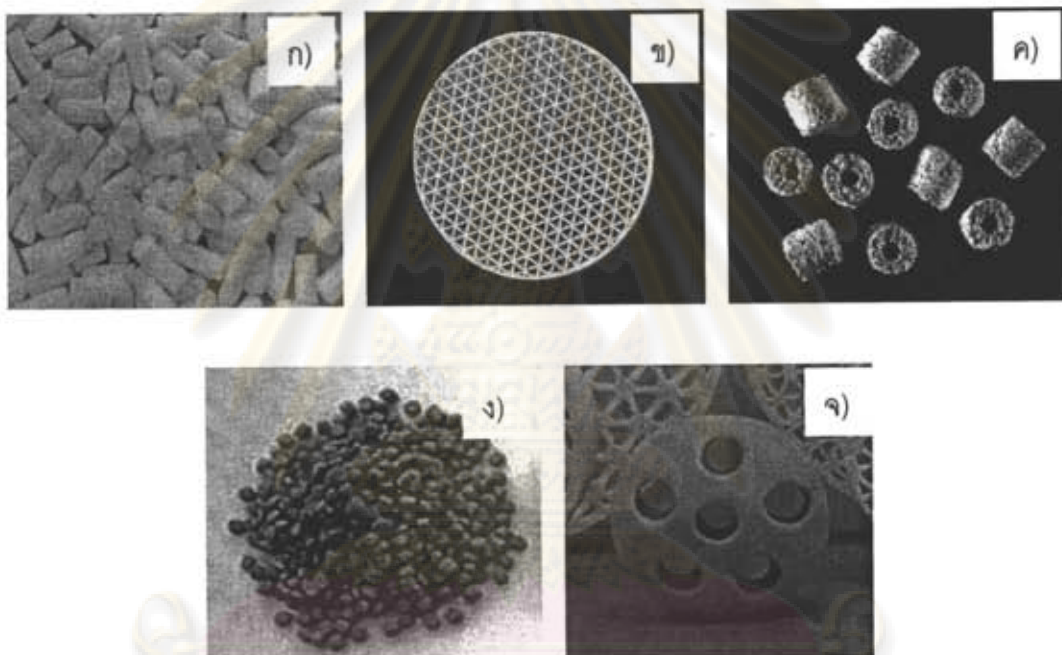
3. เส้น (extruder) เกิดจากการบีบตัวของตัวเร่งปฏิกิริยาในขณะที่ยังไม่แข็งตัวให้ผ่านรูของแม่แบบ เพื่อให้เกิดเป็นเส้น เหมาะสำหรับการใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งและแบบท่อ

4. เม็ดกลม (sphere) เตรียมโดยการปล่อยหยดของเหลวเกาะตัวกันเป็นก้อนกลม หรือจากเครื่องทำเม็ด เหมาะสำหรับการใช้ในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่งหรือแบบเบตเคลื่อนที่ (moving bed)

5. เม็ดเล็ก ๆ (granules) เตรียมโดยการหลอมและอัดเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอนุภาคเล็ก ๆ ใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อ

6. เกล็ด (flake) เตรียมจากการจับผงตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแว็กซ์ ใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบของเหลว (liquid phase reactors)

ตัวอย่างรูปร่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้ในอุตสาหกรรมแสดงในรูปที่ 2.6



รูปที่ 2.6 รูปร่างแบบต่าง ๆ ของตัวเร่งปฏิกิริยาวิวทันทันท์ (ก) แบบเม็ดยาว

(ข) แบบโมนอลิธ (monolith) (ค) แบบวงแหวน (ง) แบบเม็ด (จ) แบบเม็ดมีช่องตรงกลางหลายช่อง

2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวทันทันท์สำหรับทรานส์เอสเทอริฟิเคชัน

การผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมโดยส่วนใหญ่มักใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ชนิดเบส เนื่องจากสามารถเร่งปฏิกิริยาได้รวดเร็ว และไม่ต้องใช้ภาวะในการทำปฏิกิริยาที่รุนแรง แต่ต้องใช้น้ำปริมาณมากเพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น ดังนั้นเพื่อเป็นการลดขั้นตอนการล้าง ลดการปนเปื้อนของผลิตภัณฑ์ และลดค่าใช้จ่ายในการผลิต การใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวทันทันท์จึงถูกพัฒนาขึ้น โดยผู้ทำการวิจัยจะขอยกตัวอย่างงานวิจัยที่เตรียมไบโอดีเซลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวทันทันท์ ดังนี้

ในปี 2004 Kim และคณะ ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองโดยใช้ $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าให้ร้อยละผลได้ของไบโอดีเซลสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลา 2 ชั่วโมง และให้อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 9 ต่อ 1 จะสามารถให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 90 จากนั้น Baba และคณะ (2005) ได้ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของไตรโอเลอินกับเมทานอลโดยใช้เกลือโลหะแอลคาไลน์ (alkaline) คือ LiNO_3 , NaOH , NaNO_3 , KOH , KF , K_2CO_3 , KNO_3 , และ RbNO_3 บนตัวรองรับ Al_2O_3 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวสูงสุด ให้ร้อยละของไตรโอเลอินเป็น 94 เมื่อทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อไตรโอเลอินเป็น 25 ต่อ 1 นอกจากนี้ Xie และคณะ (2006) และ Alonso และคณะ (2007) ได้ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของ KOH/NaX zeolite และ $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ตามลำดับ โดยที่ KOH/NaX zeolite จะให้ร้อยละการเปลี่ยน (conversion) เท่ากับ 84.3 ที่อัตราส่วนโดยโมลของเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 10 ต่อ 1 อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เวลา 8 ชั่วโมง ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{K}\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ จะให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 99 เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยาเพียง 1 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 25 ต่อ 1 แต่อย่างไรก็ตามเมื่อทำการทดสอบการนำตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดนี้กลับมาใช้ใหม่พบว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ลดลงมาก เนื่องจากโพแทสเซียมซึ่งเป็นตำแหน่งเบสที่ว่องไวหลุดออกจากตัวรองรับ เพราะโลหะหมู่ 1 สามารถละลายได้ในเมทานอล ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีปริมาณตำแหน่งเบสที่ว่องไวลดลง ดังนั้นงานวิจัยที่ใช้โลหะแอลคาไลน์เอิร์ท (alkaline earth) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงได้รับความสนใจจากผู้วิจัยหลายราย โดยในปี 2007 Kouzu และคณะ ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอล โดยใช้สารประกอบแคลเซียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$ และ CaCO_3 โดยทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลา 1 ชั่วโมง พบว่าให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เป็น 93, 12 และ 0 ตามลำดับ นอกจากนี้ Liu และคณะ (2006) ใช้ CaO เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลือง พบว่าให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงกว่า 95 ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 12 ต่อ 1 อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง และมีปริมาณน้ำร้อยละ 2.03 นอกจากนี้ยังได้นำตัวเร่งปฏิกิริยา CaO กลับมาใช้ใหม่ในปฏิกิริยา โดยทำการทดลองเปรียบเทียบกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแอลคาไลน์ ได้แก่ $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{KF}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ พบว่า CaO สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ถึง 20 ครั้ง โดยที่ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ลดลงเพียงเล็กน้อย ซึ่งต่างกับตัวเร่งปฏิกิริยาโลหะแอลคาไลน์ทั้ง 2 ชนิด ที่ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ลดลงจาก 81.1 เป็น 30.6 และ

79.9 เป็น 17.8 ตามลำดับ หลังผ่านการใช้ไปเพียง 4 ครั้ง เนื่องจากโลหะแอลคาไลน์ละลายได้ในเมทานอล

แม้ว่าโลหะแอลคาไลน์จะมีความเป็นเบสมากกว่าและเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้เร็วกว่าโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท แต่โลหะกลุ่มหลังละลายในเมทานอลได้น้อยกว่ามากจึงเหมาะสมกับการใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ โดย Gryglewicz (2000) ได้ทำการทดสอบการละลายของสารประกอบโลหะแอลคาไลน์เอิร์ทชนิดต่าง ๆ ได้ผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 2.9

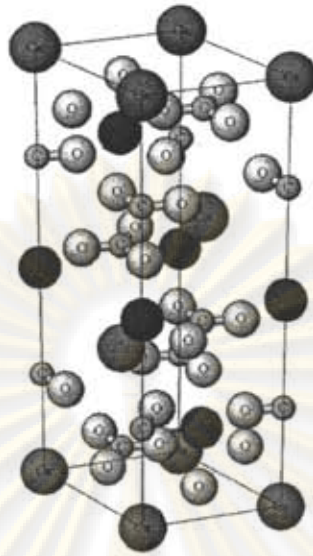
ตารางที่ 2.9 ความสามารถในการละลายในเมทานอลของสารประกอบโลหะแอลคาไลน์เอิร์ท [Gryglewicz, 2000]

Compound	MgO	Mg(OH) ₂	CaO	Ca(OH) ₂	Ca(CH ₃ O) ₂	Ba(OH) ₂
Solubility in methanol(%)	0.100	0.016	0.035	0.010	0.040	1.172

จากตารางจะเห็นว่าสารประกอบของแคลเซียมและแมกนีเซียมจะละลายในเมทานอลได้เพียงเล็กน้อย ในงานวิจัยนี้จึงเลือกใช้โดโลไมต์ (dolomite) ซึ่งเป็นคาร์บอเนตผสมระหว่างแคลเซียมและแมกนีเซียม (CaMg(CO₃)₂) เป็นองค์ประกอบหลักในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา เพราะนอกจากโดโลไมต์จะมีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันสูง ไม่ละลายในเมทานอลแล้ว ยังหาได้ง่าย สามารถพบได้ในหลายพื้นที่ในประเทศไทย มีราคาถูก และยังไม่เป็นอันตรายต่อสิ่งแวดล้อมอีกด้วย

2.9 โดโลไมต์ [ภักดิ์ และคณะ, 2547; Boynton, 1980]

โดโลไมต์ (Dolomite) เป็นแร่ชนิดหนึ่งซึ่งจัดอยู่ในจำพวกคาร์บอเนต (carbonate) ที่มีส่วนประกอบสำคัญคือแคลเซียมและแมกนีเซียม โดยมีสูตรทางเคมี คือ CaMg(CO₃)₂ หรืออาจเขียนใหม่เป็น CaO.MgO(CO₂) ปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ แมกนีเซียมออกไซด์และคาร์บอนไดออกไซด์ในโดโลไมต์จะแตกต่างกันไปขึ้นกับแหล่งที่พบ อาจมีธาตุบางชนิดเจือปนเล็กน้อย โดยที่มักพบเสมอ คือ เหล็ก (Fe) แมงกานีส (Mn) โคบอลต์ (Co) ตะกั่ว (Pb) และ สังกะสี (Zn) ผลึกของโดโลไมต์เป็นแบบ rhombohedral โดยมีลักษณะคล้าย Rock Salt ของเกลือโซเดียมคลอไรด์ เมื่อเป็นผงสามารถจะจับตัวกันเป็นก้อน (agglomerate) ได้ โดยแบบจำลองรูปผลึกของโดโลไมต์แสดงดังรูปที่ 2.7



รูปที่ 2.7 แบบจำลองโครงสร้างผลึกของโดโลไมต์

2.9.1 ความรู้ทั่วไปเกี่ยวกับโดโลไมต์

ก) การกำเนิดโดโลไมต์

จากหลักฐานต่าง ๆ ในการค้นคว้าทางศิลาศาสตร์พบว่าโดโลไมต์เกิดขึ้นได้ 2 วิธี คือ

1. เกิดจากผลึกเล็ก ๆ ของแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) มีการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้าง โดยอะตอมของแคลเซียมถูกแทนที่ด้วยอะตอมแมกนีเซียมในขณะที่ตะกอนคาร์บอเนตอยู่ในกระบวนการที่จะกลายสภาพเป็นหิน (diamagnetic replacement) ทำให้ผลึกเหล่านี้กลายเป็นผลึกของโดโลไมต์

2. เกิดจากอะตอมของแมกนีเซียมที่เป็นตัวเชื่อมระหว่างเม็ดตะกอนของแคลเซียมคาร์บอเนตเข้าแทนที่อะตอมของแคลเซียม เมื่ออยู่ในภาวะแวดล้อมที่เหมาะสมคือ ที่อุณหภูมิประมาณ 34-35 องศาเซลเซียส จากนั้นตกผลึกแข็งตัวกลายเป็นแมกนีเซียมคาร์บอเนตในกระบวนการโดโลไมเซชัน (dolomitization) เกิดเป็นโดโลไมต์ขึ้น

ปัจจัยที่เกี่ยวข้องของการเกิดโดโลไมต์คือ ความเข้มข้นของอะตอมแมกนีเซียมในช่องระหว่างตะกอน ความพรุนและความสามารถให้น้ำทะเลซึมผ่านได้ของชั้นตะกอน

ข) ลักษณะทางธรณีวิทยาของแหล่งแร่โดโลไมต์

ลักษณะของแหล่งแร่โดโลไมต์ส่วนใหญ่จะเกิดร่วมกับหินปูน ดังนั้นที่ไหนที่มีภูเขาหินปูนก็อาจจะมีแร่โดโลไมต์อยู่ร่วมด้วย ลักษณะภูเขาหรือแอ่งของโดโลไมต์จะมีหินทราย หินกรวดมน (conglomerate) และกรวดเหลี่ยม (breccia) ปัดทับ มีลักษณะร่วนซุย ส่วนใหญ่จะเกิด

จากการผูกตัวของของหินปูนและมีปริมาณแมกนีเซียมมาก หรือบางครั้งจะพบหินดินดานมา รองรับดินตะกอนต่าง ๆ ที่กล่าวมาข้างต้น และเมื่อพันธันของหินดินดานก็จะเป็นหินอ่อนและหินแปรที่ปิดทับแร่โดโลไมต์

ค) การจำแนกชื่อแคลไซต์และโดโลไมต์

แร่โดโลไมต์จะอยู่ร่วมกับแร่แคลไซต์เสมอ เนื่องจากแร่แคลไซต์ถูกแทนที่ด้วยธาตุแมกนีเซียมจนกลายเป็นโดโลไมต์ ซึ่งต้องอาศัยปัจจัยหลายประการ เช่นสภาวะแวดล้อม หรือ อุณหภูมิ ดังกล่าวข้างต้น โดโลไมต์จากแต่ละแหล่งจึงมีปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ต่างกันไป ทำให้สามารถจำแนกชื่อของหินปูนและโดโลไมต์ได้ ดังนี้

1. ไลม์สโตน (limestone) หรือแคลไซต์ จะมีปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ต่ำกว่าร้อยละ 5
2. โดโลมิติกไลม์สโตน (dolomitic limestone) จะมีปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์ระหว่างร้อยละ 5 -18.5
3. โดโลไมต์ มีปริมาณแมกนีเซียมออกไซด์มากกว่าร้อยละ18.5

2.9.2 สมบัติของโดโลไมต์

1. สมบัติทางเคมี

- มีสมบัติเป็นเบส เมื่อละลายน้ำให้ค่าพีเอช (pH) เป็น 9.0-10.71
- ทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกเกิดเป็นฟองเล็ก ๆ

2. สมบัติทางกายภาพ

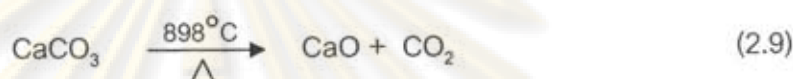
- สีขาว สีเหลือง สีชมพู สีเทาอมน้ำตาล ผิวใสเหมือนแก้ว
- รูปร่างอยู่ในรูปผลึกหกเหลี่ยม (hexagonal) ปกติอยู่ในรูปผลึกของ rhombohedral ที่มีผิวหน้าโค้ง
- ความแข็งตามมาตรฐานของ Mohs' scale ประมาณ 3.5-4
- ความถ่วงจำเพาะ 2.82-2.95

2.9.3 การสลายตัวด้วยความร้อนของโดโลไมต์ [Boynton, 1980]

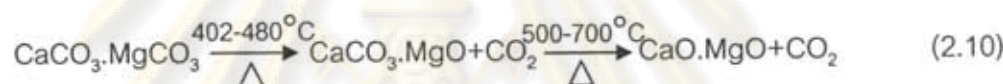
โดยทั่วไปแล้วแคลไซต์จะสลายตัวอย่างสมบูรณ์ได้เป็นสารประกอบ CaO และ CO₂ ที่อุณหภูมิสูงถึง 898 องศาเซลเซียส ดังแสดงในสมการที่ 2.9 แต่การสลายตัวของโดโลไมต์กลับไม่มีความใกล้เคียงกับแคลไซต์ เนื่องจากโดโลไมต์ประกอบด้วย 2 องค์ประกอบหลักคือแคลเซียมคาร์บอเนตและแมกนีเซียมคาร์บอเนตจึงเกิดการสลายตัว 2 ขั้นตอน โดยแมกนีเซียมคาร์บอเนตจะ

สลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าคือที่อุณหภูมิประมาณ 402 - 480 องศาเซลเซียส โดยแมกนีเซียมคาร์บอเนตในโดโลไมต์จะเกิดการสลายตัวที่ 3 ช่วงอุณหภูมิคือ ที่ 402 438 และ 480 องศาเซลเซียสเนื่องจากสัดส่วนของแมกนีเซียมคาร์บอเนตกับแคลเซียมคาร์บอเนตที่แตกต่างกันตามแหล่งกำเนิด นอกจากนี้ยังพบว่าแมกนีเซียมคาร์บอเนตที่อยู่ในผลึกของโดโลไมต์ยังสลายตัวที่อุณหภูมิสูงกว่าแมกนีเซียมธรรมชาติอีกด้วย ส่วนแคลเซียมคาร์บอเนตในโดโลไมต์จะสลายตัวในช่วงอุณหภูมิ 500 ถึง 700 องศาเซลเซียส และจะสลายตัวอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิ 725 องศาเซลเซียส โดยการสลายตัวด้วยความร้อนของโดโลไมต์แสดงดังสมการที่ 2.10

การสลายตัวด้วยความร้อนของแคลไซต์



การสลายตัวด้วยความร้อนของโดโลไมต์



เมื่อพิจารณาถึงเวลาในการสลายตัวของหมู่คาร์บอเนต พบว่าหมู่คาร์บอเนตจาก MgO ต้องใช้เวลาในการสลายตัวมากกว่า CaO โดยปกติจะเริ่มสลายตัวจากพื้นผิวเข้าไปด้านใน ดังนั้นหมู่คาร์บอเนตที่พื้นผิวของโดโลไมต์จะสลายตัวที่อุณหภูมิต่ำกว่าภายในผลึก และยิ่งขนาดของอนุภาคใหญ่ก็ยิ่งต้องเพิ่มอุณหภูมิในการเผาให้สูงขึ้น โดยความแตกต่างระหว่างอุณหภูมิที่พื้นผิวกับที่แก่นของโดโลไมต์อาจสูงถึง 150-370 องศาเซลเซียส ซึ่งขึ้นอยู่กับขนาดของวัตถุ

2.9.4 แหล่งแร่โดโลไมต์ในประเทศไทย

แหล่งแร่โดโลไมต์มีพบทั่วไปทั้งภาคเหนือ ภาคกลาง ภาคตะวันออก และภาคใต้ ดังนี้ คือ

ภาคเหนือ	: อำเภออุ้มผาง จังหวัดตาก อำเภอร่องวาง จังหวัดแพร่
ภาคกลาง	: อำเภอท่าม่วง จังหวัดกาญจนบุรี อำเภอจอมบึง อำเภอโพธาราม อำเภอเมือง จังหวัดราชบุรี อำเภอปรานบุรี จังหวัดประจวบคีรีขันธ์
ภาคตะวันออก	: กิ่งอำเภอสี่ช้าง จังหวัดชลบุรี
ภาคใต้	: อำเภอคอนสัก จังหวัดสุราษฎร์ธานี อำเภอขนอม จังหวัดนครศรีธรรมราช

2.10 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ศิดา เบ็ญจพรกุลพงศ์ (2548) ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าวกับเมทานอล โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบสที่เตรียมโดยนำเกลือไฮดรอกไซด์ คาร์บอเนต และไนเตรตของโลหะหมู่ 1 และหมู่ 2 ผังลงบนตัวรองรับที่มีสมบัติความเป็นกรด-เบสต่างกัน 5 ชนิด ได้แก่ Al_2O_3 , $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, MgO , hydrocalcite และ activated carbon พบว่า $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ 93.7 เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนัก และเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันมะพร้าว ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ 91.2 เมื่อใช้ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 15 โดยน้ำหนัก ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 65 ต่อ 1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง และพบว่าปัจจัยที่มีผลต่อความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา คือ อุณหภูมิการแคลไซน์

เปรมวิทย์และสิทธิกร (2549) ศึกษาการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มกับเมทานอล โดยใช้หินธรรมชาติชนิดต่าง ๆ ได้แก่ หินปูน โดโลไมต์ ไฮดรอกซีอะพาไทต์และแคลเซียมไฮโดรเจนฟอสเฟต ภายหลังการเผาหินธรรมชาติเหล่านี้ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส พบว่าโดโลไมต์สามารถเร่งปฏิกิริยาได้ดีที่สุดให้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ 96.1 ที่อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน เป็น 50 ต่อ 1 อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เวลา 3 ชั่วโมง เมื่อนำโดโลไมต์ไปวิเคราะห์ลักษณะสมบัติด้วยเทคนิค XRD, TGA และ SEM พบว่าตำแหน่งเบสที่ว่องไวของโดโลไมต์คือ CaO ที่ได้จากการสลายตัวของ CaCO_3 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จากการทดลองหาภาวะที่เหมาะสมในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน พบว่า ภาวะที่เหมาะสมคือ อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30 ต่อ 1 ปริมาณโดโลไมต์ เป็นร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน เวลา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส ได้ร้อยละความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 98.0

Gryglewicz และคณะ (1999) ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดเรพกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส ได้แก่ CaO , $\text{Ca}(\text{OH})_2$, $\text{Ca}(\text{OCH}_3)_2$, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ และ MgO โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส พบว่า $\text{Ba}(\text{OH})_2$ มีประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาสูงที่สุด คือได้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 75 หลังจากทำปฏิกิริยาผ่านไป 30 นาที ขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยา MgO และ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดเรพได้ในเวลา 2.5 ชั่วโมง และยังพบว่าการเร่งปฏิกิริยาดี

ขึ้นเมื่อใช้คลื่นเหนือเสียง (ultrasound) และเติมตัวทำละลายร่วมเตตระไฮโดรฟูราน (THF) ช่วยให้เมทานอล น้ำมัน และ ตัวเร่งปฏิกิริยา ผสมเข้ากันได้มากขึ้น

Cantrell และคณะ (2005) ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของกลีเซอรอล-ไตรนิวไทเรทกับเมทานอลโดยใช้ไฮโดรทัลไซต์ (hydrotalcite) ที่เตรียมด้วยวิธีตกตะกอนร่วมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวริทซ์ชนิดเบส โดยทำการแปรอัตราส่วนระหว่าง Mg:Al ที่ 1:1 2:1 3:1 และ 4:1 พบว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นเมื่อปริมาณ Mg เพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มปริมาณ Mg ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความเป็นเบสเพิ่มขึ้น โดยร้อยละการเปลี่ยนของกลีเซอรอลไตรนิวไทเรทสูงที่สุดเมื่ออัตราส่วนของ Mg : Al เท่ากับ 4:1 และยังพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาไฮโดรทัลไซต์ซึ่งประกอบด้วย Al และ Mg นี้มีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาดีกว่าตัวเร่งปฏิกิริยา MgO และ Al_2O_3 บริสุทธิ์

Liu และคณะ (2006) ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลโดยใช้ SrO ที่ได้จากการแคลไซน์ $SrCO_3$ ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวริทซ์ชนิดเบส พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา SrO มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยามากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ที่ใช้ทั่วไป ได้แก่ NaOH KOH $NaOCH_3$ และ $KOCH_3$ ให้ร้อยละผลได้ของเมทิลเอสเทอร์เท่ากับ 95 เมื่ออัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันถั่วเหลืองเท่ากับ 12 ต่อ 1 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 3.0 โดยน้ำหนักของน้ำมัน อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส ในเวลา 30 นาที นอกจากนี้ยังพบว่า SrO มีอายุการใช้งานที่ยาวนานและยังคงความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาไว้ได้หลังนำกลับมาใช้ใหม่ถึง 10 ครั้ง

Ngamcharussrivichai และคณะ (2007) ศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้โดโลไมต์ที่โหลดด้วยโลหะชนิดต่าง ๆ เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาวิวริทซ์ชนิดเบส โดยศึกษาผลของตัวแปรต่าง ๆ ได้แก่ อุณหภูมิในการเผาโดโลไมต์ก่อนนำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา ชนิดของโลหะที่โหลดลงบนโดโลไมต์ อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน เวลาในการทำปฏิกิริยา และปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และโหลดด้วยแคลเซียมไนเตรตเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมที่สุด ให้ความบริสุทธิ์ของเมทิลเอสเทอร์ ร้อยละ 99.9 ภาวะที่เหมาะสม คือ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 15 ต่อ 1 เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส จากการตรวจสอบลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD และ TGA พบว่า CaO ที่ได้จากการสลายตัวของ $CaCO_3$ ในโดโลไมต์ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส และจาก $Ca(OH)_2$ ที่เกิดจากการตกตะกอนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ในขั้นตอนของการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตำแหน่งที่ว่องไว

Yang และคณะ (2007) ศึกษาการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันถั่วเหลืองกับเมทานอลโดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส ซึ่งเตรียมจากเกลือไนเตรตของโลหะแอลคาไลเอิร์ท ได้แก่ $Mg(NO_2)_2$ $Ca(NO_3)_2$ และ $Sr(NO_3)_2$ บนตัวรองรับ ZnO พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยา $Sr(NO_3)_2 / ZnO$ ที่มีปริมาณ $Sr(NO_3)_2$ เป็น 2.5 มิลลิโมลต่อกรัมของ ZnO มีความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาสูงสุด ให้ร้อยละการเปลี่ยนของน้ำมันถั่วเหลือง 94.7 ภาวะที่เหมาะสมคือ อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันถั่วเหลืองเท่ากับ 12 ต่อ 1 อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส และเวลา 4 ชั่วโมง เมื่อเติมตัวทำละลายร่วมคือ เตตระไฮโดรฟูราน (THF) พบว่าร้อยละการเปลี่ยนของน้ำมันถั่วเหลืองเพิ่มขึ้นเป็น 96.8 เมื่อทดลองนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยายังสามารถเร่งปฏิกิริยาได้แต่ร้อยละการเปลี่ยนของน้ำมันถั่วเหลืองลดลงเหลือเพียง 15.4 นอกจากนี้ นำตัวเร่งปฏิกิริยามาศึกษาปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชันของ ไดเมทิล บิวทีน พบว่าร้อยละผลได้ของผลิตภัณฑ์ไม่แปรผันโดยตรงกับความแรงเบส (basic strength) ของตัวเร่งปฏิกิริยา



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1. รูปแบบการศึกษา

เป็นงานวิจัยเชิงการทดลองในห้องปฏิบัติการ เพื่อศึกษาและพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ชนิดเบส (heterogeneous base catalyst) ที่มีลักษณะเป็นเม็ดจากโคโลไมต์ธรรมชาติ ผสมกับออกไซด์ ไฮดรอกไซด์และคาร์บอนเนตของโลหะหมู่ 2 และ หมู่ 3 สำหรับการสังเคราะห์ไบโอดีเซลจากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ด้วยเครื่องปฏิกรณ์แบบแบตช์ (batch) และศึกษาการอัดเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ความคงทนต่อการแตกหักของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อเป็นแนวทางในการผลิตตัวเร่งปฏิกิริยาที่ใช้สำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบเบตนิ่ง (fixed bed reactor) สำหรับการผลิตไบโอดีเซลในระดับอุตสาหกรรมต่อไป

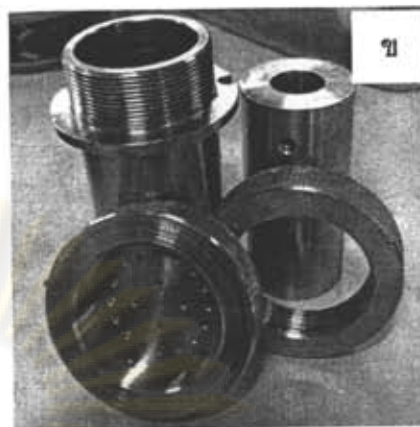
3.2. เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการวิจัย

3.2.1 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัยสำหรับเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิวิธพันธุ์

ประกอบด้วย

1. บีกเกอร์ (beaker) ขนาด 100 600 และ 1000 มิลลิลิตร
2. แท่งแก้ว (stick glass)
3. ช้อนตักสาร (spatula)
4. ชามกระเบื้อง (crucible)
5. โถปลอดความชื้น (desiccator)
6. ตู้อบไฟฟ้า (oven)
7. เตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace)
8. เครื่องวัดพีเอช (pH meter)
9. เครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังรูปที่ 3.1 ประกอบด้วย 4 ชิ้นส่วน คือ 1) แท่งอัด 2) ครอบอัด 3) หน้าได 4) แหวนล็อกหน้าไดกับ ครอบอัด



รูปที่ 3.1 อุปกรณ์อัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา (ก) เครื่องอัดขึ้นรูป (ข) ชิ้นส่วนของเครื่องอัดขึ้นรูป

3.2.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

อุปกรณ์และเครื่องมือที่ใช้สำหรับการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันประกอบด้วย

1. ขวดก้นกลม 3 คอ (three-neck round bottom flask) ขนาด 250 มิลลิลิตร
2. จุกปิดปากขวดก้นกลม (stopper)
3. เครื่องควบแน่น (condenser)
4. เทอร์โมมิเตอร์ (thermometer)
5. อ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath)
6. เครื่องกวน (stirrer plate)
7. แท่งกวนแม่เหล็ก (magnetic bar)
8. เครื่องปั่นเหวี่ยง (centrifuge)
9. เครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator)
10. กรวยกรอง (separating funnel)
11. กระดาษกรองเบอร์ 1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 มิลลิเมตร

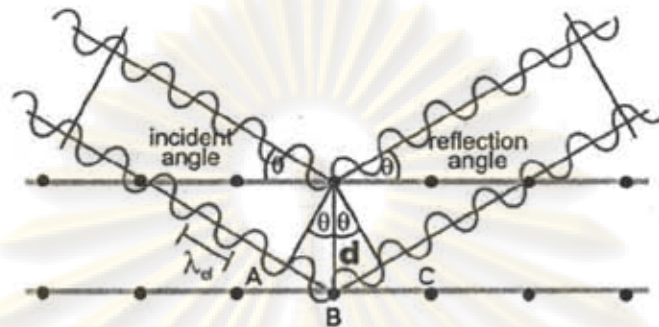
3.2.3 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยา

นอกจากเครื่องแก้วที่ใช้ในห้องปฏิบัติการเคมี และอุปกรณ์ต่าง ๆ ดังกล่าวแล้ว งานวิจัยนี้ยังใช้เครื่องมือในการวิเคราะห์ตัวเร่งปฏิกิริยาหลายชนิด ดังนี้

1. เครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรคโทมิเตอร์ (X-ray diffractometer: XRD)

เครื่อง XRD ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น D8 Discover ของ Bruker โดยเครื่อง XRD เป็นเครื่องมือที่อาศัยหลักการของการยิงรังสีเอกซ์ที่ทราบความยาวคลื่นไปกระทบลงบนระนาบผลึกของสารตัวอย่าง การเลี้ยวเบนจะเกิดขึ้นเมื่อเส้นทางการเดินของรังสีทั้งสองต่างกัน

เป็นจำนวนเท่าของความยาวคลื่น เมื่อรังสีตกกระทบทำมุม θ กับระนาบของผลึกซึ่งมีระยะห่างระหว่างระนาบเท่ากับ d ก็จะทำให้เกิดรังสีสะท้อนทำมุมขนาดเท่ากับมุมตกกระทบ (θ) ดังแสดงในรูปที่ 3.2



รูปที่ 3.2 เทคนิค X-ray diffraction (XRD)

เงื่อนไขของการเลี้ยวเบนของรังสี คือ

$$\begin{aligned}
 & AB + BC = n\lambda \\
 \text{แต่} & \quad AB = BC = d \sin \theta \\
 \text{ดังนั้น} & \quad d \sin \theta = n\lambda
 \end{aligned}
 \tag{3.1}$$

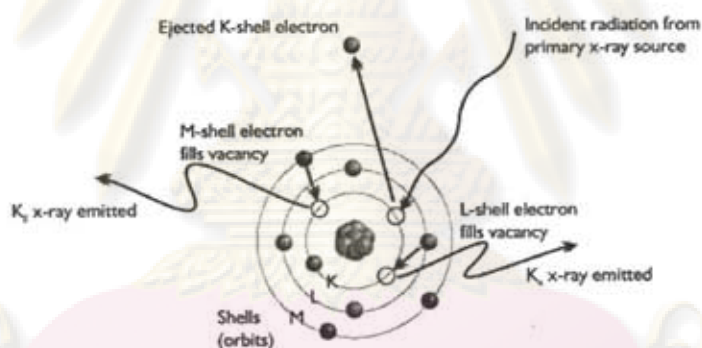
สมการที่ 3.1 เรียกว่า "Bragg's Equation" เป็นเงื่อนไขการเลี้ยวเบนของรังสี

- เมื่อ d คือ ระยะห่างระหว่างระนาบ, อังสตรอม (interplanar spacing, Å)
 λ คือ ความยาวคลื่น, อังสตรอม (wavelength, Å)
 θ คือ มุมตกกระทบของรังสีเอ็กซ์กับระนาบ (angle between the lattice plane and X-Ray, degree)
 n คือ จำนวนเต็ม

เนื่องจากสารประกอบและธาตุที่มีส่วนผสม หรือโครงสร้างต่างกัน จะทำให้เกิดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ที่มุมที่มโงศาต่างกัน ข้อมูลที่ได้รับจึงสามารถบ่งบอกชนิดของสารประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่างและสามารถนำมาใช้ ศึกษารายละเอียดเกี่ยวกับโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่างนั้น ๆ ได้

2. เครื่องเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรมิเตอร์ (X-ray fluorescence spectrometer: XRF)

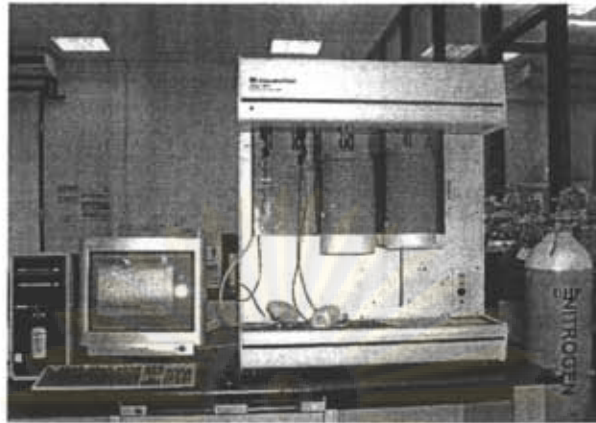
เครื่อง XRF ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น PE 2400 ของ Siemens ซึ่งเครื่อง XRF เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่าง โดยใช้การวัดปริมาณรังสีเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence) ที่ปลดปล่อยออกมาจากธาตุองค์ประกอบแต่ละชนิดในสารตัวอย่างที่เกิดขึ้น เนื่องจากรังสีเอกซ์ปฐมภูมิ (Primary X-ray photon) จากหลอดรังสีเอกซ์พุ่งเข้าชนสารตัวอย่าง เป็นผลให้อิเล็กตรอนวงในสุด (K-shell) ของอะตอมภายในสารตัวอย่างหลุดออกจากอะตอมในรูปของโฟโตอิเล็กตรอน (photoelectron) ทำให้เกิดช่องว่างขึ้นในวงอิเล็กตรอนนั้น อิเล็กตรอนวงนอกจึงเข้ามาแทนที่ช่องว่างดังกล่าวพร้อมทั้งปลดปล่อยโฟตอน (photon) ออกมาซึ่งปรากฏการณ์นี้เรียกว่า "ฟลูออเรสเซนซ์" (Fluorescence) เนื่องจากโฟตอนที่ถูกปล่อยออกมาจากธาตุต่างชนิดในชิ้นงาน จะมีความยาวคลื่นและพลังงานต่างกัน และปริมาณของ photon ที่เปล่งออกมาขึ้นอยู่กับปริมาณของธาตุนั้นในสารนั้นๆ ข้อมูลนี้จึงสามารถนำมาวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุ และธาตุองค์ประกอบในสารตัวอย่างได้



รูปที่ 3.3 เทคนิค X-ray fluorescence spectrometry (XRF)

3. เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน (Surface area and porosity analyzer)

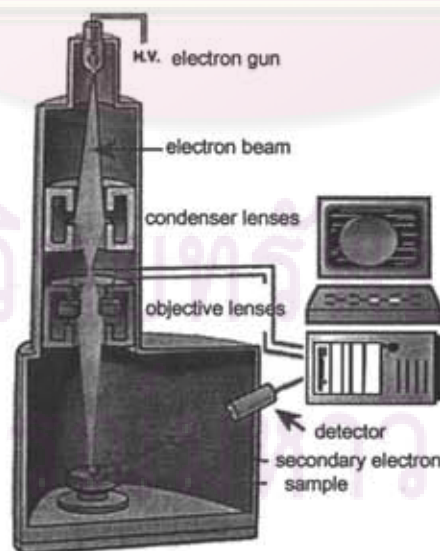
เครื่อง Surface area and porosity analyzer แสดงดังรูปที่ 3.4 เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์พื้นที่ผิวของสารตัวอย่าง (surface area) ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption measurement) โดยอาศัยหลักการวิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) ในขณะที่ขนาดรูพรุน (pore diameter) และปริมาตรรูพรุน (pore volume) อาศัยหลักการของ Barrett-Joyner-Halenda (BJH) ซึ่งเหมาะสำหรับรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) และใช้หลักการของ Horvath-Kawazoe (HK) สำหรับรูพรุนขนาดเล็ก (micropore)



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

4. เครื่องสแกนิงอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning electron microscope: SEM)

เครื่อง SEM ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็น รุ่น JSM-5800 LV ยี่ห้อ JEOL เครื่อง SEM เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะสัณฐาน (morphology) และขนาดของตัวเร่งปฏิกิริยา หลักการทำงานของ SEM เริ่มจากการปล่อยลำอิเล็กตรอนปฐมภูมิจากแหล่งกำเนิดอิเล็กตรอน (electron gun) โดยใช้เลนส์แม่เหล็กไฟฟ้า (electromagnetic lens) โฟกัสอิเล็กตรอนนั้นให้ตกกระทบผิวหน้าของสารตัวอย่าง ทำให้อิเล็กตรอนของสารตัวอย่างหรืออิเล็กตรอนทุติยภูมิหลุดออกมา แล้วสะท้อนไปยังเครื่องรวบรวมอิเล็กตรอน เครื่องจับสัญญาณจะจับสัญญาณไว้แล้วขยายให้มากขึ้น เพื่อส่งผลและแปรเป็นภาพออกมา



รูปที่ 3.5 เทคนิค Scanning electron microscopy (SEM)

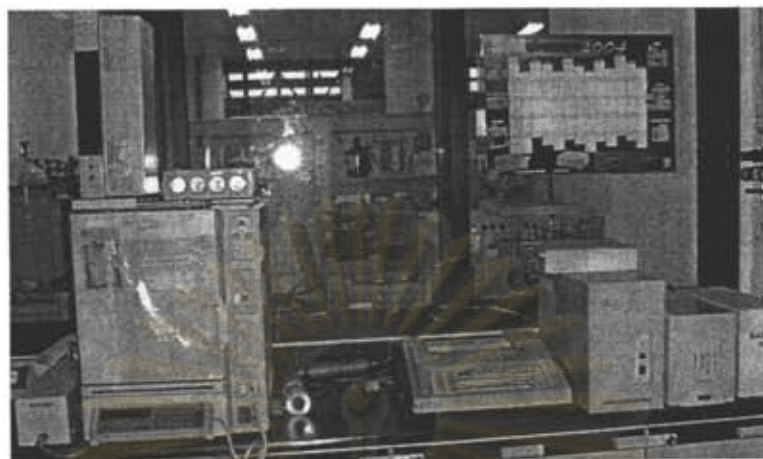
3.2.4 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมัน

เทคนิคแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas Chromatography: GC) เป็นเทคนิคที่ใช้วิเคราะห์หาชนิดและปริมาณขององค์ประกอบต่าง ๆ ในสารตัวอย่าง โดยสารตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ต้องสามารถกลายเป็นแก๊สได้ เมื่อสารนั้นถูกเปลี่ยนให้อยู่ในสถานะแก๊สแล้ว สารเหล่านั้นจะผ่านเข้าไปยังคอลัมน์ที่บรรจุด้วยเฟสคงที่ (stationary phase) โดยอาศัยการพาไปของเฟสเคลื่อนที่ (mobile phase) หรือแก๊สตัวพา (carrier gas) องค์ประกอบต่าง ๆ ในสารตัวอย่างจะเกิดการแยกขึ้น ซึ่งเครื่อง GC ที่ใช้ในการวิเคราะห์หาชนิดและองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ใช้ในงานวิจัยนี้คือรุ่น GC-14 B SPL จากบริษัท Shimadzu ประกอบกับเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติ (Auto injector) รุ่น AOC-17 ใช้ Capillary column รุ่น DB-Wax จากบริษัท J&W Scientific ขนาด 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร ซึ่งใช้ Polyethylene glycol (PEG) หนา 0.25 ไมโครเมตรเป็นเฟสคงที่ สามารถใช้ได้ในช่วงอุณหภูมิ 20-250 องศาเซลเซียส ใช้ดีเทคเตอร์ชนิด FID (Flame ionization detector) โดยภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันแสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ภาวะในการวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมัน

Condition	Value
Carrier gas (He) flow rate	1.0 mL/min
Make up gas (He) pressure	100 kPa
Hydrogen pressure (for FID)	60 kPa
Air pressure (for FID)	30 kPa
Detector temperature (FID)	250 °C
Split ratio	1 : 20
Injection part temperature	250 °C
Inject volume	0.5 µL
Column temperature	190 °C

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 3.6 เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (Gas chromatograph) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14 B SP

3.2.5 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์

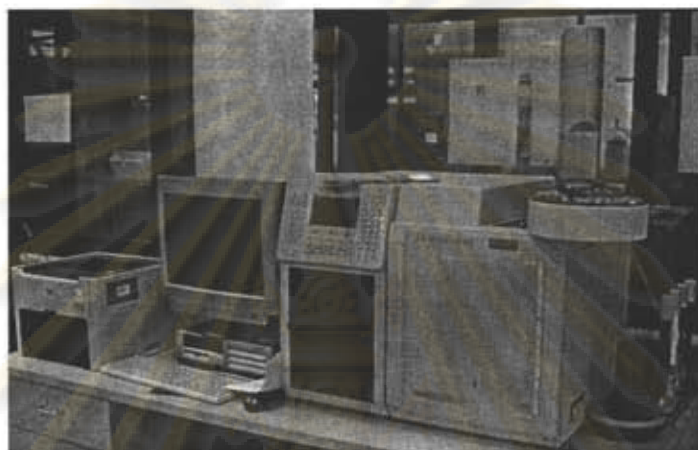
ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์สำหรับงานวิจัยนี้ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี รุ่น CP-3800 ยี่ห้อ Varian ประกอบกับเครื่องฉีดตัวอย่างอัตโนมัติ โดยใช้ Capillary column รุ่น AT-1 HT ขนาด 0.25 มิลลิเมตร ยาว 30 เมตร ภายในบรรจุ ATTM-1 ht หนา 0.25 ไมโครเมตร ซึ่งทำหน้าที่เป็นเฟสคงที่ สามารถทนอุณหภูมิได้สูงสุด 380 องศาเซลเซียส และใช้ดีเทคเตอร์ ชนิด FID เพื่อวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ ภาวะในการวิเคราะห์สำหรับการหาค่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์แสดงดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 ภาวะในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

Condition	Value
Carrier gas (He) flow rate	1.5 mL/min
Make up gas (He) pressure	25 kPa
Hydrogen pressure (for FID)	30 kPa
Air pressure (for FID)	300 kPa
Detector temperature (FID)	250 °C
Split ratio	1 : 20
Injection part temperature	250 °C
Inject volume	1 µL
Column initial temperature	110 °C

ตารางที่ 3.2 ภาวะในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ (ต่อ)

Condition	Value
Ramp rate	8 °C/min
Column final temperature	180 °C



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

3.3. สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

3.3.1 สารเคมีที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

1. โดโลไมต์ ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) เกรดการค้า จากจังหวัดสุราษฎร์ธานี จากการวิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy พบว่ามีองค์ประกอบธาตุออกไซด์ ดังนี้ CaO 31.2 wt.%, MgO 16.5 wt.%, Fe_2O_3 298 ppm, SrO 198 ppm
2. กลุ่มของเกลือโลหะประจุบวกสอง
 - 2.1 แมกนีเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Mg}(\text{OH})_2$ 95%): Ajax
 - 2.2 แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO 96%): Ajax
 - 2.3 แมกนีเซียมคาร์บอเนต (MgCO_3): Himedia
 - 2.4 แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ 96%): Ajax
 - 2.5 แคลเซียมออกไซด์ (CaO 96%): Ajax

3. กลุ่มของเกลือโลหะประจุบวกสาม

- 3.1 อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Al}(\text{OH})_3$ 95%): Pasayan
- 3.2 อะลูมินา (Al_2O_3 95%): Ajax
- 3.2 โซเดียมอะลูมิเนต (NaAlO_2 99%): Riedel-deHaën

4. กลุ่มของตัวทำละลาย

- 4.1 แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (NH_4OH 30% NH_3): PRS Panreac
- 4.2 แอมโมเนียมคาร์บอเนต ($(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$): Riedel-deHaën
- 4.2 น้ำกลั่น

3.3.2 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ใช้ในการทดลอง

1. โบรอนไตรฟลูออไรด์ในเมทานอล ($\text{BF}_3\text{-CH}_3\text{OH}$ 30% BF_3): Fluka
2. ปีโตรเลียมอีเทอร์ (ช่วงอุณหภูมิ 80-100°C): BDH
3. โซเดียมคลอไรด์ (NaCl 99.5%): Fluka
4. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH 99%): ACS MERCK
5. เมทานอล (methanol 99.5%, commercial grade)
6. Methyl heptadecanoate ($\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$ 95%): ACROS Organics

3.3.3 สารเคมีที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

1. น้ำมันเมล็ดในปาล์มกลั่นบริสุทธิ์ (refined bleached deodorized palm kernel oil; RBD palm kernel oil) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ชุมพรอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด (มหาชน) จังหวัดชุมพร

2. เมทานอล (methanol 99.5%, commercial grade)
3. โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4 99%): Riedel-deHaën

3.3.4 สารเคมีที่ใช้ในการวิเคราะห์เมทิลเอสเทอร์

1. Methyl octanoate or methyl caprylate ($\text{C}_9\text{H}_{18}\text{O}_2$ 99%): ACROS Organics
2. Methyl caprate ($\text{C}_{11}\text{H}_{22}\text{O}_2$ 95%): ACROS Organics
3. Methyl laurate ($\text{C}_{13}\text{H}_{26}\text{O}_2$ 96%): ACROS Organics
4. Methyl myristate ($\text{C}_{15}\text{H}_{30}\text{O}_2$ 99%): ACROS Organics
5. Methyl palmitate ($\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{O}_2$ 95%): ACROS Organics

6. Methyl stearate (C₁₉H₃₈O₂ 99%): ACROS Organics
7. Methyl oleate (C₁₉H₃₆O₂ 99%): ACROS Organics
8. Methyl linoleate (C₁₉H₃₄O₂ 98.5%): ACROS Organics
9. Methyl undecanoate (C₁₂H₂₄O₂ 96%): ACROS Organics
10. คาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS₂ 99.9% for GC): ACS MERCK

3.4 ขั้นตอนการดำเนินการทดลอง

3.4.1 การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแบบวิถีพันธู์

ขั้นตอนในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

1. เเผา (calcination) โดโลไมต์ในเตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace) ตามอุณหภูมิที่ต้องการเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. ผสมสารประกอบของโลหะหมู่ 2 และ 3 ที่ต้องการเข้าด้วยกันโดยเตรียมปริมาณสารให้มีอัตราส่วนโดยโมลตามที่ต้องการลงในบีกเกอร์ ตัวอย่างวิธีการคำนวณแสดงในภาคผนวก ก จากนั้นผสมโดโลไมต์ในข้อ 1 ตามอัตราส่วนโดยโมลที่ต้องการ แล้วใช้แท่งกวนผสมให้เข้ากันอย่างทั่วถึง
3. ค่อย ๆ เท ตัวทำละลายลงในของผสมข้อ 3 พร้อมทั้งกวนอย่างต่อเนื่อง จนกระทั่งของผสมเปียกทั่วถึงพอดี ปริมาณตัวทำละลายที่ใช้ ขึ้นกับชนิดและอัตราส่วนขององค์ประกอบที่ผสมลงไป ทำการกวนผสมต่อไปอีกประมาณ 10 นาที
4. อบตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ในข้อ 4 ในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 20 ชั่วโมง
5. นำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอบแล้วไปเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
6. เก็บตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาในตู้อบความชื้นก่อนนำไปใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้แสดงดังตารางที่ 3.3

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 3.3 ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยาวิธพันธ์ที่เตรียมขึ้น

Metal Precursor			Solvent	Catalysts *
Al precursor	Mg precursor	Ca precursor		
Al(OH) ₃	-	-	NH ₄ OH	DM+ Al(OH) ₃ (1:0.7:0.7, 600,800)
Al ₂ O ₃	-	-	NH ₄ OH	DM+Al ₂ O ₃ (1:0.7:0.7, 600,800)
NaAlO ₂	-	-	NH ₄ OH	DM+NaAlO ₂ (1:0.7:0.7, 600,800)
-	Mg(OH) ₂	-	NH ₄ OH	DM+Mg(OH) ₂ (1:1.5:0, 600,800)
-	-	Ca(OH) ₂	NH ₄ OH	DM+Ca(OH) ₂ (1:0.4:0, 600,800)
Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	-	NH ₄ OH	DM+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (1:1:1, 600,800)
Al(OH) ₃	MgO	-	NH ₄ OH	DM+Al(OH) ₃ +MgO(1:1:1, 600,800)
Al(OH) ₃	MgCO ₃	-	NH ₄ OH	DM+Al(OH) ₃ +MgCO ₃ (1:1:1, 600,800)
Al ₂ O ₃	Mg(OH) ₂	-	NH ₄ OH	DM+Al ₂ O ₃ +Mg(OH) ₂ (1:1:1, 600,800)
Al ₂ O ₃	MgO	-	NH ₄ OH	DM+Al ₂ O ₃ +MgO(1:1:1, 600,800)
Al ₂ O ₃	MgCO ₃	-	NH ₄ OH	DM+Al ₂ O ₃ +MgCO ₃ (1:1:1, 600,800)
Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	-	(NH ₄) ₂ CO ₃	DM+ Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (1:1:1, 600,800)
Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	-	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (1:1:1, -,800)
Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	-	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (1:1:1, 600,800)
Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	-	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (1:1:1, 700,800)
Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	-	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (1:1:1, 800,800)
Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	-	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (1:1:1, 600,900)
Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	-	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (1:2:1, 600,800)
Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	-	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (1:3:1, 600,800)
Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	-	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (1:4:1, 600,800)
Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	-	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (1:5:1, 600,800)
Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	-	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ (1:6:1, 600,800)
Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	-	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +NaAlO ₂ +Mg(OH) ₂ (1:3:1, 600,800)
Al(OH) ₃	MgO	-	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +NaAlO ₂ +MgO (1:3:1, 600,800)
Al(OH) ₃	MgO	Ca(OH) ₂	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +NaAlO ₂ + MgO+ Ca(OH) ₂ (2:3:1, 600,800)

ตารางที่ 3.3 ตัวอย่างของตัวเร่งปฏิกิริยารวพิษที่เตรียมขึ้น (ต่อ)

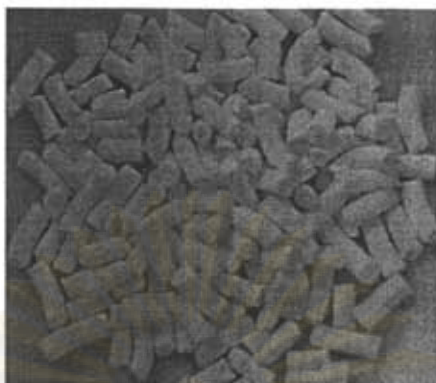
Metal Precursor			Solvent	Catalysts *
Al precursor	Mg precursor	Ca precursor		
Al(OH) ₃ NaAlO ₂	MgO	Ca(OH) ₂	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +NaAlO ₂ + MgO+Ca(OH) ₂ (-3:3:1, 600,800)
Al(OH) ₃ NaAlO ₂	MgO	Ca(OH) ₂	H ₂ O	DM+ Al(OH) ₃ +NaAlO ₂ + MgO+ Ca(OH) ₂ (4:3:1, 600,800)

* ตัวเลขในวงเล็บ (M:M:M, A,B) M:M:M คือ อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:A, A คือ อุณหภูมิการเผาโดโลไมต์ก่อนเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (°C), B คืออุณหภูมิการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ (°C)

3.4.2 การอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา

ขั้นตอนในการอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

1. เเผา (calcination) โดโลไมต์ในเตาเผาอุณหภูมิสูง (muffle furnace) ตามอุณหภูมิที่ต้องการเป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. ผสมสารประกอบของโลหะหมู่ 2 และ 3 รวมทั้งตัวทำละลายที่ต้องการกับโดโลไมต์ในข้อ 1 เช่นเดียวกับขั้นตอนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา
3. เทของผสมลงในกระบอกรีดของเครื่องอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาที่ประกอบไว้ หมุนแท่งอัดลงในกระบอกรีด ใช้กระดาษห่อด้วยพลาสติกถนอมอาหารรองตัวเร่งปฏิกิริยาที่ถูกอัดผ่านหน้าโดลงมา
4. อบตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการอัดขึ้นรูปในข้อ 3 ในตู้อบไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 ชั่วโมง
5. ทูบตัวเร่งปฏิกิริยาที่แห้งแล้วในข้อ 4 ให้มีขนาดประมาณ 2x5 มิลลิเมตร หรือใช้ตะแกรงร่อน (sieve) คัดขนาด
6. ก้อนนำไปใช้ในการทดสอบความคงทนต่อการแตกหักของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและใช้ในการเร่งปฏิกิริยา ทำการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาในข้อ 5 ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง



รูปที่ 3.8 ลักษณะเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้ว

3.4.3 การทดสอบความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาในเมทานอล

ขั้นตอนในการทดสอบความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยามีดังนี้

1. เมาเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง
2. ชั่งน้ำหนักของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาในข้อ 1 บันทึกน้ำหนักที่แน่นอน
3. นำเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาในข้อ 2 ผสมกับเมทานอล ปริมาตร 20 มิลลิลิตร ในขวดรูปชมพู่ขนาด 100 มิลลิลิตร
4. เขย่าเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและเมทานอลที่เตรียมไว้ด้วยเครื่องเขย่าไฟฟ้า (shaker bath) ที่ความเร็วรอบ 120 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที
5. เมื่อครบ 30 นาที กรองเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเก็บไว้แล้วนำไปอบข้ามคืนที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส
6. ชั่งน้ำหนักเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหลือ แล้วนำมาหักลบกับน้ำหนักของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาเริ่มต้น

3.4.4 การวิเคราะห์ชนิดและปริมาณกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

3.4.4.1 การเตรียมอนุพันธ์เมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันในน้ำมันเพื่อใช้ในการวิเคราะห์ชนิดและปริมาณกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

ขั้นตอนในการเตรียมเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมันในน้ำมันตามมาตรฐาน ASTM D 2800 มีดังนี้

1. เติมน้ำมันพืช 300 มิลลิกรัม ลงในขวดวัดปริมาตร จากนั้นเติมสารละลาย Methanolic NaOH ความเข้มข้น 5 โมลาร์ ปริมาตร 6 มิลลิลิตรลงในน้ำมัน - พืชที่เตรียมไว้
2. กวนและให้ความร้อนของผสมบนอ่างไอน้ำจนน้ำมันกระจายตัวในสารละลาย

เป็นหยดเล็ก ๆ ชั้นตอนนี้ใช้เวลาประมาณ 5-10 นาที

3. เติมสารละลายโบรอนไตรฟลูออไรด์-เมทานอล 8 มิลลิลิตรแล้วให้ความร้อนเป็นเวลา 2 นาที ทิ้งไว้ให้เย็น
4. เติม petroleum ether ปริมาตร 1 มิลลิลิตรลงในขวดวัดปริมาตร
5. เติมสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่อิ่มตัว เพื่อให้เมทิลเอสเทอร์ลอยขึ้นมาที่คอขวด
6. ดูดชั้นของเมทิลเอสเทอร์ขึ้นมาแล้วนำไปวิเคราะห์ชนิดและองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ใช้ในการทดลองทันทีตาม ASTM D 1983

3.4.4.2 การวิเคราะห์ชนิดและปริมาณกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

การวิเคราะห์องค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์มด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ยี่ห้อ Shimadzu รุ่น GC-14 B SPL แบบ FID Detector ซึ่งมีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.1 โดยทำการวิเคราะห์ปริมาณของกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์ม ด้วยวิธี Internal Standardization Method ใช้ methyl heptadecanoate ($C_{18}H_{36}O_2$) เป็น Internal standard และใช้นอร์มอลเฮปเทน ($n-C_7H_{16}$) เป็นตัวทำละลาย

3.4.5 การทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน

1. ผสมเมทานอลกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาแล้วภายในขวดสามคอที่ติดตั้งเครื่องควบแน่นไว้ ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาคือร้อยละ 10 โดยน้ำหนักเมื่อเทียบกับน้ำหนักของน้ำมัน และอัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันคือ 30 ต่อ 1 ควบคุมอุณหภูมิที่ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที ด้วยอ่างควบคุมอุณหภูมิ (water bath) พร้อมทั้งทำการกวนด้วยแท่งกวนแม่เหล็ก
2. เติมน้ำมันพืชปริมาณ 10 กรัมลงในขวดก้นกลมสามคอ พร้อมทั้งกวนอย่างต่อเนื่องและเริ่มจับเวลาในการทำปฏิกิริยา โดยจะทำปฏิกิริยาเป็นเวลา 3 ชั่วโมง
3. หลังจากสิ้นสุดการทำปฏิกิริยาตามเวลาที่กำหนด เทของผสมที่ได้ลงในหลอดปั่นเหวี่ยง เพื่อแยกตัวเร่งปฏิกิริยาวีธีพันธุออกจากผลิตภัณฑ์ผสม (เมทิลเอสเทอร์เมทานอล และกลีเซอรอล) โดยการปั่นเหวี่ยง (centrifuge) ที่ความเร็วรอบ 5000 รอบต่อนาที เป็นเวลา 5 นาที
4. นำผลิตภัณฑ์ผสมที่ได้ไประเหยเมทานอลด้วยเครื่องระเหยแบบหมุน (rotary evaporator) ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 10 นาที

5. ชั่งน้ำหนักของผลิตภัณฑ์ที่ได้หลังจากผ่านการระเหยแยกเมทานอล จากนั้นเทผลิตภัณฑ์ที่ได้ลงในหลอดปั่นเหวี่ยง เพื่อแยกเมทิลเอสเทอร์และกลีเซอรอล โดยใช้หลอดหยดดูดเมทิลเอสเทอร์ซึ่งอยู่บนบนออกจากกลีเซอรอลซึ่งอยู่ชั้นล่าง
6. ล้างส่วนของเมทิลเอสเทอร์ (ชั้นบน) ด้วยน้ำกลั่น 2 ครั้ง
7. กำจัดน้ำที่อาจปนมากับเมทิลเอสเทอร์ด้วย anhydrous Na_2SO_4 แล้วกรอง Na_2SO_4 ออกโดยใช้กระดาษกรองเบอร์ 1 ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 250 มิลลิเมตร
8. เก็บสารตัวอย่าง เพื่อนำไปวิเคราะห์หาองค์ประกอบของเมทิลเอสเทอร์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

3.4.6 การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์

การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ด้วยเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี (GC) ยี่ห้อ Varian รุ่น CP3800 แบบ FID Detector ซึ่งมีภาวะที่ใช้ในการวิเคราะห์แสดงดังตารางที่ 3.2

การวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์จะใช้วิธี Internal Standardization Method ซึ่งเป็นวิธีที่ใช้หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ได้ถูกต้องและแม่นยำ โดยใช้ methyl undecanoate ($\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{O}_2$) เป็น Internal standard และใช้คาร์บอนไดซัลไฟด์ (CS_2) เป็นตัวทำละลาย ตัวอย่าง chromatogram ที่ได้และวิธีวิเคราะห์หาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ แสดงในภาคผนวก ค

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1. สมบัติของน้ำมันพืช

4.1.1 สมบัติทางกายภาพและเคมี

ผลการวิเคราะห์สมบัติของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม (palm kernel oil) ซึ่งเป็นน้ำมันพืชที่ใช้ในการทดสอบความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในงานวิจัยนี้ แสดงดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 สมบัติของน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ใช้ในการทดลอง

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

4.1.2 องค์ประกอบของกรดไขมัน

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการวิเคราะห์องค์ประกอบกรดไขมันโดยเฉลี่ยของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม จากการส่งวิเคราะห์ที่สำนักวิจัยและพัฒนาวิทยาการหลังการเก็บเกี่ยวและแปรรูปผลผลิตเกษตร กรมวิชาการเกษตร พบว่าองค์ประกอบหลักของน้ำมันเมล็ดในปาล์มคือกรดลอริก (C12:0) ซึ่งมีร้อยละโดยน้ำหนักมากที่สุดคือ 59.83 รองลงมาคือกรดไมริสติก (C14:0) และกรดปาล์มิติก (C16:0) โดยมีร้อยละของกรดไขมันอิ่มตัว (saturated fatty acid) รวม 91.85 และมีร้อยละกรดไขมันไม่อิ่มตัวรวม 8.15 จากปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันที่ได้สามารถคำนวณน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ยของน้ำมันเมล็ดในปาล์มได้ 677.60 กรัม/โมล

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 4.2 ชนิดและองค์ประกอบกรดไขมันในน้ำมันเมล็ดในปาล์มที่ใช้ในการทดลอง

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

4.2 ผลของชนิดของโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นประกอบด้วยองค์ประกอบที่สำคัญ 3 ส่วน ได้แก่

1. องค์ประกอบที่ว่องไว ได้แก่ โดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส CaO และ Ca(OH)_2
2. องค์ประกอบที่ช่วยเพิ่มความแข็งแรงและความคงตัวของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ Al(OH)_3 , Al_2O_3 และ NaAlO_2
3. องค์ประกอบที่ช่วยเพิ่มความเข้ากันของส่วนผสมก่อนการอัดขึ้นรูป ได้แก่ Mg(OH)_2 , MgO และ MgCO_3

4.2.1 ความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของแต่ละองค์ประกอบ

ตารางที่ 4.3 ผลของความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มของแต่ละองค์ประกอบ^๙

Metal precursor	Pretreatment	Methyl ester content (wt.%)
dolomite	800°C 2 h	98.0
Al(OH) ₃	-	0.9
Al(OH) ₃	800°C 2 h	0.0
Mg(OH) ₂	-	0.7
Mg(OH) ₂	800°C 2 h	0.7
MgCO ₃	800°C 2 h	1.2
Ca(OH) ₂	-	94.6
Ca(OH) ₂	800°C 2 h	92.3
NaAlO ₂	800°C 2 h	92.4

^๙ ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน เป็น 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการทดสอบโลหะชนิดต่าง ๆ ที่ใช้เป็นองค์ประกอบในตัวเร่งปฏิกิริยา ในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน จะเห็นว่าโดโลไมต์ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 98 ซึ่งสอดคล้องกับงานวิจัยของเปรมวิทย์และสิทธิกร (2006) แต่ Al(OH)₃, Mg(OH)₂ และ MgCO₃ ทั้งที่ไม่ผ่านการเผาและผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ไม่สามารถเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ส่วน Ca(OH)₂ และ NaAlO₂ ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 90 อย่างไรก็ตาม NaAlO₂ จะมีความว่องไวสูงในปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน แต่สามารถละลายได้ในเมทานอล จึงทำให้ปฏิกิริยาเกิดผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์ และมีสบู่ออกขึ้น

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

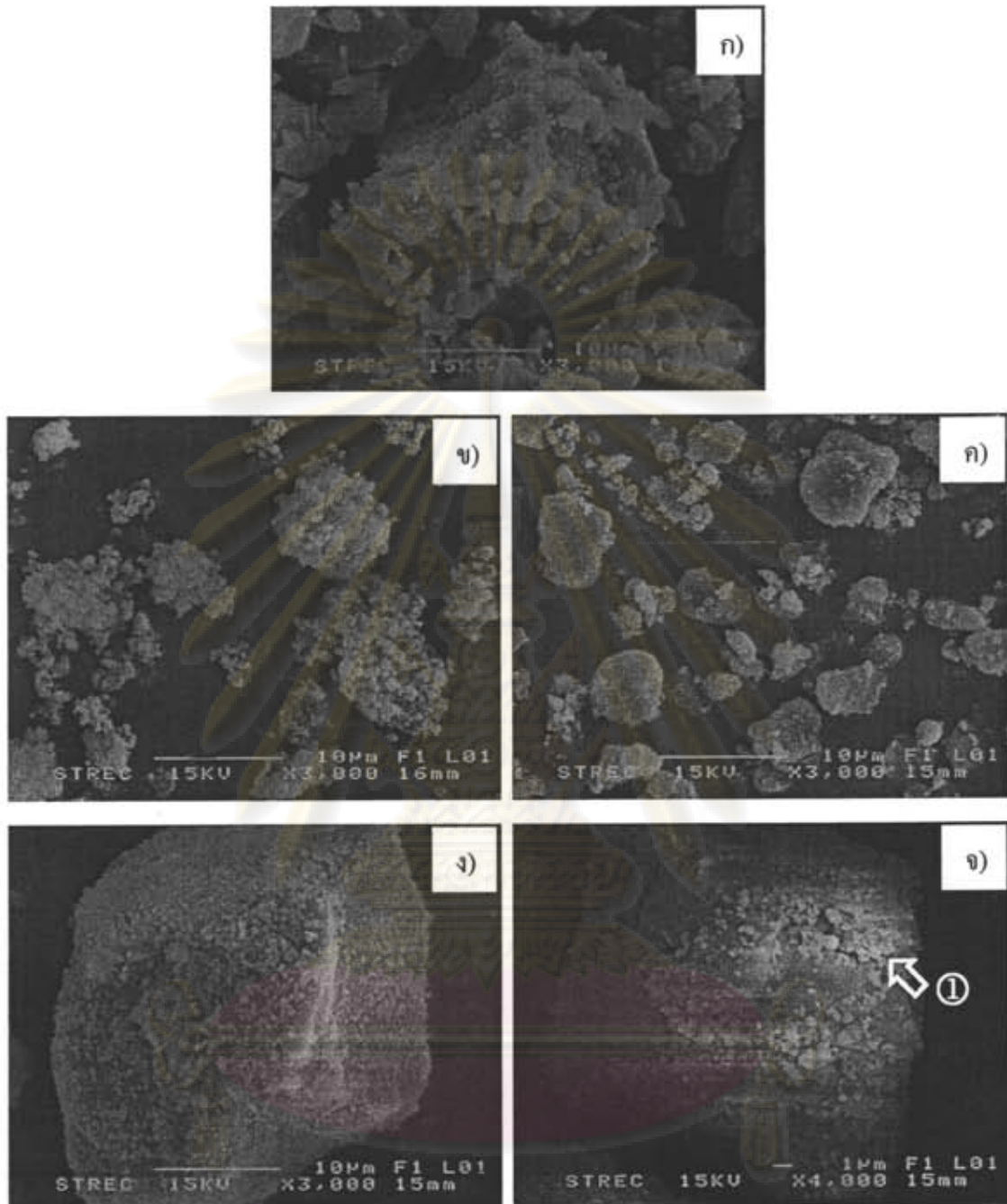
4.2.2 ผลของชนิดของโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.2.2.1 ผลของโลหะชนิดต่าง ๆ ต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1) การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาขององค์ประกอบที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี

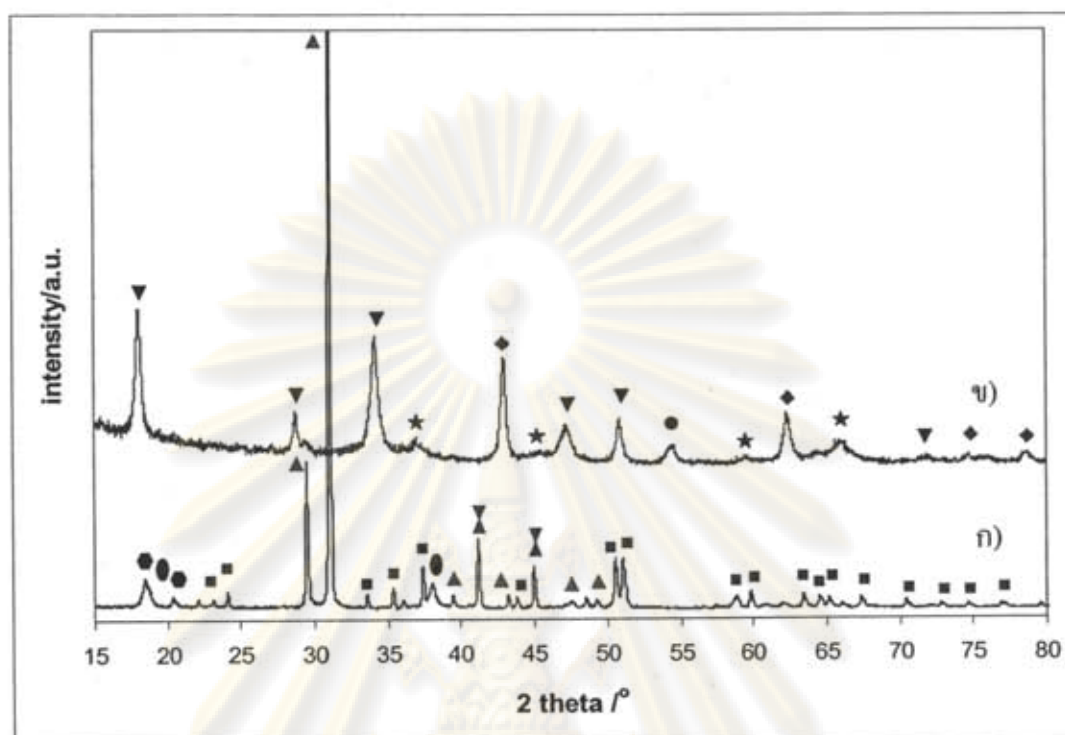
รูปที่ 4.1 แสดงภาพถ่ายสัณฐานวิทยาของ โดโลไมต์ $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1.0:0.7:0.7 และตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1.0:1.0:1.0 หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง โดโลไมต์ (รูปที่ 4.1 ก) มีลักษณะเป็นผลึกทรงเหลี่ยมขนาดใหญ่ ขนาดไม่เกิน 100 ไมครอน $\text{Al}(\text{OH})_3$ (รูปที่ 4.1 ข) จะมีผลึกรูปทรงไม่แน่นอน ขนาดเฉลี่ยประมาณ 0.5 ไมครอน รวมตัวกันเป็นกลุ่ม $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (รูปที่ 4.1 ค) จะมีขนาดและรูปทรงแตกต่างกับ $\text{Al}(\text{OH})_3$ และโดโลไมต์อย่างชัดเจนคือจะมีผลึกรูปทรงค่อนข้างกลมมน มีผิวขรุขระ ขนาดประมาณ 5 ไมครอน ตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ (รูปที่ 4.1 ง) ประกอบด้วยผลึก 2 แบบที่ผสมกันอยู่ คือผลึกรูปทรงเหลี่ยมขนาดใหญ่ของโดโลไมต์ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ว่องไวในการเร่งปฏิกิริยาถูกปกคลุมไปด้วยผลึกขนาดเล็กของ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ไม่ว่องไว และตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (รูปที่ 4.1 จ) ประกอบด้วยผลึกที่มีรูปทรงแตกต่างกัน 4 รูปแบบคือ ผลึกขนาดประมาณ 5 ไมครอนของ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ กระจายตัวอยู่บนผลึกทรงเหลี่ยมขนาดใหญ่ของโดโลไมต์ โดยที่ผลึกทั้งสองชนิดนี้ถูกปกคลุมด้วยผลึกขนาดเล็กของ $\text{Al}(\text{OH})_3$ และผลึกที่มีรูปทรงแตกต่างไปจาก $\text{Al}(\text{OH})_3$ และ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (หมายเลข ①) ซึ่งน่าจะเป็นผลึกของสารประกอบใหม่

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.1 ภาพถ่าย SEM แสดงลักษณะของ ก) โดโลไมต์ ข) $\text{Al}(\text{OH})_3$ ค) $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ง) ตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1.0:0.7:0.7 โดยใช้ 5 M NH_4OH เป็นตัวทำละลาย จ) ตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1.0:1.0:1.0 โดยใช้ 5M NH_4OH เป็นตัวทำละลาย หลังการเผา (calcination) ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์

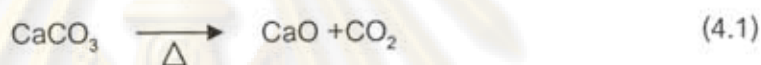


รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂ (อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1:1:1, โดยใช้ 5M NH₄OH เป็นตัวทำละลาย) ก) ก่อนผ่านการเผา ข) หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ ▲ = CaCO₃ (calcite), ■ = CaCO₃ (dolomite), ● = CaO, ▼ = Ca(OH)₂, ▽ = MgCO₃, ◆ = MgO, ○ = Mg(OH)₂, ★ = MgAl₂O₄ และ ● = Al(OH)₃)

รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เท่ากับ 1:1:1 โดยใช้ NH₄OH ความเข้มข้น 5 โมลต่อลิตร เป็นตัวทำละลาย แสดงดังรูปที่ 4.2 โดยรูปแบบ ก) คือรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ผ่านการเผา จะปรากฏพีคของ CaCO₃ ในอัญรูปของ calcite นอกจากนี้จะพบพีคของ CaCO₃ และ MgCO₃ ที่ประกอบกันเป็นโครงสร้างของโดโลไมต์ รวมทั้งพีคของ Al(OH)₃ และ Mg(OH)₂ ที่ผสมลงในโดโลไมต์เพื่อช่วยเพิ่มความแข็งแรงของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาและช่วยเพิ่มความเข้ากันของผสม ตามลำดับ เมื่อเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปแบบ ข) จะปรากฏพีคของ CaO ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีคาร์บอนเนชัน (decarbonation) ของ CaCO₃ (สมการที่ 4.1) พีคของ Ca(OH)₂ ที่เกิดจากปฏิกิริยาไฮเดรชัน (hydration) ของ CaO ที่สัมผัสกับความชื้นในอากาศ (สมการที่ 4.2) Granados และคณะ(2007) พบว่าปฏิกิริยา

ไฮดรอกไซด์จะเกิดขึ้นอย่างรวดเร็วเพียง 5 นาทีที่ CaO สัมผัสกับอากาศ และ MgO ที่ส่วนหนึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีคาร์บอเนชันของ $MgCO_3$ ในโครงสร้างของโดโลไมต์ (สมการที่ 4.3) และอีกส่วนหนึ่งเกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชัน (dehydration) ของ $Mg(OH)_2$ (สมการที่ 4.4) อย่างไรก็ตามไม่พบพีคของ Al_2O_3 ที่เกิดจากปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ $Al(OH)_3$ (สมการที่ 4.5) เนื่องจากสารประกอบ $Al(OH)_3$ ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสจะอยู่ในอัญรูปของ $\gamma-Al_2O_3$ ซึ่งเป็นอัญรูปที่มีความเป็นผลึกต่ำ การตรวจวัดด้วยเทคนิค XRD จึงทำได้ยาก [Hayashi และคณะ, 1991] นอกจากนี้ยังปรากฏพีคของสารประกอบใหม่ คือ $MgAl_2O_4$ ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง $Mg(OH)_2$ และ $Al(OH)_3$ ซึ่งสารประกอบ $MgAl_2O_4$ นี้มีความเป็นเบส [Fukatsu และคณะ 2002] สามารถช่วยเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ริฟิเคชันได้

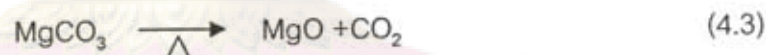
ปฏิกิริยาดีคาร์บอเนชันของ $CaCO_3$



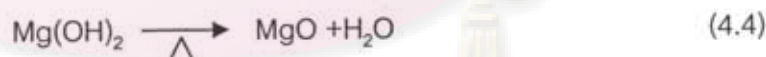
ปฏิกิริยาไฮเดรชันของ CaO



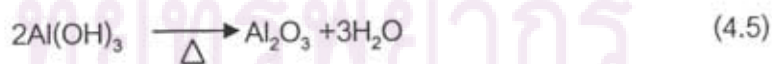
ปฏิกิริยาดีคาร์บอเนชันของ $MgCO_3$



ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ $Mg(OH)_2$



ปฏิกิริยาดีไฮเดรชันของ $Al(OH)_3$



4.2.2.2 ผลของชนิดของโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของโดโลไมต์

เมื่อมีการเติมองค์ประกอบชนิดต่าง ๆ ร่วมกับโดโลไมต์ ทำให้ปริมาณ 1 กรัมของตัวเร่งปฏิกิริยามีโดโลไมต์เป็นองค์ประกอบเพียง 0.71 กรัม หรือร้อยละ 7.1 โดยน้ำหนักของน้ำมันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา เมื่อนำมาทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาพบว่าให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เป็น 59.3 แต่เมื่อเติม Al_2O_3 หรือ $Al(OH)_3$ ลงในโดโลไมต์ มีผลให้ร้อยละเมทิลเอส-

เทอร์ลดลงมาก เมื่อพิจารณาผลของโลหะชนิดต่าง ๆ ต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃ จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค SEM (รูปที่ 4.1 ง) จะเห็นว่าโดโลไมต์ถูกปกคลุมด้วยสารประกอบที่ไม่ช่วยเร่งปฏิกิริยา จึงเป็นสาเหตุให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวลดลง ส่วนในกรณีของการเติม NaAlO₂ แม้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้เพิ่มสูงขึ้น แต่หลังจากการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวพบว่ามิสบูเกิดขึ้นในขั้นตอนของการล้างผลิตภัณฑ์ ทั้งนี้เนื่องจาก NaAlO₂ ละลายได้ในเมทานอลจึงทำให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นเกิดผ่านกระบวนการเร่งปฏิกิริยาแบบเอกพันธ์

ตารางที่ 4.4 ผลของชนิดของโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม¹

Catalyst ^a	Al precursor	Ca:Mg:Al mole ratio	Methyl ester content (wt.%)
DM ^b	-	1:0.7:0	59.3
DM+Al ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	1:0.7:0.7	8.6
DM+Al(OH) ₃	Al(OH) ₃	1:0.7:0.7	11.9
DM+NaAlO ₂	NaAlO ₂	1:0.7:0.7	89.9

^a ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

^b DM คือ โดโลไมต์, ใช้ 5 M NH₄OH เป็น ตัวทำละลาย, โดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง, ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

¹ ปริมาณที่ใช้เท่ากับปริมาณโดโลไมต์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (0.71 กรัม)

จากผลการทดลองในตารางที่ 4.5 เป็นที่น่าสนใจอย่างยิ่งที่การเติมสารประกอบอะลูมิเนียมร่วมกับแมกนีเซียมทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มีแนวโน้มสูงขึ้น เมื่อเทียบกับโดโลไมต์เพียงอย่างเดียวที่ปริมาณเท่ากันคือ 0.71 กรัม ทั้งนี้เนื่องจากการผสมสารประกอบอะลูมิเนียมร่วมกับแมกนีเซียมด้วยวิธีการผสมทางกายภาพแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิสูง (650-1200 องศาเซลเซียส) ทำให้เกิดเป็นสารประกอบใหม่คือ MgAl₂O₄ [Kim และ Saito, 1999] ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂ ด้วยเทคนิค SEM ว่ามีสารประกอบใหม่เกิดขึ้นบนพื้นผิวของโดโลไมต์และจากเทคนิค XRD พบว่าสารประกอบใหม่ที่เกิดขึ้นคือ MgAl₂O₄ ดังนั้นจึงสันนิษฐานว่าสารประกอบใหม่ที่เกิดขึ้นนี้เป็นองค์ประกอบที่ช่วย

เร่งปฏิกิริยา จึงทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มสูงขึ้น เมื่อพิจารณาถึงชนิดของสารประกอบอะลูมิเนียมและแมกนีเซียมพบว่าการใช้ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ร่วมกับ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดคือ 77.2 รองลงมาคือการใช้ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ร่วมกับ MgO ที่ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เป็น 76.2 อย่างไรก็ตามก็ตีร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้ยังต่ำเกินไป และเมื่อนำส่วนผสมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ไปอัดขึ้นรูปพบว่าสามารถอัดเป็นเส้นยาวได้ แต่เมื่อนำไปอบเพื่อระเหยตัวทำละลาย ตัวเร่งปฏิกิริยาแตกเป็นผง จึงยังไม่สามารถนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในเครื่องปฏิกรณ์จริงได้

ตารางที่ 4.5 ผลของชนิดของสารประกอบอะลูมิเนียมและแมกนีเซียมที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยาและร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม¹

Catalyst ²	Al precursor	Mg precursor	Pelletization	Hardness of catalyst after drying at 100°C	Methyl ester content (wt.%)
DM	-	-	-	-	59.3
DM+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + $\text{Mg}(\text{OH})_2$	$\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	✓	ไม่แข็ง	77.2
DM+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + MgO	$\text{Al}(\text{OH})_3$	MgO	✓	ไม่แข็ง	76.3
DM+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + MgCO_3	$\text{Al}(\text{OH})_3$	MgCO_3	✓	ไม่แข็ง	64.5
DM+ Al_2O_3 + $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Al_2O_3	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	✓	ไม่แข็ง	75.5
DM+ Al_2O_3 + MgO	Al_2O_3	MgO	✓	ไม่แข็ง	69.4
DM+ Al_2O_3 + MgCO_3	Al_2O_3	MgCO_3	✓	ไม่แข็ง	56.8

¹ ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

² DM คือ ไดโลไมต์, อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al = 1:1:1, ใช้ 5 M NH_4OH เป็น ตัวทำละลาย, ไดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง, ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

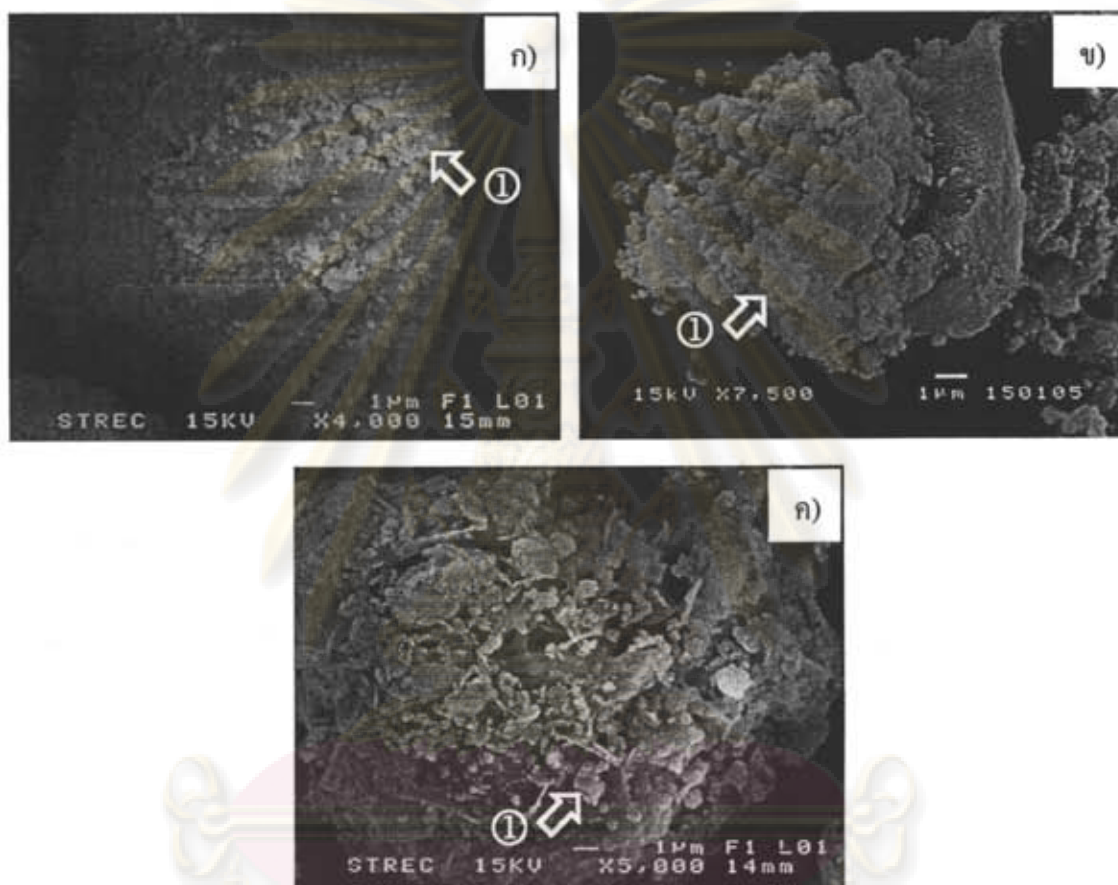
³ ปริมาณที่ใช้เท่ากับปริมาณไดโลไมต์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (0.71 กรัม)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.2.3 ผลของปริมาณสารประกอบแมกนีเซียม

4.2.3.1 ผลของปริมาณสารประกอบแมกนีเซียมต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

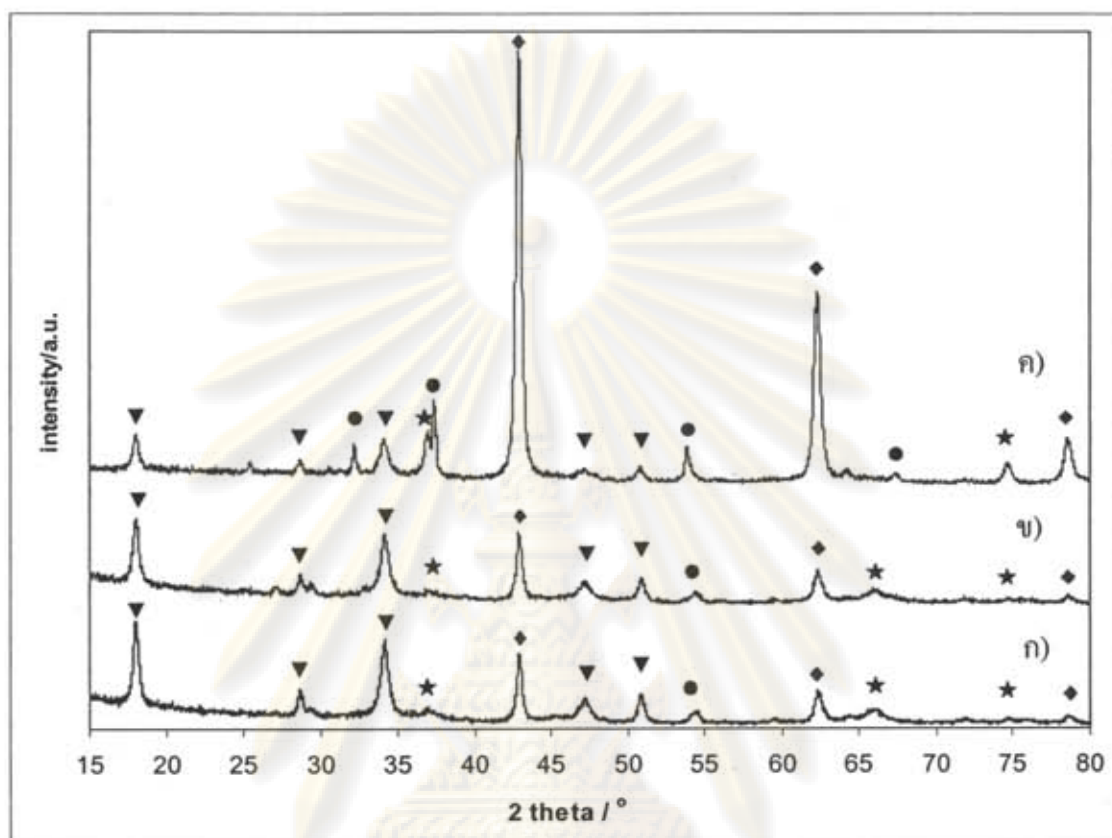
1) การวิเคราะห์สัณฐานวิทยาของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี



รูปที่ 4.3 ภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น ก) 1:1:1 ข) 1:3:1 และ ค) 1:6:1 หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

รูปที่ 4.3 แสดงภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca:Mg:Al ต่าง ๆ กัน หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca:Mg:Al เป็น 1:3:1 (รูปที่ 4.3 ข) มีผลึกที่มีรูปทรงไม่แน่นอนของ MgAl₂O₄ (หมายเลข ①) ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่ช่วยเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอริฟิเคชันปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของผิวโดไลไมต์มากกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีอัตราส่วนโมลอื่น ๆ

2) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์



รูปที่ 4.4 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น ก) 1:1:1 ข) 1:3:1 และ ค) 1:6:1 หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (สัญลักษณ์ ● = CaO, ▼ = Ca(OH)₂, ◆ = MgO และ ★ = MgAl₂O₄)

รูปที่ 4.4 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al ต่าง ๆ กัน คือ 1:1:1 1:3:1 และ 1:6:1 หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่ารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 จะปรากฏพีคของสารประกอบ MgAl₂O₄ โดยความสูงพีค (intensity) ของสารประกอบดังกล่าวจะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของแมกนีเซียมที่เพิ่มขึ้น แสดงให้เห็นว่าการเกิดเป็นสารประกอบ MgAl₂O₄ ขึ้นกับปริมาณของแมกนีเซียมที่เติมลงไป และยังพบว่าความสูงพีคของ MgO เพิ่มขึ้นตามปริมาณของแมกนีเซียมที่เติมลงไปด้วยเช่นกัน

4.2.3.2 ผลของปริมาณของสารประกอบแมกนีเซียมต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.6 ผลของปริมาณของสารประกอบแมกนีเซียมต่อความแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยาและร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มⁿ

Catalyst ^a	Ca:Mg:Al mole ratio	Pelletization	Hardness of catalyst after drying at 100°C	Methyl ester content (wt %)
DM ⁿ	1:0.7:0	-	-	59.3
DM+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂	1:1:1	✓	ไม่แข็ง	87.9
	1:2:1	✓	ไม่แข็ง	89.4
	1:3:1	✓	ไม่แข็ง	92.3
	1:4:1	✓	ไม่แข็ง	77.1
	1:5:1	✓	ไม่แข็ง	67.6
	1:6:1	✓	ไม่แข็ง	62.5

ⁿ ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

^a DM คือ โดโลไมต์, ใช้ H₂O เป็นตัวทำละลาย, โดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง, ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ⁿ ปริมาณที่ใช้เท่ากับปริมาณโดโลไมต์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (0.71 กรัม)

จากตารางที่ 4.6 ปริมาณแมกนีเซียมที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นตามไปด้วย อาจเนื่องจากมีปริมาณของสารประกอบ MgAl₂O₄ ในตัวเร่งปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD โดยร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 92.3 เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1:3:1 แต่เมื่อเพิ่มปริมาณแมกนีเซียมให้มากกว่านี้ ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้กลับลดลง และจะมีค่าต่ำที่สุดเมื่ออัตราส่วนโดยโมลเป็น 1:6:1 เนื่องจากปริมาณของสารประกอบ MgO จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณของแมกนีเซียมที่เติมลงไปเช่นกัน ดังนั้นเมื่อเติมแมกนีเซียมมากเกินไป ก็จะมีปริมาณแมกนีเซียมเหลือจากการทำปฏิกิริยากับอะลูมิเนียมที่เติมลงไปมากขึ้น ส่งผลให้องค์ประกอบที่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยามีปริมาณลดลงเมื่อเทียบกับน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมด ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

นอกจากนี้ยังพบว่าของผสมตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นสามารถอัดเป็นเส้นยาวได้ แต่ยังคงแตกเป็นผงเมื่อผ่านการอบเพื่อระเหยตัวทำละลาย

4.2.4 ผลของการเติมสารประกอบแคลเซียมต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.7 ผลของการเติมสารประกอบแคลเซียมชนิดต่าง ๆ ผสมกับโดโลไมต์ต่อความแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยาและร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม^๑

catalyst ^๒	Al precursor	Ca precursor	Pelletization	Hardness of catalyst after drying at 100°C	Methyl ester content (wt.%)
DM ^๓	-	-	-	-	59.3
DM+Al(OH) ₃ +Ca(OH) ₂	Al(OH) ₃	Ca(OH) ₂	×	แข็งมาก	99.8
DM+Al(OH) ₃ +CaO	Al(OH) ₃	CaO	×	แข็งมาก	96.2

^๑ ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

^๒ DM คือ โดโลไมต์, อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al = 9:1:1, ใช้ H₂O เป็นตัวทำละลาย, โดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง, ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

^๓ ปริมาณที่ใช้เท่ากับปริมาณโดโลไมต์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (0.71 กรัม)

จากผลการศึกษาความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของโลหะชนิดต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่า Ca(OH)₂ และ CaO ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงมาก ดังนั้นจึงมีแนวคิดที่จะนำมาผสมกับโดโลไมต์เพื่อเตรียมเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวมากขึ้น ตารางที่ 4.7 แสดงผลของการเติมสารประกอบแคลเซียมทั้ง 2 ชนิด ร่วมกับ Al(OH)₃ ลงในโดโลไมต์ พบว่าร้อยละเมทิลเอสเทอร์เพิ่มขึ้นอย่างมาก โดยที่การเติม Ca(OH)₂ จะให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงกว่า CaO เล็กน้อย อย่างไรก็ตามไม่สามารถอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เนื่องจากหลังผสมสารประกอบแคลเซียมกับโดโลไมต์และ Al(OH)₃ แล้ว ส่วนผสมที่ได้มีเนื้อหยาบ ไม่อุ้มน้ำ จึงไม่สามารถอัดผ่านหน้าไดให้เป็นเส้นได้ ดังนั้นจึงสนใจที่จะศึกษาการเติม Al(OH)₃ ร่วมกับ Mg(OH)₂ ลงในโดโลไมต์แล้วปรับปรุงกระบวนการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความว่องไวและความแข็ง

ยิ่งขึ้นต่อไป เนื่องจากของผสมตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถอัดขึ้นรูปได้ และสามารถเกิดเป็นสารประกอบใหม่ที่ช่วยเร่งปฏิกิริยาได้

4.3 ผลของชนิดของตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.8 ผลของตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂ ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม^a

Catalyst ^b	Solvent	pH	Methyl ester content (wt.%)
DM ^c	-	-	59.3
DM+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂	5 M NH ₄ OH	12.2	77.2
	H ₂ O	7.0	87.9
	5 M (NH ₄) ₂ CO ₃	8.3	61.8

^a ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันปาล์ม 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

^b DM คือ โดโลไมต์, อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al = 1:1:1, โดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง, ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

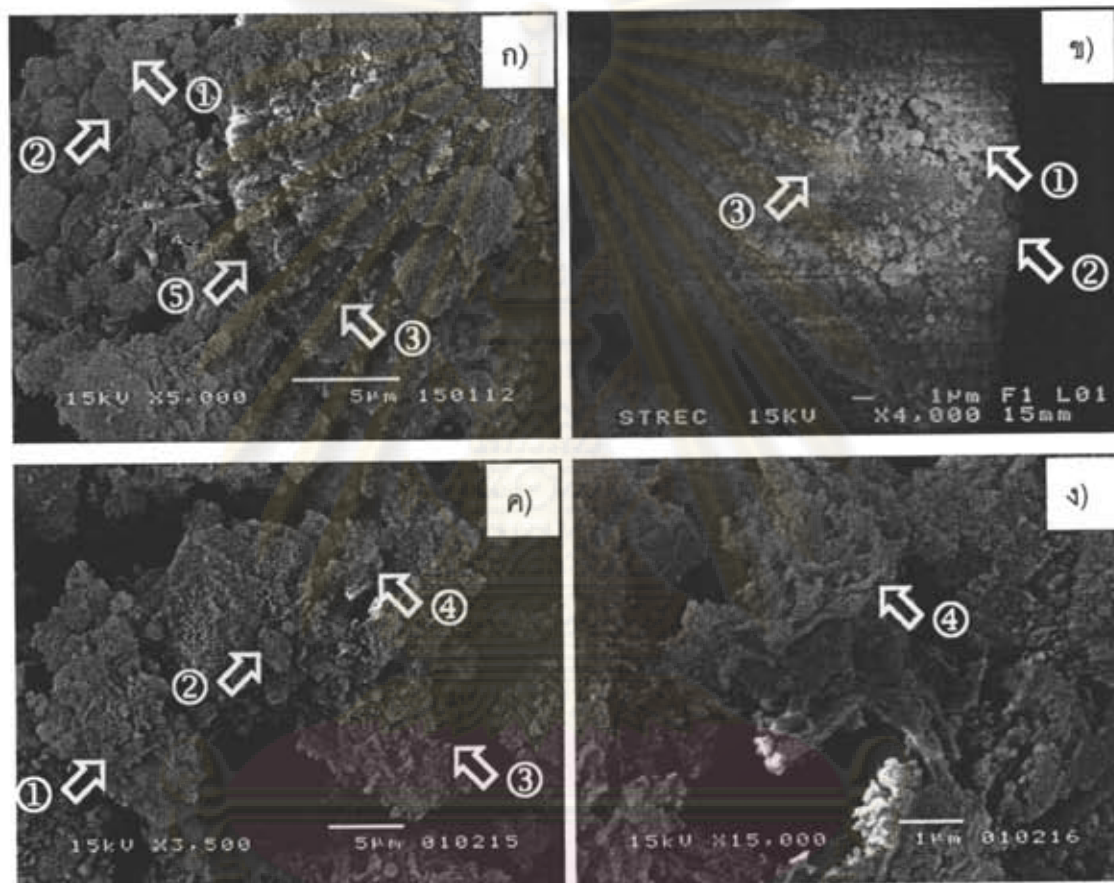
^c ปริมาณที่ใช้เท่ากับปริมาณโดโลไมต์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (0.71 กรัม)

ชนิดตัวทำละลายที่นำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นอีกหนึ่งปัจจัยที่ส่งผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ตารางที่ 4.8 เป็นผลการศึกษาอิทธิพลของตัวทำละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂ ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ พบว่าการใช้ (NH₄)₂CO₃ เป็นตัวทำละลายทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ต่ำสุด ทั้งนี้อาจเกิดจาก (NH₄)₂CO₃ ทำให้โลหะชนิดต่าง ๆ ในตัวเร่งปฏิกิริยาเกิดเป็นสารประกอบโลหะคาร์บอเนต ซึ่งจะสลายตัวเป็นสารประกอบออกไซด์ที่อุณหภูมิสูง เมื่อการเกิดเป็นโลหะออกไซด์เกิดได้ยากขึ้น การทำปฏิกิริยาระหว่างออกไซด์ของแมกนีเซียมและอะลูมิเนียมที่เติมลงไปแล้วเกิดเป็นวัฏภาคใหม่ที่ช่วยเร่งปฏิกิริยาได้จึงน้อยลง ปริมาณของตำแหน่งที่ว่างไวต่อปฏิกิริยาจึงลดลง ส่วนการใช้ น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลายทำให้ได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดคือ 87.9 นอกจากนี้ น้ำกลั่นยังหาได้ง่าย มีราคาถูกกว่าสารละลายเบสและไม่เป็นพิษ จึงเป็นตัวทำละลายที่เหมาะสมในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.4 ผลของอุณหภูมิในการเผาโดโลไมต์ก่อนใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

4.4.1 ผลของอุณหภูมิในการเผาโดโลไมต์ก่อนใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1) การวิเคราะห์สัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี



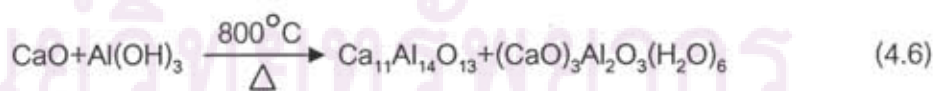
รูปที่ 4.5 ภาพถ่าย SEM แสดงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂ (อัตราส่วนโดยโมล Ca:Mg:Al = 1:1:1) ที่เตรียมจากโดโลไมต์ที่ ก) ไม่ผ่านการเผา และ ข) ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ค) 800 องศาเซลเซียส ง) 800 องศาเซลเซียส (ที่กำลังขยายสูงขึ้น) เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนการวิเคราะห์ด้วย SEM ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดนี้ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.5 แสดงภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ กัน จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 3 ชนิด ประกอบด้วยผลึกหลายรูปแบบผสมกันคือผลึกของ Mg(OH)₂ ที่มีรูปร่างค่อนข้างกลมมน ผิวขรุขระ ขนาดประมาณ 3-5 ไมครอน (หมายเลข

②) ผลึกของ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ที่มีขนาดเล็กไม่เกิน 1 ไมครอน (หมายเลข ③) และผลึกของ MgAl_2O_4 ที่มีรูปร่างไม่แน่นอน เกาะรวมกันเป็นกลุ่ม (หมายเลข ①) โดยผลึกทั้ง 3 ลักษณะนี้จะกระจายตัวอยู่บนผลึกของโดโลไมต์ที่มีขนาดใหญ่ไม่เกิน 100 ไมครอน เมื่อพิจารณาภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่กำลังขยายสูงขึ้น (รูปที่ 4.5 ง) จะสังเกตเห็นผลึกที่มีลักษณะแตกต่างไปจากผลึกดังกล่าวข้างต้น คือมีลักษณะเป็นแผ่นบางรวมตัวกันอยู่เป็นกลุ่ม (หมายเลข ④) ปกคลุมอยู่บนพื้นผิวของโดโลไมต์ ซึ่งสันนิษฐานว่าเป็นผลึกที่เกิดจากการทำปฏิกิริยากันระหว่างสารประกอบ CaO ในโดโลไมต์ และ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโดโลไมต์ที่ไม่ผ่านการเผาก่อนนำมาเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (รูปที่ 4.5 ก) พบรอยแตกบนผลึกของโดโลไมต์อย่างชัดเจน (หมายเลข ⑤) ซึ่งเกิดจากการสลายตัวของ CaCO_3 และ MgCO_3 ในโดโลไมต์ปริมาณมากในครั้งเดียว ในขั้นตอนการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส

2) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

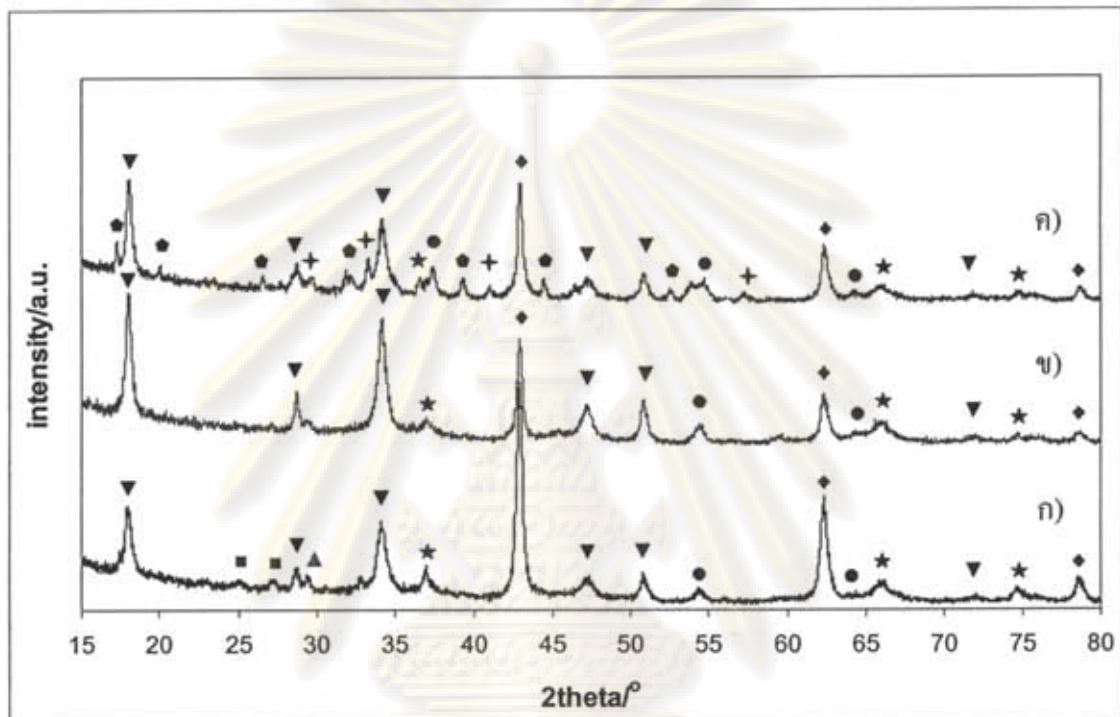
รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 4.5 พบว่ารูปแบบ (ก) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโดโลไมต์ที่ไม่ผ่านการเผาจะยังคงปรากฏพีคของสารประกอบคาร์บอนเนต ซึ่งเป็นสารประกอบที่ไม่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา ส่วนรูปแบบ (ค) ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโดโลไมต์ที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส จะไม่ปรากฏพีคของสารประกอบคาร์บอนเนตอีกต่อไปแล้ว แต่จะปรากฏพีคของสารประกอบ CaO $\text{Ca}(\text{OH})_2$ MgO MgAl_2O_4 $(\text{CaO})_3\text{Al}_2\text{O}_3(\text{H}_2\text{O})_6$ และ $\text{Ca}_{11}\text{Al}_{14}\text{O}_{13}$ โดยสารประกอบ 2 ชนิดหลังนี้เป็นสารประกอบใหม่ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่าง CaO ที่เกิดจากการสลายตัวของ CaCO_3 (สมการที่ 4.1) ในโดโลไมต์ที่ 800 องศาเซลเซียสกับ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ที่ใช้เป็นตัวประสาน ดังสมการที่ 4.6



อย่างไรก็ดีสารประกอบทั้งสองนี้เป็นสารประกอบที่ไม่ว่องไวต่อการเร่งปฏิกิริยา ดังนั้นการเผาโดโลไมต์ก่อนใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสจะทำให้เกิดการสูญเสีย CaO ซึ่งเป็นตำแหน่งเบสที่ว่องไวและตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้มีความว่องไวต่ำ

เมื่อเผาโดโลไมต์ก่อนใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส (รูปแบบ ข) จะไม่ปรากฏพีคของสารประกอบที่ไม่ว่องไวดังกล่าว แต่จะปรากฏพีคของ CaO $\text{Ca}(\text{OH})_2$ MgO

และ $MgAl_2O_4$ เนื่องจากการเผาโดโลไมต์ที่อุณหภูมินี้จะกำจัด CO_2 ออกไปเพียงบางส่วน โดย CO_2 จาก $MgCO_3$ เท่านั้นที่สลายตัวอย่างสมบูรณ์เกิดเป็นสารประกอบ MgO ส่วนสารประกอบแคลเซียมในโดโลไมต์ยังคงเป็นสารประกอบ $CaCO_3$ [Ngamcharussrivichai และคณะ, 2007] ซึ่งไม่ว่องไวต่อการทำปฏิกิริยากับ $Al(OH)_3$ ที่เติมลงไป สุดท้ายเมื่อเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส CaO ซึ่งเป็นตำแหน่งเบสที่ว่องไวจึงยังคงสภาพอยู่ดังเดิม



รูปที่ 4.6 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงสัณฐานของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite + $Al(OH)_3$ + $Mg(OH)_2$ (อัตราส่วนโดยโมล $Ca:Mg:Al = 1:1:1$) ที่เตรียมจากโดโลไมต์ที่ ก) ไม่ผ่านการเผา ข) ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส และ ค) 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง ก่อนการวิเคราะห์ด้วย SEM ตัวเร่งปฏิกิริยาทั้งหมดนี้ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

(สัญลักษณ์ ● = CaO , ▼ = $Ca(OH)_2$, ■ = $CaCO_3$ (dolomite), ▲ = $CaCO_3$ (calcite), ◆ = MgO
★ = $MgAl_2O_4$, + = $Ca_{11}Al_{14}O_{13}$ และ ● = $(CaO)_3Al_2O_3(H_2O)_6$)

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.4.2 ผลของอุณหภูมิในการเผาโดโลไมต์ก่อนใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.9 แสดงผลของอุณหภูมิในการเผาโดโลไมต์ก่อนใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ การเผาโดโลไมต์ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียสก่อนใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา จะให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุดเท่ากับ 87.9 เนื่องจากการเผาโดโลไมต์ที่อุณหภูมินี้ CaO ซึ่งเป็นตำแหน่งเบสที่ว่องไวยังคงสภาพอยู่ดั้งเดิม ซึ่งสามารถยืนยันได้จากเทคนิค XRD

ตารางที่ 4.9 ผลของอุณหภูมิในการเผาโดโลไมต์ก่อนใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม^a

Catalyst ^b	Calcination temperature of dolomite (°C)	Methyl ester content (wt.%)
DM ^c	800	59.3
DM+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂	-	62.8
	600	87.9
	700	38.5
	800	16.9

^a ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

^b DM คือ โดโลไมต์, อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al = 1:1:1, ใช้ H₂O เป็นตัวทำละลาย, ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง

^c ปริมาณที่ใช้เท่ากับปริมาณโดโลไมต์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (0.71 กรัม)

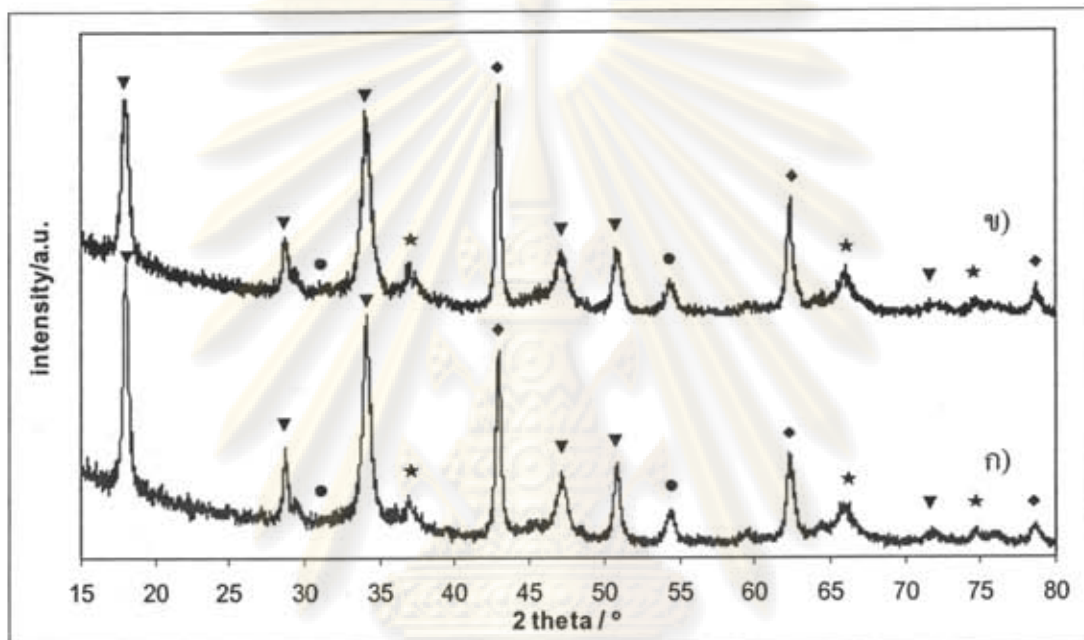
4.5 ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยา

4.5.1 ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

การวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์

จากการพิจารณารูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1:1:1 หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างกัน เป็นเวลา 2 ชั่วโมง (รูปที่ 4.7) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส (รูปแบบ ก) และ 900 องศาเซลเซียส (รูปแบบ ข) จะพบพีคของ CaO Ca(OH)₂ MgO และ MgAl₂O₄ เช่นเดียวกัน

แต่เมื่อพิจารณาความสูงพีค (intensity) ของสารประกอบที่วงไวบางชนิดคือพีคของ Ca(OH)_2 ที่มุม 2θ เท่ากับ 18.1, 28.7, 34.1, 47.2, 53.8 และ 71.8 จะเห็นว่า การเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส พีคที่มุม 2θ ดังกล่าวจะมีความสูงน้อยกว่าที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส แสดงถึงการมีปริมาณของสารประกอบที่วงไว้ในตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยกว่า อาจเนื่องจากการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสทำให้สารประกอบแคลเซียมบางส่วนเริ่มเกิดเป็นสารประกอบใหม่โดยการทำปฏิกิริยากับสารประกอบอะลูมิเนียมที่เติมลงไป



รูปที่ 4.7 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ Al(OH)_3 + Mg(OH)_2 ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1:1:1 หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ ก) 800 องศาเซลเซียส และ ข) 900 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

(สัญลักษณ์ ● = CaO , ▼ = Ca(OH)_2 , ◆ = MgO และ ★ = MgAl_2O_4)

4.5.2 ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

จากการศึกษาผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ (ตารางที่ 4.10) พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสจะให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ 87.9 สูงกว่าการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียส เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค XRD พบว่าการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 900 องศาเซลเซียสส่งผลให้ปริมาณของ Ca(OH)_2 ซึ่งเป็นตำแหน่งเบสที่วงไวลดลง ตัวเร่งปฏิกิริยาจึงมีความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

ตารางที่ 4.10 ผลของอุณหภูมิในการเผาตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม¹

Catalyst ²	Calcination temperature of catalyst (°C)	Methyl ester content (wt.%)
DM ³	800	59.3
DM+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂	800	87.9
	900	61.4

¹ ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน เป็น 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

² DM คือ โดโลไมต์, อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al = 1:1:1, ใช้ H₂O เป็นตัวทำละลาย, โดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

³ ปริมาณที่ใช้เท่ากับปริมาณโดโลไมต์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (0.71 กรัม)

4.6 การปรับปรุงความแข็งและความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา

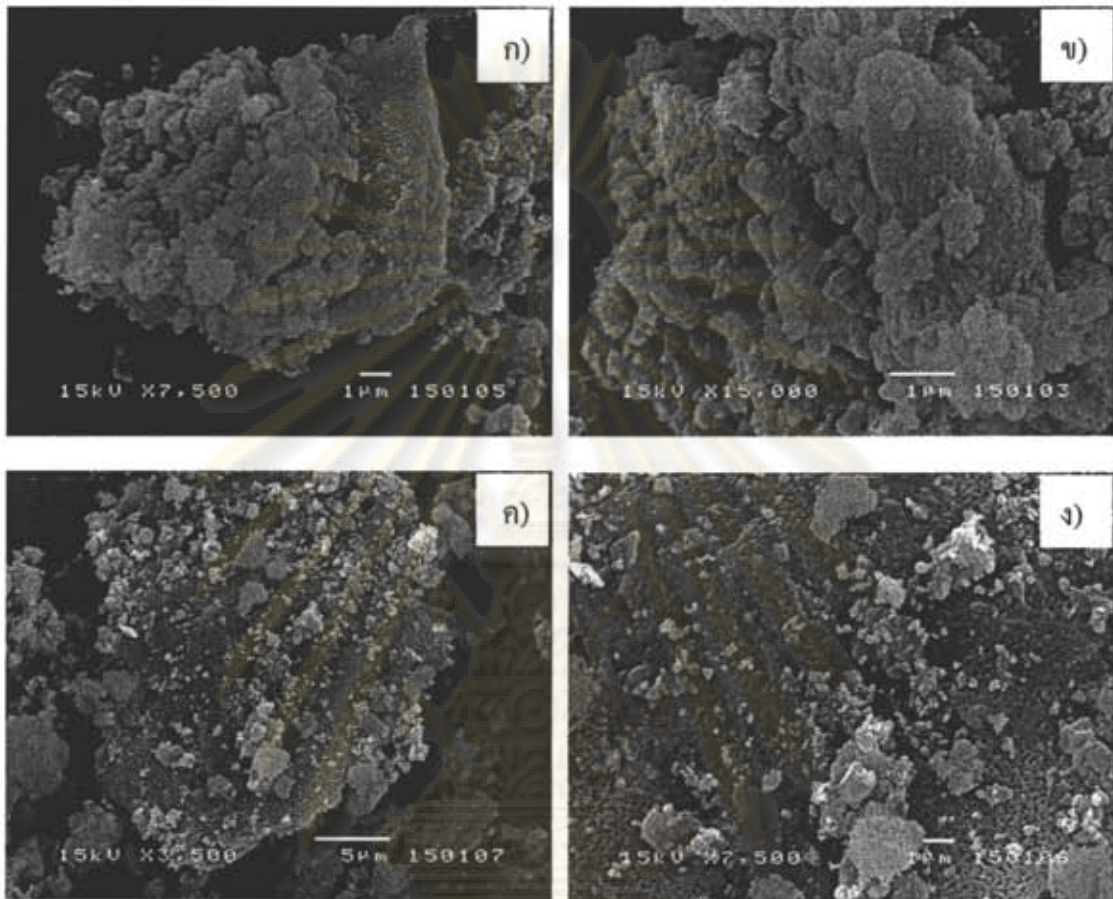
4.6.1 ผลของการปรับปรุงความแข็งและความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยโซเดียมอะลูมิเนต

4.6.1.1 ผลของการเติมโซเดียมอะลูมิเนตต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

1) การวิเคราะห์พื้นฐานของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคปี

รูปที่ 4.8 แสดงภาพถ่าย SEM ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂ และ dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂+NaAlO₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1:3:1 หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการเติม NaAlO₂ (รูปที่ 4.8 ค และ 4.8 ง) มีลักษณะแตกต่างกับตัวเร่งปฏิกิริยาที่ไม่ได้เติม NaAlO₂ (รูปที่ 4.8 ก และ 4.8 ข) อย่างชัดเจน คือมีผลึกที่มีลักษณะเป็นแผ่นบางปกคลุมอยู่บนผลึกของโดโลไมต์ เมื่อพิจารณาภาพถ่าย XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวที่มีกำลังขยายเพิ่มขึ้น (รูปที่ 4.8 ง) จะพบผลึกที่มีลักษณะเป็นเส้นแบนมีความกว้างประมาณ 0.2 ไมครอนเชื่อมต่อกันอย่างไม่เป็นระเบียบ ปกคลุมอยู่บนผลึกของโดโลไมต์ ซึ่งผลึกที่มีลักษณะดังกล่าวนี้

อาจแสดงถึงการเกิดสารประกอบแคลเซียมอะลูมิเนต ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยากันระหว่าง NaAlO_2 ที่เติมลงไปกับ CaO ในโดโลไมต์



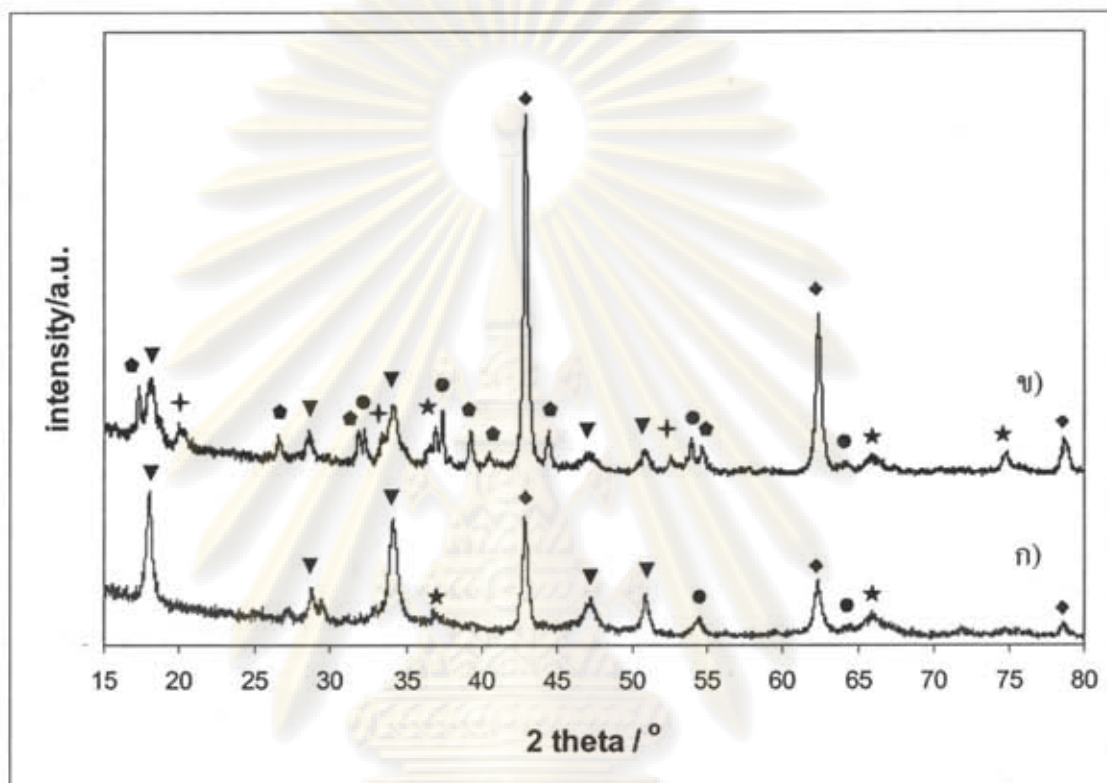
รูปที่ 4.8 ภาพถ่าย SEM ของ ก) ตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (กำลังขยาย 7,500 เท่า) ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + $\text{Mg}(\text{OH})$ (กำลังขยาย 15,000 เท่า) ค) ตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + $\text{Mg}(\text{OH})_2$ + NaAlO_2 (กำลังขยาย 7,500 เท่า) และ ง) ตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + $\text{Mg}(\text{OH})_2$ + NaAlO_2 (กำลังขยาย 15,000 เท่า) โดยตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิดมีอัตราส่วนโมลของ $\text{Ca}:\text{Mg}:\text{Al}$ เป็น 1:3:1 และผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

2) การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบน

รังสีเอกซ์

รูปที่ 4.8 แสดงรูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + MgO + NaAlO_2 และ dolomite+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + MgO ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{Ca}:\text{Mg}:\text{Al}$ เป็น 1:3:1 หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จะปรากฏพีคของ CaO $\text{Ca}(\text{OH})_2$

และ $MgAl_2O_4$ ในตัวเร่งปฏิกิริยาทั้ง 2 ชนิด แต่สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาที่เติม $NaAlO_2$ (รูปแบบ ข) นอกจากจะพบพีคของสารประกอบต่าง ๆ ดังกล่าวแล้วยังปรากฏพีคของ $(CaO)_3Al_2O_3(H_2O)_6$ และ $Ca_{12}Al_{14}O_{33}$ ซึ่งสารประกอบดังกล่าวเป็นสารประกอบจำพวกเซรามิกและซีเมนต์ซึ่งมีความแข็งแรงต่อปฏิกิริยา



รูปที่ 4.9 รูปแบบ XRD ของตัวเร่งปฏิกิริยา ก) dolomite+ $Al(OH)_3$ + MgO และ ข) ตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ $Al(OH)_3$ + MgO + $NaAlO_2$ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 1:3:1 หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

(สัญลักษณ์ ● = CaO , ▼ = $Ca(OH)_2$, ◆ = MgO , ★ = $MgAl_2O_4$, ◐ = $(CaO)_3Al_2O_3(H_2O)_6$ และ + = $Ca_{11}Al_{14}O_{33}$)

3) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของโดโลไมต์และตัวเร่งปฏิกิริยา

ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน แสดงดังตารางที่ 4.11 พบว่าโดโลไมต์มีพื้นที่ผิว (BET surface area) 13.8 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดรูพรุนเฉลี่ย (average pore size) 214.8 อังสตรอม และมีปริมาตรรูพรุนเฉลี่ย 0.090 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อกรัม โดยรูพรุนดังกล่าวคือช่องว่างระหว่างอนุภาคของโดโลไมต์ ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา

dolomite+Al(OH)₃+MgO+NaAlO₂ ที่เตรียมขึ้นทั้งที่ผ่านการอัดขึ้นรูปแล้วและยังไม่ผ่านการอัดขึ้นรูปจะมีพื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนเฉลี่ยลดลง เนื่องจากองค์ประกอบต่าง ๆ ที่เติมลงไปมีขนาดอนุภาคเล็กกว่าโดโลไมต์ อนุภาคของสารประกอบเหล่านี้จึงไปแทรกตัวอยู่ระหว่างรูพรุนและอนุภาคของโดโลไมต์ จึงทำให้พื้นที่ผิว ขนาดรูพรุนเฉลี่ยและปริมาตรรูพรุนเฉลี่ยลดลง

เมื่อพิจารณาผลของการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยา จะเห็นว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่อัดขึ้นรูปแล้วมีพื้นที่ผิวสูงกว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีลักษณะเป็นผงเล็กน้อย แสดงให้เห็นว่าการอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

ตารางที่ 4.11 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของโดโลไมต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

Catalyst ⁿ	Ca:Mg:Al mole ratio	Shape of catalyst	BET surface area (m ² /g)	Average pore size (Å)	Average pore volume (cm ³ /g)
dolomite ^z	1:0.7:0	Powder	13.8	214.8	0.090
dolomite+Al(OH) ₃ +MgO+NaAlO ₂	1:3:1	Powder	5.6	129.7	0.018
	1:3:1	Pellet	6.9	89.6	0.015

ⁿ โดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

^z โดโลไมต์ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.6.1.2 ผลของการเติมสารประกอบโซเดียมอะลูมิเนตต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.12 แสดงผลการเติม NaAl₂O₄ เพื่อปรับปรุงความแข็งแรงของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ จะเห็นว่าการเติม NaAl₂O₄ ทำให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น โดยที่สมบัติการอัดขึ้นรูปไม่เสียไป และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ลดลงจากเดิมเล็กน้อย โดยตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+Mg(OH)₂+NaAlO₂ ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ลดลงจาก 92.3 เป็น 90.4 และตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+MgO+NaAlO₂ ให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ลดลงจาก 91.6 เป็น 89.9 เนื่องจากมีสารประกอบ (CaO)₃Al₂O₃(H₂O)₆ และ Ca₁₂Al₁₄O₃₃ ซึ่งเป็นสารประกอบที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยา ในตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการเติม NaAlO₂ ซึ่งสามารถยืนยันได้จากเทคนิค XRD

ตารางที่ 4.12 ผลของการเติม NaAlO_2 ต่อความแข็งของตัวเร่งปฏิกิริยาและร้อยละเมทิลเอสเทอร์ ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม¹

Catalyst ²	Al precursor	Mg precursor	Pelletization	Hardness of catalyst after drying at 100°C	Methyl ester content (wt.%)
DM ¹	-	-	-	-	59.3
DM+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂	Al(OH) ₃	Mg(OH) ₂	✓	ไม่แข็ง	92.3
DM+Al(OH) ₃ +MgO	Al(OH) ₃	MgO	✓	ไม่แข็ง	91.6
DM+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ +NaAlO ₂	Al(OH) ₃ NaAlO ₂	Mg(OH) ₂	✓	แข็งมาก	90.4
DM+Al(OH) ₃ +MgO+NaAlO ₂	Al(OH) ₃ NaAlO ₂	MgO	✓	แข็งมาก	89.9

¹ ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมัน เป็น 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

² DM คือ โดโลไมต์, อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al = 1:3:1, ใช้ H₂O เป็นตัวทำละลาย, โดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง, ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

¹ ปริมาณที่ใช้เท่ากับปริมาณโดโลไมต์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (0.71 กรัม)

4.6.1.3 ผลของการเติมสารประกอบโซเดียมอะลูมิเนตต่อความคงรูปของ เม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาในเมทานอล

จากการศึกษาปัจจัยต่าง ๆ ที่มีผลต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของ ตัวเร่งปฏิกิริยา ทำให้ทราบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมจากโดโลไมต์ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แล้วเติมสารประกอบ Al(OH)₃ ร่วมกับ Mg(OH)₂ ปรับอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al ให้เป็น 1:3:1 โดยใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย แล้วเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้จะให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงสุด จึงนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าว มาอัดขึ้นรูปและทดสอบความคงรูปในเมทานอล ผลการทดสอบความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา แสดงดังตารางที่ 4.13 โดยพบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ดังกล่าวยังไม่เหมาะสมกับการนำไปใช้ ในภาวะการเร่งปฏิกิริยาจริง เนื่องจากให้ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักสูงถึง 35.1 ส่วนตัวเร่งปฏิกิริยา

dolomite+Al(OH)₃+MgO ที่เตรียมด้วยวิธีเดียวกัน จะให้ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักลดลงเหลือ 22.8

อย่างไรก็ตามร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมได้ยังคงสูงเกินไป จึงทดลองเติม NaAlO₂ ลงในของผสมตัวเร่งปฏิกิริยาปริมาณเล็กน้อย พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยามีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น ซึ่งวัดได้จากร้อยละการสูญเสียน้ำหนักที่ลดลง โดยตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+MgO+NaAlO₂ จะให้ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักน้อยที่สุดเพียง 0.8 เท่านั้น เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM และ XRD ประกอบกันพบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมโดยการเติม NaAlO₂ จะมีสารประกอบ Ca₁₂Al₁₄O₃₃ ซึ่งเป็นสารประกอบที่สามารถช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้กับเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาได้ จึงส่งผลให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความแข็งแรงเพิ่มขึ้น

ตารางที่ 4.13 ผลของการเติม NaAlO₂ ต่อร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst ⁿ	Weight of pelletized catalyst before fragmentation test (g)	Weight of pelletized catalyst after fragmentation test (g)	Weight loss of catalyst (%)
DM+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂	1.0023	0.6507	35.1
DM+Al(OH) ₃ +MgO	1.0140	0.7826	22.8
DM+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ +NaAlO ₂	1.0137	0.9640	4.9
DM+Al(OH) ₃ +MgO+NaAlO ₂	1.0180	1.0100	0.8

ⁿ DM คือ โดโลไมต์, อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al = 1:3:1, ใช้ H₂O เป็นตัวทำละลาย, โดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง, ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

ศูนย์วิจัยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.6.2 ผลของการปรับปรุงความว่องไวและความแข็งของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์

4.6.2.1 ผลของการเติมแคลเซียมไฮดรอกไซด์ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

ตารางที่ 4.14 ผลการปรับปรุงความว่องไวและการอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยแคลเซียมไฮดรอกไซด์ต่อร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม¹

Catalyst ^a	Ca:Mg:Al mole ratio	Pelletization	Hardness of catalyst after drying at 100°C	Methyl ester content (wt.%)
DM ^b	1:0.7:0	-	-	59.3
DM+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ +NaAlO ₂	1:3:1	✓	แข็งมาก	90.4
DM+Al(OH) ₃ +Mg(OH) ₂ +NaAlO ₂ +Ca(OH) ₂	2:3:1	✓	แข็งมาก ๆ	79.3
	3:3:1	✓	แข็งมาก ๆ	95.7
	4:3:1	✓	แข็งมาก ๆ	97.1

^a ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันเป็น 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

^b DM คือ ไดโลไมต์, ใช้ H₂O เป็นตัวทำละลาย, ไดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง, ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

^c ปริมาณที่ใช้เท่ากับปริมาณไดโลไมต์ที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา (0.71 กรัม)

จากผลการทดลองในหัวข้อที่ 4.2.4 ทำให้ทราบได้ว่าสารประกอบแคลเซียมที่เหมาะสมต่อการเพิ่มความว่องไวให้ตัวเร่งปฏิกิริยาคือ Ca(OH)₂ ต่อมาจึงทำการทดลองเติม Ca(OH)₂ ร่วมกับไดโลไมต์ Al(OH)₃, MgO และ NaAlO₂ โดยศึกษาผลของปริมาณแคลเซียมต่อความสามารถในการอัดขึ้นรูปและความว่องไวในการเร่งปฏิกิริยา ผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.14 จะเห็นว่าการเติม Ca(OH)₂ นอกจากจะช่วยเพิ่มความแข็งของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาแล้ว ยังสามารถเพิ่มความว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยาดัง และร้อยละเมทิลเอสเทอร์จะเพิ่มขึ้นตามปริมาณแคลเซียมที่เพิ่มขึ้น โดยให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงถึง 97.1 เมื่ออัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al

เป็น 4:3:1 เนื่องจาก $\text{Ca}(\text{OH})_2$ เป็นสารประกอบที่ว่องไวเมื่อมีปริมาณมากขึ้นจึงช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวเพิ่มขึ้นมาก

3) การวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของโดโลไมต์และตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

ตารางที่ 4.15 แสดงพื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนของโดโลไมต์และตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจน

catalyst ⁿ	Ca:Mg:Al mole ratio	Shape of catalyst	BET surface area (m ² /g)	Average pore size Å	Average pore volume (cm ³ /g)
dolomite ¹	1:0.7:0	Powder	13.8	214.8	0.090
dolomite+Al(OH) ₃ +MgO+NaAlO ₂	1:3:1	Powder	5.6	129.7	0.018
dolomite+Al(OH) ₃ +MgO+NaAlO ₂ +Ca(OH) ₂	4:3:1	Powder	5.4	124.8	0.017
dolomite+Al(OH) ₃ +MgO+NaAlO ₂ +Ca(OH) ₂	4:3:1	Pellet	6.3	104.2	0.016

ⁿ โดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง, ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

¹ โดโลไมต์ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

จากตารางที่ 4.15 พบว่า ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ยังไม่ได้เติม $\text{Ca}(\text{OH})_2$ และยังไม่ได้ผ่านขั้นตอนการอัดเม็ด จะมีพื้นที่ผิว 5.6 ตารางเมตรต่อกรัม มีขนาดของรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 129.7 อังสตรอม ซึ่งเมื่อเติม $\text{Ca}(\text{OH})_2$ แล้วจะพบว่า ทั้งปริมาตรรูพรุน ขนาดรูพรุน และ พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลงเพียงเล็กน้อย แสดงว่า การเติม $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ไม่มีผลกระทบหรือส่งผลกระทบต่อโครงสร้างภายนอกและลักษณะของตัวเร่งปฏิกิริยาน้อยมาก ในขณะที่ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านขั้นตอนการอัดขึ้นรูปจะมีพื้นที่ผิวมากขึ้นเล็กน้อย ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ได้ส่งผลให้พื้นที่ผิวในการเร่งปฏิกิริยาลดลง

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

4.6.2.2 ผลของการเติมแคลเซียมไฮดรอกไซด์ต่อความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาในเมทานอล

ตารางที่ 4.16 แสดงผลการทดสอบความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+MgO+NaAlO₂+Ca(OH)₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al เป็น 4:3:1 พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมีความเหมาะสมกับการนำไปใช้ในภาวะของปฏิกิริยาจริง เนื่องจากมีความแข็งและให้ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักเพียง 0.5 เท่านั้น

ตารางที่ 4.16 ผลของการเติม Ca(OH)₂ ต่อร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยา

Catalyst ⁿ	Weight of pelletized catalyst before fragmentation test (g)	Weight of pelletized catalyst after fragmentation test (g)	Weight loss of catalyst (%)
DM+Al(OH) ₃ +MgO+NaAlO ₂ +Ca(OH) ₂	1.0181	1.0133	0.5

ⁿ DM คือ โดโลไมต์, อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al = 4:3:1, ใช้ H₂O เป็นตัวทำละลาย, โดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง, ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.7 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่

4.7.1 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อลักษณะสมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-Ray fluorescence spectrometry : XRF)

ตารางที่ 4.17 แสดงปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite +Al(OH)₃+MgO+NaAlO₂+Ca(OH)₂ ที่มีอัตราส่วนโดย Ca:Mg:Al เท่ากับ 4:3:1 จากเทคนิค XRF พบว่า ก่อนผ่านการเร่งปฏิกิริยา สัดส่วนโดยน้ำหนักของโซเดียมในตัวเร่งปฏิกิริยาเท่ากับ 0.02 เมื่อผ่านการเร่งปฏิกิริยาไป 1 ครั้ง และ 10 ครั้ง จะมีค่าเท่ากันคือ 0.01 แสดงให้เห็นว่าไม่มีการละลายของโซเดียมลงในสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์ ส่วนแคลเซียมซึ่งไม่ละลายในเมทานอล จะมีสัดส่วน

โดยน้ำหนักเป็น 0.80 และ 0.72 เมื่อผ่านการเร่งปฏิกิริยา 1 ครั้ง และ 10 ครั้ง ตามลำดับ เนื่องจากเกิดการสูญหายของแคลเซียมในขั้นตอนของการแยกตัวเร่งปฏิกิริยาออกจากผลิตภัณฑ์

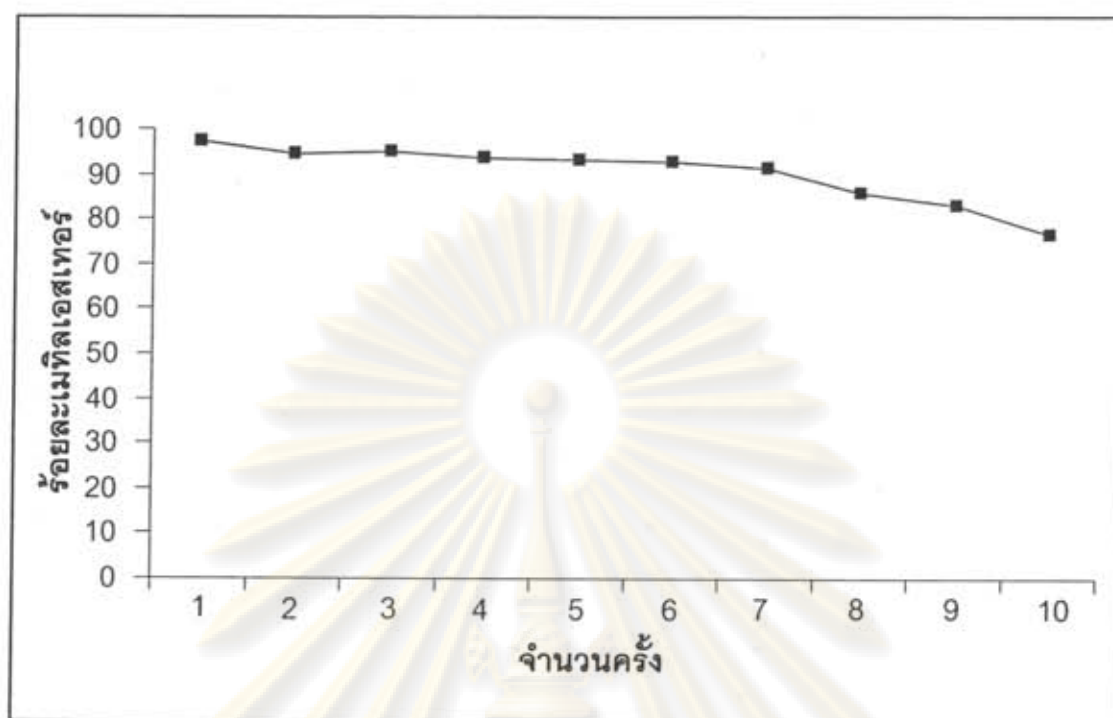
ตารางที่ 4.17 ปริมาณธาตุที่เป็นองค์ประกอบของตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+MgO+NaAlO₂+Ca(OH)₂ ก่อนและหลังการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชัน ด้วยเทคนิค XRF

Catalyst ⁿ	Catalyst cycles	Metal composition (weight fraction)			
		Ca	Mg	Al	Na
DM+Al(OH) ₃ +MgO+NaAlO ₂ +Ca(OH) ₂	-	0.77	0.13	0.08	0.02
	1	0.80	0.13	0.06	0.01
	10	0.72	0.19	0.08	0.01

ⁿ DM คือ โดโลไมต์, อัตราส่วนโดยโมลของ Ca:Mg:Al = 4:3:1, ใช้ H₂O เป็นตัวทำละลาย, โดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง, ตัวเร่งปฏิกิริยาผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

4.7.2 ผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยากลับมาใช้ใหม่ต่อความสามารถในการเร่งปฏิกิริยา

รูปที่ 4.10 แสดงผลของการนำตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+Al(OH)₃+MgO+NaAlO₂+Ca(OH)₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca:Mg:Al เป็น 4:3:1 กลับมาใช้ใหม่ โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยาที่ผ่านการเร่งปฏิกิริยาแล้วล้างด้วยเมทานอล 1 ครั้ง จากนั้นนำตัวเร่งปฏิกิริยาและเมทานอลดังกล่าวใช้ในการทำปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันครั้งต่อไป จากผลการทดลองพบว่าได้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 97 ในครั้งแรกที่ทำปฏิกิริยา จากนั้นร้อยละเมทิลเอสเทอร์จะลดลงเพียงเล็กน้อย โดยยังคงให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์สูงกว่า 90 แม้ผ่านการทำปฏิกิริยา 7 ครั้ง ดังนั้นการนำตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวมาใช้ในการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืช น่าจะช่วยลดค่าใช้จ่ายในการผลิตไบโอดีเซลได้ สำหรับสาเหตุที่ทำให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ลดลงอาจอธิบายได้ว่าเกิดจากการสูญเสียแคลเซียมซึ่งเป็นตำแหน่งเบสที่ว่องไวของตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งสามารถยืนยันได้จากเทคนิค XRF



รูปที่ 4.10 ร้อยละเมทิลเอสเทอร์ที่ได้จากปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม โดยใช้ dolomite+Al(OH)₃+MgO+NaAlO₂+Ca(OH)₂ ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca:Mg:Al เป็น 4:3:1 หลังผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ภาวะในการทำปฏิกิริยา : อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส; เวลา 3 ชั่วโมง; อัตราส่วนโดยโมล เมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 30:1; ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

จากการศึกษาการเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันเมล็ดในปาล์มกับเมทานอลและทดสอบความคงรูปของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาวิวิธพันธุ์ที่เตรียมจากโดโลไมต์ ได้ข้อสรุปดังนี้

5.1.1 ภาวะที่เหมาะสมต่อการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา คือ เผาโดโลไมต์ก่อนนำมาใช้เตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ใช้น้ำกลั่นเป็นตัวทำละลาย และเผาตัวเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง

5.1.2 สารประกอบของโลหะที่ช่วยเพิ่มความแข็งแรงและความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุดคือ $\text{Al}(\text{OH})_3$, MgO , NaAlO_2 และ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ โดยตัวเร่งปฏิกิริยา $\text{dolomite} + \text{Al}(\text{OH})_3 + \text{MgO} + \text{NaAlO}_2 + \text{Ca}(\text{OH})_2$ ที่มีอัตราส่วนโมล ของ $\text{Ca}:\text{Mg}:\text{Al}$ เป็น 4:3:1 และทำการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาที่ภาวะที่เหมาะสม จะให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์เป็น 97.1 เมื่อใช้เวลาในการทำปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส อัตราส่วนโดยโมลเมทานอลต่อน้ำมันพืชเป็น 30 ปริมาณตัวเร่งปฏิกิริยาร้อยละ 10 โดยน้ำหนักของน้ำมัน ซึ่งตัวเร่งปฏิกิริยาดังกล่าวสามารถอัดขึ้นรูปเป็นเม็ดได้ มีร้อยละการสูญเสียน้ำหนักเพียง 0.5 หลังผ่านการทดสอบความคงรูปในเมทานอล นอกจากนี้ยังสามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ โดยยังคงให้ร้อยละเมทิลเอสเทอร์มากกว่า 90 เมื่อผ่านการใช้ไป 7 ครั้ง

5.1.3 จากการวิเคราะห์สมบัติของตัวเร่งปฏิกิริยาด้วยเทคนิค SEM และ XRD จะพบองค์ประกอบใหม่ที่ช่วยให้ตัวเร่งปฏิกิริยามีความว่องไวมากขึ้นคือ MgAl_2O_4 และองค์ประกอบที่ช่วยเพิ่มความแข็งแรงให้กับตัวเร่งปฏิกิริยา คือ $\text{Ca}_{11}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ และจากการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะและความพรุนตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้น ด้วยเทคนิคการดูดซับแก๊สไนโตรเจนแสดงให้เห็นว่าการอัดขึ้นรูปตัวเร่งปฏิกิริยาไม่ส่งผลให้พื้นที่ผิวของตัวเร่งปฏิกิริยาลดลง

5.2 ข้อเสนอแนะ

โดโลไมต์ที่นำมาใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาในแต่ละครั้งควรมาจากแหล่งเดียวกัน เพื่อให้ได้ตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสมบัติคงที่ เนื่องจากโดโลไมต์จากแต่ละแหล่งจะมีองค์ประกอบของแคลเซียม แมกนีเซียมและสารประกอบอื่น ๆ ในปริมาณที่ต่างกัน

5.3 ข้อเสนอแนะเพื่อเป็นประโยชน์ในงานวิจัยขั้นต่อไป

5.3.1 ทำการทดสอบความสามารถในการเร่งปฏิกิริยาของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาที่เตรียมขึ้นในระบบเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่งในภาวะต่อเนื่อง

5.3.2 ศึกษาการเติมตัวทำละลายร่วม เพื่อเพิ่มความสามารถในการเข้ากันของน้ำมันพืชกับเมทานอล ซึ่งอาจช่วยลดอัตราส่วนเมทานอลต่อน้ำมันและเวลาในการทำปฏิกิริยาได้



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

ภาษาไทย

กรมธุรกิจพลังงาน. รายละเอียดแนบท้ายประกาศกรมธุรกิจพลังงาน เรื่อง กำหนดลักษณะและคุณภาพของไบโอดีเซลประเภทเมทิลเอสเทอร์ของกรดไขมัน พ.ศ. 2550 ราชกิจจานุเบกษา เล่มที่ 124 ตอนพิเศษ 62 ง หน้า 7-10. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.doeb.go.th>. [2550, ธันวาคม 18].

กัลลัณรงค์ ศีรอด; พูนสุข ประเสริฐสรรพ; สมพร อิศวิลานนท์; และเกื้อกุล ปิยะจอมขวัญ. รายงานการวิจัยการศึกษาสถานภาพวัตถุดิบที่จะนำมาใช้ในอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซล. สำนักงานคณะกรรมการวิจัยแห่งชาติ, 2526.

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

นิตยา รัตนานนท์. เคมีอาหาร. กรุงเทพฯ : สำนักพิมพ์โอเดียนสโตร์, 2547.

นุชรี นิลนนท์และสุดี อีสริยอำไพ. การผลิตสาร Alfa-sulfonated Fatty Acid Methyl Ester จากน้ำมันเนื้อในเมล็ดปาล์ม. ปรินญาณิพนธ์ปรินญาณบัณฑิต, สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2538.

เปรมวิทย์ นันทสันติและสิทธิกร ธนชัย. การทำทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันของน้ำมันพืชด้วยหินธรรมชาติ. ปรินญาณิพนธ์ปรินญาณบัณฑิต, สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2549.

พิศมัย เจนวนิชปัญจกุลและลลิตา อัตนโก. รอบรู้เรื่องราวไบโอดีเซล. สถาบันวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย (วว.), 2549.

ภักดี ทรงเจริญ; เจษฎา ดาวรศักดิ์ และ ชลธิศ เจริญราษฎร์. แร่โดโลไมต์สำหรับปนะชาชน. รายงานวิชาการฉบับที่ สอพ.15, 2547

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

ศิดา เบ็ญจพรกุลพงศ. การเร่งปฏิกิริยาทรานส์เอสเทอร์ฟิเคชันแบบวิวิธพันธุ์ของน้ำมันเมล็ดในปาล์มและน้ำมันมะพร้าว. วิทยานิพนธ์ปรินญาณมหาบัณฑิต, สาขาวิชาเคมีเทคนิค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2548.

ศิริวรรณ ศิลป์สกุลสุข. การควบคุมคุณภาพน้ำมันไบโอดีเซล [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://dss.go.th>. [2550, ธันวาคม 10].

สมชัย อัครทิวา. ความรู้พื้นฐานทางวิศวกรรมของปฏิกิริยาเชิงเร่ง. กรุงเทพฯ: โรงพิมพ์ท้อป, 2546.

สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร. สถิติการเกษตรของประเทศไทย เล่มที่ 48 พ.ศ.2549.
[ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.oae.go.th/> [2551, มกราคม 5]

สถิติการเกษตรของประเทศไทย ปีเพาะปลูก 2549 เอกสารสถิติการเกษตร สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตรกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ กรุงเทพมหานคร. [ออนไลน์]. แหล่งที่มา : <http://www.doeb.go.th.> [2550, มกราคม 5].

สุกัญญา สุนทรสและวิเชียร ริมพนิชย์กิจ. ชีวโมเลกุล. กรุงเทพฯ :สำนักพิมพ์แห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย, 2547.

ภาษาอังกฤษ

Ail, Y.; and Hanna, M. A. Alternative diesel fuel from vegetable oils. Bioresource Technology, 50 (1994) :153-163.

Alonso, D. M.; Mariscal, R.; Moreno-Tost, R.; Poves, M. D. Z.; and Granados, M. L. Potassium leaching during triglyceride transesterification using $K\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ catalysts. Catalysis Communication, 8 (2007): 2074-2080.

Boynton, R.S. 1980. Chemistry and Technology of Lime and Limestone, 2nd ed. New York: John Wiley & Sons.

Cantrell, D.G.; Gillie, L.J.; Lee, A.F.; and Wilson, K. Structure-reactivity correlation in MgAl hydrotalcite catalysts for biodiesel synthesis. Applied Catalysis A: General, 287 (2005): 103-190.

Demirbas, A. Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey. Energy Conservation Management, 44(2003): 2093-2109

Ebiura, T.; Echizen T.; Ishikawa A.; Murai K.; Baba T. Selective transesterification of triolein with methanol to methyl oleate and glycerol using alumina loaded with alkali metal salt as a solid-base catalyst. Applied Catalysis A: General 283 (2005): 111-116.

Fangrui, M.; and Hanna, M. Biodiesel production: a review. Bioresource Technology, 70 (1999): 1 - 15.

Fukatsu, N.; Kurita, N.; Shiga, H.; Murai, Y.; and Ohashi, T. Incorporation of hydrogen into magnesium aluminate spinel. Solid State Ionics, 152– 153 (2002): 809– 817.

- Fukuda, H.; Kondo A.; and Noda, H. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. Journal of Bioscience and Bioengineering, 92 (2001): 405-416.
- Granados, L.M.; Zafra Poves, M.D.; Alonso, D.M.; Mariscal, R.; Galisteo, F.C.; Moreno-Tost, R.; Santamaria, J.; Fierro, J.L.G. Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide. Applied Catalysis B: Environmental, 73 (2007): 317-326.
- Gryglewicz, S. Rapeseed oil methyl esters preparation using heterogeneous catalysts. Bioresource Technology, 70 (1999): 249-253.
- Gryglewicz, S. Alkaline-earth metal compounds as a alcoholysis catalysts for ester oils synthesis. Applied catalysis, 192 (2000): 23-28.
- Hayashi, K.; Toyoda, S.; takebe, H.; and Morinaga, K. Phase Transformation of Alumina Derived from Ammonium Aluminium Carbonate Hydroxide (AACH). Journal of the Ceramic Society of Japan, 99 (1991): 550-555.
- Hui, Y.H. ed. 1996. Bailey's Industrial Oil and Fat Products Vol.2, 5th ed. New York: John Wiley and Sons.
- Kim, H.J.; Kang, B.S.; Kim, M.J.; Park, Y.M.; Kim, D.K.; Lee, J.S.; Lee, K.Y. Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst. Catalysis Today, 93-95 (2004): 315-320.
- Kim, W.; and Saito, F. Effect of grinding on synthesis of $MgAl_2O_4$ spinel from a powder mixture of $Mg(OH)_2$ and $Al(OH)_3$. Powder Technology, 113(2000): 109-113.
- Knothe, G.; Dunn, R.O.; and Bagby, M.O. Fuel and chemical from biomass, 1st ed., Washington: ACs Publication, 1996.
- Kouzu, M.; Kasuno, T.; Tajika, M.; Sugimoto, Y.; Yamanaka, S.; and Hidaka, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. Fuel, (2007) *In press, Corrected Proof*.
- Liu, X.; He, H.; Wang, Y.; Zhu, S.; and Piao, X. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solidbase catalyst. Fuel , 87 (2008):216-221.
- Liu, X.; He, H.; Wang, Y.; and Zhu, S. Transesterification of soybean oil to biodiesel using SrO as a solidbase catalyst. Catalysis Communications, 8 (2006):1107-1111.
- Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D.E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D.A.; and Goodwin, J.G. Ind. Eng. Chem. Res, 44 (2005): 5353-5363.

- Ma, F.; and Hanna M. A. Biodiesel production: A review. Bioresource Technology, 70(1999):1-15.
- Ngamcharussrivichai, C.; Wiwatnimit, W.; and Wangnoi, S. Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, 236(2007): 24-33.
- Schuchardt, U.; Sercheli, R.; and Vargas, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. Journal of Brazilian Chemical Society, 9 (1998): 199 - 210.
- Song, C.; Chang, S.H.; and Isao, M. 2000. Chemistry of Diesel Fuels, 1st ed. London: Taylor & Francis.
- Xie, W.; Huang, X.; and Li, Haitao. Soybean oil methyl esters preparation using NaX zeolites loaded with KOH as a heterogeneous catalyst. Bioresource Technology, 98(2007): 936-939.
- Yang, Z.; and Xie, W. Soybean oil transesterification over zinc oxide modified with alkali earth. Fuel Processing Technology, 88 (2007): 631-638.



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ก

การคำนวณการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา และ ร้อยละการสูญเสีย
น้ำหนักของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา

การเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยามีวิธีพื้นฐานชนิดเบสจากโดโลไมต์ผสมกับสารประกอบโลหะชนิดต่าง ๆ โดยวิธีการผสมทางกายภาพ โดยชนิดของโลหะที่ใช้ในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยาแสดงดังตาราง ที่ ก1

ตารางที่ ก1 มวลโมเลกุลของสารประกอบโลหะชนิดต่าง ๆ ที่ใช้ในการทดลอง

ชนิดสารประกอบโลหะ	มวลโมเลกุล (กรัมต่อโมล)
$\text{Al}(\text{OH})_3$	78.00
Al_2O_3	102.96
NaAlO_2	81.97
$\text{Mg}(\text{OH})_2$	58.31
MgO	40.30
MgCO_3	84.31
$\text{Ca}(\text{OH})_2$	74.09
CaO	56.07

ตัวอย่าง การคำนวณปริมาณสารในการเตรียมตัวเร่งปฏิกิริยา dolomite+ $\text{Al}(\text{OH})_3$ + $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ที่มีอัตราส่วนโดยโมล Ca:Mg:Al เป็น 1:1:1

จากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRF พบว่าโดโลไมต์ที่ใช้ในการทดลองมีองค์ประกอบของ CaO 31.2 wt.% MgO 16.5 wt.%

ดังนั้นถ้าเตรียมโดยใช้โดโลไมต์ 10 กรัม จะมีจำนวนโมลของ Ca เท่ากับ $\frac{3.12}{56} = 0.055$ mol
มีจำนวนโมลของ Mg เท่ากับ $\frac{1.65}{40} = 0.041$ mol

นั่นคือในโดโลไมต์จะมีจำนวนโมลของ Ca:Mg = 0.055:0.041

ดังนั้นต้องเติม Mg(OH)₂ อีก 0.055-0.041 = 0.014 โมล

$$= 0.014 \times 58 = 0.81 \text{ กรัม}$$

เติม Al(OH)₃ อีก

$$= 0.055 \text{ โมล}$$

$$= 0.055 \times 78 = 4.3 \text{ กรัม}$$

จำนวนโมลของ Ca:Mg:Al:

$$= 0.055:0.055:0.055$$

$$= 1:1:1$$

ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา

$$\text{ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยา} = \frac{(Wt_b - Wt_a)}{Wt_b} \times 100$$

เมื่อ Wt_b คือ น้ำหนักของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาก่อนทดสอบความคงรูปในเมทานอล

Wt_a คือ น้ำหนักของเม็ดตัวเร่งปฏิกิริยาหลังทดสอบความคงรูปในเมทานอล

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

การคำนวณการหาอัตราส่วนโดยโมลระหว่างแอลกอฮอล์และน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

ตัวอย่างการคำนวณอัตราส่วนโดยโมลระหว่างเมทานอลและน้ำมันเมล็ดในปาล์ม 30 ต่อ 1
เป็นดังนี้

น้ำหนักโมลเลกุลของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม	=	677.60 กรัม
ความหนาแน่นของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม	=	0.922 กรัม/มิลลิลิตร
น้ำหนักโมลเลกุลของเมทานอล	=	32.04 กรัม
ความหนาแน่นของเมทานอล	=	0.792 กรัม/มิลลิลิตร

กำหนดใช้น้ำมัน 10 กรัม

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

ในการทดลองเตรียมน้ำมันเมล็ดในปาล์ม 10 กรัม คิดเป็นปริมาณของเมทานอล 30 เท่าโดย
โมลของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม

$$\text{โมลของเมทานอล } 30 \times 0.0148 = 0.444 \text{ โมล}$$

$$\text{คิดเป็นปริมาณเมทานอล } 0.444 \times 32.04 = 14.23 \text{ กรัม}$$

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

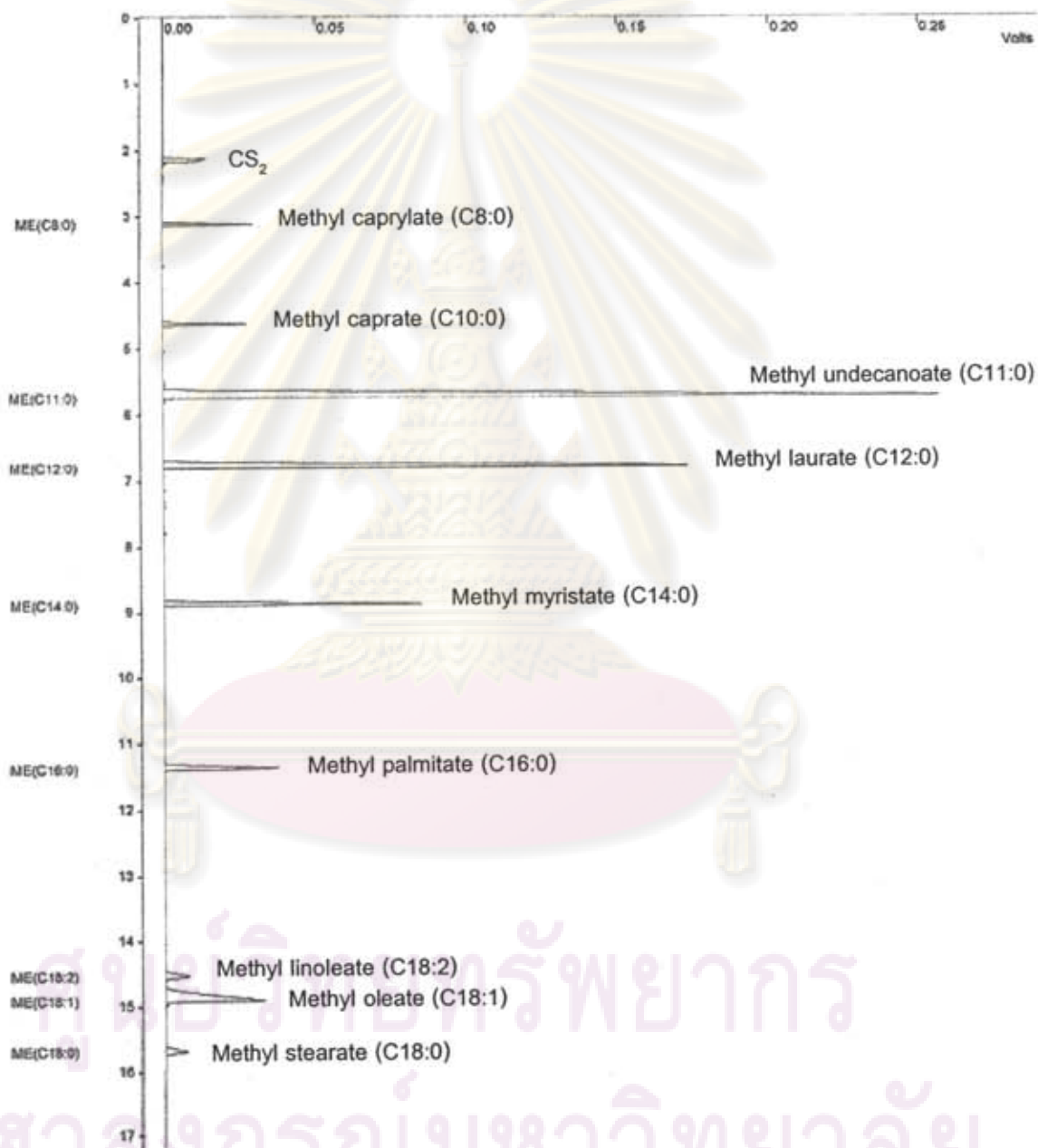
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ค

การหาชนิดและปริมาณเมทิลเอสเทอร์

1. การหาชนิดเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

ปริมาณองค์ประกอบกรดไขมันโดยเฉลี่ยของน้ำมันเมล็ดในปาล์ม แสดงดังตารางที่ 4.2



รูปที่ ค1 ตัวอย่างโครมาโทแกรมในการวิเคราะห์ปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

เมทิลเอสเทอร์แต่ละชนิดจะมี retention time ไม่เท่ากัน แต่เมทิลเอสเทอร์ชนิดเดียวกันจะมี retention time เท่ากันเสมอ จึงใช้หลักการนี้ในการพิจารณาว่าพีก (peak) ที่ได้เป็นของเมทิลเอสเทอร์ชนิดใด โดยเทียบกับเมทิลเอสเทอร์มาตรฐาน

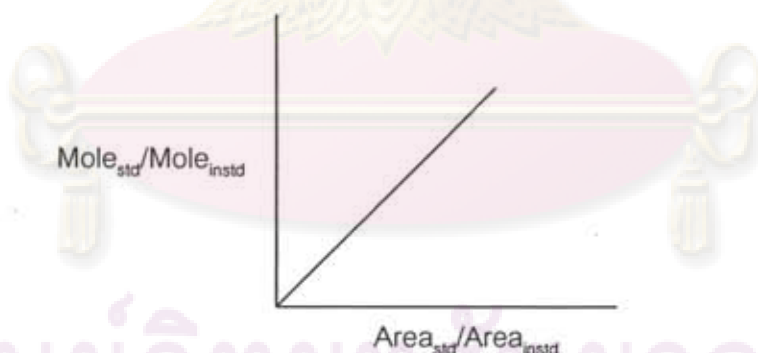
2. การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์

การหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์ในผลิตภัณฑ์ในงานวิจัยนี้ใช้วิธี internal standard โดยใช้ Calibration curve ของเมทิลเอสเทอร์มาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน ซึ่ง Calibration curve เป็นกราฟระหว่างอัตราส่วนพื้นที่พีก (แกน X) และ อัตราส่วนโดยโมลของสารมาตรฐาน (แกน Y) โดยสามารถคำนวณได้จากสมการ ค1 และ ค2

$$\text{อัตราส่วนพื้นที่พีก} = \frac{\text{พื้นที่พีกของสารมาตรฐาน (Area}_{std})}{\text{พื้นที่พีกของ Internal standard (Area}_{instd})} \quad (ค1)$$

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

และเมื่อเขียนกราฟระหว่างอัตราส่วนพื้นที่พีกกับอัตราส่วนโมลของสารมาตรฐานเมทิลเอสเทอร์เทียบกับ Internal standard จะได้ Calibration curve ดังรูป



เมื่อ

- $Mole_{std}$ = จำนวนโมลของสารมาตรฐาน
- $Mole_{instd}$ = จำนวนโมลของ Internal standard
- $Area_{std}$ = พื้นที่พีกของสารมาตรฐาน
- $Area_{instd}$ = พื้นที่พีกของ Internal standard

การคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

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

เมื่อ $\frac{Mole_i}{Mole_{instd}}$ = อัตราส่วนโมลของเอสเทอร์กับ Internal standard แต่ละชนิดที่ได้

จากการเทียบกับ Calibration curve ของเอสเทอร์แต่ละชนิด

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

MW_{instd} = มวลโมเลกุลของ Internal standard

MW_i = มวลโมเลกุลของเอสเทอร์แต่ละชนิด

W_s = น้ำหนักของตัวอย่างที่ชั่ง (กรัม)

$\sum X_i$ = ผลรวมขององค์ประกอบเอสเทอร์แต่ละชนิดที่ทำการวิเคราะห์
(ดูจากตารางที่ 4.2)

W_s = น้ำหนักของน้ำมันตัวอย่างที่ชั่ง (กรัม)

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

3. ตัวอย่างการคำนวณหาปริมาณเมทิลเอสเทอร์

3.1 เตรียมตัวอย่างในขวดเตรียมสาร (vial) ขนาด 2 มิลลิลิตร โดยทำการชั่งสารตัวอย่าง 0.05 กรัม และ methyl undecanoate ซึ่งใช้เป็น Internal standard ปริมาณ 0.05 กรัม จากนั้นเติม ตัวทำละลายคาร์บอนไดซัลไฟด์ให้ได้น้ำหนักรวมเป็น 1.5 กรัม พร้อมทั้งบันทึก น้ำหนักของสารตัวอย่างและ Internal standard ที่ใช้

2.2 วิเคราะห์สารตัวอย่างด้วยเครื่อง GC

2.3 นำผลของพื้นที่พีคของ Methyl undecanoate และเมทิลเอสเทอร์ ทั้ง 8 ชนิด คิดเป็น อัตราส่วนพื้นที่เอสเทอร์แต่ละชนิดเทียบกับ Methyl undecanoate

2.4 นำอัตราส่วนพื้นที่ของเอสเทอร์แต่ละชนิดและ Methyl undecanoate เทียบกับ Calibration curve ของเอสเทอร์แต่ละชนิดในรูปที่ ค2 - ค9 ซึ่งจะได้ค่าอัตราส่วนโมลเอสเทอร์กับ Methyl undecanoate

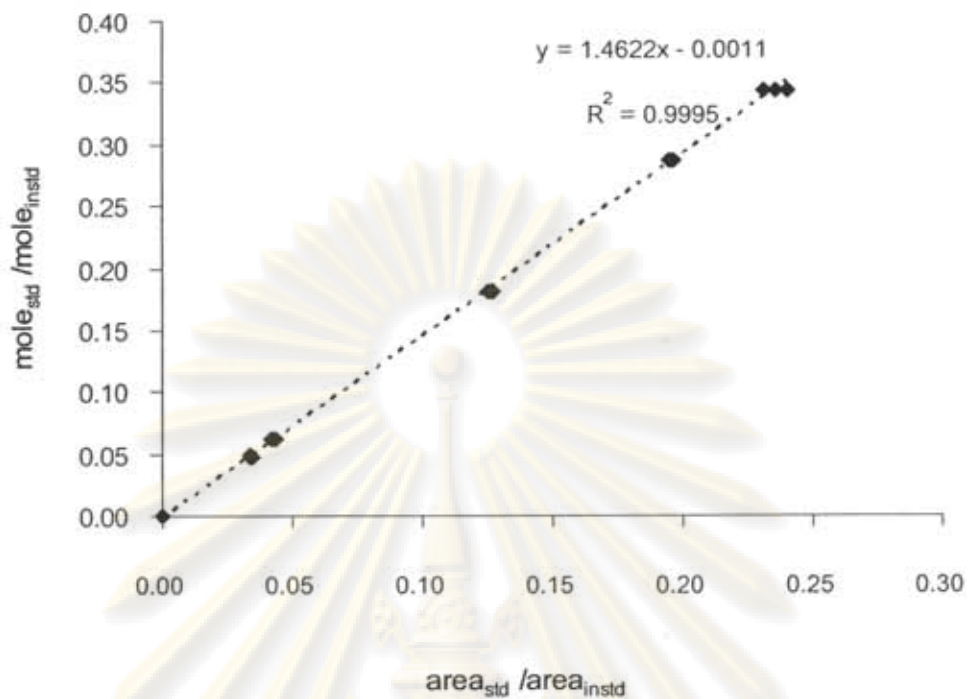
2.5 จากข้อมูลที่ได้นำไปคำนวณหาร้อยละเมทิลเอสเทอร์ในสมการที่ ค3

ตารางที่ ค1 มวลโมเลกุลของสารเคมี

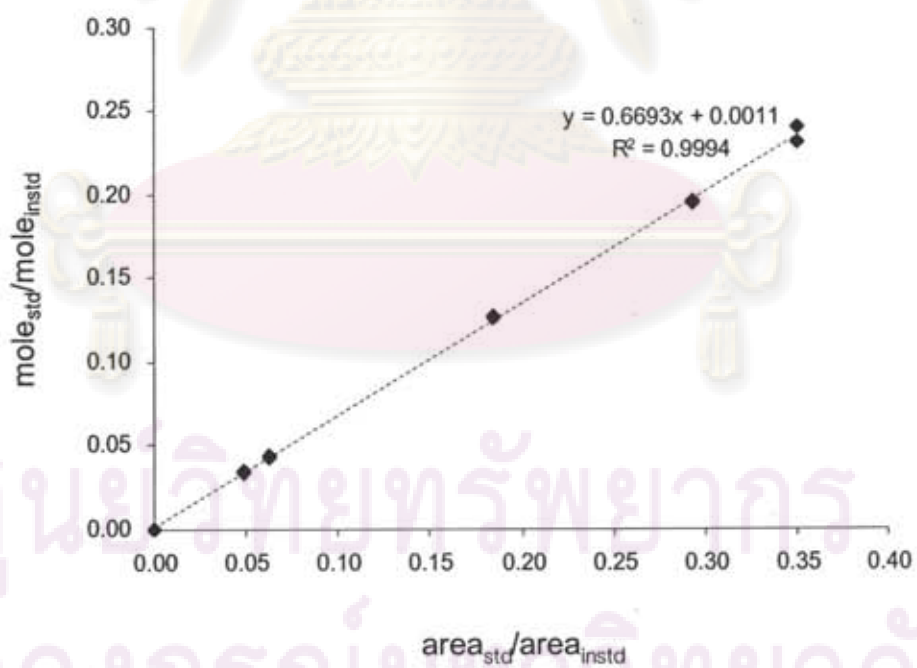
สารเคมี	มวลโมเลกุล
Methyl undecanoate	200.31
Methyl carprylate	158.24
Methyl carprate	186.41
Methyl laurate	214.34
Methyl myristate	242.40
Methyl palmitate	270.45
Methyl stearate	298.51
Methyl oleate	296.50
Methyl linoleate	294.48

* *internal standard*

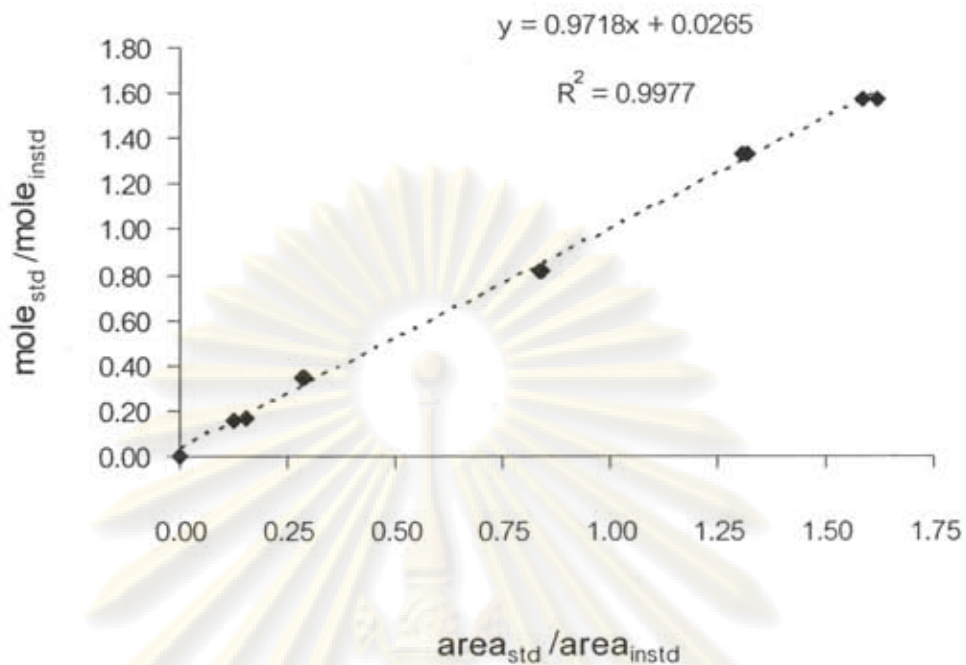
ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



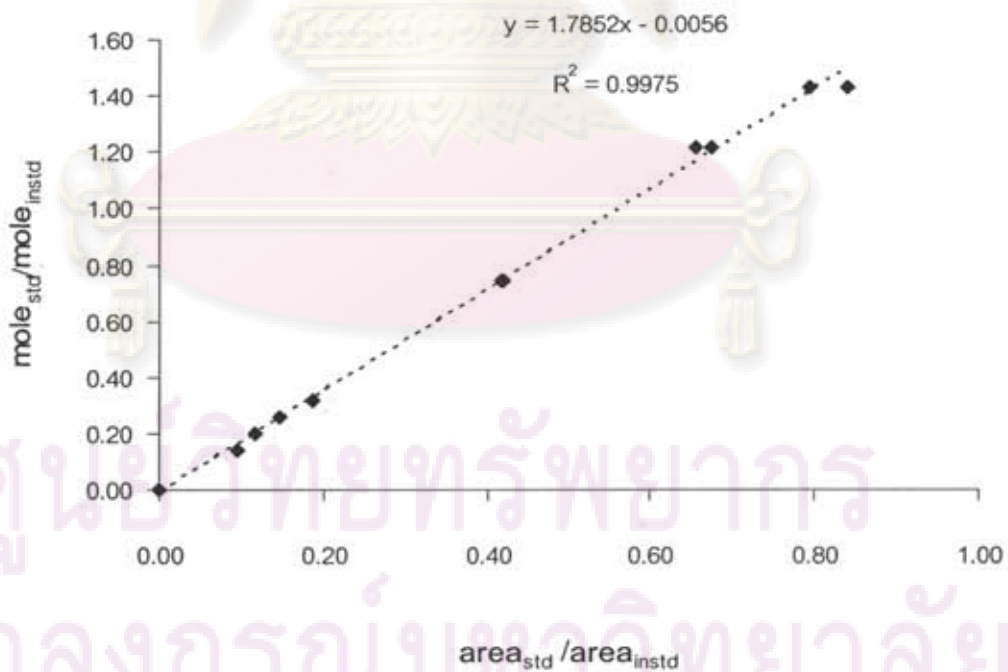
รูปที่ ค2 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลคาไพโรเลต



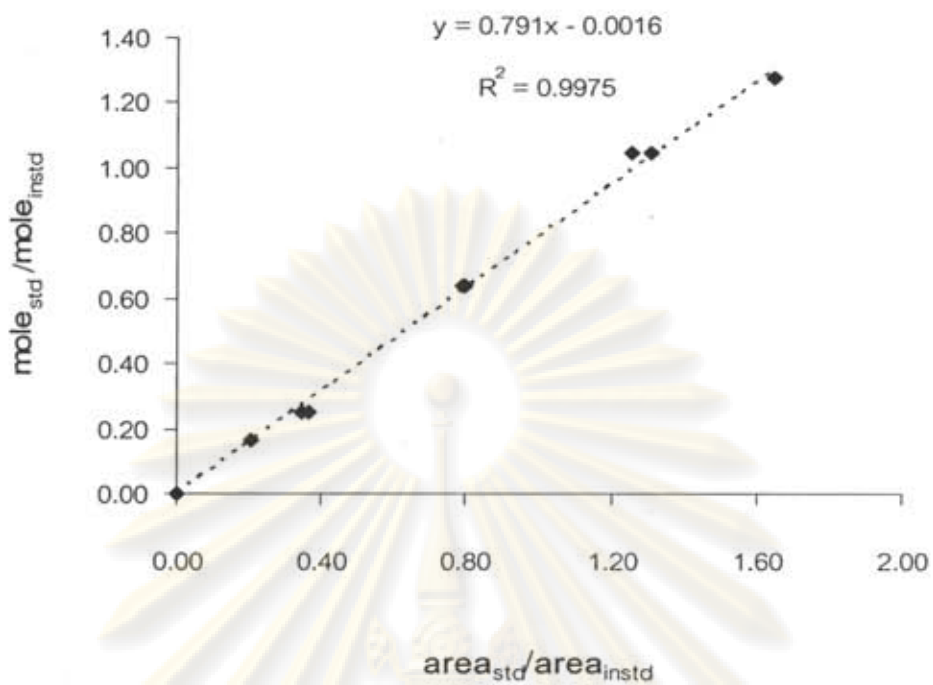
รูปที่ ค3 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลคาเพรต



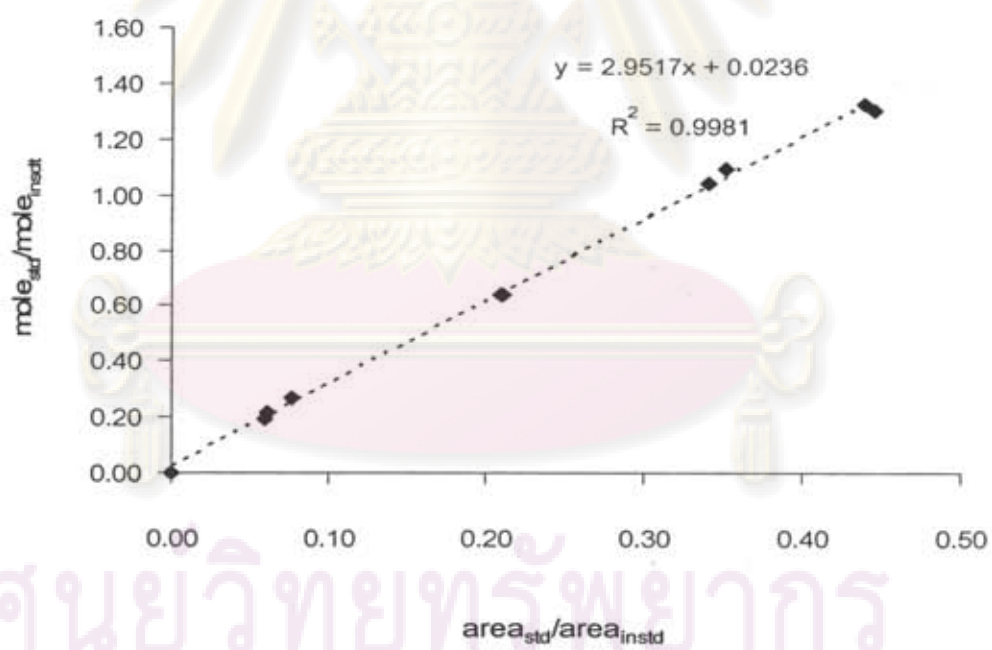
รูปที่ ค4 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลลอเวต



รูปที่ ค5 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลไมริสเตต

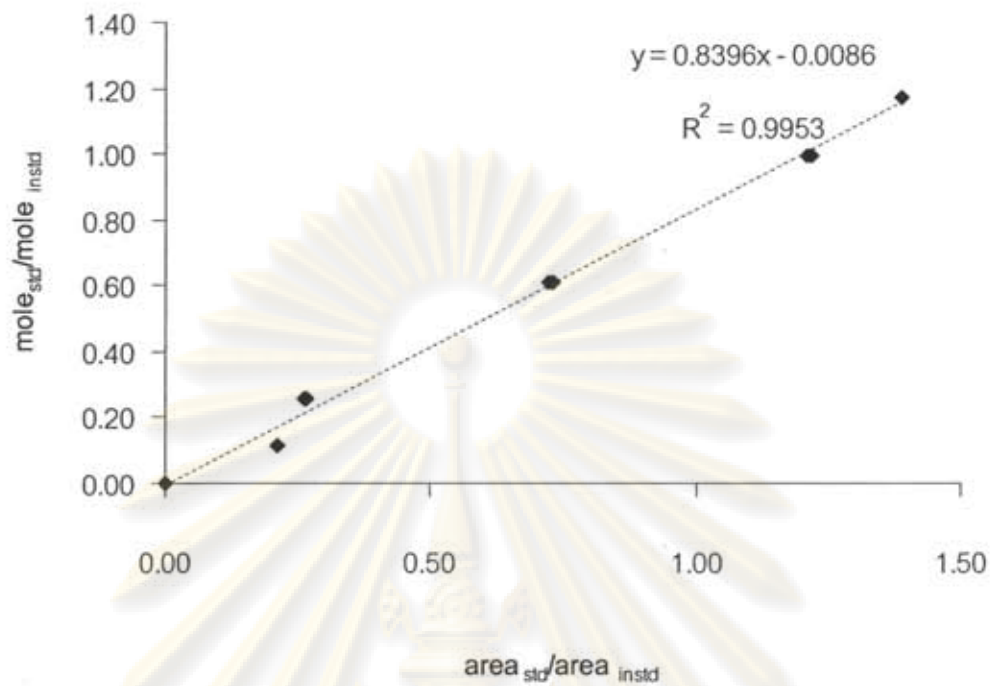


รูปที่ ค6 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลอะซิเตต

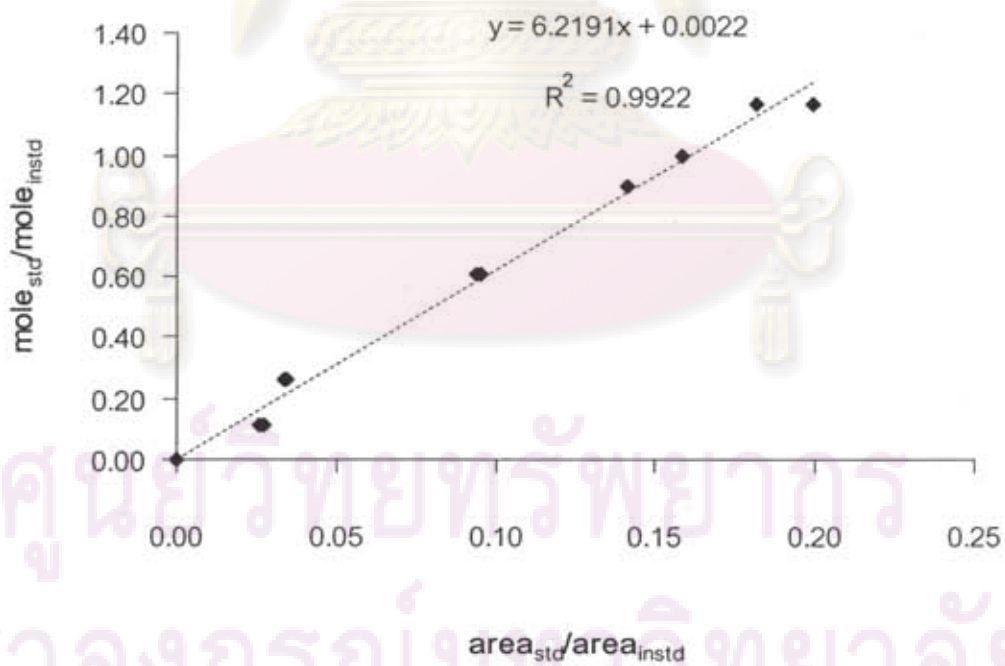


รูปที่ ค7 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลอะซิเตต

ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ ค8 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลโอเลเอต



รูปที่ ค9 Calibration curve ของสารมาตรฐานเมทิลลิโนเลเอต

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นางสาววรากร มีจันทร์ เกิดเมื่อวันที่ 13 ตุลาคม พ.ศ. 2526 ที่จังหวัดปทุมธานี สำเร็จการศึกษาปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาวิชาเคมีอุตสาหกรรม คณะวิทยาศาสตร์ประยุกต์ สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ปีการศึกษา 2548 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย เมื่อ พ.ศ. 2549



ศูนย์วิทยทรัพยากร
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย